

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

2017

岡山理科大学大学院
理学研究科
材質理学専攻
草野 展弘

Abstract

Cathodoluminescence (CL), the emission of light caused by electron irradiation, has been widely applied in earth science, and most extensively used in carbonate sedimentology. In such studies, CL has the advantage that it can reveal mineralogical features which are almost invisible using transmitted light, for instance growth zones in carbonate crystals. Generally, CL emission depends on various intervening factors; impurities of trace elements, lattice defects and sample temperature. In most cases, the luminescence measurements at low temperature suppresses lattice vibration and sharpens spectral peaks with an increase in emission intensity, suggesting that it is possible to expect much information not enable to be obtained by the measurement at room temperature. It is known that carbonate minerals are considerably affected by sample-temperature effects, but quantitative evaluation has not been performed. In particular, the luminescence measurements while changing sample temperature have not been reported so far. In this dissertation, CL spectra have been measured under temperature control by using a scanning-electron microscope cathodoluminescence (SEM-CL) for three main carbonate minerals of calcite, magnesite and dolomite. From these results, I have conducted to clarify CL emission mechanism of these carbonates by a quantitative evaluation of sample-temperature dependence on CL in calcite, magnesite and dolomite.

Six calcites with Mn content of 13, 129, 1259, 3520, 9170 and 66500 ppm, were used for CL measurements, labeled as CM13, 129, 1259, 3520, 9170. An SEM-CL was used to measure CL spectra ranging from 300 to 800 nm under control of sample temperature in the range from -192 to 250 °C with a cryo- and heating-stage. CL spectra of all samples exhibit almost similar pattern with a single broad peak at 620-650 nm, of which variation might be attributable to crystal field (Mn-ligands distance). The emission peak can be assigned to the electronic transition from the excited 4G to the ground state 6S . CM13 with a low Mn content gives a broad band peak at 370 nm in a blue region, resulted from lattice defects. Gaussian curve fitting of CL spectral peak gives peak position, half maximum full-width (HMFV) and integrated intensity for each peak. The CL intensity shows an increase with rising temperature up to -50 °C, but unchangeable at higher temperature, whereas it turns to an increase above 100 °C. This sensitized effect may be caused by electron transfer from the excitation level of the defect center to that of Mn^{2+} center. Such CL behavior was also recognized in CM126 with relatively low Mn content. CM1259 and CM3520 with Mn content of several thousand ppm exhibit a similar behavior of their intensities on heating, where the intensities have not so much change over a wide range of temperature. This fact suggests that CL emission process has not any non-radiative transition for these samples. On the other hand, CM9170 and CM66500 with a high Mn content are characterized by rapid decreases of their intensities with increasing temperature. Reducing rate is high up to -100 °C for CM9170 and up to -150 °C

for CM66500. Such behavior is explained on the basis of a temperature quenching theory (Mott-Seitz model) based on an increase in the probability of non-radiative transition with the rise of temperature. Activation energies of 0.03 eV for CM9170 and 0.053 eV for CM66500 in temperature quenching process correspond to the lattice-vibration energy of Ca(Mn)-O. This result suggests that the concentration quenching effect is eliminated when the sample temperature becomes low. It leads that activator (Mn^{2+}) concentration affects temperature quenching on CL of calcite considerably. There are no other precedents except such calcite.

A single crystal of magnesite with a relatively low content of Mn (555 ppm) from Brumado, Brazil was selected for CL measurements. CL spectral analysis of magnesite at room temperature reveals a pronounced red emission (around 650 nm) assigned to an impurity center of divalent Mn as an activator, of which centered wavelength is appreciably larger than the value of calcite (620 nm). The difference in a wavelength is actually affected by the strength of crystal field around Mn ions, suggesting deferent ligand interaction between Ca-O (calcite) and Mg-O (magnesite). The intensity of a red emission decreases on heating above $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, and reaches minimum at around $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, and then increases with raising temperature up to $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. This behavior does not follow usual thermal CL reduction derived from a temperature quenching theory based as supposed in the CL emission process. A Gaussian curve fitting of CL spectral peak gives an integrated intensity equivalent to emission efficiency for each peak at various temperatures. Arrhenius plots by assuming Mott-Seitz model result in activation energy of, 0.04 eV in the quenching process of CL intensity from -100 to $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 0.07 eV in the sensitizing process above $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Such an effect may be caused by the transfer of electrons between the excited states of the structural defect and the excited levels of Mn^{2+} . Such phenomenon has not been reported so far in the CL of minerals.

Dolomite usually emits a red CL emission related to an impurity center of divalent Mn^{2+} , which occupies two different cation sites of Ca and Mg in the dolomite structure of $\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)$. Previous studies have shown that the partitioning of Mn^{2+} between the two sites is related to the temperature conditions during the growth of dolomite crystal. Therefore, I have conducted to characterize an emission center of CL and devise a new method to precisely evaluate site occupancy of Mn^{2+} ions in dolomite lattice at various temperatures, which could clarify the mechanism of CL emission in dolomite depending to sample temperature. Five dolomite samples with various Mn contents were selected for CL measurements. All CL spectra obtained at room temperature exhibit almost similar pattern with a broad band at 525-800 nm in a red region with a doublet emission peak, which can be assigned to the electronic transition from the excited ^4G to the ground state ^6S of Mn^{2+} . At low temperatures, CL spectra of all samples indicate higher intensities and higher separation of their emission peaks with a broad band at 525-800 nm in a red region than at room temperature ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$). The emission intensity varies depending on the samples with different concentrations of activator

(Mn^{2+}) and quencher (Fe^{2+}) and site occupancy of the Mn^{2+} ion between two cation sites in dolomite structure. The facts suggest that the behavior of the emission intensity with changes in temperature is not explained on the basis of a temperature quenching theory (Mott-Seitz model). Probably activator (Mn^{2+}) concentration and the density of structure defect significantly affect temperature quenching effect on CL of dolomite. A spectral analysis of the CL data obtained at low temperature enables a higher-precise deconvolution of the emission components derived from Mg and Ca sites occupied by Mn^{2+} ions. The deconvolution for the spectra at $-193\text{ }^{\circ}\text{C}$ gives site occupancies of Mn^{2+} ions between Mg site at 1.82 eV and Ca site at 2.10 eV for all samples, resulting in Ca : Mg atomic ratios varied from 0.01 : 0.99 to 0.42 : 0.58. The spectral-deconvolution analysis in the same way as executed in calcite and magnesite reveals the characteristic behaviors as follows. The dolomite CL with a low Mn content shows red and blue emissions with almost no obvious changes in their intensities against the change of sample temperature, suggesting the same probability of the exited electrons between two energy states of Mn^{2+} activated and defect centers. Meanwhile, the dolomite CL with a high Mn content exhibits a temperature quenching in the emission from Ca-site activator, whereas the emission from Mg-site activator remains unchanged against the change of sample temperature. It implies that energy transfer of excited electron might be inferred by the process from the excited state of the activator in Mg site to that of the activator in Ca site.

These results obtained here suggest that CL emission mechanism for carbonate minerals may be closely related to density of defect centers and concentration of activators. The structural defect in carbonate minerals considerably depends on geological environments during the formation process, whereas the luminescence derived from the defect center has not received intense interest from the researchers. Therefore, the effect of sample temperature on the CL of defect and impurity centers in carbonate minerals could be applied as an indicator to quantitatively estimate the thermal history and geochemical condition during or after their formation in a geological age.

目次

1. 諸言	1
2. 炭酸塩鉱物	4
2. 1. Calcite	6
2. 2. Magnesite	6
2. 3. Dolomite	7
3. ルミネッセンス	9
3. 1. ルミネッセンスのメカニズム	11
3. 2. カソードルミネッセンス (Cathodoluminescence: CL)	13
3. 2. 1. CL に影響を与える要因	14
3. 2. 1. 1. 結晶内に含まれる不純物	14
3. 3. 1. 1. 1. 結晶場の影響	15
3. 3. 1. 1. 2. Mn^{2+} イオンの発光と結晶場の影響	15
3. 2. 2. 濃度消光効果	17
3. 2. 3. 結晶に内在する構造欠陥	17
3. 2. 4. 試料温度効果	18
4. CL 測定装置	22
4. 1. 冷陰極型 CL 装置	23
4. 2. 熱陰極型 CL 装置	24
4. 3. スペクトルの感度補正	25
5. 炭酸塩鉱物の試料温度効果	28
5. 1. Calcite の CL における試料温度効果	29
5. 1. 1. はじめに	29
5. 1. 2. 測定試料および測定条件	29
5. 1. 3. 結果	32

5. 1. 4 考察	42
5. 1. 4. 1. CL の試料温度効果における結晶場の影響	42
5. 1. 4. 2. CL の温度依存性の定量的評価	45
5. 2. Magnesite の CL における試料温度効果	56
5. 2. 1. はじめに	56
5. 2. 2. 測定試料および測定条件	56
5. 2. 3. 結果	58
5. 2. 4. 考察	60
5. 2. 4. 1. CL の試料温度効果における結晶場の影響	60
5. 2. 4. 2. CL の温度依存性の定量的評価	63
5. 3. Dolomite の CL における試料温度効果	66
5. 3. 1. はじめに	66
5. 3. 2. 測定試料	66
5. 3. 3. 結果	68
5. 3. 4. 考察	77
5. 3. 4. 1. 赤色 CL 発光成分の分離と Mn 分配	77
5. 3. 4. 2. CL の試料温度効果における結晶場の影響	80
5. 3. 4. 3. CL の温度依存性の定量的評価	83
5. 3. 4. 4. 配位座標モデルによる発光メカニズムの解明	84
6. 総括	93
謝辞	99
参考文献	100

第1章 緒言

カソードルミネッセンス(Cathodoluminescence, CL と略す)は、物質に加速電子線を照射した際に、基底状態にある電子がエネルギーを吸収し励起状態へ遷移し、再び基底状態に戻るときに光としてエネルギーを放出する発光現象である。この CL は、電子線照射により生じた伝導帯の電子と価電子帯の正孔との再結合過程によっており、物質に内在する電子状態など本質的な情報を与える。CL 発現は、主に物質中に含まれる不純物原子の存在や結晶鉱物の乱れ(空格子、格子間原子および不整構造など)に大きく関与していることから、他の分析手段では困難な極微量の不純物元素の特定や構造欠陥の検出への利用が図られてきた。地質関連物質への CL の応用は、炭酸塩鉱物中に見られる膠結物質の累帯構造の解明、石英を用いた堆積岩の続成過程の研究、ジルコンや放射性鉱物による放射線損傷の推定、また隕石中のコンドルールの CL を利用した分類など多岐にわたっている(例えば塚本, 1994; Marshall, 1998)。

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。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。これら濃度と CL 強度との関係や発光中心の帰属に関しては、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 CL スペクトルの測定を行った。一般的に、ルミネッセンスの効率は、試料温度が上がると著しく低下する。一方、低温度下では、格子振動が抑えられるため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ことから (Yacobi and Holt, 1990), 常温下で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。半導体などの光デバイス分野では、ルミネッセンスの温度依存性を調べることは欠くことのできない分析手段の一つになっている。しかし天然の鉱物に関しては、低温下での測定は液体ヘリウムあるいは液体窒素温度における測定例が少数あるのみで (例えば Walker et al., 1989)、試料温度を変化させながら CL 発光を定量的に評価した報告はない。このため、本研究では試料温度を制御しながら CL 測定し、得られたスペクトルデータを波形分離解析することにより、構成する発光成分を特定するとともに発光効率を求めた。さらに、得られた値を用いて解析を進め、発光過程を説明する配位座標モデルを考案し、炭酸塩鉱物の CL 発現メカニズムの解明を試みた。

炭酸塩鉱物の CL 発現に寄与する発光中心の多くは、それらが生成時に取り込んだ不純物ならびに結晶成長時に生じた構造欠陥に起因する。したがって、今回新たに明らかにした CL の試料温度効果は、鉱物生成時の地球化学的環境や熱履歴を強く反映したものである可能性が高い。したがって、これらを指標として地質時代を通しての炭酸塩鉱物の生成環境や変成過程を紐解く重要な鍵になる可能性が期待される。

第 2 章 炭酸塩鉱物

炭酸塩鉱物は、 CO_3^{2-} のイオン基と二価の金属イオンを有する鉱物の一群をなし、堆積岩、変成岩、蒸発岩中に広く産するとともに、カーボナタイトなどの火成岩や隕石中にも見出されるなど、産状は多岐にわたる。これらの中で無水の炭酸塩鉱物は、結晶構造の違いから、calcite 型、dolomite 型および aragonite 型に分類できる。本研究では、calcite 型の calcite および magnesite、ならびに dolomite 型の dolomite を研究対象にしている。

(1) Calcite 型 : calcite $[\text{CaCO}_3]$, magnesite $[\text{MgCO}_3]$, siderite $[\text{FeCO}_3]$, rhodochrosite $[\text{CaCO}_3]$, sphaerocobaltite $[\text{CoCO}_3]$, smithsonite $[\text{ZnCO}_3]$, otavite $[\text{CdCO}_3]$ および gaspeite $[\text{NiCO}_3]$ が存する。これら鉱物は三方晶系に属し、空間群は $R\bar{3}c$ をとる。結晶構造中に一種類の金属イオンが入っており、一般的な化学組成式は ACO_3 ($\text{A} = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$) で表される。結晶構造中の炭酸基は平面な正三角形をなし、六つの炭酸基が酸素を介して二価の金属イオンと結合している。炭酸基と二価の金属イオンは $\text{A}-(\text{CO}_3)-\text{A}-(\text{CO}_3)-\text{A}-(\text{CO}_3)-\text{A}-(\text{CO}_3)\dots$ と交互に積層をなして結晶構造をつくる。すべての層は c 軸に対して垂直で、積層する炭酸基は交互に反対方向を向いて重なっている。

(2) Dolomite 型 : dolomite $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ 、ankerite、 $[\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2]$ 、katonohorite $[\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2]$ 、minrecordite $[\text{CaZn}(\text{CO}_3)_2]$ が知られている。これら鉱物は calcite と同様に三方晶系に属し、空間群は $R\bar{3}$ をとる。結晶構造中に二種類の金属イオンが入り、一般的な化学組成式は $\text{AB}(\text{CO}_3)_2$ ($\text{A} = \text{Ca}; \text{B} = \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) で表される。平面層をなす CO_3^{2-} は c 軸に垂直に位置し、 $\text{A}-(\text{CO}_3)-\text{B}-(\text{CO}_3)-\text{A}-(\text{CO}_3)-\text{B}-(\text{CO}_3)\dots$ と二つの陽イオンの層と交互に積み重なる。この結晶の秩序性は陽イオンと酸素の結合長に影響し、dolomite では calcite の $R\bar{3}c$ から $R\bar{3}$ への空間群対称性の低下が生じる。多くの場合、dolomite 型炭酸塩鉱物は端成分をなして産出することは希で、他の dolomite 型鉱物と互いに固溶体をなすことが多く、一方、calcite 型鉱物とは固溶体をつくらない。

