低真空 ($10\sim 10^3$ Pa) 雰囲気でのダイヤモンドと 水晶の摩擦に伴う発光*

三浦 崇^{*1}・橋本 麻衣^{*1}・和泉奈穂子^{*1}・荒川 一郎^{*1}

Luminescence during Friction between Diamond and Quartz in Low Vacuum ($10\sim 10^3$ Pa)

Takashi MIURA, Mai HASHIMOTO, Naoko IZUMI and Ichiro ARAKAWA

Department of Physics, Gakushuin University, Mejiro 1-5-1 Toshima-ku, 171-8588 Tokyo

(Received October 27, 2004, Accepted January 8, 2005)

We measured spectra of light-emissions during sliding friction between diamond and quartz in ambient gases of He, Ne, and Ar at $10\sim 10^3$ Pa. Two types of the light emission were observed; one has a band spectrum specific to each gas and the other has a continuous spectrum from 300 to 600 nm. The shape of the latter spectrum was almost the same for all the ambient gases while the pressure dependence of the intensity differed from gas to gas. The continuous spectrum is highly similar to that of photoluminescence caused by the oxygen vacancy in quartz. Microscopic spectroscopy revealed that the source of the continuous spectrum was on the friction track in the electric discharge region. Experimental results suggest that electrons or ions in the gas discharge stimulate the oxygen vacancy in quartz.

1. はじめに

固体の破壊や摩擦に伴う発光現象は少なくとも1600年頃から知られ、1900年代に入ると分光法による研究が始まった。しかし、発光の原因や機構の詳細は未だ明確ではない。摩擦に伴う発光現象の原因の一つは、摩擦帯電による気体放電である。この発光には摩擦を起こしている固体材料のほかに雰囲気が高く関与する。雰囲気中の気体種やその圧力を変えたときに、発光がどのように変化するかを調べ、放電発光の測定から絶縁体の摩擦帯電について詳しく研究する方法を確立するために、ダイヤモンド球面と水晶平坦面のマイクロ接触のすべり摩擦の雰囲気を制御して実験し、空間分布やスペクトルを測定してきた。放電発光のスペクトルや強度は気体の種類によって異なり、また気体圧力にも強く依存する。 $10^5\sim 10^4$ Paでは、放電様式はsparkと呼ばれる電子なだれによる気体の絶縁破壊である。この時、発光スペクトルには場所による違いが無く、測定した発光分布から、電子なだれと衝突電離係数に基づいたタウンゼントの放電理論（半実験式）を使って放電時の帯電面間の電位差が推定できた¹⁾。 10^4 から 10^3 Paの範囲では、圧力が下がるにつれて放電領域が大きく広がる。摩擦された水晶表面とそれに対面するダイヤモンド表面の間で、表面に垂直な方向で起こる放電回路だけではなく、水晶表面の摩擦トラックに直角な方向で水晶平面に平行な方向に伸びて、球面と平面の薄い隙間を潜り抜けて円弧状にダイヤモンド先端に達するような放電が著しくなる²⁾。また、sparkからglowに移行する様子が放電スペクトルの測定で明らかになった²⁾。 N_2 気体 10^3 Pa中の実験ではglow放電の発光スペクトルの場所による違いが観測され、放電発光の顕微分光が表面帯電状態の研究に有用であることが示された³⁾。

気体圧力が 10^3 Pa以下では、放電発光の強度は圧力の減少に伴って著しく減少し、やがて消えた⁴⁾。このため、 10^3 Pa以下では詳しい分光分析がされていなかった。ところが、Ne気体 1.2×10^3 Pa雰囲気での摩擦発光を顕微分光法で詳細に分析する実験において、これまで我々が観測していない発光スペクトルが発光像の中の限られた場所だけで観測された。そこで、気体圧力が 10^3 Pa以下での摩擦発光に着目し、気体種・圧力依存性や顕微分光による測定を行った。

2. 実験方法

これまでの実験と同様に、摩擦にともなう発光の測定は、ピンオンディスク法によりダイヤモンドピンの先端接触部を水晶ディスク越しに観測する方法で行った^{1,2)}。Fig. 1に摩擦部分の概略図を示す。Fig. 1(a)のようにダイヤモンドピンは支柱の先端にある二枚の板パネで結合された台に固定されている。支柱の位置をz方向に移動させてピンをディスクに押し付けることで摩擦荷重が加わり、その値は板パネに取り付けた歪ゲージの抵抗値変化から読み取る。ディスクの回転方向は板パネが引っ張られる方向とし、接触部を定位置で安定に滑らせることができた。摩擦は真空槽内で行い、気体の導入前はターボ分子ポンプで 10^{-3} Pa以下まで排気した。導入した気体の圧力は隔膜真空計で測定した。

Fig. 1(c)にピンとディスクの接触部分の概略図を示す。ダイヤモンドピンは頂角90度の円錐で、その先端は曲率半径500 μm の球面に加工されたものであるが、これまでの実験の為に接触部は磨耗しており、顕微鏡観察から接触部は直径約70 μm の円形の平面と推定した。ディスク試料は水晶z軸に垂直な面で切り出した厚さ1 mmの単結晶円板とした。

