

レーザーアブレーション中空陰極ヘリウムグロー放電 発光源の発光特性と鉄鋼中炭素の測定

松田 秀幸*

Emission Characteristics of Laser Ablation-Hollow Cathode Helium Glow Discharge Source and
the Measurement of Carbon in Steel Sample

Hideyuki MATSUTA

Synopsis : Emission characteristics of the laser ablation-hollow cathode helium glow discharge source were examined. It was found that one of the major excitation mechanisms of atomic emission lines having excitation energies of around 3 eV is collisions of electrons with analyte atoms, and that the collisions between sample atoms and metastable helium atoms in the glow discharge plasma play an important role in the excitation of emission lines having excitation energies larger than 4 eV. Emission peaks of atomic helium and carbon contaminants were sufficiently suppressed by the present method, *i.e.* simply subtracting the emission spectrum with glow discharge alone from the spectrum with both glow discharge and laser ablation. Since it is possible to distinguish between atomic emission spectrum of carbon contained in a steel sample and the spectrum of carbon contaminants in the plasma gas, the response time for the analysis of carbon will be shortened using the present method.

Key words: helium; glow discharge; optical emission spectrometry; laser ablation; copper; carbon; excitation mechanism.

1. 緒言

極微量の鋼中ガス成分を発光分光法により分析しようとする場合、窒素や酸素であれば外部より分析装置に混入する空気による汚染が問題となり、そのため極力漏れの少ない分析装置を開発する必要がある。また炭素は装置内部の汚れなどから混入しやすく、場合によっては装置およびガスの配管のクリーニング法や希ガスの純化法などを考える必要があり装置全体として大がかりな物となることが予想される。もし鉄鋼試料中に含まれるC、N、Oと外部からの汚染によるC、N、Oが区別できれば、前に述べた装置上の制約はかなり緩和でき、簡単な構造の分析装置でも鋼中の極微量ガス成分などが分析できるものと期待できる。

筆者らはこれまでこのような特性を持つ発光分析法を開発するためにレーザーアブレーションによる試料導入とヘリウムグロー放電を組み合わせた発光源の研究を行ってきたが¹⁻³⁾、i)ヘリウム原子線の発光を満足できる程度まで除去できなかったこと^{2,3)}、ii)空気の巻き込みから混入した窒素分子の発光は十分に抑圧出来たが、ヘリウムガスに混合した二酸化炭素（不純物ガスのモデル）に由来する炭素原子の発光強度を1/4程度までしか抑圧できなかったこと²⁾、iii)発光の検出法がロックインアンプを用いた変調分光法であるにもかかわらず良好な信号対雑音比(S/N)が得

られなかったことなどの問題点があることがわかった。

そこで本論文ではこれらの問題点を改善するために改良を行った発光源について、そのヘリウムグロープラズマの励起特性、ヘリウム原子やヘリウムガス中に添加した不純物炭素の発光スペクトルの除去特性について試料に銅を用いて調べた結果と、鉄鋼中の炭素の発光線CI 193.0nmについて本法を適用した結果について報告する。

2. 実験

Fig. 1に実験装置の概略を、Table 1にその詳細を示す。研究室で製作したグリム型グロー放電管⁴⁾の板状試料電極を陽極、中空電極を陰極になるように直流電源を通常とは逆の極性で接続して（電極間隔：0.5 mm）ヘリウムグロープラズマ励起源として使用した。試料電極を陽極としたためそのままでは試料原子はプラズマ中に導入されないが、試料表面に強力なレーザー光を照射すると、レーザーアブレーションにより試料原子はヘリウムグロープラズマ中に導入される。

ここで、電源を電極に直接接続するとレーザー光照射時に放電が不安定になったため、自作の電流制限器⁵⁾を挿入してレーザー照射時の放電電流を制限したところ、安定したグロー放電プラズマを点灯することができた。使用した

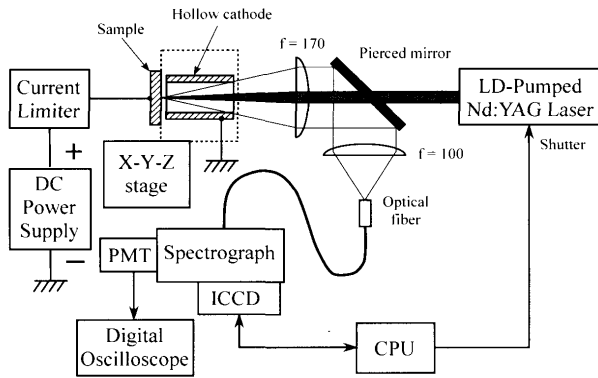


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental system.

Table 1 Components and operating parameters for experiments.

Hollow cathode He glow discharge plasma source	Laboratory constructed Grimm-style glow discharge lamp ¹⁾ was diverted, where anode: sample plate, cathode: brass hollow electrode (inner diameter: 8 mm), discharge voltage: around 200 V
DC power supply	Model PAD 1K-0.2L, Kikusui Electronics Corp., Japan
Current limiter	Laboratory constructed ⁵⁾
Spectrograph	MS3504, Solar TII, Japan Focal length: 350 mm Grating: 2400 grooves/mm Entrance slit width: 50 μ m
ICCD detector	DH-501-18F-03, Andor Technology, UK Exposure time: 3 or 5 s
Photomultiplier (PMT)	R-955, Hamamatsu Photonics, Japan
Pre-amplifier	C6438-01, Hamamatsu Photonics, Japan
Digital oscilloscope	COR5501, Kikusui Electronics Corp., Japan
LD pumped Nd:YAG laser	Series 210S, LIGHTWAVE electronics, USA Wavelength: 1064 nm Repetition rate: 1 kHz
Quartz focusing lens	Plano-convex, f = 170 mm
Quartz optical fiber	Length: 0.5 or 3.5 m
Laser power meter	3A-P-CAL thermal head and Nova display, Ophir Japan, Japan
Rotary pump	SD-2010, ALCATEL, Japan
Pressure gauge	Pirani gauge: Model WP-01, ULVAC, Japan Capacitance manometer: CCM-1000, ULVAC, Japan
Plasma gas	He (99.9995%)
Sample	Cu plate (99.9%), Fe standard sample: GK-1014 (0.827 mass% C)

電流制限器は、パワー MOSFET (電界効果トランジスタ) のドレイン電流 (I_D) がゲート・ソース間電圧 (V_{GS}) によって決まる定電流になるという素子の性質を利用しているため、応答速度が非常に速いという特徴を持つ。