2. 1. Calcite

Calcite [CaCO_3]は、堆積岩中に広く分布するほか、火成岩・変成岩や熱水鉱床中にも産し、炭酸塩鉱物の中でも極めて多く産出する鉱物である。その成因は、鍾乳石などにみられる化学的沈殿作用や岩礁石灰岩など生物起源に由来するもの、またカーボナタイトのように火成起源のものなど多岐にわたっている。結晶構造は図 2.1. a に示すように、積層した炭酸基 CO_3^{2-} の間に Ca イオンが層をなし積み重なり層構造をつくっている。三方晶系をとり、空間群 $R\bar{3}c$ 、格子常数 $a = 4.98 \text{ \AA}$ 、 $c = 17.02 \text{ \AA}$ 、 $Z = 2$ 、比重 2.710、モース硬度 3 である。晶癖は、菱面体、偏三角面体、六角柱状、犬牙状など種類は多く、劈開は{1011}に完全、双晶面は(0001)上にある。純粋なものは無色透明で条痕色は白色、不純物のためピンク・赤・褐・青・緑色を呈することがある。紫外光下で赤・白・黄色・青色などの蛍光あるいは燐光を発する。薄片中は無色で、屈折率 $\omega = 1.658$ 、 $\epsilon = 1.486$ 、複屈折は $\omega - \epsilon = 0.172$ と著しく高い。calcite は、 Ca^{2+} のイオン半径よりも小さい Mg^{2+} 、 Mn^{2+} および Fe^{2+} などが CaCO_3 の結晶構造中に入りやすいため、 Ca^{2+} の位置を置換してこれらの金属イオンが入る。Calcite に入る不純物元素は、 Mn^{2+} イオンの分配係数(D)が最大の値をとり、選択的に卓越するが、固容量が多くなると微視的な rhodochrosite が析出する(一國, 1995)。

2. 2. Magnesite

Magnesite [MgCO_3]は、海洋性堆積物の主成分鉱物をなし、また火成岩および隕石中からも発見されるものの、大きな結晶が産出することは非常に稀である。その他にもカンラン岩や蛇紋岩が CO_2 に富む熱水によって炭酸塩化作用を引き起こし magnesite が生成することも多く報告されている。結晶構造は図 2.1. b に示すように、積層した炭酸基 CO_3^{2-} の間に Mg イオンを層をなして挟み込んで層構造をつくっている。三方晶系をとり、空間群 $R\bar{3}c$ 、格子常数 $a = 4.63 \text{ \AA}$ 、 $c = 15.01 \text{ \AA}$ 、 $Z = 6$ 、比重 3、モース硬度 3.5-4.5 である。晶癖は、菱面体、偏三角面体などを示し、劈開は{1011}に完全である。結晶は白色ないし明るい灰色を示す。条痕色は白色、不純物のため着色することがある。通常 magnesite は非蛍光であるが、 UV_{LW} 下で稀

に青みがかった白色の蛍光を示すものも知られている。薄片中は無色で、屈折率 $\omega = 1.658$ 、 $\varepsilon = 1.486$ 、複屈折は $\omega - \varepsilon = 0.172$ と著しく高い。Magnesite は、 Mg^{2+} のイオン半に近い Mn^{2+} および Fe^{2+} などが MgCO_3 の結晶構造中に入りやすく、これらはイオン半径が近いことから calcite に比べ Mg^{2+} の位置を置換しやすいことによる。

2. 3. Dolomite

Dolomite $[(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3]$ は、堆積岩中に広く分布するほか、火成岩や変成岩の熱水交代脈中に晶洞や鉱脈をなして産する。その起源は、Mg を含有する石灰岩やサンゴの形質変換によるものがある。またカーボナタイトのように、火成起源のものなど、多岐にわたっている。結晶構造は図 2.1. c に示すように、積層した炭酸基 CO_3^{2-} の層を Ca の Mg の層が、交互に挟み込むような積層をつくる。これらの層の重なり方は、生成温度などにより秩序性が乱れ、さまざまな積層不整も存する。三方晶系をとり、空間群 $R\bar{3}$ 、格子常数 $a = 4.842 \text{ \AA}$ 、 $c = 15.95 \text{ \AA}$ 、 $Z = 3$ 、比重 2.85、モース硬度 3 である。化学組成が類似する calcite と magnesite とは、固溶体を形成しない。晶癖は、菱面体、鞍型などをとり、劈開は $\{1011\}$ に完全である。純粋なものは無透明で条痕色は白色、不純物により青色・ピンク・灰色・紫色を呈することがある。紫外線下で通常は赤色に蛍光する。薄片中は無色で、屈折率 $\omega = 1.658$ 、 $\varepsilon = 1.500$ 、複屈折は $\omega - \varepsilon = 0.158$ と高い。Dolomite の結晶構造中の Ca^{2+} と Mg^{2+} のイオン半径は、 Mn^{2+} および Fe^{2+} に近い。そのため、この二つイオンは、不純物として置換し結晶構造中に入り得る。Dolomite 構造は calcite 中の Ca^{2+} が他の二価の金属イオン（通常は Mg、Fe または Mn）によって規則的に置換されることにより形成される。この秩序だった構造は、 Ca^{2+} と他の置換する元素のイオン半径の違いによる結果である。

Calcite, magnesite, dolomite の炭酸塩鉱物の固溶体領域を図 2.2. に示す。これら三者はほとんど固溶体をつくらず、calcite に僅かながら Mg 成分を含むことがある。一方、magnesite は siderite と Mg-Fe の置換による、完全固溶領域を有する。

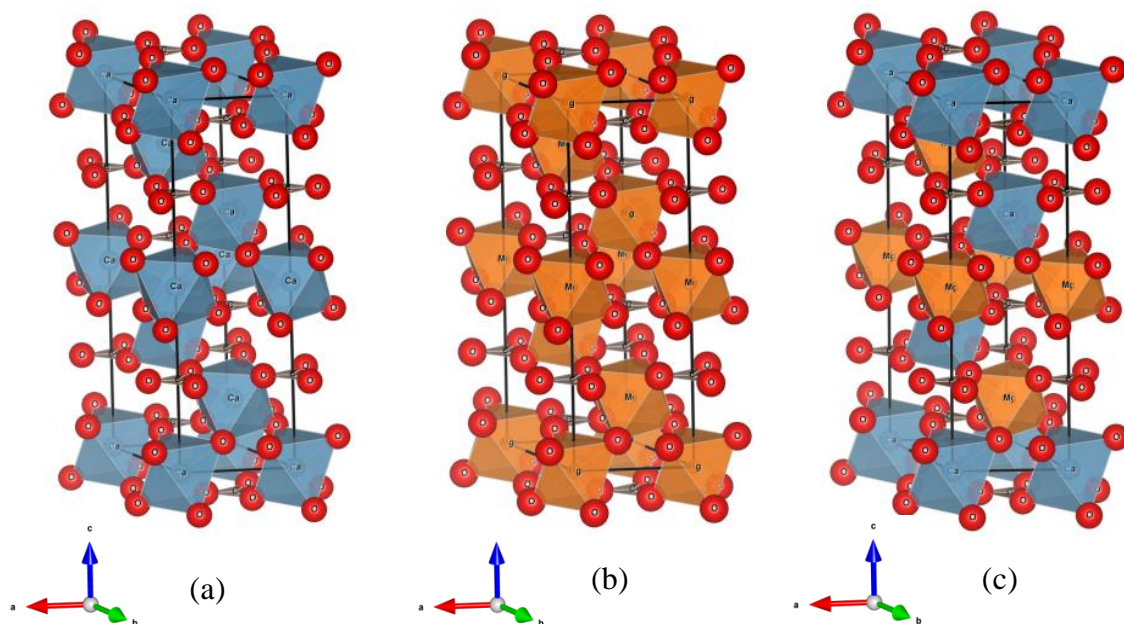


Figure 2.1. Crystal structure of (a) calcite, (b) magnesite, (c) dolomite. Red sphere corresponds to oxygen, and blue and orange octahedra to respective Ca- and Mg-O coordination polyhedra.

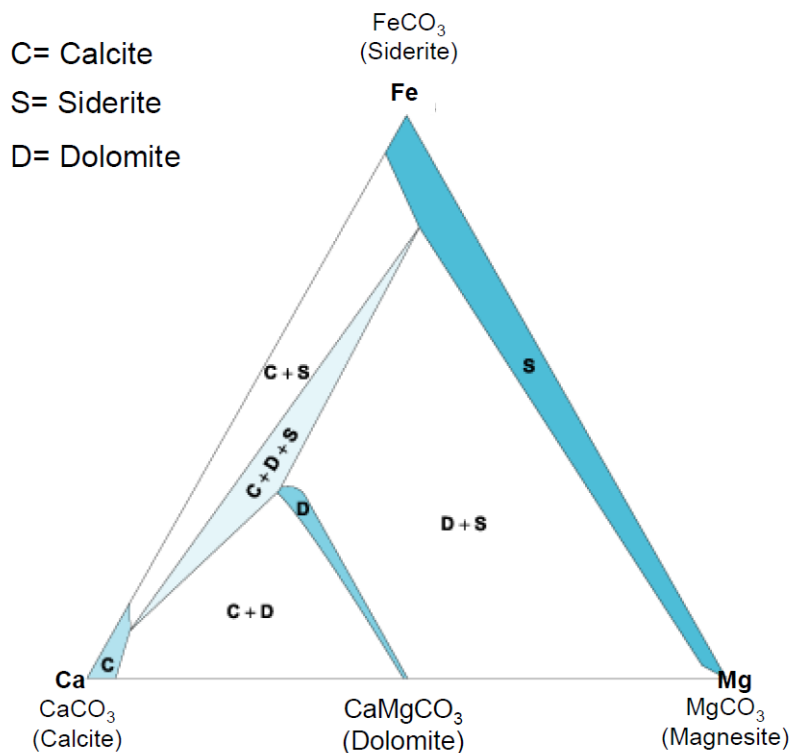


Figure 2.2. Subsolidus phase relationships in the system of CaCO_3 - MgCO_3 - FeCO_3 at 450 °C (modified from Rosenberg, 1967).

第3章 ルミネッセンス

物質にエネルギーを与えると、物質を構成する原子との相互作用により、様々な信号が発生する。これらの信号の中で、ルミネッセンスは光の放出という形で現れるものを指し、熱輻射は除かれる(例えば Marfunin, 1979; Machel *et al*, 1991)。

ルミネッセンスは、蛍光と燐光とに大別される。外部刺激と同時に瞬間的に起こる光の放出を蛍光 (fluorescence) といい、外部刺激を止めるとすぐにその発光は止む。一方、燐光 (phosphorescence) は、外部刺激を止めた後も持続する光の放出をいう。蛍光は、外部刺激を取り除いてから自由電子の基本寿命である 10^{-8} 秒以内に光の放出が止むもの、また、燐光は、光の放出が 10^{-8} 秒以上持続するものと定義されている(例えば Marshall, 1988; Pagel *et al.*, 2000)。また、蛍光と燐光の区別は、発光の機構によってもなされている。例えば、電子遷移の過程において、スピン多重度の変わらない一重項状態間の遷移による発光を蛍光、スピン多重度の変わる三重項状態と一重項状態間の遷移による発光を燐光と呼ぶ(例えば Yacobi and Holt, 1990)。

ルミネッセンスは、物質に与えるエネルギーの違い、つまり励起源により分類される(表 3.1.)。各原子には、一つの基底状態と多くの励起状態が存在する。電子は、外部からエネルギーが与えられない限り基底状態に止まっている。しかし、外部からエネルギーが与えられると、電子は、そのエネルギーを吸収して励起状態に遷移する。励起した電子は、安定化のため基底状態を含むより低いエネルギー状態に下方遷移する。この過程で、輻射遷移が起きる場合、それらのエネルギー準位差に相当したエネルギーを持つ波長の光が放出される。これがルミネッセンスである。

3. 1. ルミネッセンスのメカニズム

固体を研究対象とする場合、ルミネッセンス現象は自由原子や自由イオンの場合よりかなり複雑である。なぜなら、周りにある原子やイオンからの影響を大きく受けるからである。実際の結晶には数多くの格子欠陥（例えば空格子、格子間原子および不純物原子）が存在し、それらはたいていルミネッセンスの原因になっている。ルミネッセンスの発現に寄与する格子欠陥は、発光中心と呼ばれる (Marshall, 1988; Yacobi and Holt, 1990)。ルミネッセンスは、主に”intrinsic luminescence”と”extrinsic luminescence”に分類される。”intrinsic luminescence”は、結晶に内在する構造欠陥、例えば、非化学量論組成や不完全構造など外部因子に依存しない、その物質自身の固有の特性による。一方”extrinsic luminescence”は、結晶内に含まれる不純物元素、特に遷移金属元素、希土類元素ならびにアクチノイド元素などの外部因子に依存する。

固体におけるエネルギー準位間遷移の基礎過程は図 3.1.に示されているバンド・モデルを用いることにより単純化できる。天然では禁制帯 (バンドギャップ) 中にエネルギー準位を持たない完全結晶は存在しない。これは天然で産する実際の結晶物質には格子欠陥が存在し、禁制帯中に、局所的なエネルギー準位が存在することを意味する。ルミネッセンスは、多くの場合このような格子欠陥に関係したエネルギー準位間の遷移によって引き起こされる。電子線の照射時には、価電子帯の電子はより高いエネルギー準位 (伝導帯) に励起され、その後伝導帯から基底状態 (価電子帯) に戻る。この時に伝導帯と価電子帯とのエネルギー差に対応する波長の光子が放出される。半導体の場合 UV から IR までの範囲の CL は、低いエネルギー差 (一般に 2~4 eV) でそのような励起及び光子の放出プロセスが生じる。しかしながら、鉱物などの絶縁体は半導体と比べバンドギャップが大きい (おおよそ 8~10 eV) 高エネルギーの発光を引き起こす。遷移にはいくつかの過程が存在する。電子が直接価電子帯から伝導帯に上がった時、伝導帯には自由電子が、価電子帯には自由正孔ができ、この自由電子と自由正孔は伝導帯と価電子帯を移動した後に再結合する (図 3.1. A)。その時のエネルギー差がその発光の波長に相当する。伝導帯に生じた自由正孔は価電子帯中を移動してい

るとき、禁制帯に存在する構造欠陥によってできた発光中心に捕獲される場合がある(図 3.1. B)。その場合、伝導帯に存在する自由電子は、このイオン化した発光中心と再結合しそのエネルギー差に相当する波長の発光を放出する。また、伝導帯に遷移した電子が、伝導帯の底からごく浅いところでトラップに捕獲され、外部から何らかの形でエネルギーを吸収し、再び伝導帯へ上方遷移し、後に再結合し発光する過程がある(図 3.1. C)。発光に寄与する不純物元素の存在は、伝導帯と価電子帯での自由電子と自由正孔の再結合が起こる禁制帯において不連続なエネルギー準位を生成し、そこに存在する価電子帯から上がった自由正孔と再結合し発光を発現する(図 3.1. D)。

Table 3.1. Various types of luminescence.

