

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：12701
研究種目：挑戦的萌芽研究
研究期間：2013～2014
課題番号：25630275
研究課題名(和文)窒化物セラミックスのメカノルミネッセンス

研究課題名(英文)Mechanoluminescence of nitride ceramics

研究代表者

多々見 純一 (Tatami, Junichi)

横浜国立大学・環境情報研究科(研究院)・教授

研究者番号：30303085

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではウルツ鉱型構造を有するMnドーブAlNセラミックスとEuドーブCaAlSiN₃セラミックスについてトライボルミネッセンスについて検討した。トライボルミネッセンス測定は摩擦摩耗試験機に光電子増倍管を付設して行った。その結果、いずれの試料でも印加荷重の増加とともに発光強度が増加した。いずれの試料でも摩耗量の増加と共に積算光電子数は増加したが、MnドーブAlNセラミックスでは積算光電子数は摩耗体積の増加と共に線形的に増加し、摩耗体積0においても発光していることが確認された。また、MnドーブAlNセラミックスの発光強度は、AlN粒子内の酸素固溶量の減少により増加することも明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this study, triboluminescence of Mn doped AlN ceramics and Eu doped CaAlSiN₃ ceramics was investigated. The triboluminescence was measured using a tribometer with photomultiplier. As a result, luminescence intensity increased with an increase in the applied load. Triboluminescence increased with an increase in the wear volume. In Mn doped AlN ceramics, the cumulative triboluminescence intensity was proportional to the wear volume and luminescence occurred without wear. Furthermore, the triboluminescence increased with a decrease in the oxygen content in AlN grains.

研究分野：先進セラミックス

キーワード：窒化物セラミックス メカノルミネッセンス トライボルミネッセンス

1. 研究開始当初の背景

近年、優れた特性を有する非酸化物蛍光体の研究が行われている。我々はこれまでに非酸化物材料研究の一環として、Mn をドーブした AlN セラミックスが約 600nm に発光波長を有する蛍光体であることを明らかにした。この粉体の焼結体の加工を行っていたところ、加工時にオレンジ～赤色の発光を示すことを偶然発見した。すなわち、Mn ドープ AlN セラミックスはメカノルミネッセンス(応力発光)を示す材料であることを見いだした。これまでに、メカノルミネッセンスを示す材料として SrAl₂O₄:Eu や ZnS:Mn などが研究されているが、窒化物セラミックスでの報告はなされていない。

2. 研究の目的

本研究では、窒化物セラミックスのメカノルミネッセンスの解析と原理の解明をはかることを目的とする。研究期間内には、まず、Mn ドープ AlN の窒化物セラミックスのメカノルミネッセンスについての定量的評価と発光メカニズムの解析を行う。また、この他の蛍光特性を示す窒化物セラミックスについても同様にメカノルミネッセンス評価を行い、窒化物セラミックスのメカノルミネッセンスの原理を解明する。最終的には、優れた特性(高輝度・長時間発光)を有する新規メカノルミネッセンス材料開発のための知見を得る。

3. 研究の方法

まず、摩擦摩耗試験機を利用して応力を負荷しつつ、これに伴う発光挙動を定量的に評価する装置を作製した。図 1 に、その外観写真および概略図を示す。発光量は光電子増倍管を用いて、摩擦摩耗試験機と連動した PC

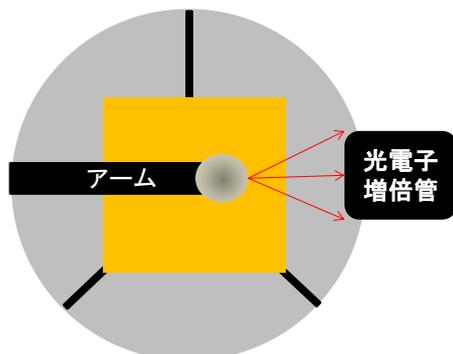


図 1 トライボルミネッセンス測定装置

で計測した。

Mn ドープ AlN セラミックスは、以下の様なプロセスで作製した。原料粉末である AlN ((株)トクヤマ製 H グレード), MnO(フルウチ化学(株))をモル比で 99.8 : 0.2 となるように秤量した。これらの粉末をエタノール中で湿式ボールミルにより混合した。分散媒を除去した後、一軸および CIP 成形で φ60mm×3.5 mm の成形体を得た。脱脂後、0.6 MPa N₂ 雰囲気下にて、1850~1900°C で 2~4h 保持、15 MPa 加圧の条件でホットプレス法にて焼成した。