グロー放電管は XYZ 軸電動ステージ上に取り付け、ステージを動かすことによりレーザー光の照射場所を設定したり、走査してレーザーが試料上の一点に照射されることを防いだ。

プラズマからの発光は、レーザーの集光に用いたレンズ

により平行光に変換して鏡で反射させ、レンズで集光して光ファイバーを通し分光写真器に入射した。発光スペクトルは分光写真器に取り付けたイメージンシファイア付きの CCD 検出器 (ICCD) を用いて記録した。ICCD の露光時間は、レーザー照射場所を固定した場合には 3 秒、レーザー照射場所を走査した場合には 5 秒とした (0.6 mm $\times$ 0.6 mm の範囲、走査線間隔: 0.2 mm)。

レーザーを照射している間の発光スペクトルは、レーザーアブレーションによりプラズマ中に試料が導入されているので、「プラズマ中に導入された試料による発光」+「ヘリウムの発光」+「不純物ガスの発光」+「迷光」が観測され、レーザー照射を止めた時の発光スペクトルは試料原子の供給が止まるため、「ヘリウムの発光」+「不純物ガスの発光」+「迷光」が観測されることになり、前者から後者を差し引くことにより「プラズマ中に導入された試料による発光」のスペクトルだけを測定することが出来る。

レーザー照射後の発光スペクトル強度の過渡的な時間変化は、分光写真器に光電子増倍管を取り付け、その出力をデジタルオシロスコープで観測することにより記録した。

ヘリウムグロープラズマの励起特性は、スペクトル線の数が比較的少なく、励起エネルギーが 3 から 7 eV 台の発光線が観測できる銅を試料に用いて調べた。また本実験で使った分光システムは 190 nm より短波長のスペクトルが記録できないため、鉄鋼中の炭素の原子線 CI 193.03 nm について、鉄鋼標準試料を用いて実験を行った。

3. 結果

3.1 レーザー照射条件の発光スペクトル強度に与える影響

レーザーの照射場所を固定して測定を行うと、照射開始後に発光スペクトルは 1 秒程度観測され、それ以後消失することがわかった。そこで ICCD の露光時間を 3 秒に設定して、レーザーを照射開始後発光強度が大きく変化して消失するまでの発光信号を検出器上に蓄積してスペクトルとして記録した。その結果を Fig. 2a に示す。ここで試料は銅板、ヘリウム圧力は 930 Pa (7 Torr)、放電電流は 200 mA、レーザーの繰り返し周波数は 1 kHz (レーザーのピーク出力: ~ 39 kW) として測定を行った。その後続けてレーザーを 1 分間照射した後測定すると、Fig. 2b に示すように発光スペクトルは観測できなかった。そこでレーザー照射を 5 分間止め、再びレーザー照射と同時にスペクトルを記録したところ Fig. 2c に示すように発光スペクトルを再び観測することが出来た。

以下この現象について考察を行う。LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) において、ピーク出力は大きくないが平均電力の大きなパルスレーザーを使用した場合、レーザーを同じ場所に照射すると安定したレーザー誘起プ

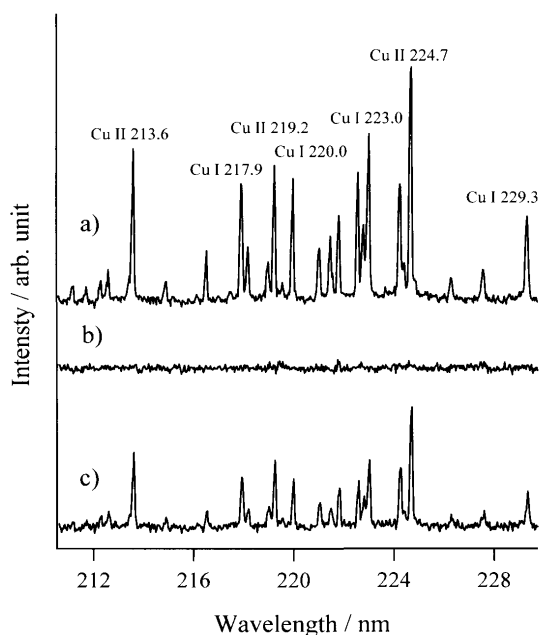


Fig. 2. Emission spectra of Cu: (a) with laser irradiation, (b) measured after further laser exposure of 1 min. After recording (b), laser irradiation was interrupted for 5 min and, (c) measured with laser irradiation. Exposure time of ICCD: 3 s.

ラズマが生じないことが報告されている⁶⁾。この原因として、そのようなレーザーを使用すると試料表面がレーザー照射によって融解し、液体のレーザー誘起プラズマ生成閾値は固体に比べると大きいので、レーザー誘起プラズマが消失すると説明されている⁶⁾。本実験の場合、試料の原子蒸気がレーザー誘起プラズマから主に供給されると考えると、Fig. 2bは試料表面が融解したためレーザー誘起プラズマが消失し、十分な量の試料原子がヘリウムグロープラズマ中に供給されなかったため発光スペクトルが消失したものと解釈できる。Fig. 2cはレーザー照射を5分間止めたことにより融解した試料表面が凝固して固体に戻ったため、レーザーを照射すると再びレーザー誘起プラズマが発生してプラズマ中への試料導入が起こり発光スペクトルが観測されたものと考えられる。

以上よりできるだけ長い時間試料原子の発光スペクトルを観測するためには、レーザー照射場所を固定せずに走査するなどして、試料表面の融解を防ぐ必要があることがわかった。

3・2 レーザー照射場所の発光スペクトル強度に与える影響

前節と同じ条件で、中空陰極を通してレーザー照射地点を1 mm間隔で変えた場合のCu II 224.7 nmの発光強度変化をFig. 3に示す。図からわかるように、試料中央部にレーザーを照射すると観測される発光強度は最大となった。発光スペクトルは内径8 mmの中空陰極を通して観測しているため、レーザー照射場所が中央からずれると観測される発光の一部が中空陰極に遮られるため観測される発光強度

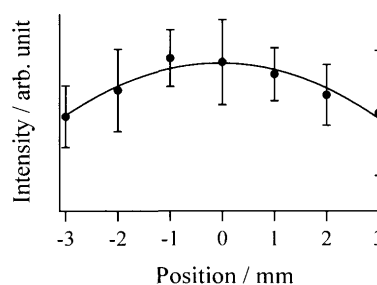


Fig. 3. Emission intensities of Cu II 224.7 nm at different irradiation position of laser on Cu sample surface.