Type Name	Excitation source
Thermoluminescence (TL)	Thermal energy
Photoluminescence (PL)	Ultra violet or visible light
Cathodoluminescence (CL)	Electrons
Radioluminescence (RL)	X-rays or γ -rays or α and β nuclear particles
Ionoluminescence (IL)	Ions
Bioluminescence	Biochemical reactions in living organisms

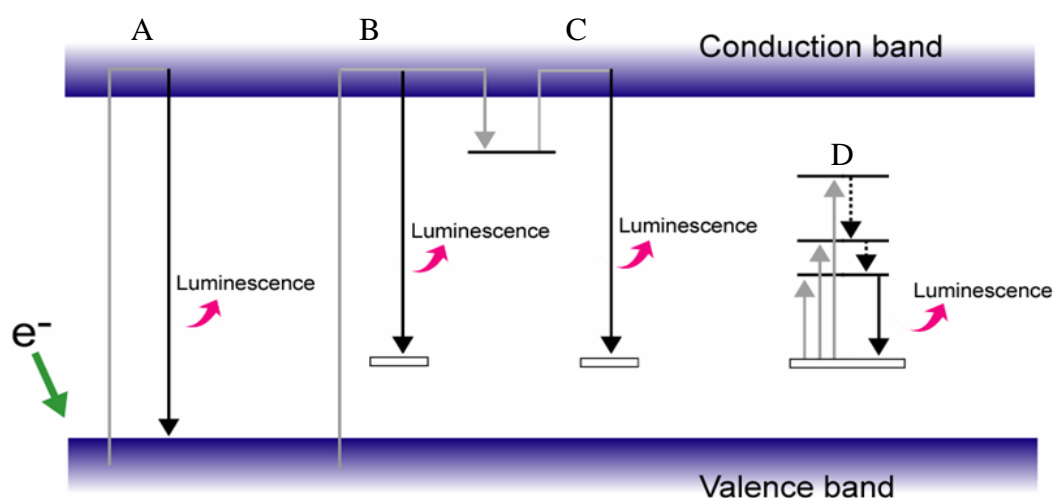


Figure 3.1. Schematic diagram of band gap model.

3. 2. カソードルミネッセンス(Cathodoluminescence: CL)

カソードルミネッセンス(CL)は、電子が電子線照射によるエネルギーを吸収し励起状態へ遷移し、光としてそのエネルギーを放出して基底状態に戻るときの発光現象である。物質に電子線を照射すると、入射電子のエネルギーは主に熱に変わり、さらに様々な信号も発生する。例えば、オージェ電子、二次電子、反射電子、X線や光などである(図 3.2.)。

反射電子の信号は、試料を構成する元素の平均原子番号に依存するため疑似組成像として反射電子像が用いられる。二次電子像は、数 10 eV 以下のエネルギーを持っており、光の反射や散乱と類似しているため、形態観察に適している。X線には、連続X線と元素固有のエネルギーを持った特性X線がある。このため、特性X線は元素分布の観察に用いられる。オージェ電子は、外殻電子が原子から飛び出したもので、電子の外殻の情報を有しているため、原子価数の同定に利用される。

CLは、試料中に存在する含有物や構造欠陥を鋭敏に反映するため、不純物元素の同定や格子欠陥の原因を究明する目的としてよく用いられる。励起源となる電子線を数 μm 以下に絞ることができるため、微小領域の物性評価に適している。例えば、物質に累帯構造が見られる場合、各点の CL スペクトル測定を行うことにより、微小部の欠陥密度や組成の揺らぎなどの情報を得ることができる。また、ppm オーダーの極微量の不純物元素を検出できるため、蛍光物質や光デバイスの機能解析などの分野に近年よく活用されている。加速電圧は、数 10 keV の大きなエネルギーを有しているため、バンドギャップ幅の大きな試料(絶縁体)の研究にも有効である。特に地球科学分野においては、炭酸塩岩の累帯構造やセメント化作用の解明、堆積岩中の石英を用いた後背地推定やファブリック解析、隕石鉱物の生成履歴の推定などに利用されている。

3. 2. 1. CL に影響を与える要因

ルミネッセンスに影響を与える要因として重要なものは、1) 結晶に含まれる不純物、2) 結晶場、3) 結晶内に内在する構造欠陥および 4) 試料温度などがある (Marshall, 1988; Yacobi and Holt, 1990; 塚本, 1994)。

3. 2. 1. 1. 結晶内に含まれる不純物元素

結晶中に存在する不純物元素、特に、遷移金属元素、希土類元素ならびにアクチニド元素などは、発光中心やキラー中心となり、そのルミネッセンスは”extrinsic luminescence”と呼ばれる。これらの不純物元素は、吸収エネルギーをルミネッセンスとして発光するアクチベーター (activator)、吸収エネルギーをアクチベーターに伝達するセンシタイザー (sensitizer)、吸収エネルギーを主に熱エネルギーとして放出するクエンチャー (quencher) として働く (図 3.3. a, b, c)。希土類元素によって生じるルミネッセンスは、不完全な内殻内での電子遷移によるため、周りに存在する原子やイオンからほとんど影響を受けない。つまり、自由電子や自由イオンでのルミネッセンスに比較的近いものとなる。一方、遷移金属元素は、不完全な外殻内での電子遷移によるため、おかれる周りの環境によりルミネッセンスに差が生じる。つまり、結晶内での配位の違いによりエネルギー準位が変化する (結晶場の影響)。

炭酸塩鉱物の大部分は顕著な発光を示す。大部分がアクチベーターとして働く Mn^{2+} の存在によるもので、二価の陽イオンと置換し、結晶場の影響を受け緑～赤色領域の発光を示す。天然の calcite では数 ppm ほどでもアクチベーター発光を発現することが報告 (Habermann et al., 1998) されており、Walker et al. (1989) では calcite の Mn^{2+} アクチベーターの下限がないことが確認されている。 Mn^{2+} の他に希土類元素 (Sm^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Eu^{2+} 、 Eu^{3+}) も重要なアクチベーターの一つである (例えば Habermann et al., 1996; Habermann et al., 1999; Mason and Mariano, 1990)。クエンチャーとしては二価の Ni、Co、Fe などが知られている (Marshall, 1988; Machel and Brton, 1991)。

3. 2. 1. 1. 1. 結晶場の影響

母結晶の結晶構造は CL 特性に大きな影響を与える。炭酸塩鉱物では同じ Mn^{2+} が発光中心として作用しても、鉱物の種類でスペクトルのピーク位置が変化する（例えば aragonite: 約 560nm, calcite: 約 615nm, magnesite: 約 655 nm）。この発光ピーク波長の違いは結晶場の影響を受けたためである（Sommer, 1972; Blasse and Grabmaier, 1994）。原子またはイオン中にある電子は、原子核やその他の電子からクーロン力を受ける。しかし、原子やイオンが結晶中に取り込まれると、電子は、原子核やその他の電子だけでなく、周りにあるイオンが造る電場の影響も受けることになる。この特定の原子やイオンに対して、周囲にあるイオンがつくる電場が結晶場である。この結晶場の強さ (Dq) は、次の式で与えられる（Sommer et al., 1972）。

$$Dq = \frac{1}{6} \left[\frac{(e^2 \times \bar{r}^4)}{a^5} \right] \quad \cdots (3.2.1.)$$

e は点電荷、 r は d 軌道の半径（の 4 乗の平均値）、 a は金属イオンと配位子との距離である。これは、結晶場の強さは a^5 に反比例すること、つまり金属イオンと配位子との距離が小さくなると、結晶場の強さは大きくなり、逆に金属イオンとの配位間距離が大きくなると、結晶場の強さは小さくなることを示す。

3. 2. 1. 1. 2. Mn^{2+} イオンの発光と結晶場の影響

Mn^{2+} イオンは炭酸塩鉱物において最も重要な発光中心の一つである。マンガン Mn ($Z=25$) は $(1s)_2 (2s)_2 (2p)_6 (3s)_2 (3p)_6 (3d)_5 (4s)_2$ の電子配置をとる。 Mn^{2+} イオンになると $(4s)_2$ の 2 個の電子がとれる。 Mn^{2+} イオンによる発光は $(3d)_5$ 不完全殻内の電子遷移により生じる。Burns (1993) による Mn^{2+} イオンの電子状態についての概説を以下に示す。

〈基底状態〉: $(3d)_5$ 電子の基底状態は次のようになる。基底状態ではフントの規則により合成スピン角運動量が最大になるように電子が配列する。 $(3d)$ 電子は軌道角運動量 $l = 2$ をもつが、合成軌道角運動量 L は、図 3.4. に示すように、軌道角運動量の Z 成分 l_z を考えて、

次のようになる。

$$L = \sum L_{zi} = (-2) + (-1) + 0 + (+1) + (+2) = 0$$

また、合成スピン角運動量 S は、次のようになる。

$$S = \sum S_i = 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 = 5/2$$

したがって、基底状態のスペクトル状態 $2s + 1L$ は 6S となる。

〈励起状態〉： Mn^{2+} の励起状態は $(3d)_5$ 電子配置の変化により生ずる。励起状態に対してフントの規則が適用できないので、そのスペクトル状態を簡単に知ることはできない。詳しい理論的な扱いによると、 4G のスペクトル状態が最も低い励起状態である。この状態の合成軌道角運動量 L と合成スピン角運動量 S は、 (l_z, s) が $(-2, 1/2)$ の状態にあった電子が $(+2, -1/2)$ に遷移したとして次のようになると考えられる。

$$L = \sum L_{zi} = (-1) + 0 + (+1) + (+2) + (+2) = 4$$

$$S = \sum S_i = 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + (-1/2) = 3/2$$

したがって、 $2s + 1L = {}^4G$ となる。その結晶場の影響を受けた状態の Mn^{2+} のエネルギー準位を図式化したものを図 3.4. に示す。

Mn^{2+} イオンによる発光は $3d$ 軌道の電子遷移 (${}^4G \rightarrow {}^6S$) によって引き起こされる。これらのエネルギー準位は結晶場の影響を受け、異なる準位へ分裂し、それらが ${}^4T_{1g}$, 4E_g , ${}^4A_{1g}$, ${}^4T_{2g}$, ${}^4T_{1g}$, 6A_1 に相当する。結晶場の強さ Dq の度合によって、分裂した各準位はエネルギーの準位が上昇あるいは低下する傾向を示す。 Dq が図に示した大きさのとき、発光に直接関係する輻射遷移は最低励起準位であるこの ${}^4T_{1g}$ から基底準位である 6A_1 の遷移に相当する。その他の励起準位からの遷移はすべて非輻射遷移となり発光に寄与しない。つまり配位子間距離が大きくなると、 Dq は小さくなり、 Mn^{2+} イオンの電子が占める輻射遷移が可能なエネルギー準位は上昇し、発光のピーク波長は短長側へシフトする。逆に、配位子間距離が小さくなると、 Dq は大きくなり、発光に関与する準位のエネルギーが低下し、発光のピーク波長は長波長側へシフトすることになる。

3. 2. 2. 濃度消光効果

通常ルミネッセンスの発光強度は発光中心の濃度が上昇するにつれて高くなる。しかし、濃度が一定以上まで上昇すると発光強度が逆に低下する現象がみられ、濃度消光 (concentration quenching) と呼ばれる (図 3.5.)。アクチベーターとして働く元素が少ない場合、結晶構造中に存在するアクチベーター原子同士の距離は比較的大きく、互いに干渉し合うことは少ない。しかし、アクチベーター濃度がさらに上昇するとアクチベーター原子同士が隣接する確率が上昇し、アクチベーターが発光に寄与する電子のエネルギーを隣接したアクチベーターに受け渡す確率が増す。これを繰り返す内に、非輻射遷移過程を経て格子の振動やクエンチャーへエネルギーが共鳴伝達され、消光を起こす。この効果は、アクチベーターの種類や共存するクエンチャーの種類や濃度、さらには母結晶の違いによっても大きく変わる。天然に産する鉱物の場合、様々な不純物元素を含むことが多く、濃度消光効果を定量的に評価するのは難しい。

3. 2. 3. 結晶に内在する構造欠陥

結晶に内在する構造欠陥は、非化学量論組成、不完全構造それと不純物元素 (nonactivators) などからなり、そのルミネッセンスは "intrinsic luminescence" と呼ばれる。非化学量論組成は、結晶を構成する原子や電子が局所的に過剰もしくは不足を生じている状態で、例えば酸素欠損や酸素過剰欠損などがこれにあたる。一般的に酸素原子比の高い、珪酸鉱物、珪酸塩鉱物および炭酸塩鉱物などは酸素の過剰欠陥や酸素欠損構造による、紫外領域での青色のルミネッセンスを生じさせることが知られている (例えば Marshall, 1998; 塚本, 1994)。炭酸塩鉱物の場合アクチベーターとして働く Mn^{2+} イオンおよびクエンチャーとして働く Fe^{2+} イオンが少ない場合に発現する (例えば Habermann et al., 1998)。近年ではこの炭酸塩鉱物における構造欠陥に由来する短波長領域の発光が炭酸塩鉱物の生成環境 (生成温度) と密接な関係があることが示唆されている (Kusano et al., 2014)。CL に影響を与える不完全構造は、 α 線や γ 線などの放射線による損傷、結晶成長に伴う周辺環境の変化による

格子欠陥などがある(例えば Owen, 1988; Komuro et al., 2002)。不純物元素は、イオン半径や電荷などが異なることにより結晶格子に歪みを生じさせる。これにより、quartz や feldspar、その他の珪酸塩鉱物において、青色領域のルミネッセンスを発現することが知られている(例えば Stevens Kalceff and Phillips, 1995; Krbetschek et al., 1997)

3.2.4. 試料温度効果

一般に CL を含むルミネッセンス全般では試料温度が上昇し結晶構造中の原子振動が増すことによってルミネッセンスの発光効率が低下する現象を温度消光 (temperature quenching あるいは thermal quenching) と呼ばれる(例えば Nishido et al., 2013)。一般的な電子の配位座標モデルを用いてこの過程が説明されてきた (Mott-Seitz モデル) (図 3.6.)。ある発光中心において、励起状態に上げられた電子 (B) は、最低エネルギー状態 C を中心として振動している。その後 C の位置から基底状態である D の位置に下方遷移し、その時輻射遷移過程ならば、その時のエネルギー差を可視光として放出しルミネッセンスを発現する。しかしながら、基底状態原子の振動のエネルギーは、試料温度が上昇するに伴い大きくなり、ついには励起状態と基底状態のエネルギー曲線が交わるあるいは非常に近い E にまで達する。E では、電子状態が変化して安定な状態である基底状態に移る。この時の振動エネルギーは 10^{-10} 秒程度の短い時間に周辺に熱振動として放出され、発光中心はルミネッセンスを伴わずに励起前の状態 A に戻る。この過程を非輻射遷移過程と呼ぶ。この過程を経た電子は発光に寄与しない。試料温度が増えると熱振動が増加しこの非輻射過程を経る確率が上昇し、発光強度が徐々に減衰することになる。

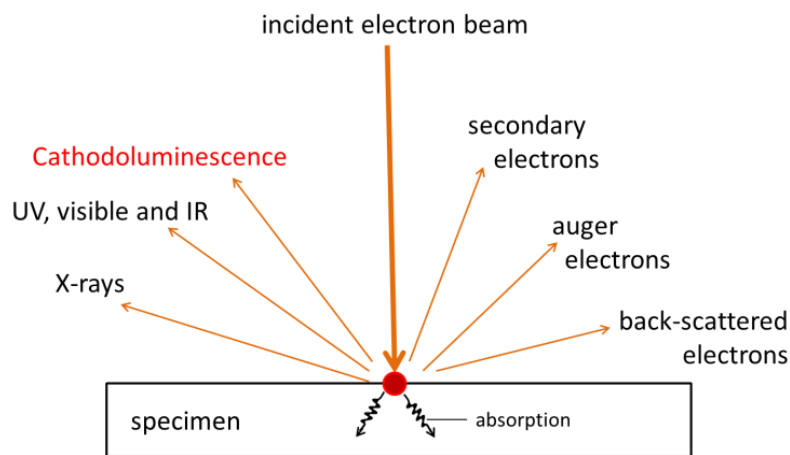


Figure 3.2. Schematic representation of processes resulting from electron bombardment modified after Hayward (1998).

