

MIS028-P01

会場: コンベンションホール

時間: 5月25日 14:00-16:30

フォルステライトにおけるカソードルミネッセンスの温度消光メカニズム Temperature quenching mechanism of cathodoluminescence in forsterite

西戸 裕嗣^{1*}, 遠藤 太郎¹, 蜷川 清隆², 鹿山 雅裕¹, Gucsik Arnold³
Hirosugu Nishido^{1*}, Taro Endo¹, Kiyotaka Ninagawa², Masahiro Kayama¹, Arnold Gucsik³

¹ 岡山理科大学自然科学研究所, ² 岡山理科大学理学部, ³ マックスプランク研究所

¹ Okayama University of Science, ² Okayama University of Science, ³ Max Planck Institute

物質に電子線を照射した際に生じるカソードルミネッセンス (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反映するため、他の分析手段では検出が困難な極微量の不純物元素の特定や構造欠陥の原因を解明する目的で地球科学や物質科学の分野で利用されている。カンラン石の CL は、主要構成成分である二価の Fe イオンがクエンチャーとして発光を妨げるため、Fo 端成分に近い組成をもつ試料にのみ認められる。近年、炭素質隕石に産するカンラン石の CL を用いて、コンドリュウルの成因や変質過程の解明する試みがなされている。しかし、ルミネッセンスに影響を与える大きな要因である試料温度がカンラン石の CL に及ぼす効果については全く明らかにされていない。今回、試料温度制御下でフォルステライトの CL スペクトル測定を行い、温度消光効果のメカニズムについて検討した。

測定に用いたフォルステライトは、Myanmar(Mogok)の玄武岩に産した単結晶 (Fo: 99.1)、Allende 隕石および Kaba 隕石のコンドリュールを構成する結晶粒子 (Fo: 99.7?99.8) 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-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。温度制御は、窒素ガスによる冷却とヒーター加熱により -194 から 400 の温度範囲において可能である。加速電圧 15kV、照射電流 1nA、スキャンモード (倍率 × 1000) の条件で電子線を照射し、フォトンカウンティングにより -190 から 0 までの温度範囲において CL スペクトルを計測した。得られたスペクトルデータは、標準光源により感度補正を行った。

室温における CL スペクトルには、青色領域の 400 nm 付近および赤色領域の 650 nm 付近にブロードバンドピークが、さらに赤色領域に微小なショルダーピークをもち IR 領域へかけて強度を増す発光バンドが認められた。各々は構造欠陥、二価 Mn イオン、三価 Cr イオンおよび Cr イオン侵入により生成した構造不整からなる発光中心に帰属できる。低温下において、いずれの CL 発光ピークとも発光強度を増す。一般にルミネッセンスの発光強度は、試料温度の上昇に伴い減少する。この現象は温度消光効果と呼ばれ、温度増加に伴い非輻射遷移の確率が大きくなることに起因する。

温度消光効果を定量的に評価するため、エネルギー単位に変換したスペクトルピークをガウス関数により波形分離し各成分のエネルギー強度を求めた。構造欠陥による青色発光は 3.15 と 2.99 eV の二つの成分に分離された。Mn イオンおよび Cr イオンによる不純物中心による発光は各々 1.91 および 1.74 eV に中心エネルギーをもつ成分に決定された。Mott-Seitz モデルによる温度消光メカニズムに基づき消光過程の活性化エネルギーを求めた。測定により得られた各成分の積分強度を求め発光効率とし、 $1/T$ (T : 絶対温度) に対し Arrhenius プロットした。直線関係の得られた成分について、その傾きから求めた活性化エネルギーは、青色発光 (3.15 eV) : 0.08?0.04 eV、青色発光 (2.99 eV) : 0.10?0.05 eV、Mn 発光 (1.91 eV) : 0.01?0.005 eV、Cr 発光 (1.74 eV) : 0.01?0.02 eV である。構造欠陥に起因する青色発光の活性化エネルギーの値は、結晶構造における Si?O 結合の振動エネルギーに相当する。一方、不純物中心による発光の活性化エネルギーは、Mg?O 結合の振動エネルギーに合う。したがって、試料温度の上昇に伴いフォノンとしてこれら格子の振動へエネルギー伝達を行うことにより温度消光を示すと考えられる。

キーワード: フォルステライト, カソードルミネッセンス, 温度消光

Keywords: Forsterite, Cathodoluminescence, Temperature quenching