

# カルサイトにおけるカソードルミネッセンスの温度消光効果に及ぼすアクチベーター濃度の影響

## Activator concentration effect on temperature quenching phenomenon of cathodoluminescence in calcite

# 西澤 正太郎[1]; 奥村 輔[1]; 西戸 裕嗣[1]; 蜷川 清隆[2]

# Shotoro Nishizawa[1]; 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

炭酸塩鉱物を対象としたカソードルミネッセンス(CL)の研究は、従来から広くなされてきた。特に、炭酸塩岩を構成する自生鉱物や膠結物質の成長組織やファブリック構造の解析には必要不可欠な分析手段となっている。しかしながら、炭酸塩岩の主要鉱物であるカルサイトはCL発現は顕著ながら、その発光メカニズムについては未だ不明な点が多く、殊に試料温度がCLに及ぼす影響についてはほとんど分かっていない。今回、アクチベーターMn(II)濃度を異にするカルサイトについて試料温度を制御してCLスペクトルの測定を行い、それらの温度消光効果を考察した。

測定に使用した試料は、Mn濃度が13、129、1260、3520、9170、66500 ppmのカルサイトの結晶である。各々の試料番号をC1~C6とした。いずれの試料もFeの含有量は100 ppm以下で、FeイオンがCL発光にクエンチャーとして働くことはない。また、REEも1~2 ppm以下で、アクチベーターとして作用するほど多くない。

CLスペクトル測定は、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0.03~1.0 nA、スキャンモードの条件で、-192 から350 の広い温度範囲で波長範囲300~800 nmの発光スペクトルを光電子増倍管によりフォトンカンティングした。

室温においていずれの試料からも赤色領域にブロードなバンドスペクトルが認められた。ピーク波長は620~650 nmを示し、Mn(II)の $4G_6S$ 遷移に帰属できた。ピーク波長の違いは、結晶場(Mn-配位子間距離)に起因していると考えられる。スペクトルを定量的に評価するため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ティングを行った。いずれの試料もピーク波長および半値幅は、試料温度の上昇とともにほぼ直線的に大きくなった。これから、励起状態から基底状態へ原子が遷移する過程は、アクチベーター濃度によらず温度効果が同じように働くことが推察された。

アクチベーター濃度の低いC1とC2は、試料温度の上昇とともにCL強度は増加し-50 以上でほぼ一定の値になった。C1は、100 以上で再び強度が増すのが観測された。数1000 ppmのMn濃度をもつC3とC4のCL強度は、試料温度の変化に対しほど同じ挙動を示した。-192 ~ -150 では強度の変動があるが、それ以上の温度ではCL強度はほぼ一定で室温においても高い値を示した。一方、高いMn濃度のC5とC6は、温度の上昇に対しそれら発光強度は急激に低下し-100 を超す付近で一定になる。特にC6のCL強度は、-192 のときに比べ室温では1/20近くまで低下した。C5とC6は、従来から知られているCLの温度消光を示した。消光過程の活性化エネルギーをガウス関数近似した積分強度を用いて、Mott-Seitzモデルを仮定し算出した。C5は0.04 eV、C6は0.05 eVで格子振動のエネルギーに近く、消光過程の非輻射遷移エネルギーはフォノンとして伝達されたと考えられる。

以上の結果、アクチベーター濃度は、カルサイトにおけるCLの温度消光効果に大きな影響を及ぼすことが示された。このような例は、鉱物において未だ報告がない。したがって、カルサイトの熱ルミネッセンス測定においてもアクチベーター濃度を考慮して取り組む必要がある。