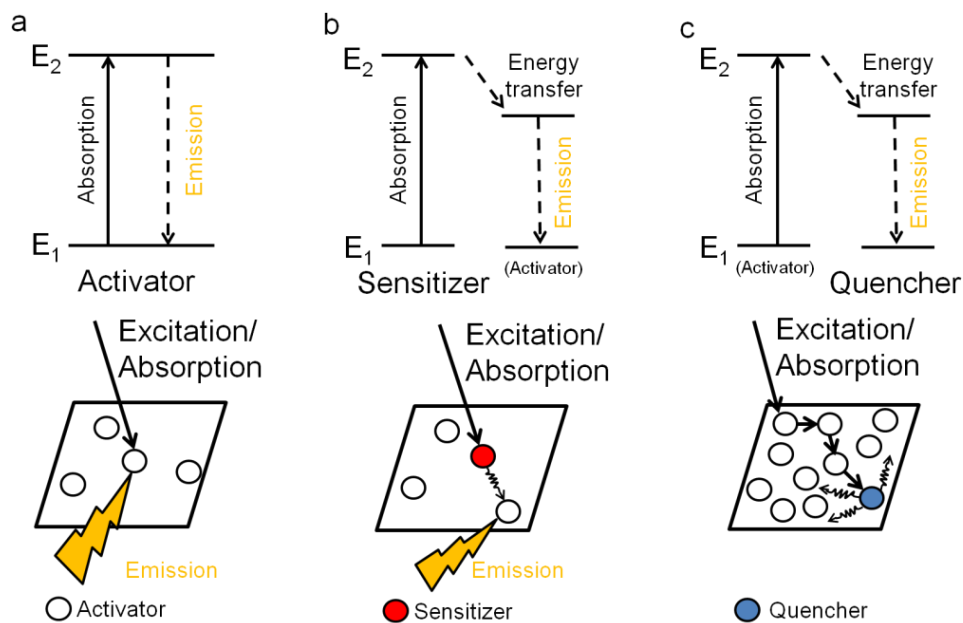


Figure 3.3. Schematics of the models of (a) activator, (b) sensitizer and (c) quencher modified after Machel et al. (1991) and Ikenaga et al. (2000).

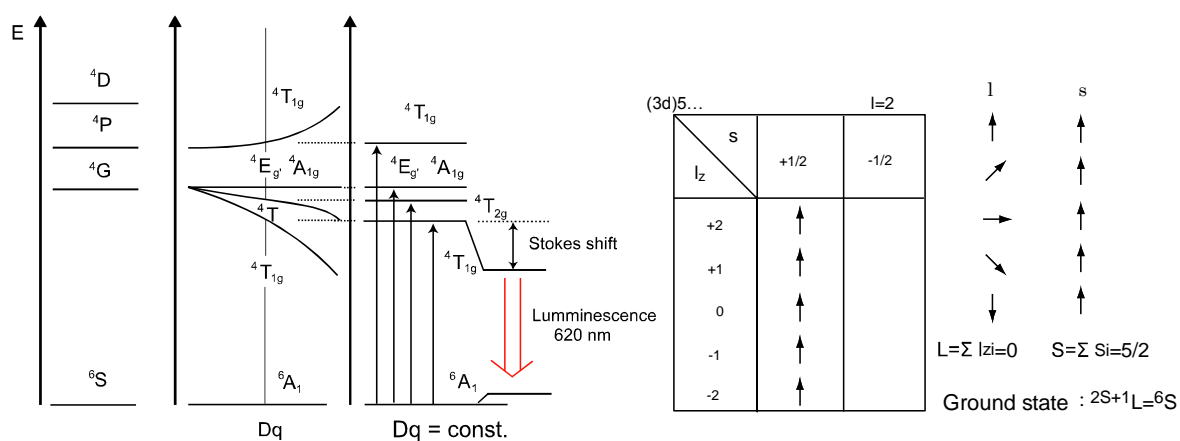


Figure 3.4. Energy levels and emission spectrum of Mn^{2+} modified after Marfunin (1979).

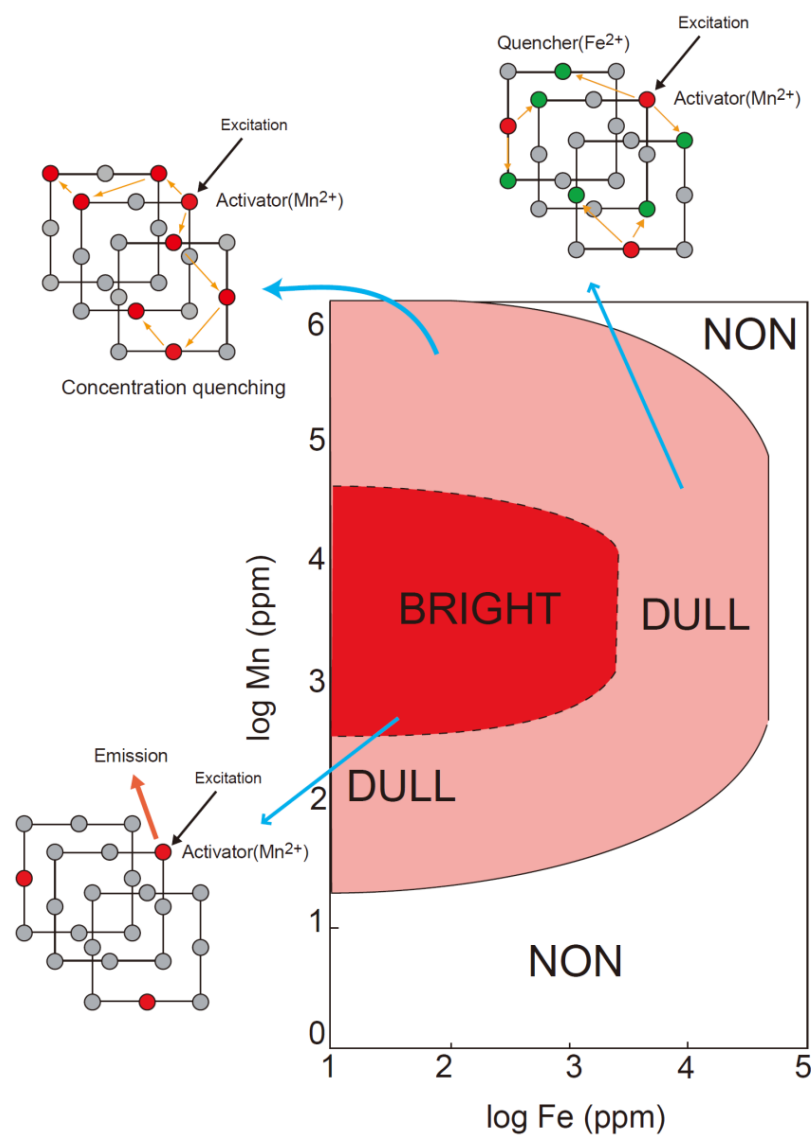


Figure 3.5. CL emission fields for calcite modified after Machel et al. (2000).

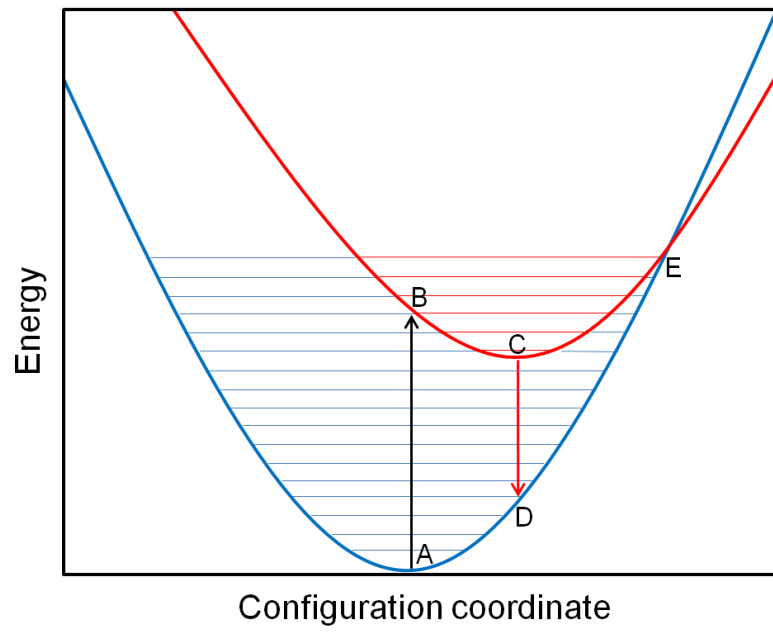


Figure 3.6. Mechanism of thermal quenching model modified after Mason et al. (2014).

第 4 章 CL 測定装置

CL 装置には、電子線の照射源である電子銃が冷陰極型か熱陰極型であるか、また、CL の検出を光学的に行うか、もしくは分光器を組み込んだ走査型電子顕微鏡 (SEM) によるかによって異なるタイプの装置がある (例えば Marshall, 1988; 塚本, 1994; Boggs and Krinsley, 2006)。以下に、冷陰極型および熱陰極型 CL 装置の一般的な特徴を記すとともに、本研究に使用した CL 装置の特性について述べる。

4. 1. 冷陰極型 CL 装置

冷陰極型 CL 装置は、地球科学分野で最も多く利用されており、少なくとも二つのタイプの装置 (Nuclide 社および Technosyn 社) が市販されている。いずれも、光学顕微鏡 (偏光顕微鏡や実体顕微鏡など) に電子照射源の電子銃を取り付けた簡便なものである。顕微鏡の対物レンズを長焦点タイプに変更することによって、試料マウント部への真空チャンバーおよび電子銃の装置を可能にしている。真空チャンバー内は低真空状態であり、試料に照射された電子線の電荷は真空チャンバー内のガスにより運び去られることにより、放電される。冷陰極型 CL 装置は、加速電圧 5-15 kV で使用されることが多く、炭酸塩鉱物や長石などの低加速電圧・低電流密度で比較的明るいルミネッセンスを発する鉱物の観察に適している。

冷陰極型 CL 装置の利点は、操作が容易であることや、光学顕微鏡像観察と CL 像の対比が広域で可能であることである。その反面、電流値が真空度に依存するために電子線密度を一定にすることは難しく、発現する CL の強度にむらが生じることや、電子線を絞ってもビーム径が数 mm 以上であり微小部領域や複雑な組織、微弱な CL の観察に適さないこと、またスペクトル測定も行えないことが欠点としてあげられる。本研究では冷陰極型 CL 装置は、Nuclide 社製の冷陰極型 CL 装置 Luminoscope ELM-3R を使用した (図 4.1.)。

4.2. 熱陰極型 CL 装置

熱陰極型 CL 装置は、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy: SEM) や電子プローブマイクロアナライザ (Electron Probe Micro Analyser: EPMA) の電子線を電子線源とし、分光装置や光電子増倍管を装着することにより、CL 像観察や分光スペクトル測定を行うものである。熱陰極型 CL 装置は、電子顕微鏡を用いていることから、微小部領域からの CL 観察が可能であり、 μm 単位の点分析を行うこともできる。また、CL 像と二次電子像や反射電子像との対比が同時に可能であるなど多くの利点をもつ。しかし、広い視野範囲を走査できず、また光電子増倍管を用いて得られる CL 像は白黒濃淡画像としての記録しかできない。

本研究には、岡山理科大学総合機器センターに設置されている熱陰極型 CL 装置：SEM-CL を使用した。この CL 装置は、走査型電子顕微鏡 (日本電子社製 JSM-5410LV) に回折格子分光器 (Oxford Instruments 社製 Mono CL2) を組み込んだものである (図 4.2.、図 4.3.)。この SEM-CL は、試料室へ他のデバイスを容易に装着できる構造を有し、大型の試料台も取り付けられている。試料ステージは銀製で、熱交換部に組み込まれている金属製パイプに液体窒素ガスを流すことにより低温下 -192°C まで試料温度を下げることができ、ヒーター加熱により高温下約 400°C までの広い温度条件での測定が可能となっている (図 4.4.)。また、電子光学系部と試料室を作動排気することにより低真空下での無蒸着試料の観察も可能である。

電子線照射により試料表面から発せられる CL は、放物面鏡で集光しファイバーなどを介さず直接分光器に導かれる。この放物面鏡ユニットの上面には、経 1.2 mm の電子線照射孔を有し、ポールピースとの間隔は 1 mm であり、光学的焦点位置でのユニットの下面と試料表面とは 1 mm の作動距離になるように設置されている。鏡面はアルミニウム蒸着が施されており、集光効率は 75% 以上である。したがって、得られる CL をほとんど損失なく集光することができる。このため、高感度・高分解能の分析を行うことが可能である。また、分光器は焦点距離 0.3 mm 、F 値 4.2、分解能 0.5 nm を有する 1200 grooves/mm (可視領域) と 600 grooves/mm (赤外領域) の 2 つの回折格子が用いられ、分光波長範囲は $300\text{ nm}\sim 800\text{ nm}$ と広い。分光さ

れた CL は、可視光では光電子増倍管 (photomultiplier tube: PMT) によるフォトンカンテイング、赤外光ではゲルマニウムの出力をロックインアンプによって検出可能である。

4. 3. スペクトルの感度補正

分光された CL の検出には、一般に可視領域では PMT を用いる。この PMT には、短波長側に入射窓材質、長波長側に光電面材料によって様々なタイプのものがある。現在、岡山理科大学総合機器センターの SEM-CL に使用している PMT は、浜松ホトニクス社製のヘッドオン型光電子増倍管 (Hamamatsu R2228) である。検出可能な波長範囲は 300~900 nm である (池永ほか, 2000)。PMT の光電面は入射光を光電子に変換するが、その交換効率はすべての波長領域において一定ではない。そのため、標準光源を用いた感度補正が必要となる。

SEM-CL により得られた CL スペクトルにおいて、発光バンドの強度や形状は光電子増倍管、分光器ならびに検出器装置の性能に大きく依存する (例えば Barbarand and Pagel, 2001)。スペクトル補正は、定性および定量的に CL を評価する上で必要不可欠である。特に、他の研究室等で得られた結果との比較を行う上でも重要である。例えば、半導体材料である硫化亜鉛 (ZnS) の場合、補正後の SA (self-activated) 発光バンドのピーク位置は補正前と比較して長波長側へ 25 nm もシフトすることが知られている (Yacobi and Holt, 1990)。

SEM-CL のスペクトル感度は、Eppley Laboratory 社製の Quartz Halogen Lamp を用いて決定した。感度スペクトルは、最高感度を 550 nm 付近に有しており、400 nm 以下の可視域と紫外域の境界付近、また赤外領域の 800 nm 付近ではその感度が 1/10 程度に減少する。これは、光電子増倍管 (Hamamatsu R2228 PMT) の性能を直接反映したものである。440~450 nm および 720~730 nm には、"Wood's anomalies" と呼ばれるステップが認められる (図 4.5.)。これは、回折格子に起因するもので、補正を行わない場合においてこのステップのために単一のバンドスペクトルがダブルレットなピークとして誤認されることがある (例えば Okumura et al., 2006)。本研究においては、得られた全ての CL スペクトルデータを回折格子および PMT の感度補正を行った。

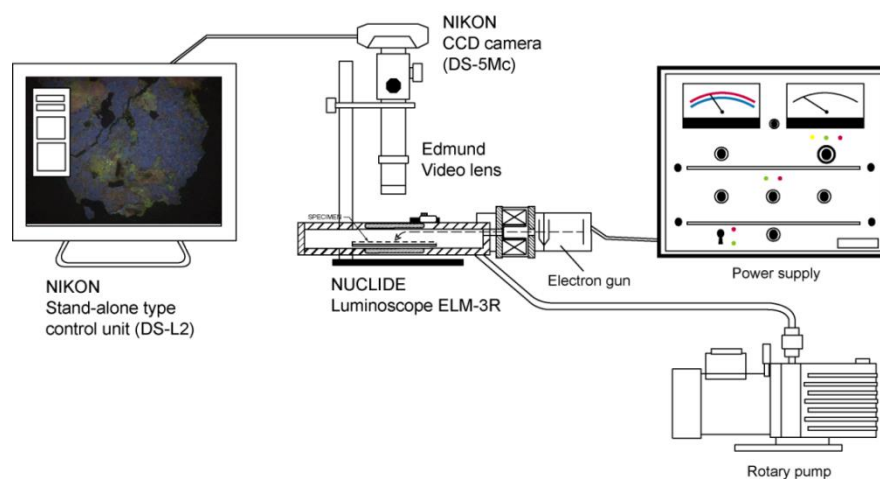


Figure 4.1. Schematic diagram of cathodoluminescence microscope (luminoscope ELM-3R) system.

