走査近接場光学顕微鏡を用いた鉱物粒界の歪みの高空間分解能分布測定

High spatial resolution observation of the strain at the grain boundary of minerals using Scanning Near-field Optical Microscopy

福良 哲史[1]; 鍵 裕之[2]; 中川 達央[3]; 杉山 和正[4]; 中井 宗紀[5]

Satoshi Fukura[1]; Hiroyuki Kagi[2]; Tatsuo Nakagawa[3]; Kazumasa Sugiyama[4]; Munenori Nakai[5]

[1] 東大院・理; [2] 東大院・理・地殻化学; [3] ユニソク; [4] 東大・理・地球惑星; [5] 東大・理・地球惑星
[1] Graduate School of Sci., Univ. Tokyo; [2] Lab. Earthquake Chem., Grad. School Sci. Univ. Tokyo; [3] UNISOKU co., Ltd. Japan; [4] EPS, The University of Tokyo; [5] EPS, Tokyo Univ.

従来の光学顕微鏡を用いた顕微分光測定では、励起波長以下の空間分解能を得ることができない。しかし、波長以下の大きさの微小開口近傍に定在する光(近接場光と呼ばれる)のスポットサイズは、光の波長には依存せず、微小開口の大きさに支配されることが知られている。この性質を利用した光学顕微鏡が、走査近接場光学顕微鏡(SNOM)である。SNOMは、数十-数百 nm程度の微小開口を持つ光ファイバにレーザー光を入射し、試料と微小開口面の間を数十 nmの距離に近づけることにより、散乱光のマッピング・分光測定をサブミクロンオーダーの空間分解能で行うことが可能である。本研究では、研究室に既存の原子間力顕微鏡(AFM)にSNOM測定機構を組み込み、鉱物試料の蛍光を高空間分解能でマッピング・分光測定を行い、試料中の歪みの高分解能分布測定を試みた。

まず、歪み測定モデル物質として、高温での強度材料として注目されているAl₂O₃/ZrO₂共晶体の歪みマッピングを行った。Al₂O₃/ZrO₂共晶体中のストレスは、従来Al₂O₃の蛍光スペクトル(ルビー蛍光)の測定をする(顕微分光)ことにより、求められてきた。しかし、Al₂O₃/ZrO₂共晶体はサブミクロンオーダーの非常に細かい組織を持つため、顕微分光法では試料中のどの部分に歪みがかかっているのかを測定することはできない。そこでSNOMマッピングを行ったところ、Al₂O₃/ZrO₂の界面付近では異方的な引っ張りの歪みがかかっており、Al₂O₃グレイン中心ほどその引っ張りの強度は高いことがわかった。

次に、天然多結晶ダイヤモンドであるカルボナドを測定試料として用いた。カルボナドはサブミクロンから数ミクロンの微結晶が集合化した天然多結晶ダイヤモンドである。炭素同位体組成が¹³Cで-28‰から-23‰と低く、包有物も地球深部起源の鉱物が含まれず、その成因が議論されているダイヤモンドである。また、カルボナドは放射線損傷を受けており、不純物として窒素を含むため、強い蛍光を示す。これらの蛍光は圧力や異方的な応力により、ピークのシフトや分裂を起こすことが知られている。そこで、酸化物共晶体で得られたSNOM測定の結果をふまえ、カルボナドの結晶粒界の残留圧力や放射線損傷の痕跡を測定することを試みた。カルボナドのSNOM像から、ダイヤモンド結晶粒界では蛍光強度が弱くなることがわかった。カルボナドの蛍光は不純物である窒素-空孔由来のものであるので、カルボナドの結晶粒界で窒素濃度が減少している可能性も示唆している。現時点での測定結果からは、結晶粒界のスペクトルにピークのシフト・分裂は見いだされていない。しかし、別途行った顕微ラマン分光法によるピークシフトの解析から0.7 GPa程度(地球表面から深さ30 km弱に相当)の歪みを持つ部分も確認している。また、局所的に数十 μm径の領域でダイヤモンドの蛍光が弱くなり、結晶性が悪くなっている部分が存在した。このような部分の中心は数百 nmの穴が開いており、過去にウラン起源の流体が取り込まれた痕跡を示している。