

氏名・(本籍)	草野 展弘 (長崎県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	甲第理108号
学位授与の日付	平成29年3月20日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当(課程博士)
学位論文題目	炭酸塩鉱物におけるカソードルミネッセンス発現メカニズムの解明
論文審査委員	主査 教授 西戸 裕嗣 副査 教授 豊田 新 教授 蛭川 清隆 教授 小林 祥一 教授 山崎 淳司 (早稲田大学大学院創造理工学研究科)

論文内容の要旨

申請者氏名 草野 展弘

論文題目

炭酸塩鉱物におけるカソードルミネッセンス発現メカニズムの解明

カソードルミネッセンス (CL: Cathodoluminescence) は、電子線を物質に照射した際にみられる発光現象である。CL の発現は主として物質に含まれる不純物元素の存在や結晶構造の乱れ (不完全構造など) を鋭敏に反映することから、他の分析手段では困難な極微量元素 (数 ppm オーダー) の特定や構造欠陥の検出・空間分布解析に活用が図られてきた。そのため、CL 発光が顕著な炭酸塩鉱物を対象とした地球化学分野への応用が、従来から多くなされてきた。特に、炭酸塩岩を構成する自生鉱物ならびに膠結物質の成長組織やファブリック構造の解析には CL が必要不可欠な分析手段となっている。炭酸塩岩の主要鉱物である calcite の CL 発現は多様であるため、カラーCL 画像を用いた碎屑性鉱物と自生鉱物の区別、累帯構造の解析、圧力溶解過程における空隙率評価など堆積学関係分野において多くの研究成果が報告されてきた。また、結晶成長過程における地球化学的環境の違いにより、結晶内に取り込まれる不純物の種類や濃度が変化し、これら不純物がアクチベーターやクエンチャーとして CL 発現に大きく係わる。これらの濃度や発光中心の帰属に関しては既にかなり解明されてきた。しかし、不純物の濃度消光や試料温度が CL に及ぼす影響については、ほとんど研究がなされておらず、未だ CL 発現のメカニズムや試料温度効果の定量的な論議はない。したがって、本研究では、炭酸塩鉱物の主要鉱物である calcite [CaCO_3]、magnesite [MgCO_3] および dolomite [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] を研究対象に、アクチベーター濃度を異にする試料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、アクチベーター濃度が、これら炭酸塩鉱物の CL の温度効果に大きな影響を及ぼすことが示され、また低温度下において CL の濃度消光効果が消失することを明らかにできた。これを基に、各鉱物の CL 発光過程を定量的に評価できる CL 発現モデルを提示した。この分野の研究は未だなく、他の鉱物にも同様な事象の報告はない。本研究で用いた CL 測定法ならびにスペクトル解析法によれば、不純物中心によるルミネッセンスの温度効果を定量的に評価でき、消光過程または増感過程の活性化エネルギーを指標に用いることにより、鉱物生成時における地球化学的環境の推定や熱履歴の解明などに応用できると期待される。以下に三つの鉱物の研究内容を概説する。

1. Calcite の CL における試料温度効果

一般にルミネッセンスは、試料温度が低いほど格子振動が抑えられスペクトルピークの先鋭化ならびに発光強度の増大が見込めることから、低温度下では通常なされている常温下の測定では得られない多くの情報を取得できると期待される。本研究では、アクチベーター (Mn^{2+}) 濃度を異にする calcite について、試料温度を制御し広い温度範囲で CL スペクトル測定を行った。さらに、