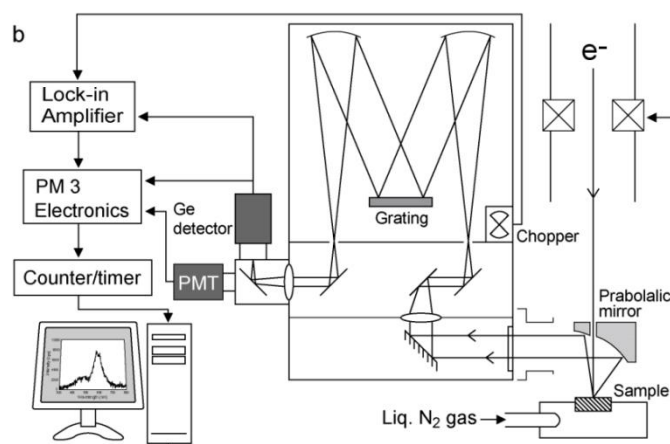


Figure 4.2. Photograph (a) and schematic diagram (b) of SEM-CL instruments at Okayama University of Science.

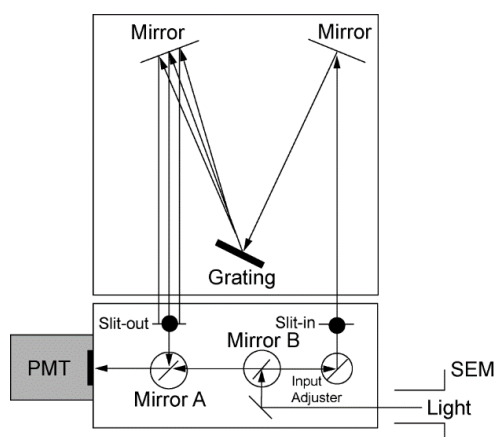


Figure 4.3. Schema of monochromator (Oxford instruments: Mono CL2).

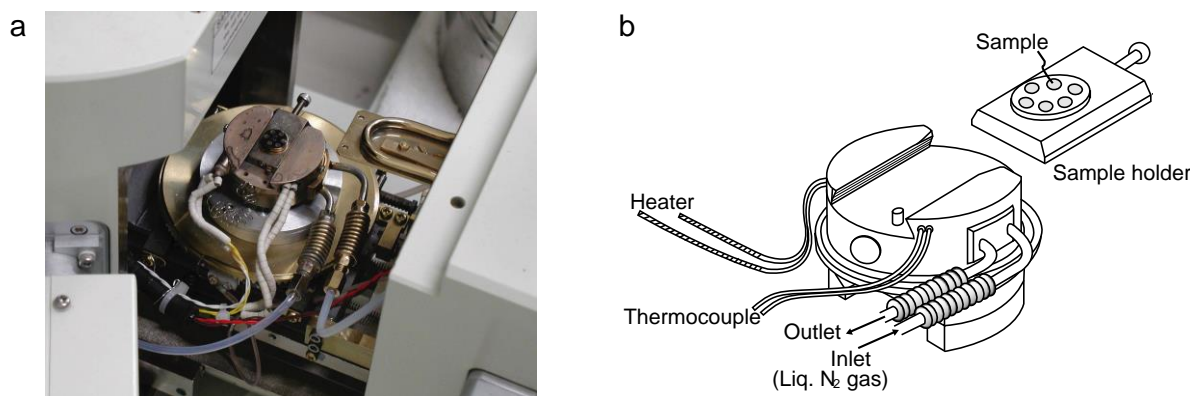


Figure 4.4. Photograph (a) and schematic diagram (b) of temperature controller stage (Oxford Instruments: C1003).

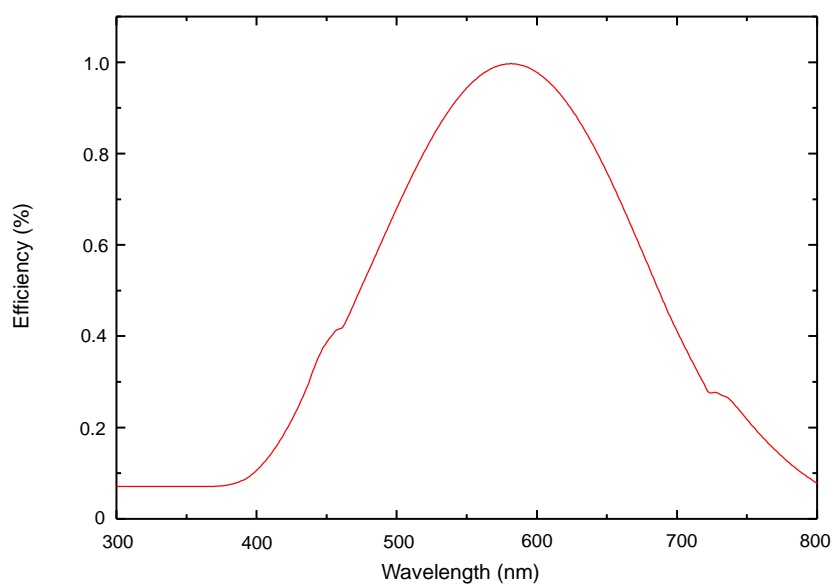


Figure 4.5. Sensitivity calibration curve of R2228 type photomultiplier tube.

第 5 章 炭酸塩鉱物の試料温度効果

5. 1. Calcite の CL における試料温度効果

5. 1. 1. はじめに

calcite [CaCO_3]は、堆積岩中に広く分布するほか、火成岩・変成岩や熱水鉱床中にも産し、その成因は、鍾乳石などにみられる化学的沈殿作用や岩礁石灰岩など生物起源に由来するもの、またカーボナタイトのように火成起源のものなど多岐にわたっている。天然に産する calcite は、その結晶成長履歴を反映した大変複雑な組織を示すことが多い。通常の光学顕微鏡では結晶の成長過程や続成作用、不純物元素の濃度の違いにより生じた構造や組織を評価することができず、極微量の不純物元素による発光を鋭敏に検出できる CL は炭酸塩鉱物の研究分野にとって必要不可欠な分析手段となっている。

calcite は顕著な CL 発現を示し、発光中心は特定されているものの、その発光メカニズムについての詳細はほとんどわかっていない。本研究では、アクチベータ (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。得られたスペクトルデータをガウス関数により波形解析を行い発光効率を求め、その値を基に幾つかの発光メカニズムモデルを仮定し、CL の温度依存性を定量評価した。これにより、アクチベータ濃度が過剰のために起こる濃度消光が、CL の試料温度効果にどのような影響を及ぼすかを考察した。

5. 1. 2. 測定試料および測定条件

測定に使用した全ての試料は熱水起源の天然 calcite であり、 Mn^{2+} 濃度を異にする(13、129、1259、3520、9170、66500 ppm)単結晶からなり、偏光顕微鏡観察ならびに EPMA 分析により分域構造や組成の不均一性の無いことを検証している(表 5.1.1.)。また、これらのカラー CL 像から、いずれの試料とも均一な発光特性を示すことを確認した。これらの試料番号は、Mn 濃度に対応させ、濃度の低い方から CM13、CM129、C1259、CM3520、CM3520、CM9170、CM66500 と付けた。なお、微量元素濃度は ICP-MS を用いて定量を行

った(表 5.1.2.)。いずれの試料とも Fe 含有量は 100 ppm 以下であり、また希土類元素濃度は全てにわたり 1~2 ppm 以下の極微量であった。

測定試料については径 1~2 mm の大きさに粉碎し、得られた結晶片の 1 つを真鍮製の試料台に樹脂で固定した。試料台は、直径 10 mm、厚さ 5 mm の真鍮製ディスクに、径 2.0 mm のドリルバイトで深さ約 1 mm の凹みを作り、この凹みに試料結晶片をエポキシ樹脂で埋め込み固結させた。エポキシ樹脂は CL 発光がほとんどなく、また低粘性で光り透過性に優れた ITW インダストリー社製 Devcon ET を使用した。樹脂の固結には気泡の混入や残存を避け、試料台との密着性をよくするため硬化温度を比較的低温の 50~55 °C に保つようにした。試料表面は、カーボランダム研磨剤を用い 3000 番(研磨粒子 5.0 μm)で湿式研磨した。仕上げのバフ研磨は粒度 1.0 μm のダイヤモンド砥粒により行った。研磨後の試料は水洗いした後、エタノールを用い試料面の研磨剤と付着有機物を完全に除去した。電子線照射のチャージアップを防ぐため、試料表面にカーボン蒸着を施した。蒸着膜の厚さは、真鍮上のカーボン膜の干渉色から判断し、約 20 nm になるよう調整した。

CL スペクトル測定にあたっては、SEM-CL を用い加速電圧 15 kV、照射電流 0.3-2.0 nA、1000 倍のスキャンモード(スキャン領域: 165 x 220 μm)の条件に統一した。Mn 濃度の低い試料(CM13、CM126)は 1.0-2.0 nA の高い照射電流下で、一方 Mn 濃度の高い試料(CM3520、CM3520、CM9170、CM66500)は 0.3-0.4 nA と照射電流を低く抑えた。予め、電子線照射時間を変えて calcite からの CL スペクトルの形状や強度を計測したが、30 分までの時間では変化は見られなかった。したがって、波長領域 300~800 nm を測定するのに約 8 分掛かるが、この間における電子線照射の CL に及ぼす影響はないと判断した。また、時間を空けて同じ位置に電子を照射し、履歴効果を検証したが、いずれの試料とも認めらなかった。そのため、試料温度を変化させて CL スペクトルを測定する際は、照射位置が同じになるよう定めた。試料温度の設定はクライオステージを用い、PCD 制御により目標とする温度へ変化させ、設定温度になってから 30 分間保持して変動しないことを確認してから CL スペクトルを測定した。

Table 5.1.1. Samples of calcite for CL measurements.

Sample No.	Localities
CM13	Akiyoshidai, Misaki-gun, Yamaguchi Pref., Japn
CM129	Nuevo Leon, Mexico
CM1259	Sarbai, Kasachstan
CM3520	Dousinkubo, Chichibu Mine, Saitama Prefe., Japan
CM9170	Dalenegorsk, Russia
CM66500	N'Chwaninh Mine, South Africa

Table 5.1.2. Chemical compositions of calcite samples.

	Sr	Ba	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Zn	Cd	Pb	
CM13	123	22.8	0.00	2.23	13.3	19.7	1.85	15.2	20.8	6.49	2.67	(PPM)
CM129	179	13.8	0.21	2.28	129	42.8	2.29	15.5	17.7	0.06	1.63	
CM1259	60.1	16.9	3.46	2.48	1259	41.7	1.65	15.3	8.59	0.00	3.80	
CM3520	82.9	3.79	0.01	0.92	3520	216	0.86	19.0	8.02	0.00	2.95	
CM9170	96.7	19.3	0.00	1.37	9170	42.8	1.79	13.6	3.22	0.00	4.48	
CM66500	0.11	19.3	0.02	0.13	66500	26.4	1.79	11.4	7.77	0.00	5.99	

	La	Ce	Pr	Nd	Cm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tb	Yb
CM13	0.32	0.14	0.04	0.16	0.12	0.01	0.10	0.01	0.14	0.06	0.17	0.02	0.02
CM129	4.13	2.38	0.31	1.30	0.10	0.02	0.10	0.00	0.09	0.29	0.10	0.01	0.04
CM1259	6.41	14.6	1.83	10.2	1.69	0.51	2.10	0.29	1.62	0.35	0.79	0.08	0.47
CM3520	0.02	0.04	0.00	0.00	0.0	0.01	0.01	0.00	0.03	0.00	0.05	0.00	0.00
CM9170	0.23	0.53	0.05	0.31	0.10	0.04	0.06	0.00	0.04	0.00	0.21	0.00	0.02
CM66500	0.11	0.20	0.02	0.13	0.08	0.04	0.05	0.00	0.08	0.00	0.01	0.01	0.10

5. 1. 3. 結果

室温でのカラーCL 観察から、CM13、CM129、CM1259、CM3520、CM9170 および CM9170 から赤色の発光を確認した。C13 および C129 は極めて暗い赤～赤紫色の CL を示した。一方、CM66500からはCLの発現を認めなかった。CM12、CM129、CM3520、CM3520 および CM9170 の発光強度は、Mn 濃度に対し調和的であった。

室温において、CL スペクトル測定結果から、CM66500 を除く calcite 試料 (CM12、CM126、CM3520、CM3520、CM9170) において波長約 610~670 nm を有するブロードなバンドスペクトルが確認された(図 5.1.1.)。なお、CM66500 の発光は極めて微弱なため、バンドピークとして認識するのは難しい。低温下ではすべての calcite 試料 (CM13~66500) において、明らかなピーク強度の先鋭化の傾向が見られた(図 5.1.2.、 5.1.3.、 5.1.4.、 5.1.5.、 5.1.6.、 5.1.7.)さらに Mn^{2+} 濃度が低い calcite (CM13、CM129) では、青色領域に 370 nm 付近にピークを有する、発光強度の低いブロードなスペクトルを認めた(図 5.1.2.)。以下に各試料の試料温度を変化させて測定した結果について詳述する。

