

石英のカソードルミネッセンス測定における温度消光効果

Temperature quenching effect on the cathodoluminescence of quartz

奥村 輔[1], 西戸 裕嗣[1], 蛭川 清隆[2]

Tasuku Okumura[1], Hirotsugu Nishido[1], Kiyotaka Ninagawa[2]

[1] 岡山理大・自然研, [2] 岡山理大

[1] Res. Inst. Nat. Sci., Okayama Univ. Sci., [2] Applied Phys. Okayama Univ. of Science

石英のカソードルミネッセンス(CL)を利用した地質学的研究には、主に堆積岩中の碎屑性鉱物粒子と自生鉱物による膠結部分の区別や変形再結晶粒子の確認など CL 像観察の活用が中心であり、CL スペクトルによる検討は十分になされてこなかった。これは、室温における CL 強度が比較的弱く、また CL 発光中心の帰属に不明な点が多くあったことによる。

一般に、ルミネッセンスに影響を与える要因として、結晶内に含まれる不純物、結晶に内在する構造欠陥ならびに試料温度がある。特に石英のルミネッセンスは試料温度により大きく影響を受けることが知られている (Marshall, 1988; 塚本, 1994)。今回、我々は試料温度が CL に及ぼす影響について定量的な検討を行った。

CL スペクトル測定に供した試料は、Poona, India 産の玄武岩晶洞中に産した単結晶の透明石英 (SiO₂)である。CL スペクトル測定は、温度制御可能な試料ステージを装備した走査型電子顕微鏡 (Jeol: JSM-5410LV) に回折格子分光器 (Oxford: Mono CL2) を組み込んだものを使用した。温度制御下での CL スペクトル測定は、試料ステージに冷却した窒素ガスを流すことにより低温下 -194 K, また、ヒーター加熱により高温下約 400 K までの広い温度範囲において可能である。加速電圧 15 kV, 照射電流 0.07 nA, スキャンモード (倍率 X 1000) の条件で、350 ~ 800 nm の波長範囲を -192 K から室温まで約 20 K おきに昇温させ、光電子増倍管を用い光子カウンティングによりスペクトル測定を行った。

-70 K 以下の測定では、450 nm と 500 nm 付近をダブルピークとする大きくブロードな CL スペクトルが認められたが、-30 K 以上の測定においては顕著な CL 発光はみられなかった。これらの 450 nm ~ 500 nm 付近のスペクトルは、酸素欠損による E' 中心によるものと考えられる (Stevens Kalceff and Phillips, 1995; Krbetschk et al., 1997)。室温において、照射電流を 1.0 nA に上げてスペクトル測定を行った結果、450 nm 付近の青色発光と 630 nm 付近の赤色発光が認められたが微弱なものであった。ただし、この 630 nm 付近をピークとする CL スペクトルは、低温下では全く認められなかった。本試料の CL 強度は、積分強度比較において -192 K の値は室温での値の 100 倍に達するものであった。Hanusiak and White (1975) は、石英の CL 強度が室温に比べ -80 K 以下では 1300 倍に上がったことを報告している。この様に低温下での CL の増感効果は、他の鉱物に見られないほど大きなものである。

ルミネッセンスの効率は、試料温度が上がるにつれて急激に減少する。この現象は、温度消光あるいは熱的消光と呼ばれ、温度上昇に伴って非輻射遷移の確率が大きくなることに起因している。試料温度による発光効率への効果をフランク・コンドンの配位座標モデルを用いて検討し、温度消光過程の活性化エネルギーを求めた。測定により得られた各試料温度ごとのスペクトル (波長に対する発光強度) をエネルギーに対する強度に変換し、スペクトル曲線をガウス関数で近似した。ピーク位置は、室温において一つのブロードなスペクトルピークとして観測される 450 nm (2.75 eV) ならびに低温下でのダブルピークのもう一方のピークをスペクトル曲線のデコンボリューションにより 517 nm (2.4 eV) と決定した。分離した各々のガウス曲線から積分強度を求め発光効率 () とした。2.4 eV と 2.75 eV について、 $1/T$ (T: 絶対温度) に対する $\ln(1/I - 1)$ の値を用い Arrhenius プロットし解析を行った。2.4 eV の発光では -192 ~ -110 K の 5 点と -90 ~ -50 K の 3 点でリニアな関係が得られ、その傾斜から求めた活性化エネルギー () はそれぞれ約 0.03 eV と約 0.25 eV であった。同様に 2.75 eV の発光では、-192 ~ -110 K で約 0.02 eV, -90 ~ -50 K では約 0.33 eV の活性化エネルギーを算出した。

低温下では、励起された後に準安定状態に移るには 0.02 ~ 0.03 eV 程度の活性化エネルギーを必要とする。試料温度が約 -100 K 以上になると 0.2 ~ 0.3 eV の活性化エネルギーを得て基底状態への非輻射遷移の遷移確率が急激に大きくなり、CL の顕著な消光を示すものと考えられる。

<参考文献>

Hanusiak, W.M. and White, E.W. (1975) Scanning Electron Microscopy Symp., 125 - 132.

Krbetschek, M. R. et al. (1997) Radiat. Meas. 27 (5/6), 695-748.

Marshall, D. J. (1988) Cathodoluminescence of geological materials, Unwin Hyman Ltd, London.

Stevens Kalceff, M. A. and Phillips, M.R. (1995) Phys. Rev. B52 (5), 3122-3134.

塚本斉 (1994) 地質ニュース, 474, 46-56