ガウス関数を用いたスペクトルピーク波形分離解析により発光中心の帰属を行い、その結果から各成分の発光効率を求め、アレニスプロットにより消光過程あるいは増感過程を定量的に評価した。特に、アクチベーター濃度が CL の温度消光効果にどのような影響を及ぼすかを考察した。常温下では 610~670nm でブロードな赤色発光が確認された、さらに Mn^{2+} 濃度が低い試料からは 370nm 付近に構造欠陥に由来する青色発光を検出した。試料温度を変化させ CL スペクトルを測定した結果、 Mn^{2+} アクチベーター濃度が低い場合、試料温度が上昇すると構造欠陥中心の発光は減衰し、 Mn^{2+} 不純物中心の発光は逆に増感する結果が得られた。これは従来から提唱されている、Mott-Seitz の温度消光モデルでは説明できない。そのため、構造欠陥の励起準位を組み込んだ新たな試料温度効果モデルを考案した。これによれば、 Mn^{2+} 不純物中心の励起状態および構造欠陥中心の励起状態の間で、電子の移動を生じるため calcite の CL は複雑な試料温度効果を示すことが示唆された。しかし、濃度消光効果を示すほどアクチベーター濃度が高い試料では、昇温に伴う著しい発光強度の減衰が確認された。これは、低温度下では濃度消光効果が妨げられることから、アクチベーター間でのエネルギー伝達距離が短くなり、試料温度の低下は濃度消光効果の解消過程を反映していると考えられる。 Mn^{2+} 濃度が中程度の試料の場合、試料温度変化に対し発光強度はあまり変動しない。 Mn^{2+} 濃度が少ない試料の増感過程と Mn^{2+} 濃度が高い試料の発光の減衰過程が同時に生じているため、試料温度が変化してもその効果は発光強度にあまり影響していないと推察された。以上の結果から、アクチベーター (Mn^{2+}) 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。さらに母結晶の構造欠陥による発光中心と Mn^{2+} 不純物中心間でエネルギー伝達が行われていることも確認された。これら発光中心は、結晶成長時の地球化学的環境や熱履歴に密接な関係することから、calcite の試料温度効果を指標とした地球科学的な解析ツールへの応用が期待できる。また、濃度消光効果は、低温度下で消失することが見出された。このような現象は、鉱物において未だ報告がない。通常の CL 像観察および CL スペクトル測定が行えなかった濃度消光を示す試料においても、CL の評価が可能となり、さらなる地球科学への応用が期待される。

2. Magnesite の CL における試料温度効果

炭酸塩岩の主要鉱物である magnesite の CL 発現は希であるため、その発光メカニズムについては未だ不明な点が多く、特に試料温度が CL に及ぼす影響については全く報告がなされていない。本研究では、比較的均一な組成を持つ単結晶試料 (Mn 濃度が低い) を対象に、試料温度を制御し広い温度範囲で CL スペクトル測定を行い、calcite で用いた解析手法に準じ、CL 発光メカニズムの解明を試みた。常温下では Mn^{2+} がアクチベーターとして作用し、650~660 nm を中心波長とするブロードな赤色発光が確認された。しかしながら、 Mn 濃度の低い calcite 試料にみられた構造欠陥に由来する青色発光は認められなかった。試料温度が上昇すると赤色発光は、-100~50 °C まで発光の強い減衰 (活性化エネルギー: $E = 0.04$ eV) を示すが、50 °C を境にその後 250 °C まで増感 ($E = 0.07$ eV) した。-100~50 °C 間の消光過程に対応する活性化エネルギーの値 ($E = 0.04$ eV: 330 cm^{-1}) は、magnesite における $Mg-O$ の格子振動の波数 (331 cm^{-1}) とほぼ一致する結果が得られた。これは、温度消光に伴いアクチベーターの励起エネルギーが、光子として格子へ伝達されたことを示す。CL の消光と増感を伴う試料温度効果を説明するため、Mott-Seitz の温度消光モデルに構造欠陥の励起準位を組み合わせた新たなモデルを考案した。その結果、calcite の場合と同様に、 Mn^{2+} 不純物中心の励起状態と構造欠陥中心の励起状態間で電子

のエネルギーを交換するメカニズムが示唆され、これにより消光と増感を繰り返す複雑な温度効果が推察された。以上の結果から、calciteと同様に母結晶の構造中心は、 Mn^{2+} 不純物中心とエネルギー伝達を行っていると考えられた。したがって、結晶成長環境に強く関与する構造欠陥と試料温度効果は密接な関係を持つことから、今後 calciteと同様に magnesiteでも試料温度効果を用いた地球科学的な解析ツールへ応用が期待される。

