

石英におけるカソードルミネッセンスの温度依存性

Temperature dependence of cathodoluminescence in quartz

奥村 輔[1]; 西戸 裕嗣[1]; 蜷川 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) の研究は、従来より多くなされてきた。その研究は、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、流体包有物を内包する鉱物のドメイン構造の把握や放射線損傷域の視認化など CL 像観察の活用が中心であり、単なる定性的観察や岩石学的記載にとどまることが多く、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、石英の室温における CL 強度が比較的弱いこと、CL 発光中心の帰属に不明な点が多いことなどによる。

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、試料温度の影響を大きく受けることが知られている。本研究では、産状を異にする石英について CL を分光しスペクトル測定を行うとともに、試料温度が石英の CL に及ぼす影響について定量的な検討を行った。

実験に供した石英は、産状を異にする石英 6 試料である。熱水起源の石英として、比較的低い温度 (200 °C 以下) で生成した結晶度の良い単結晶からなるインド Poona 産、アメリカ Herkimer 産透明石英、火山岩中でマグマから晶出した高温型石英 (high-temperature quartz) の仮晶として、宮城県郷六産および兵庫県福浦産石英 (高温石英と称する)、また、高压変成岩中のものとして神居古潭変成帯の幌加内産ヒスイ輝石片岩および三波川変成帯愛媛県権現山産エクロジャイトに含有される石英である。

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-5410) に回折格子分光器 (Oxford: Mono CL 2) を組み込んだもの (SEM-CL) を使用した。加速電圧 15 kV、照射電流 0.05 ~ 1.0 nA の条件で、300 ~ 800 nm の波長範囲を -192 °C から室温まで約 20 °C おきに昇温させ、光電子増倍管を用いフотンカウンティングによりスペクトル測定を行った。

石英の室温での CL スペクトル測定では、高温石英は、450 nm (2.75 eV) をピークとする青色発光と 630 nm (1.97 eV) をピークとする赤色発光を示す。440 ~ 460 nm (2.82 ~ 2.7 eV) のスペクトルピーク (青色発光) は、自己束縛励起 (STE) の再結合が寄与していると考えられる。620 ~ 650 nm (2.0 ~ 1.9 eV) のスペクトルピーク (赤色発光) は酸素欠損、例えば、非架橋酸素正孔中心 (NBOHC)、非架橋酸素イオンあるいは E1' 中心が作用している。室温での石英の CL スペクトルには、生成環境の違いによる顕著な差は認められない。

-192 °C から室温まで段階的に温度を上昇させて行った CL スペクトル測定では、熱水起源の石英は、低温では青色発光を示し、450 ~ 480 nm 付近に 2 つのピークをもつブロードなスペクトルが得られた。試料温度が -100 °C 以下になると、450 ~ 480 nm の青色発光の CL 強度は著しく増大し、-192 °C では室温の約 360 倍に達した。このような低温下での 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。いずれの試料とも、試料温度に対する CL スペクトルの変化は、同様な傾向を示した。

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。スペクトルデータをエネルギー単位へ変換し、ガウス関数近似により積分強度を求め発光効率 (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、最小自乗法により活性化エネルギー (E_a) を算出した。

熱水起源の石英は、-110 °C 以上の温度になると発光効率が急激に減衰する。-110 ~ -10 °C の E_a は、0.245 eV と算出した。高温石英については、一定の割合で発光効率が減衰し、-192 ~ -10 °C で E_a は 0.075 eV である。また、高压下で形成された石英は、-140 °C 以上の温度になると発光効率が減衰する。減衰の仕方は、熱水起源の石英と似ているが、それほど急激ではない。-130 ~ 50 °C の活性化エネルギーは、0.153 eV である。これらの結果から、生成される条件 (例えば、温度、圧力) の違いにより、結晶中に生成される格子欠陥 (E1' 中心) の状態に差異が生じていることが推察される。