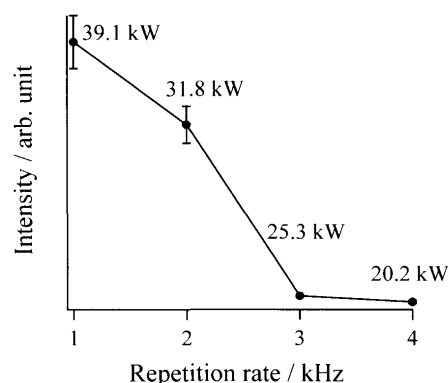


Fig. 4. Dependence of Cu II 224.7 nm emission intensity on the repetition rate of laser (peak power of pulsed laser).

が減少するものと考えられる。

3・3 パルスレーザーの繰り返し周波数（ピーク出力）の発光スペクトル強度に与える影響

3・1節と同様の条件でパルスレーザーの繰り返し周波数（図中にその時のピーク出力も示す）を変化させた場合のCu II 224.7 nmの発光強度変化をFig. 4に示す。パルスレーザーのピーク出力は、実測したレーザーの平均出力とレーザー繰り返し周波数、及びレーザーのパルス幅（取扱説明書に記載されている値を使用）から計算した。図よりパルスレーザーの繰り返し周波数が低いほど（レーザーのピーク出力が大きいほど）発光強度は単調に増加することがわかった。この結果は以前の報告³⁾と一致している。以上より以後の実験はレーザーの繰り返し周波数1 kHzで行うこととした。

3・4 発光スペクトル強度の時間変化

3・1節において、試料表面の同じ場所にレーザー照射を続けると発光スペクトルはごく短時間で消失することを述べた。そこでレーザーが同じ場所に当たらないようにレーザー照射地点を走査した場合の（0.6 mm×0.6 mmの範囲、走査線間隔：0.2 mm）Cu II 224.7 nm発光強度の時間変化を調べた結果をFig. 5に示す。図からわかるようにレーザーの照射地点を走査することにより発光スペクトルを長時間に渡り観測することができた。しかしCu II 224.7 nmの発光強度は、アブレーション用レーザー照射開始後1分程度で大きく減少し、それ以後は比較的变化が小さいこと

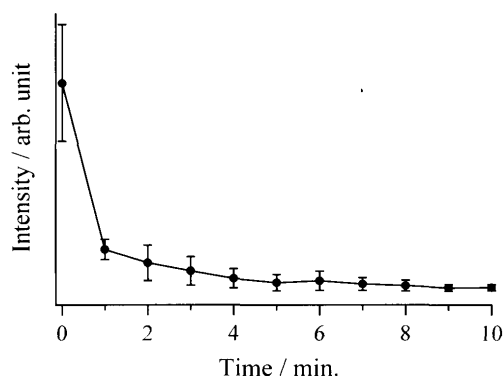


Fig. 5. Emission intensity change of Cu II 224.7 nm over the passage of time, where ablation laser beam was scanned in a 0.6 mm×0.6 mm area on Cu sample surface.

がわかった。以前の報告³⁾では、発光スペクトルは分光器の測定波長を走査して記録する必要があったため、発光スペクトルのピーク相対強度をなるべく正確に求めたい場合には、Fig. 5で言えばレーザー照射1分以降の、発光強度の時間変化が少ない時間帯（発光強度は小さい）にスペクトルを取得する必要がある。しかし本研究で使用した分光写真器とICCDから成るマルチチャンネル分光システムでは、±10 nm程度の波長範囲の発光スペクトルが一度に測定できるため、発光強度が大きく変動しても発光スペクトルのピーク相対強度は正しく測定できる。したがってレーザー照射開始後1分以前の発光強度が大きい期間も測定が可能であるため、測定感度の点から考えても、本法は以前試みた方法に比べ有利であることがわかった。

3・5 励起エネルギーが3から7 eV台の銅原子発光線の励起特性

3・5・1 銅原子線発光強度のヘリウム圧力依存性

3・1節と同様の条件で、ヘリウムの圧力を400 Pa (3 Torr)から4 kPa (30 Torr)まで変化させた場合の、Cu I 217.9 nm (励起エネルギー：5.69 eV)、Cu I 229.4 nm (励起エネルギー：6.79 eV)、Cu I 220.0 nm (励起エネルギー：7.28 eV)の発光強度変化をFig. 6に示す。ここでヘリウムの圧力が665 Pa以下になると、中空陰極材料中のCuの発光強度が急激に増大したため（3・6節およびFig. 7参照、400 Paでは試料Cuの発光強度の10倍以上）、アブレーション用レーザーを照射した場合の発光スペクトルからレーザーを照射しなかった場合の発光スペクトルを差し引くことにより中空陰極材料からの発光信号を除いた値をFig. 6にプロットした。また2.1 kPa (16 Torr)以上の圧力が必要な場合は、放電管内の圧力を2.1 kPaになるようにヘリウム流量を調整した後、プラズマ励起源とロータリーポンプの間のバルブを絞ることにより設定した。

以前報告した論文³⁾では、ヘリウム圧力が400 Pa (3 Torr)から1.3 kPa (10 Torr)の圧力範囲でFe及びNiの原子線発光強度の圧力依存性が調べられており、原子線の発光強度は

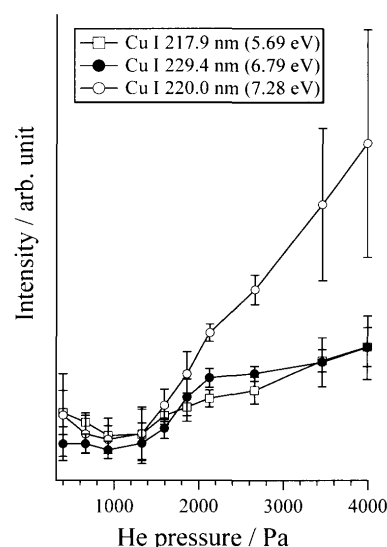


Fig. 6. Dependence of the emission intensities of Cu atomic lines having excitation energy between 5 and 7 eV on the He pressure, where Cu atomic lines emitted from brass hollow cathode were subtracted.

