

カルサイトのカソードルミネッセンスにおける温度消光効果

Temperature quenching effect on the cathodoluminescence of calcite

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

カソードルミネッセンス (CL) とは、物質に電子線を照射した時に生じる発光現象である。CL は、物質に含まれる不純物元素の組成や結晶に内在する構造欠陥を反映しているため、不純物元素の検出や構造欠陥の原因を解明する目的で、物性評価、各種材料の機能評価への応用が活発になされている。地質関連では、炭酸塩鉱物の CL を用いた研究がもっとも進んでいる。特に、炭酸塩岩を構成する膠結物質の累帯構造やファブリック組織の解析には必要不可欠な分析手段として CL の活用が図られてきた。しかしながら、CL の発現メカニズムについては未だ不明な点が多く、CL の定量的な論議はほとんどなされていない。

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 (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、Dalnegorsk, Russia 産含マンガン、カルサイト (Mn: 9170 ppm) 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 -192 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 0.05 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フォトンカウンティングによりスペクトル測定を行った。

-192 K から室温までのすべての測定で、620~640 nm 付近をピークとする発光スペクトルが認められた。これは Ca の一部を置換した Mn²⁺イオンがアクチベータとして作用したものである。試料温度が上がるとともに発光強度は小さくなり、-90 K 以上の測定においてその傾向は顕著であった。一般に、ルミネッセンスの発光効率 η は、試料温度 T 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。この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 E_a 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により近似し積分することにより得られた面積を発光効率 η とした。 $1/T$ (T : 絶対温度) に対する $\ln(1/\eta - 1)$ の値を用い Arrhenius プロットし、その直線関係から -192 K ~ -110 K での活性化エネルギー E_a (eV) は約 0.04 eV と算出された。

試料温度が 25 K と -192 K の半値幅はそれぞれ 0.22 eV と 0.17 eV で、試料温度が下がるにしたがいリニアに減少した。CL スペクトルの形状は、励起状態と基底状態の遷移に関するエネルギー準位の拡がり ΔE と、それら相互間の遷移確率の分布ならびに格子振動とのカップリングにより定まる。低温下では、熱振動が低減しスペクトルピークが鋭くなったと推定される。

また、試料温度が下がるにしたがいスペクトルピークは長波長側へシフトし、25 K では 1.98 eV に -192 K では 1.93 eV に位置した。Walker et al. (1989) は、カルサイトの低温下 (-196 K) での CL スペクトル測定においてピーク波数が 15500 cm⁻¹ (1.92 eV) と、室温での 15800 cm⁻¹ (1.96 eV) ~ 16000 cm⁻¹ (1.98 eV) に比べ、長波長側へシフトすることを報告している。これは、試料温度の変化が結晶場に影響を与えた可能性が考えられるが、この原因詳細については不明である。

<参考文献>

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

塚本 斉 (1994) 地質ニュース, 474, 46-56

Walker, G., Abumere, O.E. and Kamaluddin, B. (1989) Mineralogical Magazine, 53, 201-211.