CM13

試料温度制御下での SEM-CL による CM13 の CL スペクトル測定結果を図 5.1.8.に示す。 Mn^{2+} による赤色領域の CL スペクトルは、室温において、632 nm 付近をピークとするブロードなスペクトルパターンとして認められ、試料温度の上昇に伴いこの CL の発光強度は増加した。発光強度は 250 °C で最大になり、-192 °C で最小になった。250 °C の CL 発光強度は、-192 °C の値に比べ約 15 倍の増加を示した。CL スペクトルのピーク波長は-192~300°C 間で試料温度上昇に伴い短波長側へ 29 nm シフトした。CL スペクトルピークの半値幅は、-192~250 °C 間で試料温度の上昇とともに大きくなり、約 180 %の増加に相当した。

格子欠陥によると推察される青色領域の CL スペクトルは、室温において 377 nm 付近を中心波長とするブロードなスペクトルピークが認められ、試料温度の上昇に伴い発光強度の減少がみられた。発光強度は-192 °C において最大となり、250 °C で最小となった。250 °C の

CL 発光強度は、 $-192\text{ }^{\circ}\text{C}$ の場合と比較して約 0.42 倍の減少となった。ピーク波長は、減少傾向にあり、 $-192\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 間においては変動するが全体として直線的な関係を示し、短波長側へ 23nm シフトした。CL スペクトルピークの半値幅は、 $-192\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 間で試料温度の上昇とともに小さくなり、約 0.62 倍に減少した。

CM129

試料温度制御下での SEM-CL による CM129 の CL スペクトル測定結果を図 5.1.9.に示す。 Mn^{2+} による赤色領域の CL スペクトルは、室温において、631 nm 付近をピークとするブロードなスペクトルピークとして認められ、試料温度の上昇に伴いこの CL の発光強度は増加したが、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以降減少へ転じた。発光強度は $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ で最大になり、 $-192\text{ }^{\circ}\text{C}$ で最小になった。 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ の CL 発光強度は、 $-192\text{ }^{\circ}\text{C}$ の値に比べ約 5.8 倍の増加を示した。CL スペクトルのピーク波長は $-192\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 間で試料温度上昇に比例して短波長側へ 26 nm シフトした。CL スペクトルピークの半値幅は、 $-192\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 間で試料温度の上昇とともに大きくなり、約 160 %の増加に相当した。

CM1259

試料温度制御下での SEM-CL による CM1259 の CL スペクトル測定結果を図 5.1.10.に示す。 Mn^{2+} による赤色領域の CL スペクトルは、室温において、631 nm 付近をピークとするブロードなスペクトルパターンが認められ、試料温度の上昇に伴いこの CL の発光強度は緩やかな減少を示した。発光強度は $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ で最大になり、 $-192\text{ }^{\circ}\text{C}$ で最小になった。 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ の CL 発光強度は、 $-192\text{ }^{\circ}\text{C}$ の値に比べ約 0.6 倍の減少となった。CL スペクトルのピーク波長は $-192\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 間で試料温度上昇とともに短波長側へ 23 nm シフトした。CL スペクトルピークの半値幅は、 $-192\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 間で試料温度の上昇に伴い大きくなり、約 180 %の増加に相当した。

CM3520

試料温度制御下での SEM-CL による CM3520 の CL スペクトル測定結果を図 5.1.11. に示す。 Mn^{2+} による赤色領域の CL スペクトルは、室温において、631 nm 付近をピークとするブロードなスペクトルピークとして認められ、試料温度の上昇に伴いこの CL の発光強度は緩やかに減少した。発光強度は 250 °C で最大になり、-192 °C で最小になった。250 °C の CL 発光強度は、-192 °C の値に比べ約 0.6 倍の減少を示した。CL スペクトルのピーク波長は -192~250 °C 間で試料温度上昇に伴い短波長側へ 19 nm シフトした。CL スペクトルピークの半値幅は、-192~250 °C 間で試料温度の上昇とともに大きくなり、約 180 %の増加に相当した。

CM9170

試料温度制御下での SEM-CL による CM9170 の CL スペクトル測定結果を図 5.1.12. に示す。 Mn^{2+} による赤色領域の CL スペクトルは、室温において、632 nm 付近をピークとするブロードなスペクトルピークとして認められ、試料温度の上昇に伴いこの CL の発光強度は減少した。発光強度は 250 °C で最大になり、-192 °C で最小になった。250 °C の CL 発光強度は、-192 °C の値に比べ約 0.15 倍の増加を示した。CL スペクトルのピーク波長は -192~250 °C 間で試料温度上昇に伴い短波長側へ 20 nm シフトした。CL スペクトルピークの半値幅は、-192~250 °C 間で試料温度の上昇とともに大きくなり、約 220 %の増加に相当した。

CM66500

試料温度制御下での SEM-CL による CM66500 の CL スペクトル測定を図 5.1.13. に示す。 Mn^{2+} による赤色領域の CL スペクトルは、室温において、わずかに 669 nm 付近をピークとするブロードなスペクトルパターンが認められる程度であるが、試料温度の上昇に伴いこの CL の発光強度は急激に減衰した。発光強度は 250 °C で最大になり、-192 °C で最小になった。250 °C の CL 発光強度は、-192 °C の値に比べ約 15 倍の増加を示した。CL スペクトルのピ

ーク波長は-192~250 °C 間で試料温度上昇に比例して短波長側へ 19 nm シフトした。CL スペクトルピークの半値幅は、-192~250 °C 間で試料温度の上昇とともに大きくなり、約 230 % の増加に相当した。

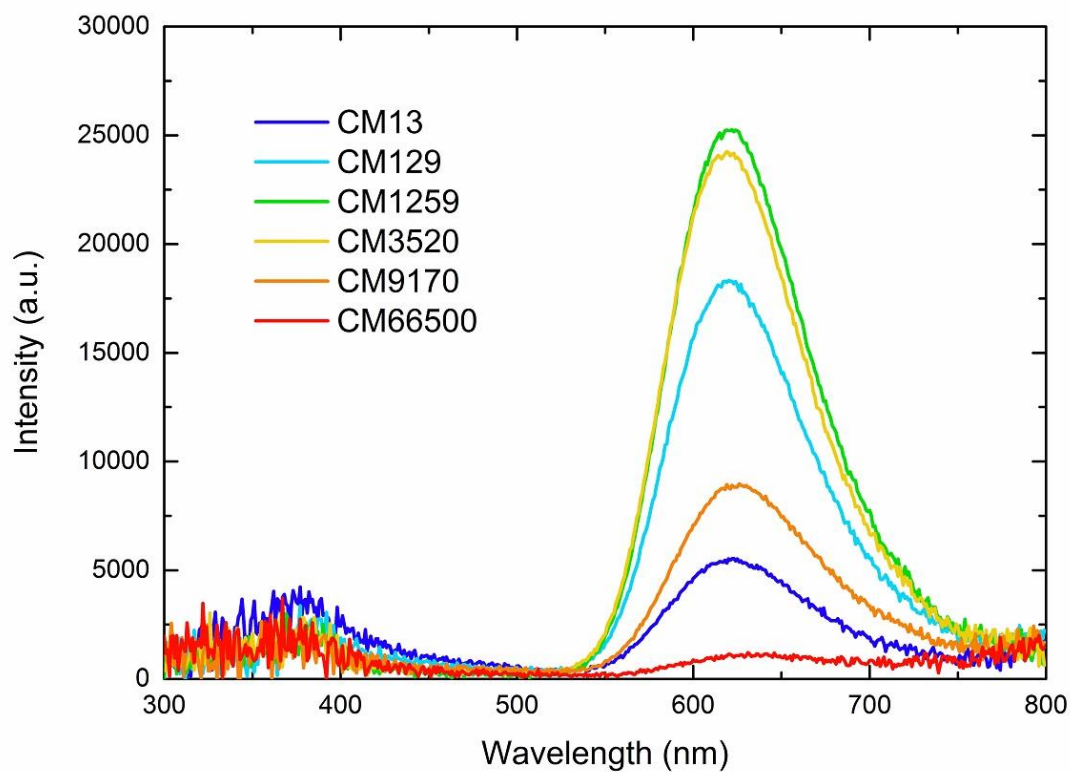


Figure 5.1.1. CL spectra of calcite samples (CM13, CM129, CM1259, CM3520, CM9170, CM66500) at 30 °C.

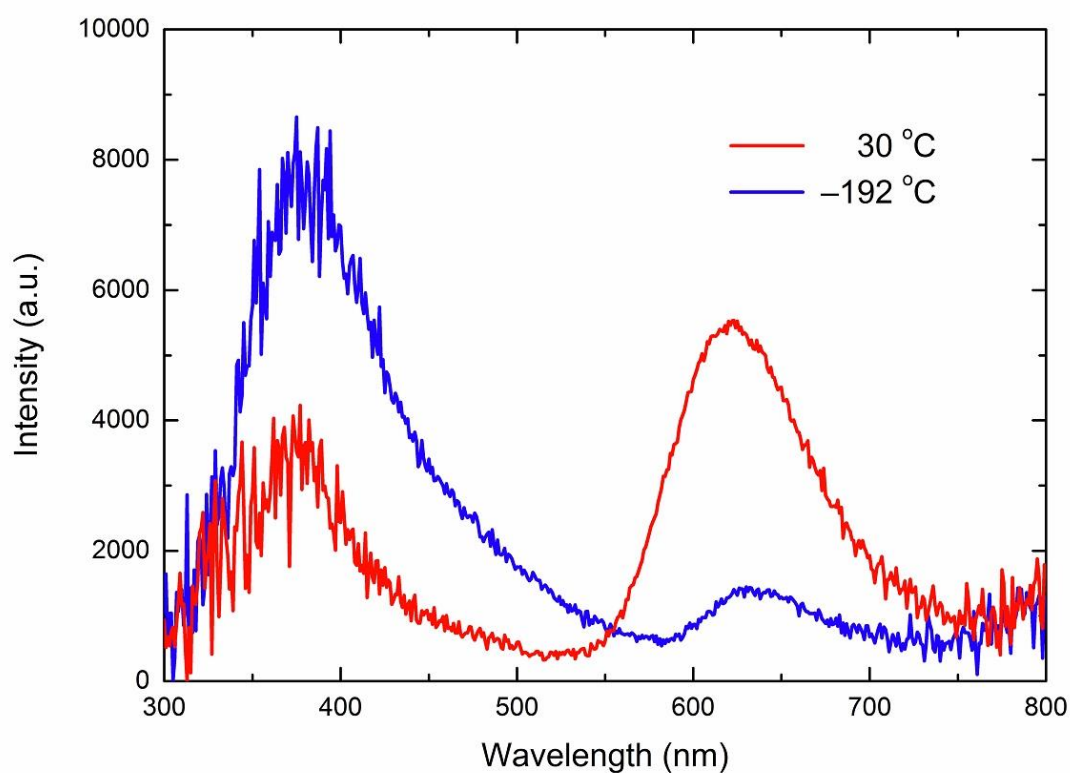


Figure 5.1.2. CL spectra of CM13 at 30 °C and -192 °C.

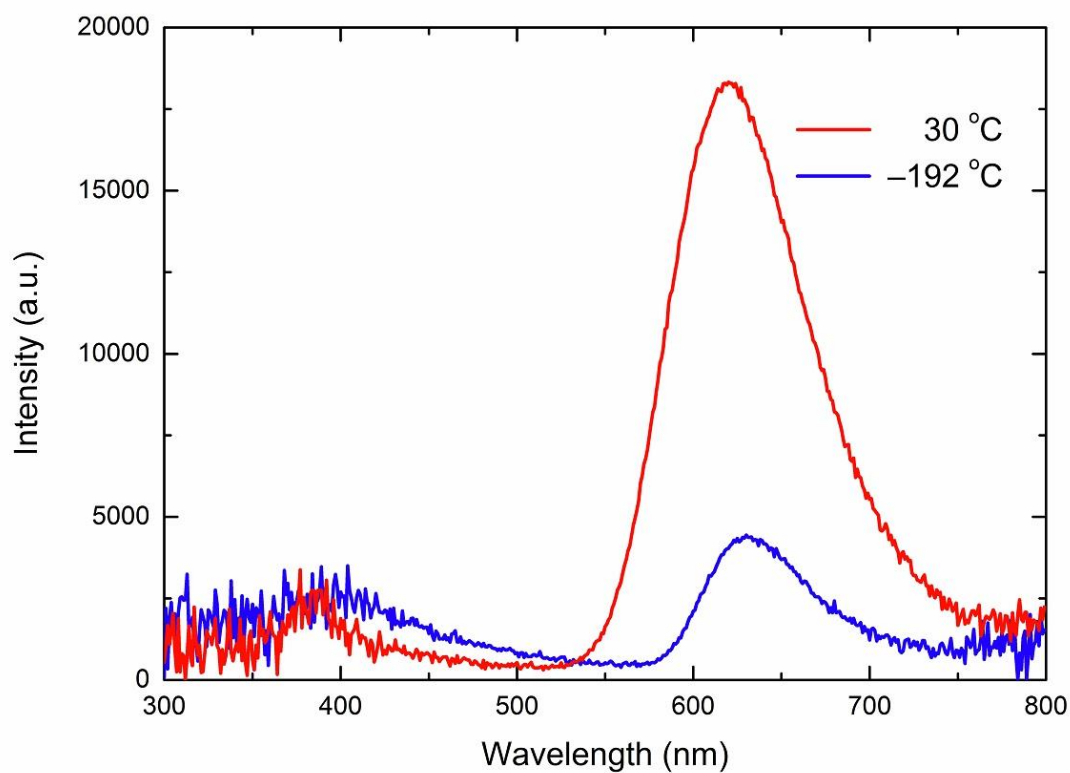


Figure 5.1.3. CL spectra of CM129 at 30 °C and -192 °C.

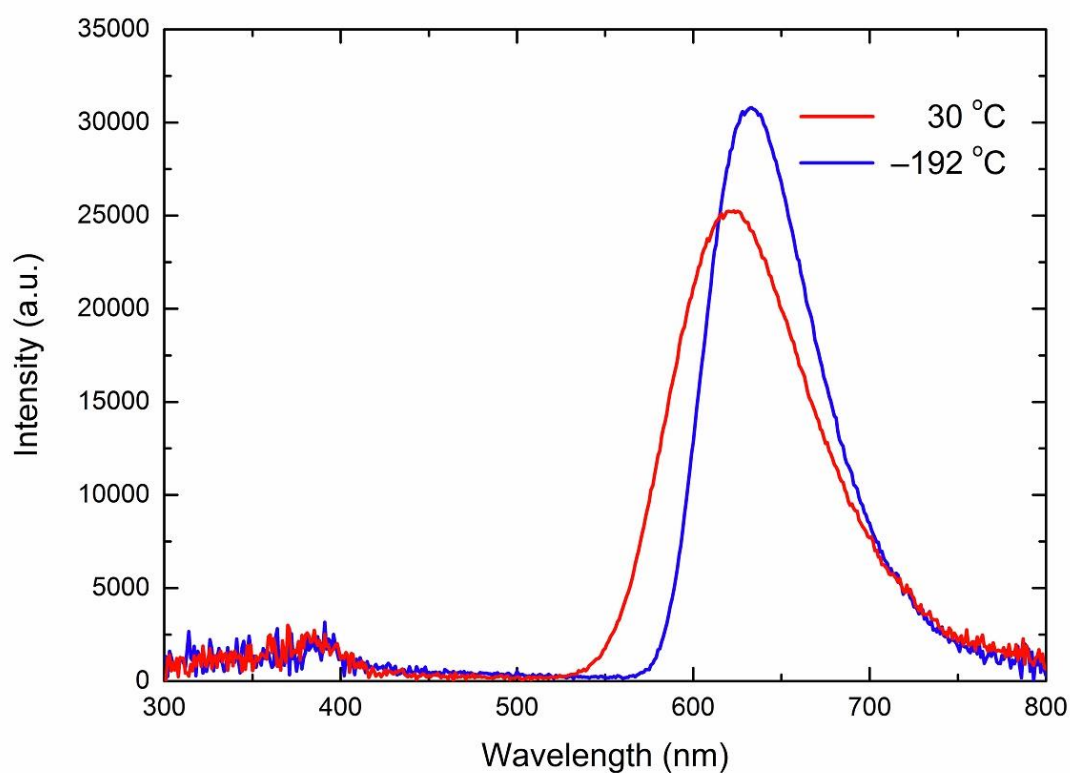


Figure 5.1.4. CL spectra of CM1259 at 30 °C and -192 °C.