3. Dolomite の CL における試料温度効果

dolomite は、アクチベーターとして作用する Mn^{2+} イオンが入り得るサイトとして、Ca 席と Mg 席の二つを有する。この Mn^{2+} イオンの席分配は選択的であり、dolomite 生成時の周辺環境の状況を反映している可能性が示唆されており、様々な分野でこの Mn^{2+} 分配の定量評価と生成環境との関係が論議の対象になっている。常温では両者の CL 発光スペクトルは重複しブロードなバンドスペクトルを示すため、各席への Mn^{2+} イオン分配を定量的に評価することは困難であった。そのため格子振動が抑えられスペクトルピークの先鋭化ならびに強度の増大が見込める低温度下（液体窒素温度）での測定が必要になる。本研究では、アクチベーター濃度と Mn^{2+} 席分配を異にする dolomite5 試料について、試料温度を制御し広い温度範囲で CL スペクトル測定を行った。calcite および magnesite と同様に、CL スペクトルの波形分離解析の結果を基に、アレニスプロットを用い CL 発光の試料温度依存性について定量評価を試みた。いずれの試料からも、 Mn^{2+} がアクチベーターとして作用している 520~750nm のブロードな赤色発光が確認された。アクチベーター濃度の低い試料からは、calcite と同様に構造欠陥に由来する青色発光が 370 nm 付近に見出された。すべての試料が低温度下で明らかな発光強度の増加が認められた。さらに常温では分離が難しかった Ca 席と Mg 席での Mn^{2+} 発光の識別も、低温度下では格子の熱振動が抑えられたことにより、ダブルレットのピークとして認識できるようになり、容易に波形分離解析が可能となった。また、いくつかの試料では、試料温度に対する発光強度の変化があまりない現象を認めた。calcite の場合と同様に、 Mn^{2+} 濃度が低い試料では、Mott-Seitz の温度消光モデルに構造欠陥による励起準位を組み合わせた新たなモデルを考え、これら両者間でのエネルギーの伝達により、相互に電子のエネルギーを交換したため発光強度の変化が乏しいと推論した。さらに、 Mn^{2+} アクチベーター濃度の高い試料では、Ca 席を占めるアクチベーターのみ Mott-Seitz の温度消光モデルに沿う、昇温に伴う発光の減衰 ($E = 0.04$ eV) が確認された。一方、Mg 席のアクチベーター発光では、温度変化に対する減衰傾向があまり見られなかった。dolomite と magnesite は、Raman スペクトル分析の結果から 330~340 cm^{-1} (0.04 eV) に共通の稜動振動ピークを持つことが分かった。このことから、Ca 席を占めるアクチベーターの活性化エネルギーの値が magnesite の稜動振動のエネルギー近くなると、Mg 席のアクチベーターから Mg-O の振動を介し、ドロマイトの Ca 席へエネルギーを共鳴伝達し、その分 Mg 席の発光への寄与が少なくなると示唆された。先行研究では、このように Ca 席と Mg 席の Mn^{2+} が干渉しあって発光強度に影響を及ぼすとの報告はない。以上の結果から、低温度下で測定した CL スペクトルデータを用いれば、波形分離解析により Mn^{2+} の分配を容易に算出でき、鉱物生成時における地球化学的環境の推定や生成温度の評価に応用できると考えられる。特に、地質温度計としての応用は十分可能であろう。さらに、試料温度に対する dolomite の CL 発光特性を calcite の CL 発光特性を合わせて評価することにより、従来より広範に地球化学的環境を推定する指標として使用しうるものとして期待される。

研究業績

<査読有り論文>

1. Kusano, N., Nishido, H. Inoue, K.: Blue Cathodoluminescence of calcite decomposed from dolomite in high-temperature skarn, Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 109, 286-290 (2014).
2. Nishido, H. Makio, M. Kusano, N. and Ninagawa, K.: Blue cathodoluminescence related to defect center in smithsonite, Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 108, 351-355 (2013).

<国際学会発表>

1. Kusano, N., Nishido, H. Nomi, S.: Temperature effects on CL emissions in Mn-activated carbonates, 39th American Geophysical Union (AGU), San Francisco, USA, Dec. (2016).
2. Kusano, N., Nishido, H. Nomi, S. Ninagawa, K.: Quantitative determination of Mn²⁺ site occupancy in dolomite using cathodoluminescence spectroscopy, 4th Asia Pacific Luminescence and Electron Spin Resonance Dating, Adelaide, Australia, Nov. (2015)
3. Nomi, S. Nishido, H. Kusano, N.: Cathodoluminescence of Pb-bearing carbonate minerals, 4th Asia Pacific Luminescence and Electron Spin Resonance Dating, Adelaide, Australia, Nov. (2015)
4. Nishido, H. Nishizawa, S. and Kusano, N.: Temperature effects on cathodoluminescence of calcite, Goldschmidt2013, Florence, Italy, Aug. (2013).
5. Kusano, N., Nishido, H., Makio, M. and Ninagawa, K.: Cathodoluminescence characterization of Norsethite BaMg(CO₃)₂, Goldschmidt2013, Florence, Italy, Aug. (2013).
6. Makio, M. Nishido, H. Kusano, N. and Ninagawa, K.: Cathodoluminescence of barytocalcite CaBa(CO₃)₂, Goldschmidt2013, Florence, Italy, Aug. (2013).
7. Kusano, N., Nishido, H. Makio, M. and Ninagawa, K.: CL characterization of Mn activated dolomite, 3rd Asia-Pacific Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating including non-dating applications, Okayama, Japan, Nov. (2012).