低圧側で大きく、圧力が上昇するに従って徐々に減少することが確認されている。この発光強度の圧力依存性は、原子線の励起機構が主に電子衝突であり、中空陰極内の電子数密度の空間分布がヘリウム圧力により変化することに関係があると説明されている。

本研究において、励起エネルギーが5から7 eV台の銅原子線の発光強度の圧力依存性を400から4 kPa (30 Torr)まで調べたところ、ヘリウム圧力が1.3 kPa以上になると発光線の強度が大きく増大することがわかった。放電管内のヘリウム圧力が上昇すると内部エネルギーの大きな準安定状態のヘリウム原子（内部エネルギー：19.82, 20.61 eV）の数が增多することから、圧力が高い領域での原子線の励起機構は、主に試料原子と準安定状態のヘリウムとの衝突によるものであらうと考えられる。以前の報告³⁾と合わせて考えると、原子線の励起機構はヘリウム圧力が低い領域では電子衝突による励起が優勢であり、圧力が高くなると準安定状態のヘリウムとの衝突による励起が優勢となり、これら2つの励起機構が重なって働いているものと考えられる。

鉄鋼中ガス成分の分析に用いられる発光線の励起エネルギーは、例えばOI 130.2 nmは9.52 eV、NI 149.4 nmは10.68 eV、CI 193.0 nmは7.68 eVと大きく、グロープラズマ中に最も数多く存在する低エネルギーの電子との衝突による効果的な励起は期待できない。それに対し準安定状態のヘリウムによる励起の場合、その内部エネルギーは十分大きいので、鋼中ガス成分のように励起エネルギーの大きな元素の励起には適している。したがってそれらの元素に対してヘリウムグロー放電発光分光法による分析条件は、放電管内のヘリウム圧力をできるだけ大きくすべきである

Table 2 Assignments of emission lines having excitation energies at around 3 eV level, and the ratios of emission intensities at glow discharge currents of 200 and 25 mA.

Wavelength / nm	Assignments		$I_{200\text{ mA}} / I_{25\text{ mA}}$
	Upper / eV	Lower / eV	
Cu I 324.8	4p $^2P_{3/2}$ (3.82)	4s $^2S_{1/2}$ (0.00)	7.44
Cu I 327.4	4p $^2P_{1/2}$ (3.79)	4s $^2S_{1/2}$ (0.00)	7.78
Cu I 510.6	4p $^2P_{3/2}$ (3.82)	4s $^2D_{5/2}$ (1.39)	6.73

Table 3 Assignments of emission lines having excitation energies at around 4–5 eV level, and the ratios of emission intensities at glow discharge currents of 200 and 25 mA.

Wavelength / nm	Assignments		$I_{200\text{ mA}} / I_{25\text{ mA}}$
	Upper / eV	Lower / eV	
Cu I 216.5	4p $^2D_{3/2}$ (5.72)	4s $^2S_{1/2}$ (0.00)	2.45
Cu I 217.9	4p $^2P_{3/2}$ (5.69)	4s $^2S_{1/2}$ (0.00)	2.16
Cu I 244.2	4p $^4P_{1/2}$ (5.08)	4s $^2S_{1/2}$ (0.00)	1.38
Cu I 249.2	4p $^4P_{3/2}$ (4.97)	4s $^2S_{1/2}$ (0.00)	2.47
Cu I 282.4	4p $^2D_{5/2}$ (5.78)	4s $^2D_{5/2}$ (1.39)	2.08
Cu I 296.1	4p $^2F_{7/2}$ (5.57)	4s $^2D_{5/2}$ (1.39)	3.06
Cu I 299.7	4p $^2D_{3/2}$ (5.78)	4s $^2D_{3/2}$ (1.64)	2.81
Cu I 301.1	4p $^4D_{5/2}$ (5.51)	4s $^2D_{5/2}$ (1.39)	3.45
Cu I 303.6	4p $^2D_{3/2}$ (5.72)	4s $^2D_{3/2}$ (1.64)	2.28
Cu I 306.3	4p $^2P_{3/2}$ (5.69)	4s $^2D_{3/2}$ (1.64)	1.31
Cu I 307.4	4p $^2F_{5/2}$ (5.42)	4s $^2D_{5/2}$ (1.39)	2.86
Cu I 309.4	4p $^4D_{7/2}$ (5.39)	4s $^2D_{5/2}$ (1.39)	2.54
Cu I 353.0	4p $^4F_{5/2}$ (5.15)	4s $^2D_{3/2}$ (1.64)	1.73

ことがわかった。

3・5・2 励起エネルギーの異なる銅原子線の発光強度に対するグロー放電電流の影響

Table 2 から Table 5 に、励起エネルギーが 3 eV、4~5 eV、6 eV、7 eV 台の銅原子線の帰属と、放電電流が 200 mA および 25 mA の時の発光強度比 ($I_{200\text{ mA}}/I_{25\text{ mA}}$) を示す。

励起エネルギーが 3 eV 台の発光線では、放電電流を 25 mA から 200 mA に増加させるとその発光強度は約 7 倍に増加したが、4 eV 台以上の励起エネルギーを持つ発光線の場合は発光強度の増加は 2 倍程度になるものが多く、中には放電電流を増加させると発光強度が減少するものもあることがわかった。この実験結果は、励起エネルギーが 3 eV 台の発光線と 4 eV 台以上の発光線では主たる励起機構が異なっていることを示唆している。

直流グロー放電プラズマ中では、陰極表面から放出される電子（一次電子）は陰極暗部の電場により陽極方向に加速される。その運動エネルギーは最大で放電電圧と同程度（数百 eV）となり、その移動行程において最も数の多いガス粒子等と衝突してその一部を電離し二次電子を生成する。減圧下での現象であるためガス粒子と一次電子の衝突頻度は低く、また高速の一次電子は衝突断面積も小さいた

Table 4 Assignments of emission lines having excitation energies at around 6 eV level, and the ratios of emission intensities at glow discharge currents of 200 and 25 mA.

