

カルサイトのカソードルミネッセンスにおける試料温度効果の定量的評価

Quantitative evaluation of temperature effect on the cathodoluminescence of calcite:Mn

西戸 裕嗣 [1]; 西澤 正太郎 [2]; 奥村 輔 [2]; 蜷川 清隆 [3]

Hirotsugu Nishido[1]; Shotoro Nishizawa[2]; Tasuku Okumura[2]; Kiyotaka Ninagawa[3]

[1] 岡山理大自然研; [2] 岡山理大・自然研; [3] 岡山理大

[1] Res. Inst. Nat. Sci., Okayama Univ. Sci.; [2] Res. Inst. Nat. Sci., Okayama Univ. Sci.; [3] Applied Phys. Okayama Univ. of Science

カルサイトのCL発現は顕著であるが、その発光メカニズムについては未だ不明な点が多く、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。本研究では、アクチベータ(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った。その結果、アクチベータ濃度が、カルサイトのCLの温度消光効果に大きな影響を及ぼすことが示され、また低温下においてCLの濃度消光効果が消失することが明らかとなった。このような現象は、鉱物において未だ報告がない。

測定に使用した試料は、Mn濃度が13、129、1260、3520、9170、66500 ppmの天然カルサイトの単結晶である(試料番号: CM13~CM66500)。いずれもFe(II)濃度は低く、クエンチャーとして作用しない。CLスペクトル測定は、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SEM-CLを使用した。試料ステージは、液体窒素とヒーターを用い温度制御可能である。

Mn濃度の低いカルサイトは、試料温度の上昇によりCLの増感効果が認められた。CM13からは、-192~70間と70~300間で非輻射遷移過程におけるアレニウスプロットにおいて直線関係が得られた。その活性化エネルギーはそれぞれ0.024 eV、0.28 eVであった。CM129でも同様の関係が得られ、それぞれ0.024 eVと0.3 eVであった。また、CM13において、Mn(II)による発光中心の他に格子欠陥によると推測される青色領域のCL発光(300~500 nm)が認められた。青色領域のCLの発光強度は、試料温度の上昇とともに減少し温度消光を示した。この消光過程の活性化エネルギーは、-192~70間で0.026 eV、70~300間で0.223 eVの値が得られた。これらは、Mn(II)によるCLの非輻射遷移過程の活性化エネルギーとほぼ一致し、不純物中心と格子欠陥による発光中心間でエネルギー伝達が行われていると推察される。

Mn濃度が中程度のカルサイト: CM1260、CM3520において、CL発光強度は温度の上昇に対しあまり変化がみられない。Mn(II)の配位座標モデルによれば、輻射遷移に關与する第一励起準位4Gのポテンシャル曲線は、基底準位6Sのポテンシャル曲線と交差しない。したがって、温度の上昇により励起状態にある電子の振動エネルギーが増大しても、非輻射遷移過程により基底状態へ戻ることはないと考えられる。このため、CL強度への温度効果は小さい。

Mn濃度の高いカルサイトは、試料温度の上昇によるCLの顕著な温度消光効果が認められた。これは、Mn濃度が高いためMnイオン同士が近接サイトを占めるようになり、互いの波動関数の混じり合いが強くなり励起状態のポテンシャル曲線が移動して、基底状態と交わることにより非輻射遷移が起こったと考えられる。CM9170の温度消光過程における活性化エネルギーは0.03 eVであった。CM66500では0.053 eVと求められた。これらの値は原子間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格子へ伝達されたと推察される。

また、ルミネッセンスの発現に寄与する発光中心の濃度を上げていくと、ある濃度以上でルミネッセンスの発光効率が急激に低下する。これは、濃度消光と呼ばれ、主として交差緩和や発光中心間のエネルギー伝達のためであると考えられている。CaCO₃:Mn(II)において、この濃度消光効果が顕著にみられるのはMn(II)濃度約45000~50000ppm以上においてである。今回、室温においてCM66500のCLには、明らかな濃度消光効果が認められた。しかし、低温下においては、室温の約50倍以上の発光強度を示し、CM9170のCL強度と比較するとCM66500に濃度消光がみられない。このことから、試料温度が低下するにしたがいMnイオン間で受け渡されるエネルギーの伝達距離が制限され、ついには液体窒素温度付近の低温下で温度消光効果がほとんど消失したものと示唆される。このよう事例は、鉱物において知られていない。この結果から、低温下でカルサイトのCLを測定すれば、濃度消光効果を抑制しアクチベータ濃度に対応したCLスペクトル強度を求めることができ、Mnイオンが關与する結晶化学的情報を得ることができる。

アクチベータ(Mn(II))濃度は、カルサイトにおけるCLの温度効果に大きな影響を及ぼすことが示された。したがって、カルサイトのルミネッセンス測定においてはアクチベータ濃度を考慮した取り扱いが必要である。