Eu ドープ CaAlSiN₃ セラミックスは、以下の様なプロセスで作製した。原料粉末である Ca₃N₂(SIGMA-ALDRICH)、AlN ((株)トクヤマ製 H グレード)、Si₃N₄(宇部興産(株) SN-E10)、Eu₂O₃(信越化学工業(株)EU-03-105)をカチオンのモル比で Ca : Al : Si : Eu = 0.984 : 1 : 1 : 0.016 となるようにグローブボックス内で秤量した。その後、グローブボックス内で乾式混合を行った。得られた混合粉末を、空気との接触を極力避けた状態で取扱い、1760°C、0.1MPa N₂ 中、10 min 保持、30 MPa 加圧の条件で放電プラズマ焼結法により焼成した。

トライボルミネッセンス測定は、すべり速度 10cms⁻¹ とし、ビッカース圧子を用いて 1~10N の荷重を印加して行った。

4. 研究成果

Mn ドープ AlN セラミックスの XRD プロファイルからは、AlN が主相として同定された。Mn に由来した化合物のピークは存在せず、Mn は AlN 粒子内に固溶していると考えられる。発光励起スペクトルは、既往の研究において粉体で報告されているものと同様であることが確認された。図 2 に作製した Mn ドープ AlN セラミックスの微構造の SEM 写真を示す。AlN 粒子は焼成温度と焼成時間の増加に伴って成長している様子が観察された。また、XRD プロファイルから AlN の c 軸長さを算出した結果、焼成時間と焼成温度の増加と共に c 軸長さは増加した。AlN の c 軸長さは AlN 中への酸素の固溶により減少することが知られている。すなわち、本研究で作製した Mn ドープ AlN セラミックスでは、焼成時間と焼成温度の増加に伴って、AlN 粒子内部の酸素固溶量が減少することがわかった。

XRD による構成相の同定の結果、Eu ドープ CaAlSiN₃ セラミックスの主相は CaAlSiN₃ であることが確認された。フォトルミネッセンス測定による発光励起スペクトルも、既往の研究において粉体で報告されているものと同様であることが確認された。図 3 に Eu ドープ CaAlSiN₃ セラミックスの微構造の SEM 写真を示す。CaAlSiN₃ 粒子の粒径は約 1μm 程度であることがわかった。