Wavelength / nm	Assignments		$I_{200\text{ mA}} / I_{25\text{ mA}}$
	Upper / eV	Lower / eV	
Cu I 221.5	4p $^2P_{3/2}$ (6.99)	4s $^2D_{5/2}$ (1.39)	1.01
Cu I 223.0	4p $^2F_{7/2}$ (6.95)	4s $^2D_{5/2}$ (1.39)	3.25
Cu I 229.4	6p $^2P_{3/2}$ (6.79)	4s $^2D_{5/2}$ (1.39)	0.89
Cu I 237.0	4f $^2F_{5/2}$ (6.87)	4s $^2D_{3/2}$ (1.64)	1.02
Cu I 239.3	6p $^2P_{1/2}$ (6.82)	4s $^2D_{3/2}$ (1.64)	0.46
Cu I 261.8	5p $^2P_{1/2, 3/2}$ (6.12)	4s $^2D_{5/2}$ (1.39)	0.32
Cu I 276.6	5p $^2P_{1/2, 3/2}$ (6.12)	4s $^2D_{3/2}$ (1.64)	0.38
Cu I 515.3	4d $^2D_{3/2}$ (6.19)	4p $^2P_{1/2}$ (3.79)	1.88
Cu I 521.8	4d $^2D_{5/2}$ (6.19)	4p $^2P_{3/2}$ (3.82)	2.04

Table 5 Assignments of emission lines having excitation energies at around 7 eV level, and the ratios of emission intensities at glow discharge currents of 200 and 25 mA.

Wavelength / nm	Assignments		$I_{200\text{ mA}} / I_{25\text{ mA}}$
	Upper / eV	Lower / eV	
Cu I 220.0	4p $^2D_{3/2}$ (7.28)	4s $^2D_{3/2}$ (1.64)	2.10
Cu I 222.8	4p $^2F_{5/2}$ (7.21)	4s $^2D_{3/2}$ (1.64)	1.59
Cu I 226.3	7p $^2P_{1/2}$ (7.12)	4s $^2D_{3/2}$ (1.64)	0.82
Cu I 351.2	7d $^2D_{3/2, 5/2}$ (7.35)	4p $^2P_{3/2}$ (3.82)	1.78

め、その大部分はガス粒子と十分な相互作用を経ずに陽極に吸い込まれる。負グロー領域内では電位勾配が小さいため、生成した二次電子は大きく加速されることはなく、他のガス粒子などに衝突してエネルギーの低い新たな二次電子を発生させその数を増やしていく。この運動エネルギーの低い二次電子（グロー電子と呼ばれる。運動エネルギー：数 eV）はプラズマポテンシャルにより負グロー部に閉じこめられる形で存在し、その数は一次電子や運動エネルギーの大きな二次電子の数に比べて圧倒的に大きいと考えられる^{7,8)}。

ヘリウムグロープラズマ中にレーザーアブレーションにより導入された Cu 原子の数はヘリウム原子の数に比べれば圧倒的に小さいので、プラズマ中での電子衝突による励起は運動エネルギーの小さな、最も数の多いグロー電子によるものと考えられる。Table 2 から Table 5 に示すように、励起エネルギーが 3 eV 台の発光線は放電電流を増加させた時の発光強度増加が 4 eV 以上の励起エネルギーを持つ発光線に比べてかなり大きいことから、本研究に用いた中空陰極ヘリウムグロープラズマ中での 3 eV 台の発光線の励起機構は主に電子衝突によるものと考えられる。それに対し 4 から 7 eV 台の励起エネルギーを持つ発光線については、 $I_{200\text{ mA}}/I_{25\text{ mA}}$ の値が似通っており、発光線によっては放電電流を増加させると発光強度が減少するものもあることからその主たる励起機構は電子衝突ではなく、3・5・1 項

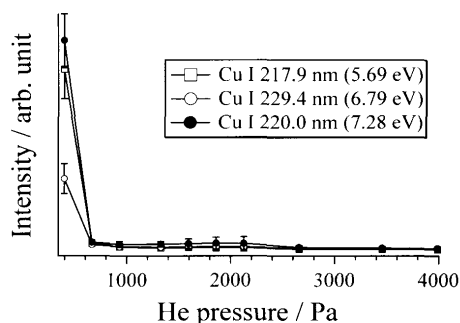


Fig. 7. Dependence of the emission intensities of Cu atomic lines emitted from brass hollow cathode on the He pressure.

で述べたように準安定状態のヘリウムとの衝突による励起が重要な励起機構の一つであろうと考えられる。

3・6 中空陰極に含まれる銅原子発光強度のヘリウム圧力依存性

本法で励起源となるヘリウムグロープラズマを発生させるための中空陰極は真鍮（Cu-Zn合金）製であるため、ヘリウムイオンスパッタリングにより中空陰極から叩き出された銅の発光が観測できる。本法においては中空陰極からの発光信号はスペクトルの差し引きにより消去できるが、試料（陽極）に含まれる原子以外の発光が存在することで検出器の飽和や雑音の増加などの悪影響が考えられるため、中空陰極からの余分な発光信号はできるだけ小さい方が望ましい。そこで中空陰極からの中性Cu原子発光強度のヘリウム圧力依存性を調べた。結果をFig. 7に示す。図よりCu原子の励起エネルギーにかかわらず、ヘリウム圧力が665 Pa (5 Torr)以下になると発光強度が急激に増加することがわかった。この理由として考えられるのは、放電管内のヘリウム圧力が低下すると電子の平均自由行程が長くなり、グロー電子^{7,8)}がより長い距離を加速されることによってその平均運動エネルギーが増加し、その結果としてグロープラズマ中のヘリウムガスがよりイオン化されてヘリウムイオンの数が増加し、その結果ヘリウムイオンスパッタリングが激しくなって中空陰極材料から叩き出された銅原子の数が増加したことによるものと考えている。

3・5・1項で、中性Cu原子（試料）からの発光強度はヘリウム圧力が高いほど強くなることを述べたが、検出器の飽和や雑音の増加などの原因となる中空陰極からの発光はヘリウム圧力が665 Pa (5 Torr)以上で無視できる程度に弱くなるので、本法においてグロー放電はヘリウム圧力が665 Pa (5 Torr)以上なるべく高い圧力で行うべきであることがわかった。

3・7 銅原子、イオンのレーザー誘起プラズマ発光強度に与えるヘリウムグロープラズマの影響

ヘリウム圧力930 Pa (7 Torr)、レーザーアブレーション用レーザーの繰り返し周波数1 kHz（レーザーのピーク出力：～39 kW）、ICCDの露光時間3秒でCu板状試料（本法

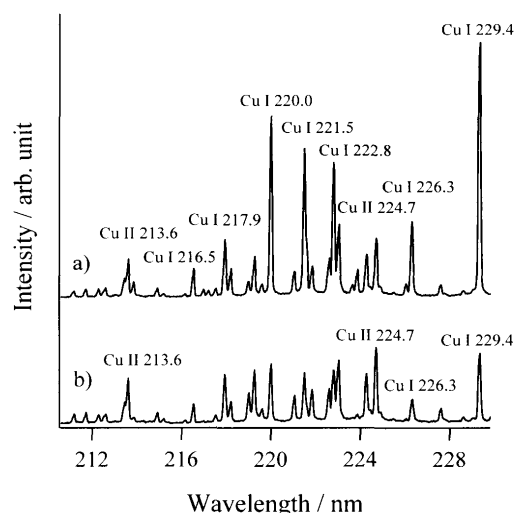


Fig. 8. (a) Laser-induced plasma emission spectrum of Cu in He atmosphere of 930 Pa (7 Torr), (b) emission spectrum of Cu in He glow discharge plasma of 930 Pa (7 Torr), where discharge current: 25 mA.