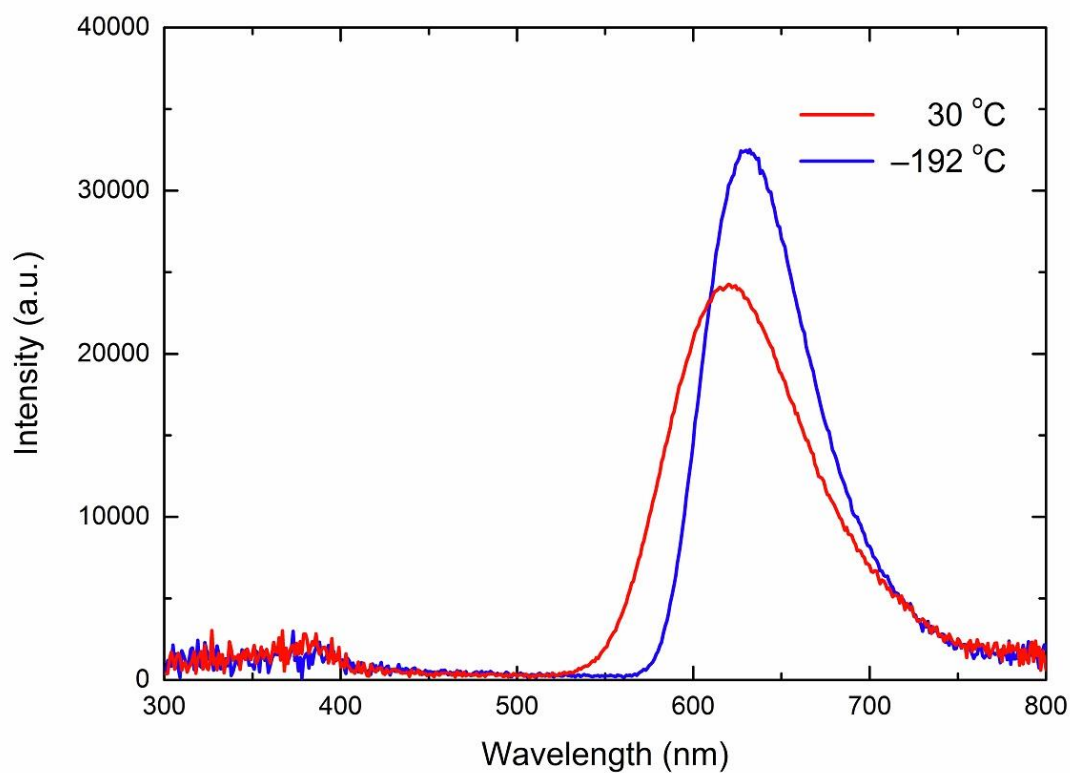


Figure 5.1.5. CL spectra of CM3520 at 30 °C and -192 °C.

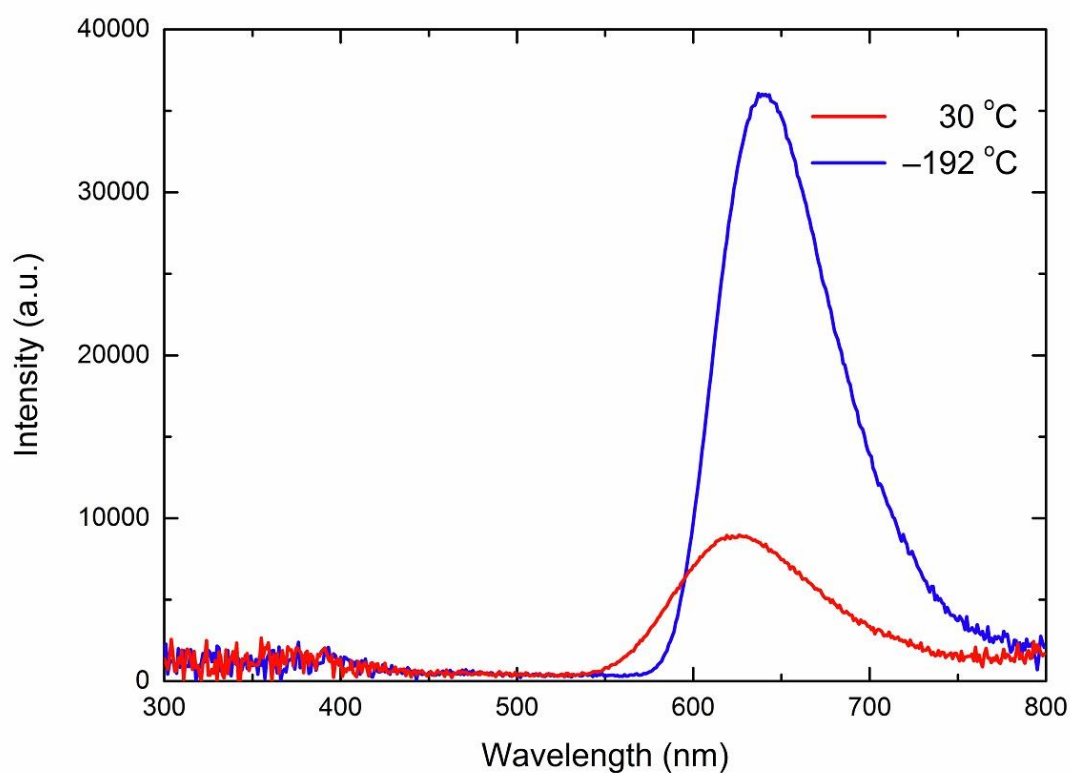


Figure 5.1.6. CL spectra of CM9170 at 30 °C and -192 °C.

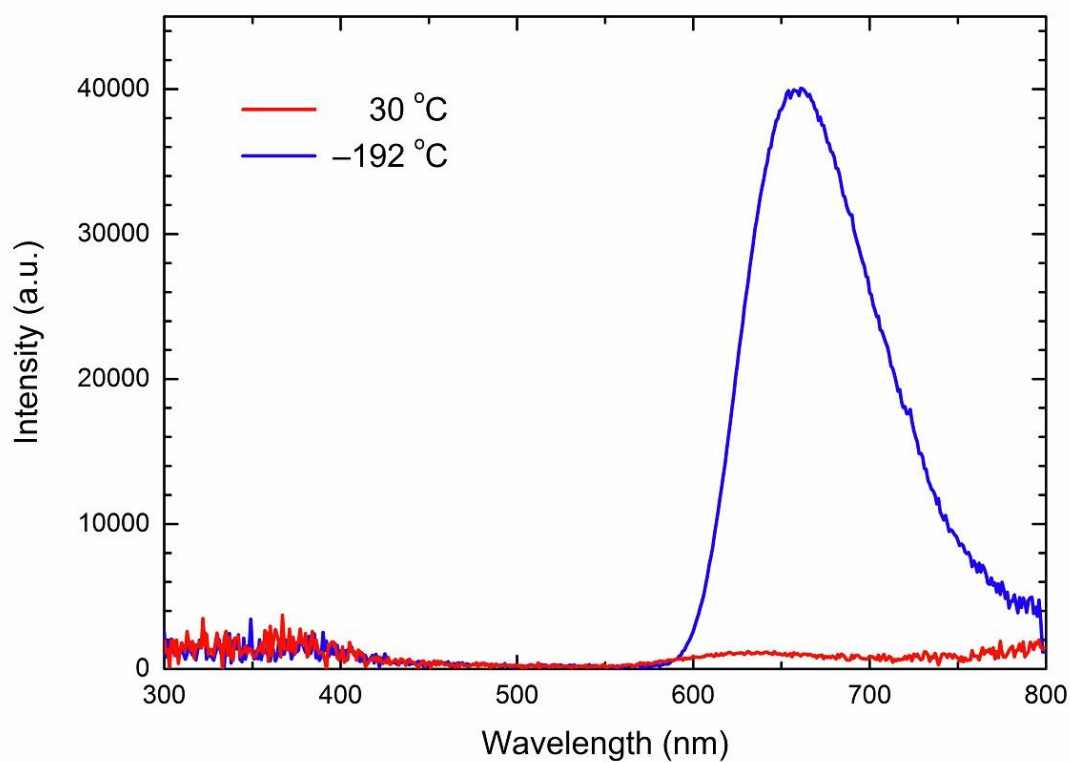


Figure 5.1.7. CL spectra of CM66500 at 30 °C and -192 °C.

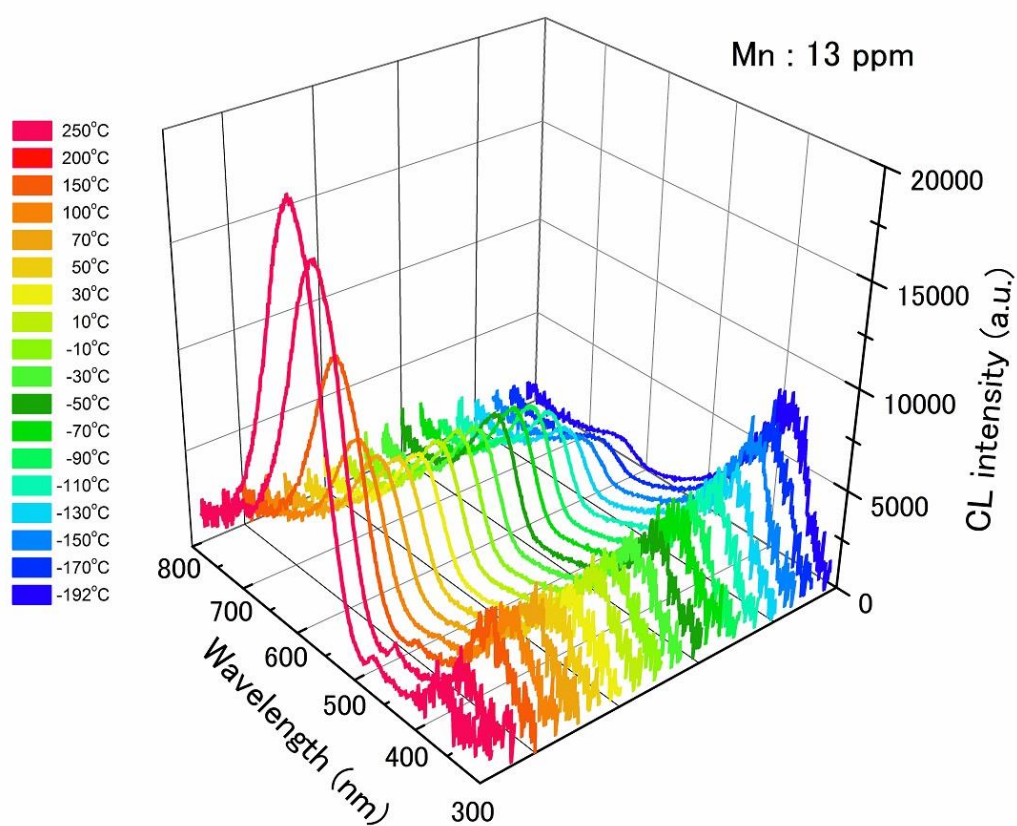


Figure 5.1.8. CL spectra of CM13 at various temperatures.

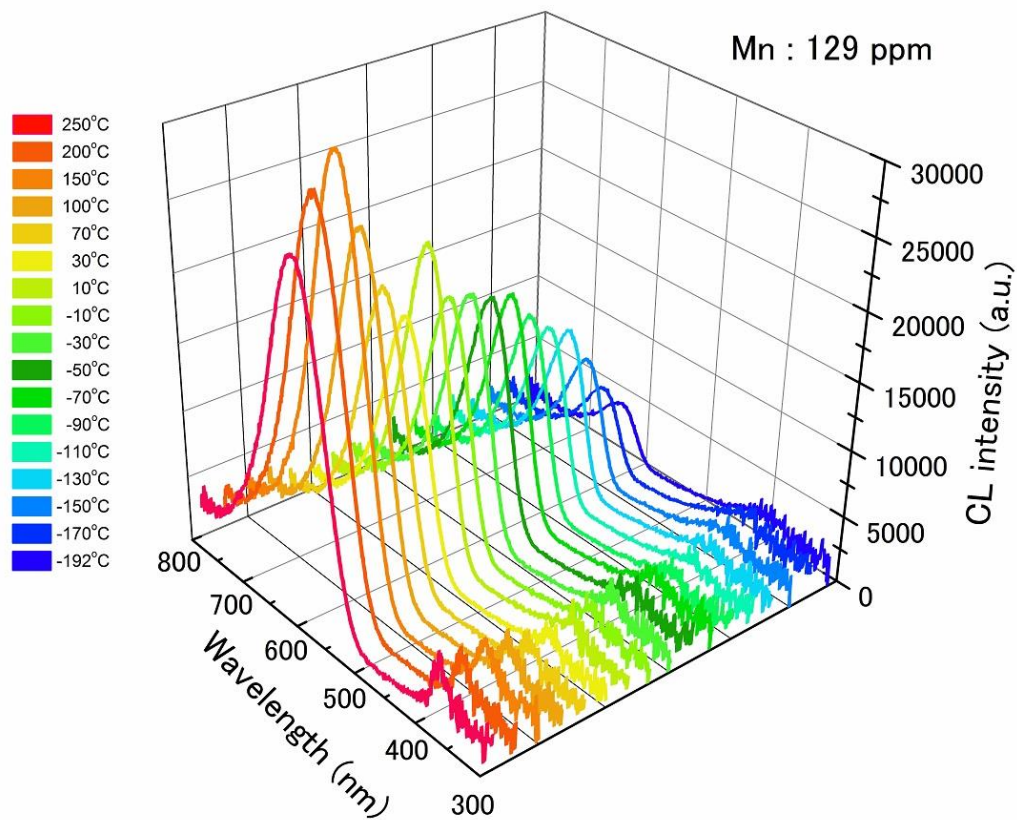


Figure 5.1.9. CL spectra of CM129 at various temperatures.

