

## 天然産トリディマイトおよびクリストバライトのカソードルミネッセンスについて Cathodoluminescence of natural tridymites and cristobalites

# 鹿山 雅裕 [1]; 奥村 輔 [1]; 西戸 裕嗣 [2]; 蜷川 清隆 [3]

# Masahiro Kayama[1]; Tasuku Okumura[1]; Hirotsugu Nishido[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

カソードルミネッセンス (以下 CL) は、物質に含まれる不純物元素や結晶に内在する構造欠陥を鋭敏に反映することから、極微量の不純物組成の検出や構造欠陥の原因を解明する手段として利用されている。CL の鉱物への応用は、近年活発になされている。特に石英を用いた自生鉱物の判別、堆積岩のファブリック解析や後背地推定には必須の分析手段になっている。しかし、石英と密接な関係にあるトリディマイトおよびクリストバライトについては CL の測定例が少なく、そのスペクトルの帰属はなされていない。

トリディマイトおよびクリストバライトは、それぞれ生成環境に起因する複雑な多形が多数存在する。両鉱物を取り得る結晶構造は圧力よりもむしろ温度に大きく依存する。CL は、一般に試料温度ならびに結晶場に影響を受けることから、試料温度を変化させて得られる CL は、熱履歴や相転移に関する情報を提供してくれる。今回、産地産状を異にするトリディマイトおよびクリストバライトの CL スペクトル測定を行い、その発光中心の帰属を試みるとともに、試料温度がその CL に及ぼす影響について定量的評価を試みた。

測定には安山岩中に産するトリディマイトおよび黒曜石、安山岩、流紋岩および含オパール高シリカ堆積物に産したクリストバライトを用いた。

CL 測定には、走査型電子顕微鏡 (JEOL:5410LV) に回折格子分光器 (Oxford:MonoCL2) を組み込んだ SEM-CL を用いた。室温での CL スペクトル測定は両試料とも加速電圧 15 kV、照射電流 0.3 ~ 0.5 nA、温度制御下では加速電圧 15 kV、照射電流 0.15 ~ 0.3 nA で - 190 から 20 おきに 300 まで行った。また、CL 像観察には、電子銃が冷陰極型のルミノスコープ (Nuclide 社製) を使用した。

室温におけるルミノスコープ観察では、安山岩中のトリディマイトおよびクリストバライトの CL はともに極めて微弱な青色発光であった。一方、黒曜石および流紋岩中に産するクリストバライトの CL は極めて微弱な紫色発光であった。

CL スペクトル測定は、ルミノスコープ観察をふまえて、均一な部分を選んで行った。トリディマイトおよびクリストバライトには共通して青色領域に 480 nm 付近をピーク波長とするブロードなバンドスペクトルが認められ、長波長側にテーリングを伴う。480 nm 付近の発光原因は、酸素欠損により生じる E' 中心、自己束縛励起子 (STE) あるいは Si を置換した Al による不純物中心などが関与していると考えられる。発光強度は、電子線照射時間の増加に伴い減少した。発光強度の減少率は、石英、トリディマイトそしてクリストバライトの順に高くなる。このような発光挙動は石英において知られており short-lived cathodoluminescence と呼ばれている。この原因として Si を置換して侵入した不純物の Al が関与しているとの報告がある。

一方、黒曜石中に産するクリストバライトにのみ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 700 nm 付近に位置し、これは多くのケイ酸塩鉱物における Fe (III) 不純物中心による CL 発現に相当すると考えられる。

試料温度制御下での CL スペクトル測定には、安山岩中のトリディマイトおよびクリストバライトを用いた。両試料とも温度の上昇とともに発光強度の減少が認められた。このような現象は温度消光と呼ばれている。消光過程の活性化エネルギー (E) は、Mott-Seitz モデルを仮定しアレニウスプロットにより求めた。ただし、発光効率には、スペクトル強度をガウス関数で近似して得られた積分強度を用いた。その結果、トリディマイトの E は、- 192 ~ - 70 の範囲内において 0.025 eV、- 50 ~ 50 では 0.129 eV であった。これらは Si-O 伸縮振動のエネルギーに近い値をとる。また、クリストバライトの E は、同じ温度範囲で各々 0.032 eV および 0.182 eV であった。前者は O-Si-O 偏角振動、後者は Si-O 伸縮振動のエネルギーに近い値をとる。これより温度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考えられる。