では放電管の陽極として使用）について測定を行ったところ、Fig. 8aに示すように、ヘリウムグロー放電停止中にCuのレーザー誘起プラズマ発光スペクトル(LIPS)が観測できた。その後、放電電流25 mAで直流グロー放電を開始したところ、Fig. 8bに示すようにイオン線の発光強度の変化は少ないが、中性原子線の発光強度が大きく減少することがわかった。そこで検出器を光電子増倍管に換え、分光器の通過波長を324.8 nmまたは224.7 nmに固定し、レーザーを照射してからのCu I 324.8 nm及びCu II 224.7 nm発光線強度の過渡的な時間変化を、光電子増倍管からの信号をデジタルオシロスコープに記録することにより調べた。その結果をFig. 9及びFig.10に示す。ここで図中の小さなパルス1本は光電子増倍管で検出された光子1個に相当する。中性原子線Cu I 324.8 nmの場合、グロー放電停止中のレーザー誘起プラズマ発光スペクトル(LIPS)の信号はレーザー照射後10 μ s程度までは強いが、グロー放電を開始するとその期間の発光信号が弱くなることがわかった。一方イオン線Cu II 224.7 nmの場合、LIPS及びヘリウムグロー放電中に測定した発光信号共にレーザー照射後1.5 μ s程度まで発光強度は強く、その発光強度の時間変化はほぼ同じであることがわかった。

ヘリウムグロープラズマ中で中性原子線の発光強度はレーザー照射直後一時的に弱くなるがイオン線はほとんど影響を受けない原因について以下のように考えている。

グロープラズマ中には準安定状態のヘリウム原子が多数存在し、レーザーアブレーションによりプラズマ中に導入された中性Cu原子は準安定状態のヘリウム原子と衝突するとペニングイオン化によりCuイオンとなり中性Cu原子の数は減少する。その結果としてレーザー照射直後の中性Cu原子による発光強度が一時的に減少したのと考えられる。レーザー照射後10 μ s以降発光強度が増大している

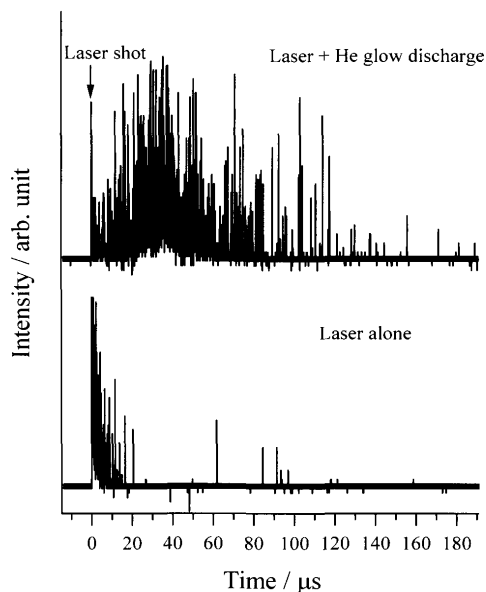


Fig. 9. Time evolution of the emission signal of Cu I 324.8 nm with and without He glow discharge plasma (discharge current: 200 mA) after irradiation of ablation laser. He pressure: 930 Pa (7 Torr).

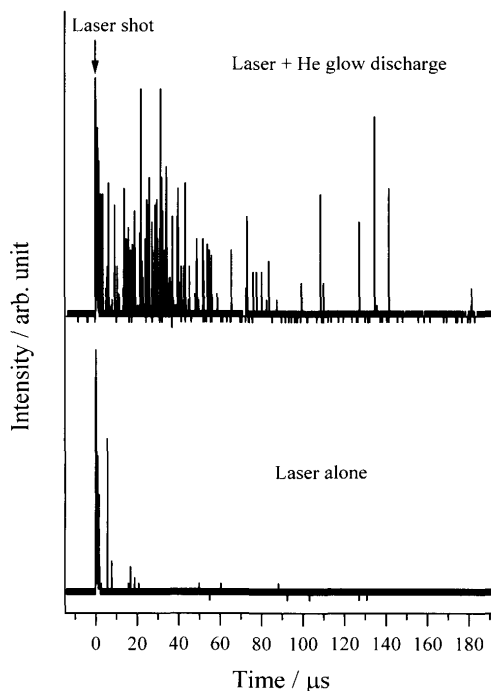


Fig. 10. Time evolution of the emission signal of Cu II 224.7 nm with and without He glow discharge plasma (discharge current: 200 mA) after irradiation of ablation laser. He pressure: 930 Pa (7 Torr).

のは、ペニングイオン化により生じたCuイオンがプラズマ中の電子と再結合して生じた励起状態の中性Cu原子の脱励起、及び中性Cu原子が電子衝突により励起・発光したことによるものと思われる。それに対しイオン線の場合には、Cuイオンの第二イオン化ポテンシャルは20.3 eVであり、準安定状態ヘリウム原子の内部エネルギーは19.8、

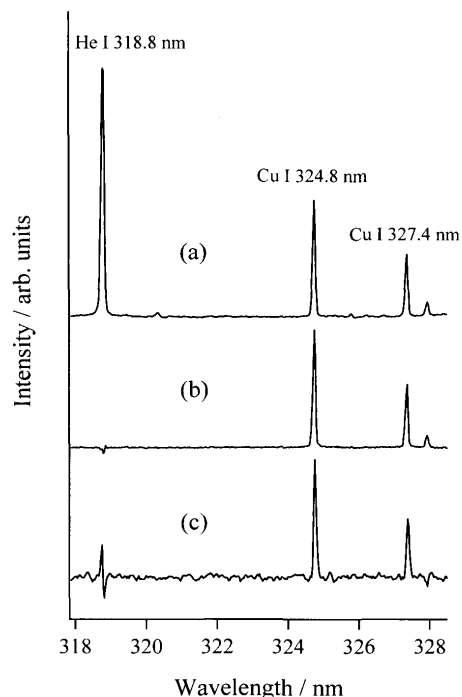


Fig. 11. (a) Emission spectrum of Cu I and He I, (b) processed spectrum by the present method, (c) processed spectrum by the formerly reported method.³⁾