測定は2種類行った。一つは発光スペクトルの測定であり、気体種・圧力を変えながら摩擦中の発光を分光器で測定した。もう一つは顕微分光測定であり、顕微鏡内で光路を分岐して結像部を2箇所設け、そこにCCDカメラと分光器への光導入ファイバーを設置して画像と有効径100 μm での顕

* 平成16年10月28日 第45回真空に関する連合講演会で発表 (28P-117)

*1 学習院大学理学部 (〒171-8588 東京都豊島区目白1-5-1)

微分光を同時に測定した。

3. 実験結果

He, Ne, Ar 気体雰囲気中での摩擦発光のスペクトルを様々な圧力で測定した結果を **Fig. 2** に示す。グラフに幅の狭いピークとして現れた発光は気体放電による原子スペクトルである。Ar では波長700 nm 前後, Ne では550~750 nm の

Fig. 1 Experimental apparatus for the observation of frictional light-emission by pin-on-disk method. (a) The normal load of 100 mN was applied to the contact by flat springs. (b) The disk was rotated with 0.4 revolutions per second which corresponds to 60 mm/s of sliding velocity. The emitted light was observed through the quartz disk by a CCD camera and a spectrometer. (c) Illustration of the side view of the pin-on-disk contact.

範囲, He では300~750 nm の範囲にかけて離散的なピークが見られる。一方, 波長300~600 nm にかけて連続的に分布した発光スペクトル (以下, 連続スペクトル) は全ての気体雰囲気中で観測され, いずれも分布の形が類似している。

連続スペクトルの発光強度の圧力依存性を **Fig. 3** に示す。ただし, 気体放電によるピーク (He に起因した447と492 nm の線スペクトル, および, ペニング効果で励起した微量不純物の N₂ に起因した428, 471 nm の線スペクトル) の混入を避けるために, 波長435~445 nm の範囲で積分した値を連続スペクトルの発光強度とした。その結果, 連続スペクトルは限られた圧力範囲内で顕著に現れること, そして, この圧力範囲は気体の種類によって異なることが示された。

連続スペクトルの発生源を明らかにするために, 顕微分光によって局所的にスペクトルを測定した。 **Fig. 4** にその結果を示す。 **Fig. 4(a)** は発光像を示し, 画像内の4つの円は測定した場所を示している。それらの発光スペクトルを **Fig. 4(b)** に示す。接触点を原点として測定円の中心座標で示した。数値は実際の距離を示す。測定の結果, 連続スペクトルの光はダイヤモンドと水晶の接触後に起こる放電領域の

Fig. 3 Gas pressure dependence of the light intensity from 435 to 445 nm in the continuous spectrum for various gases.

Fig. 2 Light emission spectra in various gases and pressures.

Fig. 4 (a) The spatial distribution of the light emissions around the contact at 1.2×10^3 Pa of Ne. (b) The spectra at the four circles indicated in (a).

中でも $x = 150 \mu\text{m}$, $y = 0$ 付近だけで発生し、その他の領域では気体放電発光だけが生じていることが明らかになった。

4. 考 察

Fig. 2 で示されたように、連続スペクトルの光は波長領域や分布の形が雰囲気気体に依存していない。このことから、連続スペクトルの発光は材料からの発光、つまり、ダイヤモンドか水晶からの発光であると推測できる。同じ波長領域の発光に水晶単結晶からの $2.7 \text{ eV}^{(5)}$ (または $2.8 \text{ eV}^{(6)}$) の発光 (青色発光⁷⁾) があり、これは、電子線、X 線や γ 線、 5.0 eV 以上の光子を励起源として引き起こされ⁵⁾、スペクトルは $300 \sim 600 \text{ nm}$ にかけて連続的な分布をしている⁷⁾。現在、この発光の原因は中性酸素欠陥に捕獲された 2 つの電子の 3 重項状態から 1 重項 (基底) 状態への遷移であると考えられている^{5,8)}。今回測定された摩擦による連続スペクトルと酸素欠陥に起因した発光スペクトルはピークの位置や幅が類似している。

水晶単結晶の破壊に伴う発光現象でも、酸素欠陥に起因した発光スペクトルと類似した発光スペクトルが確認されている^{9,10)}。破壊発光では 2.7 eV のほかに、Si-O 結合が切れることで発生する欠陥に起因する 1.9 eV ($600 \sim 700 \text{ nm}$) の発光が同時に観測されている^{9,11)}。今回の我々の測定結果では観測されていない。

すべり摩擦に伴う連続スペクトルの発光が酸素欠陥に起因すると仮定しても、励起源が不明である。水晶の破壊発光の場合には N_2 放電による紫外線 ($3 \sim 4 \text{ eV}$) が励起源となって青色発光を引き起こすと考えられている¹⁰⁾ が、我々の実験では Fig. 2 に示されたように、励起源となるような紫外線なしに連続スペクトルは現れている。