(その他 7 件)

<国内学会発表>

1. 草野展弘・西戸裕嗣・蜷川清隆: Magnesite 構造欠陥による青色カソードルミネッセンス, 日本地球惑星科学連合 連合大会 2015 年大会, 千葉, 5 月 (2015).
2. 草野展弘・西戸裕嗣・蜷川清隆: クトナホライトのカソードルミネッセンスにおける試料温度効果, 2014 年日本鉱物科学会年会・総会, 熊本, 9 月 (2014).
3. 草野展弘・西戸裕嗣・蜷川清隆: Mn アクチベータおよび分配率がドロマイトのカソードルミネッセンスに及ぼす効果, 地球惑星連合学会 2014 年大会, 横浜, 5 月 (2014).
4. 草野展弘・西戸裕嗣・井上紘一: 高温スカルン中のドロマイト起源カルサイトのカソードルミネッセンス, 地球惑星連合学会 2014 年大会, 横浜, 5 月 (2014).
5. 草野展弘・西戸裕嗣・榎尾雅人・蜷川清隆: ドロマイトのカソードルミネッセンスにおける温度消光メカニズム, 地球惑星連合学会 2013 年大会, 千葉, 5 月 (2013).
6. 榎尾雅人・西戸裕嗣・草野展弘・蜷川清隆: Smithsonite のカソードルミネッセンス発光メカニズム, 地球惑星連合学会 2013 年大会, 千葉, 5 月 (2013).
7. 草野展弘・西戸裕嗣・榎尾雅人・蜷川清隆: ドロマイトのカソードルミネッセンスにおける試料温度効果, 日本鉱物科学会 2012 年大会, 京都, 9 月 (2012).

(その他 6 件)

審査結果の要旨

カソードルミネッセンス (CL: Cathodoluminescence) の発現は主として物質に含まれる不純物元素の存在や結晶構造の乱れ (不完全構造など) を鋭敏に反映することから、他の分析手段では困難な極微量元素 (数 ppm オーダー) の特定や構造欠陥の検出・空間分布解析に活用が図られてきた。そのため、CL 発光が顕著な炭酸塩鉱物を対象とした地球化学分野への応用が、従来から多くなされてきた。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 CL が必要不可欠な分析手段となっている。また、結晶成長過程における地球化学的環境の違いにより、結晶内に取り込まれる不純物の種類や濃度が変化し、これら不純物がアクチベーターやクエンチャーとして CL 発現に大きく係わる。しかし、不純物の濃度消光や試料温度が CL に及ぼす影響については、ほとんど研究がなされておらず、未だ CL 発現のメカニズムや試料温度効果の定量的な論議はない。

本研究では、炭酸塩の主要鉱物である calcite [CaCO₃]、magnesite [MgCO₃] および dolomite [CaMg(CO₃)₂] を研究対象に、アクチベーター濃度を異にする試料について試料温度を制御して CL スペクトルを計測し、その結果を解析することにより、アクチベーター濃度が、これら炭酸塩鉱物の CL の温度効果を定量的に評価することを試みた。calcite においては、母結晶の構造欠陥による発光中心と不純物中心間でエネルギー伝達が行われることを確認し、また低温度下において CL の濃度消光効果が消失することを明らかにした。magnesite においては、CL に及ぼす試料温度効果を Mott-Seitz の温度消光モデルを用いて説明できないため、増感過程を Barnett-Bailiff モデルを仮定する新たな発光機構を提案し、複雑な CL 挙動を解析した。dolomite においては、アクチベーター濃度ばかりでなく、アクチベーターが入り得るサイトが二つ存在 (Ca 席、Mg 席) することから、それらへの分配率も CL 発現に大きな影響を及ぼすことを見出し、試料温度変化に伴いサイト間で発光エネルギーを共鳴伝達することを示した。これらを基に、各鉱物の発光過程を定量的に評価できる CL 発現モデルを提案した。この分野の研究は未だなく、他の鉱物にも同様な事象の報告はない。本研究で用いた CL 測定法ならびにスペクトル解析法によれば、不純物中心によるルミネッセンスの温度効果を定量的に評価できる。この効果を指標として用いることにより、これら鉱物生成時における地球化学的環境の推定や熱履歴の解明などに応用できると期待される。

いずれも独創的な研究内容であり既に国際学会などで発表するとともに学会誌に公表している。これらの点を踏まえ審査の結果、博士 (理学) の学位を授与するのにふさわしい論文であると判定した。