図 4 に Mn ドープ AlN セラミックスおよび Eu ドープ CaAlSiN₃ セラミックスのトライボ

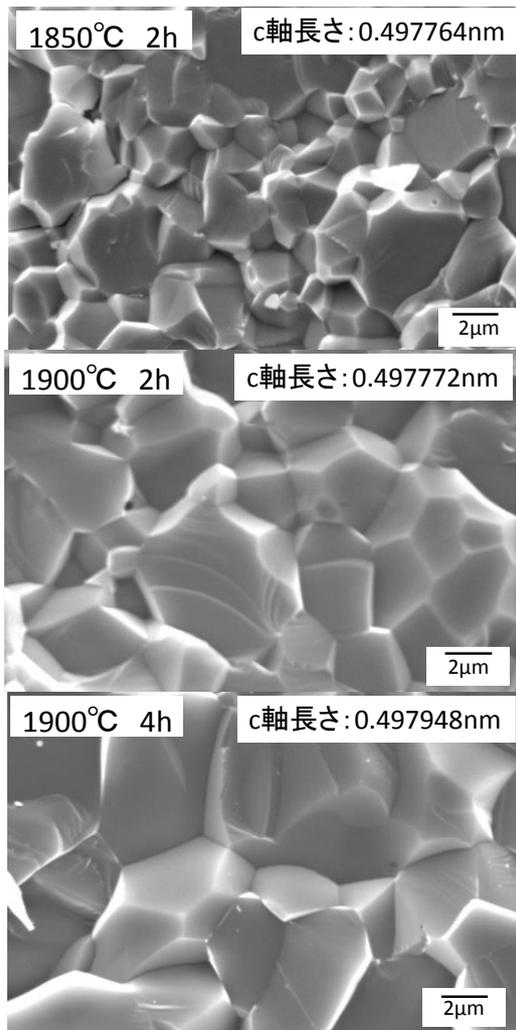


図2 Mn ドープ AlN セラミックスの微構造

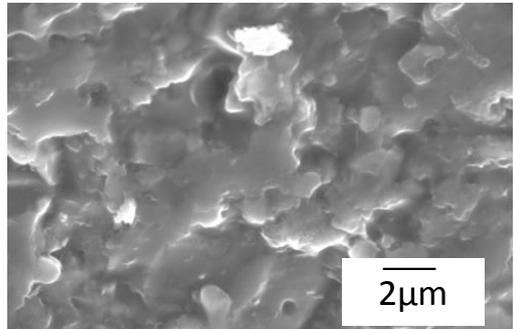


図3 Eu ドープ CaAlSiN₃ セラミックスの微構造

ルミネッセンスの測定結果を示す。ただし、Mn ドープ AlN セラミックスは 1900°C、4h 保持の条件で作製したものである。縦軸は積算光電子数、横軸は光電子増倍管の測定時間（摺動開始は測定開始 10 秒後）を示す。図 4(a)に示すように、Mn ドープ AlN セラミックスでは、摺動開始と同時に発光が観察された。また、印加荷重の増加と共に発光強度が増加することもわかった。積算発光強度は、時間と共に緩やかに増加していた。一方、Eu ドープ CaAlSiN₃ セラミックスでも印加荷重の増加と共に発光強度は増加したが、Mn ドープ AlN セラミックスと比較して発光強度は低く、積算発光強度は摺動時間の増加と共に

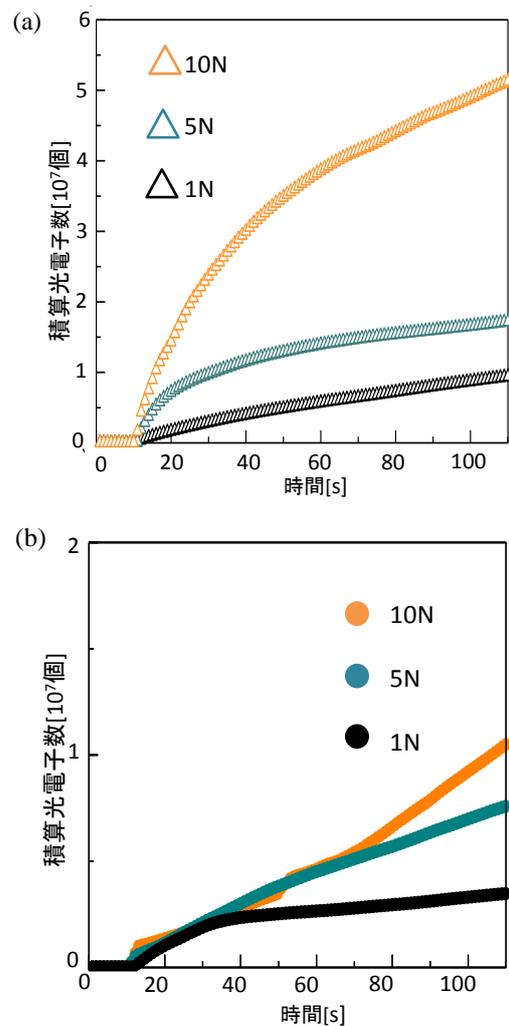


図4 (a)Mn ドープ AlN セラミックスおよび (b)Eu ドープ CaAlSiN₃ セラミックスのトライボルミネッセンス

に線形的に増加した。これらの差異を考察するために、摩耗面の観察を行った。

図 5 に摩耗面の SEM 写真を示す。Mn ドープ AlN セラミックスの摩耗面は全体的に滑らかであるのに対して、Eu ドープ CaAlSiN₃ セラミックスは凹凸の激しい摩耗面を有していることがわかる。そこで、摩耗挙動を定量的に評価するために、レーザー顕微鏡により摩耗面の断面プロファイルを求め、摩耗体積を求めた。図 6 に測定した摩耗体積と積算光電子数の関係を示す。Mn ドープ AlN セラミックスでは、摩耗体積の増加に伴って積算光電子数が線形的に増加した。また、摩耗体積を 0 に内挿した場合にも、積算光電子数は 0 にはならず、正の値を示した。すなわち、Mn ドープ AlN セラミックスにおいては、摩耗による破壊に起因した発光と共に、弾性変形による発光の 2 種類の発光メカニズムが存在すると考えられる。Eu ドープ CaAlSiN₃ セラミックスでも、摩耗体積の増加に伴って積算光電子数は増加したが、Mn ドープ AlN セラミックスとは異なる蛍光を示した。特に、摩耗体積が 0 においては発光がほぼ 0 となった。これより、Eu ドープ CaAlSiN₃ セラミッ