そこで Fig. 4 の実験結果から、摩擦帯電による放電現象が水晶の発光に関与している可能性を考える。Fig. 2 の実験結果から、Ne の場合、連続スペクトルが最大になる圧力を $4.8 \times 10^2 \text{ Pa}$ とすると、放電中の電子の平均自由行程は $1.7 \times 10^{-4} \text{ m}$ である。逆に、この平均自由行程となる圧力は Ar では $2.4 \times 10^2 \text{ Pa}$, He では $6.5 \times 10^2 \text{ Pa}$ であり、これらの値

は Fig. 3 で連続スペクトルの発光強度が最大になる圧力とそれぞれ一致した。つまり、電子の平均自由行程という共通点が見出せた。これより、摩擦によって帯電した水晶表面とダイヤモンド球面の隙間で起こる放電過程に付随して、水晶表面への電子衝突によって青色発光が引き起こされると推定できる。しかし、帯電は真空中でも起きているはずなのに連続スペクトルは真空中の摩擦ではほとんど見られていないため、電子衝突が原因であると断定し難い。また、Fig. 4 の画像から推定した連続スペクトルの発光場所でのダイヤモンドと水晶の間面距離 $4.2 \times 10^{-5} \text{ m}$ よりも、電子の平均自由行程の値は既に 4 倍以上長いので、気体圧力依存性が強く現れるとは考えにくい。

次に、放電で発生したイオンの衝突が欠陥の電子状態を励起する可能性を考える。摩擦に伴う N_2 気体グロー放電の顕微分光の実験結果は水晶表面が負に帯電していることを示唆している³⁾。これが正しいとすると、気体放電に付随して水晶表面に衝突するのは電子ではなく、気体分子のイオンということになる。前段落の議論はイオンでも同様で、イオンの平均自由行程から理解することもできる。この場合、3 種の気体に共通していると思われる最も著しく発光する時のイオンの平均自由行程は $4.3 \times 10^{-5} \text{ m}$ となる。イオンであれば、真空中で発光が起きないことも理解できる。しかし、イオンの衝突が水晶の発光を引き起こせるかどうかは不明である。その他に、今回の観測範囲外である波長 250 nm 以下にイオンや励起原子からの発光があれば、これは励起源になりうる。現段階では、いろいろな可能性が挙げられるが、原因を絞っていくためにも、今後、材料や実験条件を変えながら摩擦に伴う発光現象をより詳細に研究する必要がある。

5. ま と め

低真空 ($10 \sim 10^3 \text{ Pa}$) 中でダイヤモンド球面と水晶平坦面のすべり摩擦に伴う発光を観測し、気体放電による発光の他に、波長 $300 \sim 600 \text{ nm}$ (ピーク 450 nm) の連続的なスペクトルを観測した。連続スペクトルの位置や分布の形は気体種に依存しないが、発光が最大になる圧力は気体種に強く依存

した。顕微分光測定から、ダイヤモンドと水晶の二面間で起こる放電と近い場所で連続スペクトルは発光していることが分かった。スペクトルの位置や形からは、水晶単結晶中の酸素欠陥に起因した発光であると推測される。顕微分光の結果から、欠陥の励起を引き起こす原因は摩擦帯電による放電で発生した電子かイオンであると考えられる。

謝辞

本研究の一部は、安倍能成記念教育基金学術助成、財団法人日本板硝子材料工学助成会、財団法人旭硝子財団、および、文部科学省ハイテクリサーチセンター整備事業の援助を受けて行われた。

〔文 献〕

- 1) 三浦 崇, 荒川一郎: 真空, **45** (2002) 428.
- 2) 三浦 崇, 榎戸一樹, 廣川紀子, 荒川一郎: 真空, **46** (2003) 210.
- 3) T. Miura, N. Hirokawa, K. Enokido and I. Arakawa: Appl. Surf. Sci., **235** (2004) 114.
- 4) 三浦 崇: 日本真空協会 6 月研究例会「真空と摩擦の研究の展望」, **2** (2002) 7.
- 5) R. Tohmon, Y. Shimogaichi, H. Mizuno, Y. Ohki, K. Nagasawa and Y. Hama: Phys. Rev. Lett., **62** (1989) 1388.
- 6) C. Itoh, K. Tanimura and N. Itoh: J. Phys. C, **21** (1988) 4693.
- 7) P. J. Alonso, L. E. Halliburton, E. E. Kohnke and R. B. Bossoli: J. Appl. Phys., **54** (1983) 5369.
- 8) L. N. Skuja, A. N. Streletsky and A. B. Pakovich: Solid State Comm., **50** (1984) 1069.
- 9) J. I. Zink, W. Beese, J. W. Schindler and A. J. Smiel: Appl. Phys. Lett., **40** (1982) 110.
- 10) G. N. Chapman and A. J. Walton: J. Appl. Phys., **54** (1983) 5961.
- 11) Y. Kawaguchi: Phys. Rev. B, **52** (1995) 9224.