20.6 eVであるため、Cuイオンが準安定状態のヘリウム原子と衝突しても更なるイオン化は起こらずその数も減らなかったためレーザー照射直後のCuイオンの発光強度の減少はなかったものと考えられる。

3・8 本法によるヘリウム原子線発光の除去特性

銅の共鳴線及びプラズマガスであるHe原子線の発光に対して本法を適用した結果をFig.11に示す。Fig.11aはサンプリングのためのアブレーション用レーザーを試料である銅板（陽極）に照射した時の発光スペクトルである。レーザーを照射したときの発光スペクトルからレーザーの照射を止めた時の発光スペクトルを差し引いたスペクトルをFig.11bに示すが、レーザーアブレーションによりプラズマ中に導入された試料の発光(Cu)は選択的に検出でき、プラズマガス(He)の発光は除去できることが確かめられた。比較のために以前報告したロックインアンプを用いた同様の方法³⁾により測定した結果をFig.11cに示す。本法によりHeI発光線の除去能力およびスペクトルの信号対雑音比(S/N)は共に、以前報告した方法に比べ大幅に改善されていることが確かめられた。

3・9 プラズマガス中の不純物炭素による発光スペクトルの除去特性

プラズマガスに含まれる不純物炭素のモデルとして、二酸化炭素ガス40 Pa (0.3 Torr)を930 Pa (7 Torr)のヘリウムに混合し、試料原子からの発光信号を不純物ガスの発光からどの程度分離して測定できるかを調べた。その結果をFig.12に示す。ここで200 nm付近に現れる銅のイオン線

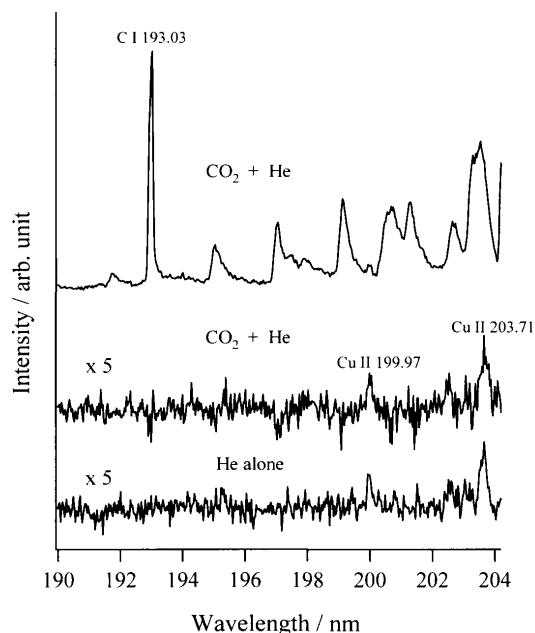


Fig. 12. (Upper) Emission spectrum of Cu in 40 Pa (0.3 Torr) CO_2 and 930 Pa (7 Torr) He; (Middle) processed spectrum by the present method; (Lower) emission spectrum of Cu in 930 Pa (7 Torr) He. Middle and lower spectra were magnified 5 times.

Cu II 199.97 nm 及び Cu II 203.71 nm の発光を長さ 3 m の石英光ファイバーを通して減衰させて分光写真器に取り込み測定したものを試料からの微弱発光スペクトルのモデルとして用いた (図下: He ガスのみで測定, 縦軸は 5 倍に拡大)。

CO_2 ガスを混合して測定した発光スペクトル (図上) では, 混合した CO_2 に由来する非常に強い炭素原子や分子発光スペクトルが重なるため, 試料からの銅イオンの発光信号を識別することはできなかったが, レーザーを照射したときの発光スペクトルからレーザーの照射を止めた時の発光スペクトルを差し引くことにより (図中: 縦軸は 5 倍に拡大), 混合した CO_2 に由来するスペクトルは消去でき, 微弱な Cu イオン線の発光スペクトルを分離して観測することが出来た。

3・10 鉄鋼中の炭素に対する本法の適用

前節において, プラズマガス中に含まれる炭素由来の発光スペクトルを本法により除去できることを確かめた。ところでこれまでは試料に Cu を用いてきたが, ここでは 0.827 mass% C を含む鉄鋼試料を用いて鉄鋼中の炭素について本法の有効性を調べた。

3・10・1 炭素原子線発光強度のヘリウム圧力及び放電電流に対する依存性

炭素の原子線 C I 193.03 nm $\{3s\ ^1P_1 (7.68 \text{ eV}) - 2p\ ^1D_2 (1.26 \text{ eV})\}$ の発光強度に与えるヘリウム圧力及び放電電流の効果を調べた。放電電流を 200 mA に固定して He 圧力を変化させた場合, 及び He 圧力を 930 Pa (7 Torr) に固定して放電

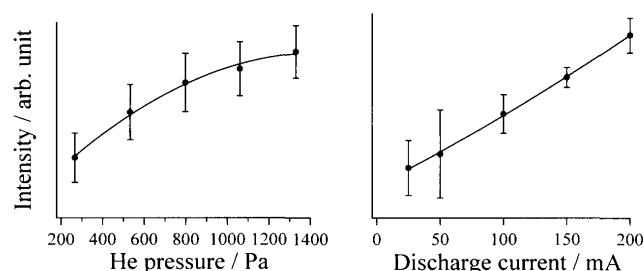


Fig. 13. Dependences of emission intensities of C I 193.03 nm on He pressure (discharge current: 200 mA); and discharge current (He pressure: 930 Pa).

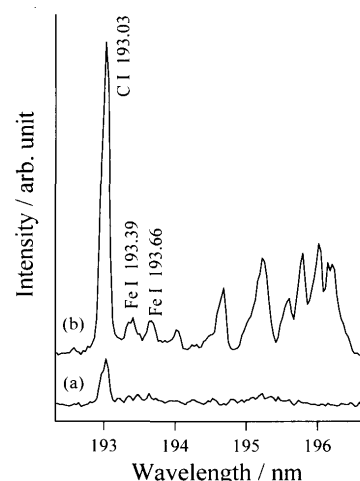


Fig. 14. Emission spectra of steel sample: (a) with He glow discharge alone; (b) with He glow discharge and laser irradiation for ablation.

