

カオリン鉱物のカソードルミネッセンスにおける特異な試料温度効果

Unusual temperature effect on cathodoluminescence of kaolin group minerals

西戸 裕嗣[1]; 奥村 輔[1]; 蜷川 清隆[2]; 坂本 尚史[3]

Hirotsugu Nishido[1]; Tasuku Okumura[1]; Kiyotaka Ninagawa[2]; Takabumi Sakamoto[3]

[1] 岡山理大・自然研; [2] 岡山理大; [3] 千葉科学大・危機管理

[1] Res. Inst. Nat. Sci., Okayama Univ. Sci.; [2] Applied Phys. Okayama Univ. of Science; [3] Faculty of Risk and Crisis Manage., Chiba Inst. of Sci.

カソードルミネッセンス(CL)は、物質に含まれる微量な不純物元素の存在や結晶に内在する構造欠陥など鋭敏に反映しており、他の分析手法では得られない重要な結晶化学的情報を与えてくれる。近年 CL は、造岩鉱物をはじめ隕石などその応用が広く図られてきたが、固体結晶を対象にしたものであり、粘土鉱物のような粉体試料への活用はほとんどなされてこなかった。我々は、カオリン鉱物が CL の特異な温度消光を示すを見出した(Okumura et al., 2003)。今回、より精密に試料温度を制御し液体窒素温度から室温までの広い温度範囲で CL スペクトル測定を行い、この温度消光過程を定量的に評価した。

日本粘土学会が提供している標準試料のカオリナイト(関白産: JCSS-1101)とディカイト(勝光山産: JCSS-1301)を CL 測定に使用した。加圧成型器を用いて直径 2 mm、厚さ 1 mm のディスクにしたものを、試料ホルダーに銀ペーストで固定し炭素蒸着を行い測定に供した。

CL 測定は、走査型電子顕微鏡(JEOL: JSM-5410)に回折格子分光器(OXFORD: Mono CL2)を組み込んだ SEM-CL を使用した。加速電圧 15 kV、照射電流 0.1~0.5 nA、スキャンモードの条件で、液体窒素温度から 220 °C までの広い範囲にわたり CL スペクトルを光電子増倍管を用いてフォトンカウンティングにより計測した。

室温では、カオリナイトおよびディッカイトとも 390 nm 付近をピーク波長とする大きくブロードな CL 発光スペクトルパターンを示した。いずれも長波長側にショルダーが認められた。最近の EPR の研究から、この青色領域の発光は、放射線励起による欠陥中心(RID)であろうと推定されている(Goetze et al., 2002)。冷却していくと、両者とも CL 強度は急激に低下し、-100 °C 以下では 390 nm のピークは検出できなくなる。しかしながら、ディッカイトにおいては 450~500 nm にかけてブロードな新たなピークが出現し、その強度は液体窒素温度で最大になる。これらの挙動と XRD の結果から、低温度下でみられた CL ピークは、ディッカイトに微量に含まれる石英によるものであることが分かった。

試料温度に対する CL 強度変化は、両試料とも同じであった。-50 °C 以上の温度で強度は上がり、60 °C 付近を境に昇温に対し強度は低下に転じた。したがって、一般に知られている CL の温度消光を示さなかった。CL 強度に対する試料温度の効果を定量的に評価するため、配位座標モデルを基に温度消光過程の活性化エネルギーを算出した。測定データに検出器の感度補正を施し、スペクトルの波長をエネルギー単位に変換し、ガウス関数を用いてピークフィッティングを行った。得られた積分強度から CL の発光効率を求め、Mott-Seitz モデルを仮定し Arrhenius プロットから活性化エネルギー(E)を計算した。-50 °C から 40 °C における強度の増加過程では E: 0.39~0.43 eV、60 °C から 220 °C の消光過程では E: 0.43~0.49 eV の値が求められた。これらは、二つの点で注目される。一つは、これらのエネルギーは、赤外域でカオリン鉱物に特徴的な O-H の伸縮振動(3500~3700 cm⁻¹)に対応していることである。したがって、励起電子の下方遷移エネルギーをフォノンとして伝達していることを示す。もう一つは、-50 °C から 40 °C の昇温の際に格子からエネルギーもらい受け、同程度のエネルギーを 60 °C から 220 °C の間にフォノンに変換し放出していることである。このような事例は、今までに報告はない。

参考文献

Goetze, J., Ploetze, M., Goette, Th., Neuser, R.D., and Richter, D.K. (2002) Cathodoluminescence (CL) and electron paramagnetic resonance (EPR) studies of clay minerals, *Mineralogy and Petrology*, 76, 195-212.

Okumura, T., Nishido, H., Ninagawa, K., and Sakamoto, T. (2003) Temperature effect on cathodoluminescence of 1:1 layer silicates, *Euroclay2003*, Abstract.