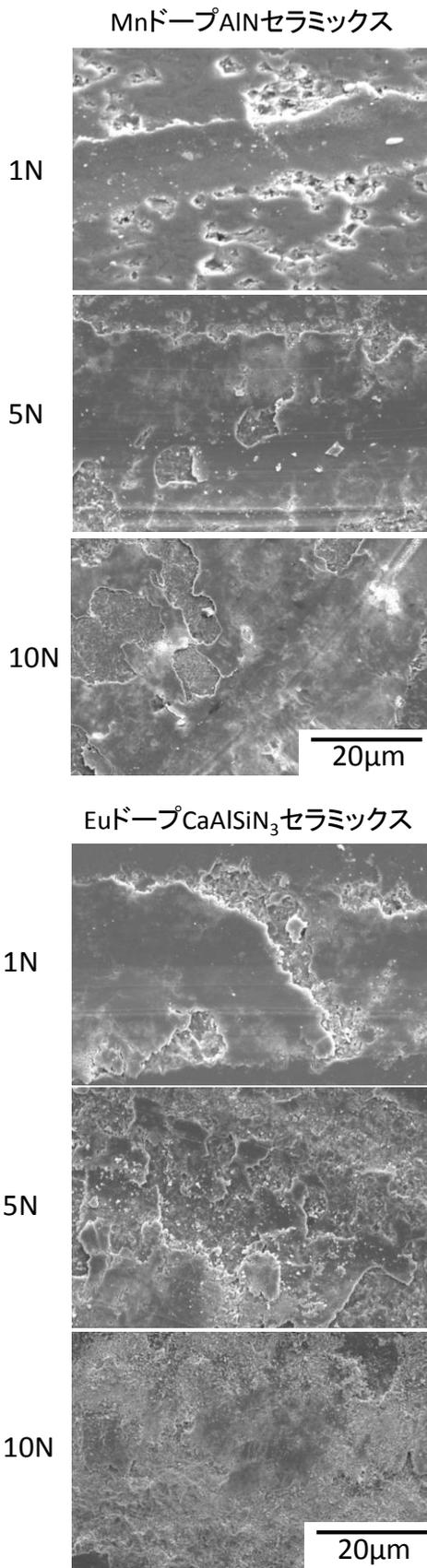


図5 摩耗面の SEM 写真

クスの発光は、摩耗に伴う破壊が支配的であることが明らかとなった。

図7に、焼成時間と焼成温度の異なる Mn ドープ AlN セラミックスのトライボルミネッセンスを示す。焼成時間と焼成温度の増加

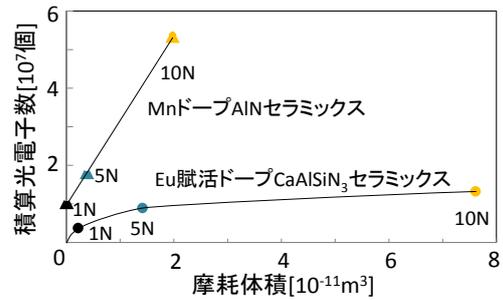


図6 Mn ドープ AlN セラミックスおよび Eu ドープ CaAlSiN₃ セラミックスの摩耗体積と積算光電子数の関係

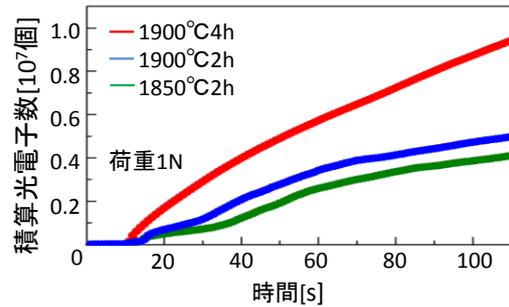


図7 焼成時間と焼成温度の異なる AlN セラミックスのトライボルミネッセンス

と共に積算光電子数が増加することがわかる。前述したとおり、焼成時間と焼成温度の増加と共に AlN 粒子の増加と共に AlN 中の固溶酸素量が低減した。このことから、Mn ドープ AlN セラミックスのトライボルミネッセンスによる発光強度の増加には、粒成長と AlN 粒子中の酸素量の低減が有効であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 3 件)

- ① 岩井健太郎、藤見良平、多々見純一、飯島志行、Mn 添加 AlN セラミックスのトライボルミネッセンス、日本セラミックス協会 2014 年年会、2014 年 3 月 17~19 日、慶應義塾大学日吉キャンパス (神奈川県・横浜市)
- ② 岩井健太郎、藤見良平、多々見純一、飯島志行、Tribo-Luminescence of Mn Doped AlN ceramics、4th International Symposium on SiAlONs and Non-oxides、2014 年 5 月 25~28 日、長浜ロイヤルホテル (滋賀県・長浜市)
- ③ 岩井健太郎、藤見良平、多々見純一、飯島志行、Triboluminescence of Mn Doped AlN ceramics、IUMRS-ICA 2014、2014 年 8 月 24~30 日、福岡大学 (福岡県・福岡市)

[その他]

ホームページ等

<http://ceramics.ynu.ac.jp>

6. 研究組織

(1)研究代表者

多々見 純一 (TATAMI, Junichi)

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・教授

研究者番号：30303085