電流を変化させた場合の炭素原子線の発光強度変化を Fig.13 に示す。ここで発光強度の標準偏差がかなり大きくプロットされているのは, 実験に用いた放電管が窓の汚れやすい構造をしていたため, 測定を繰り返すたびに観測される発光強度が大きく減衰したことによる。

図より C I 193.03 nm の発光は, 以前の結論通り He 圧力をなるべく高く, 放電電流をなるべく大きくして測定すべきであることがわかった。今回の実験において排気はロータリーポンプを用いたが, 使用したポンプは高い圧力の排気に適していないため, 以後の実験は He 圧力を 930 Pa (7 Torr), 放電電流を 200 mA (使用した直流電源で流せる最大値) に設定して行った。

3・10・2 鉄鋼中及びプラズマガス中不純物炭素の発光スペクトル

本法を鉄鋼中の炭素に適用した結果を Fig.14 に示す。放電管内でヘリウムグロープラズマのみを発生させた場合 (Fig.14a), 鉄鋼試料は放電管の陽極としたため試料原子はヘリウムグロープラズマ中に導入されず, 観測された発光スペクトルは主に放電管の汚染に由来する炭素 C I 193.03 nm によるものと考えられる。

レーザー光を鉄鋼試料表面に照射すると, レーザーアブレーションにより試料原子がプラズマ中に導入されて試料

に含まれる原子の発光スペクトルがFig.14aに加わる形で観測される(Fig.14b)。したがって、図bから図aを差し引くことにより、ヘリウムグロープラズマ中の不純物炭素による発光は除去され、試料中に含まれる炭素の発光スペクトルだけを観測することができる。

最近、安原らによる研究^{9,10)}で、グリム型グロー放電発光分析法により鉄鋼中の微量炭素を分析する場合、放電開始後1分以上経過しても炭素の発光強度は安定せずこのことは迅速性を要求される工程分析法としては解決すべき課題であることが指摘されている。この炭素の発光強度が安定しない原因は装置の汚れから混入する炭素であることが特定されているが、本法を用いれば、分析開始直後の炭素の発光強度変動が大きな時間帯でも、装置の汚れに起因する炭素の発光スペクトルは除去可能であるため、試料中に含まれる元素だけを検出できるという本法の特性は、分析の迅速化の観点から見ても大きな利点であろうと考えられる。

4. 結言

本研究で使用した純ヘリウムグロープラズマの励起特性を調べたところ、励起エネルギーが3eV台の原子発光線はプラズマ中の電子衝突による励起が優勢であり、それ以上の励起エネルギーを持つ発光線は、準安定状態のヘリウム原子との衝突による励起が優勢であることがわかった。

以前の研究では、試料にレーザーアブレーション用レーザー光を照射した時に、試料中に含まれる元素の発光強度が変動されることを利用して、試料の発光スペクトルだけをロックインアンプを用いて検出しようと試みたが¹⁻³⁾、その方法ではヘリウムや二酸化炭素ガス(不純物ガスのモデル)由来の発光スペクトルを十分に除去することはできず、また得られたスペクトルの信号対雑音比(S/N)も満足できるものではなかった。それに対して本研究で試みた方法では、試料のアブレーション用レーザー光を照射した場合としなかった場合の発光スペクトルを単純に差し引くだけでヘリウム原子や不純物ガスによる発光を十分に抑圧でき、以前報告した方法に比べて良好なS/Nの発光スペクトルを容易に得ることができた。

しかし今回の実験では、グリム型グロー放電管を流用して、その試料電極が陽極、中空電極が陰極となるように電源を接続して実験を行ったため、ヘリウムグロープラズマが発生する中空陰極部分に直接石英窓を取り付けたような、窓の非常に汚れやすい構造となってしまった。特にCI 193.03 nmなど200 nmより短波長の発光線は窓の汚れの影響を非常に受けやすく、得られたデータの標準偏差が非常に大きなものとなってしまったため、今回は鉄鋼中の炭素の検出限界など本法の分析性能については評価を行っていない。この窓の汚れの問題は、放電管を新たに設計し、その筐体を試料陽極と同じ電位にして中空陰極を筐体内部に設置し、観測窓は中空陰極から十分に離して筐体に取り付けることにより解決できるものと考えている。

本法を、真空紫外域に強い発光を持つ窒素、酸素、炭素などの検出に適したパッシェンルンゲマウントのマルチチャンネル真空分光システムに適用すれば、鉄鋼試料中に含まれるN、O、Cの発光と、空気巻き込みや分析装置の汚れなどによるN、O、Cの発光を分析開始直後から区別できるため、鉄鋼中微量ガス成分の迅速分析に対し本法は有効であろうと考えられる。

本研究は第14回(社)日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興助成の成果であり、ここに感謝の意を表する。

文 献

- 1) H.Matsuta, T.M.Naeem and K.Wagatsuma: *Anal. Sci.*, **19** (2003), 813.
- 2) T.M.Naeem, H.Matsuta and K.Wagatsuma: *Anal. Bioanal. Chem.*, **379** (2004), 115.
- 3) T.M.Naeem, H.Matsuta and K.Wagatsuma: *Anal. Sci.*, **20** (2004), 1717.
- 4) K.Wagatsuma and K.Hirokawa: *Surf. Interface Anal.*, **6** (1984), 167.
- 5) H.Matsuta and K.Hirokawa: *Spectrochim. Acta Part B*, **48** (1993), 1101.
- 6) I.B.Gornushkin, K.Amponsah-Manager, B.W.Smith, N.Omenetto, and J.D.Winefordner: *Appl. Spectrosc.*, **58** (2004), 762.
- 7) K.Wagatsuma: *J. Spectrosc. Soc. Jpn.*, **56** (2007), 188.
- 8) A.Chapman: *Glow Discharge Processes*, John Wiley & Sons, New York, (1980).
- 9) H.Yasuhara, A.Yamamoto, K.Wagatsuma and F.Hiramoto: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 1054.
- 10) 安原久雄: イオンスパッタリング現象を利用した鉄鋼中微量ガス成分元素の新分析技術の開発, 博士論文(東北大学), (2005), 第4章.