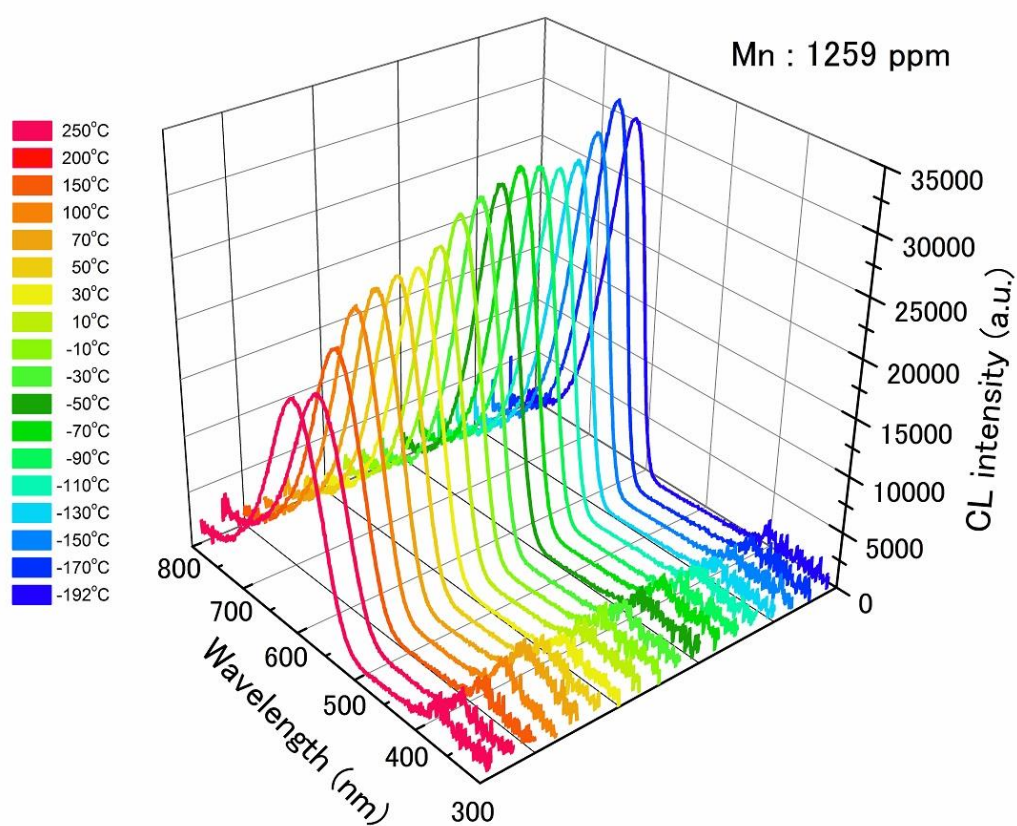


Figure 5.1.10. CL spectra of CM1259 at various temperatures.

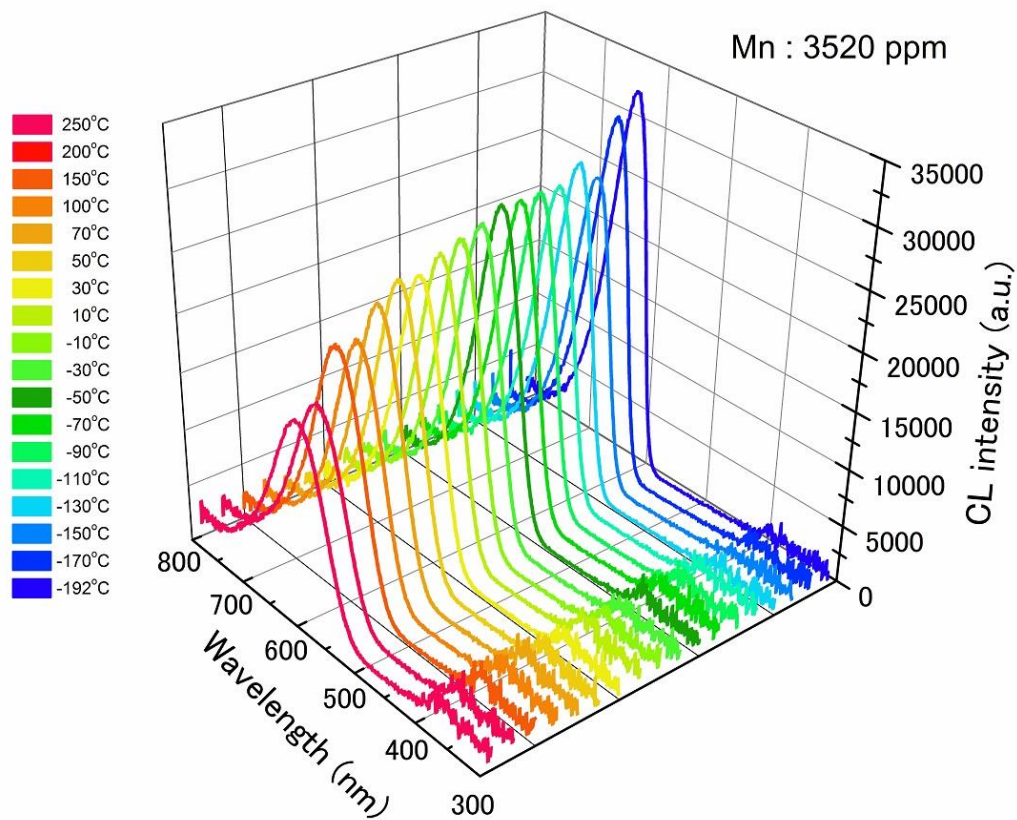


Figure 5.1.11. CL spectra of CM3520 at various temperatures.

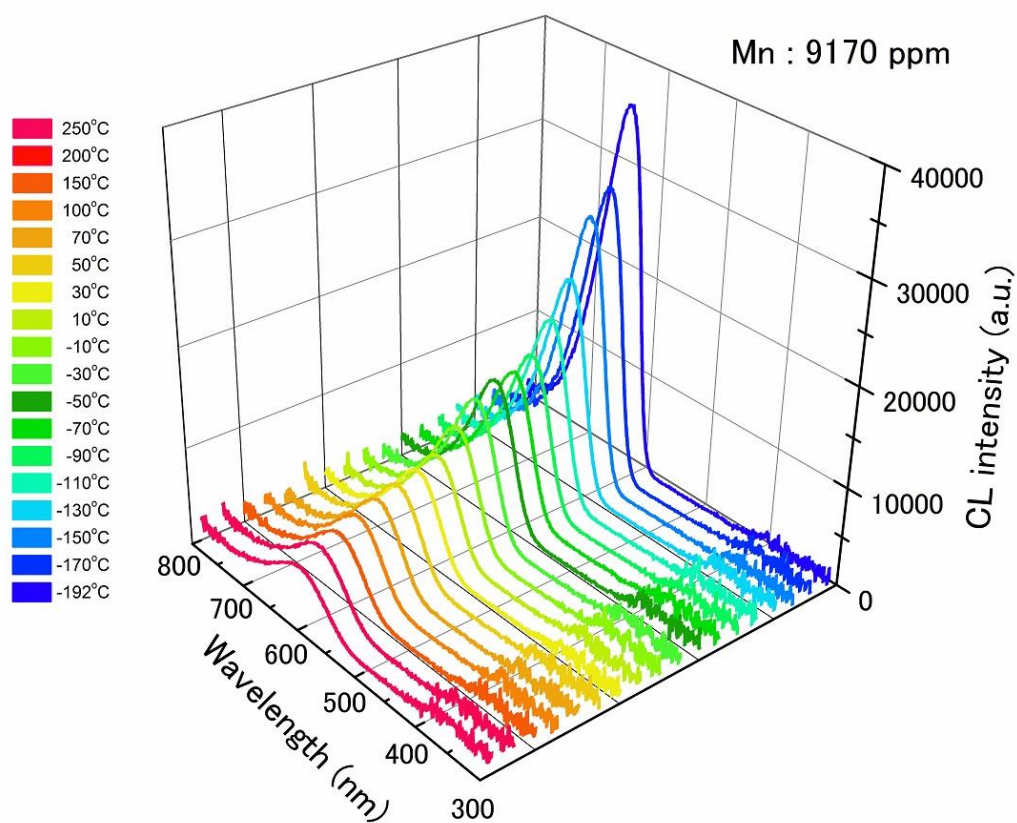


Figure 5.1.12. CL spectra of CM9170 at various temperatures.

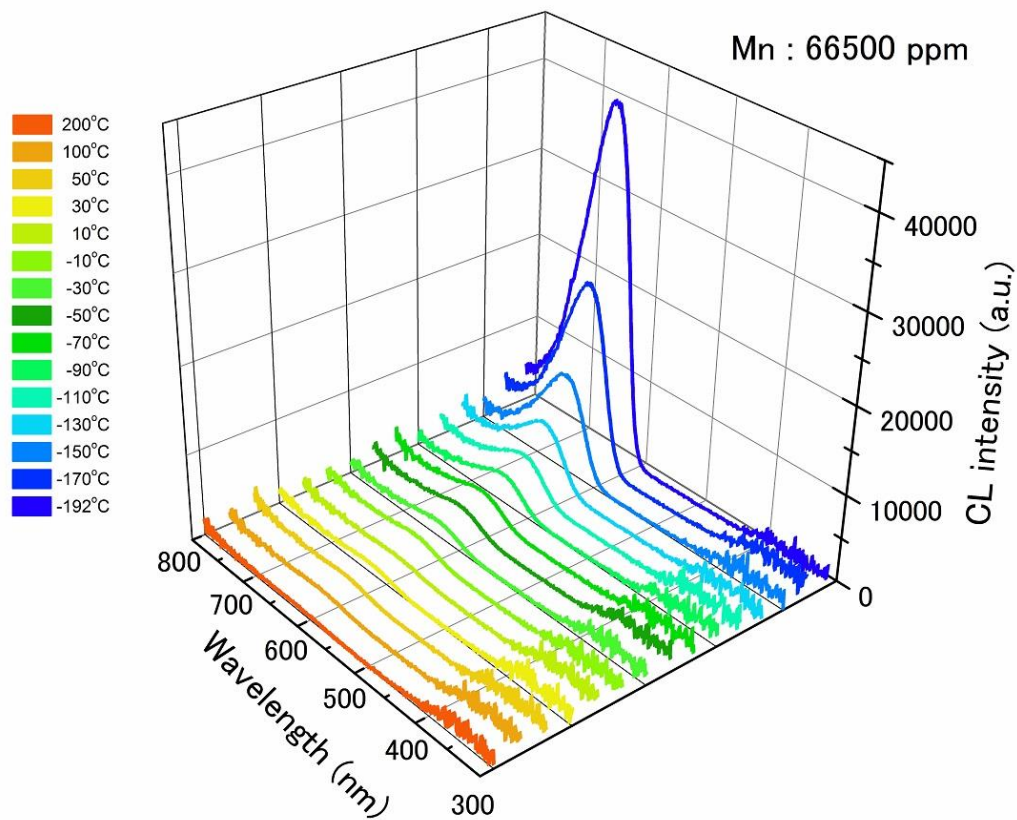


Figure 5.1.13. CL spectra of CM66500 at various temperatures.

5. 1. 4. 考察

calcite の Mn^{2+} アクチベーター発光に関しては、従来からよく研究がなされており、赤色領域 (580~650 nm) にバンドスペクトルを示すことが知られている (例えば Marshall, 1988; Machel et al., 1991)。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ピークが認められ、ピーク波長から calcite 中の Ca イオンを置換した Mn^{2+} に帰属された。これは Mn^{2+} イオンの 3d 軌道電子における $^4\text{G} \rightarrow ^6\text{S}$ 遷移によっている (Marfunin, 1979)。また、Mn 濃度の低い calcite (CM12、CM126) においては、青色領域の 370nm 付近にピークを持つブロードな CL スペクトルも確認できた。この青色発光は、“background blue” と呼ばれ、intrinsic な構造欠陥に起因するものと考えられている (例えば Habermann et al., 1991; Richer and Zinkernagel, 1989)。また、Richer and Zinkernagel, 1989 は、Mn および Fe 濃度の低い calcite においてのみ視認できることを報告し、不純物中心による発光とは関係がないことを示した。その他の遷移金属元素や希土類元素からの CL 発光は認められなかった。

5. 1. 4. 1. CL の試料温度効果における結晶場の影響

全ての試料について、各温度の CL スペクトルを感度補正し波長をエネルギー値 (eV) へ変換したスペクトル波形を求めた。これらスペクトルデータをガウス関数によるピークフィッティングすることにより、いずれの試料からも赤色領域の 1.85~2.0 eV に発光ピークを認めた。得られたピークエネルギーを試料温度に対してプロットし、図 5.1.1.4 に示した。試料温度の上昇とともに、ほぼ直線的にピークエネルギーが高エネルギー側 (短波長側) へシフトしている。3.2. 章で説明した結晶場理論に基づけば、試料温度の上昇に伴い配位子間距離 (Mn-O) が増し結晶場強度 Dq の減少をまねき、これにより励起準位 ($^4\text{T}_{1g}$) と基底準位 ($^6\text{A}_1$) 間の遷移エネルギーが大きくなることに起因していると推察される。試料温度が calcite の結晶構造に及ぼす影響については多くの研究がなされている (例えば Markgraf and Reeder, 1985)。それらによれば、室温から分解温度までの広い範囲において、試料温度の上昇とともに格子定数 a はやや大きくなる程度であるが c は顕著な増加を示し、M-O 距離には明らかな伸長がみられる。

これは、格子を構成する Ca および O 原子の熱振動が激しくなったことによる。したがって、 Mn^{2+} アクチベーターによる発光ピークの高エネルギー側へのシフトは、試料温度上昇に伴う配位子間距離(Mn-O)の増加が原因であろう。

また、Mn 濃度の高い試料ほど、ピークエネルギーはいずれの試料温度でも低い値をとる(図 5.1.15.)。一般に calcite 構造の場合、Mn 濃度の高い試料ほど、イオン半径の小さい Mn^{2+} がイオン半径の大きい Ca^{2+} を置換し格子に入ることにより、結晶格子が縮小し格子定数が小さくなることが、calcite-rhodochrosite 固溶体の研究から明らかになっている(例えば Clonrancor and Nlnorsry, 1987)。したがって、アクチベーター濃度が高くなると Mn^{2+} イオンと配位子との距離が徐々に小さくなり、この効果は Dq の増加をもたらし、励起準位と基底準位間の遷移エネルギーが小さくなるように作用すると考えられる。

一方、ガウス関数で近似された Mn^{2+} アクチベーターによる発光ピークの半値幅(half width at half maximum: FWHM)は、いずれの試料とも試料温度の上昇に伴い増加する傾向が認められた(図 5.1.15)。Walker et al. (1991)は、 Mn^{2+} に起因する CL スペクトルピークの半値幅は室温に比べ、 $-192\text{ }^{\circ}\text{C}$ において約 20%小さいことを指摘している。本測定結果でも、同程度の減少が認められた。CL スペクトルの形状は、励起状態と基底状態の遷移に関するエネルギー準位の広がり、それら相互間の遷移確率の分布ならびに格子振動とのカップリングにより定まる。試料温度の上昇は、熱運動による格子振動の増大を引き起こし、スペクトルピークがブロード化したと推定される。殊に、CM66500 のピーク波長と半値幅の値は、高温領域において分散した。これは、室温以上での CL スペクトルの発光強度が非常に微弱だったため、ピークフィッティングの際に不確定さが大きくなったためと考えられる。

この様に、calcite の Mn^{2+} アクチベーターによる CL 発光は、結晶場の変化を鋭敏に検出することが可能であり、他の分析手段では得られない貴重な結晶化学的情報を提供してくれる。

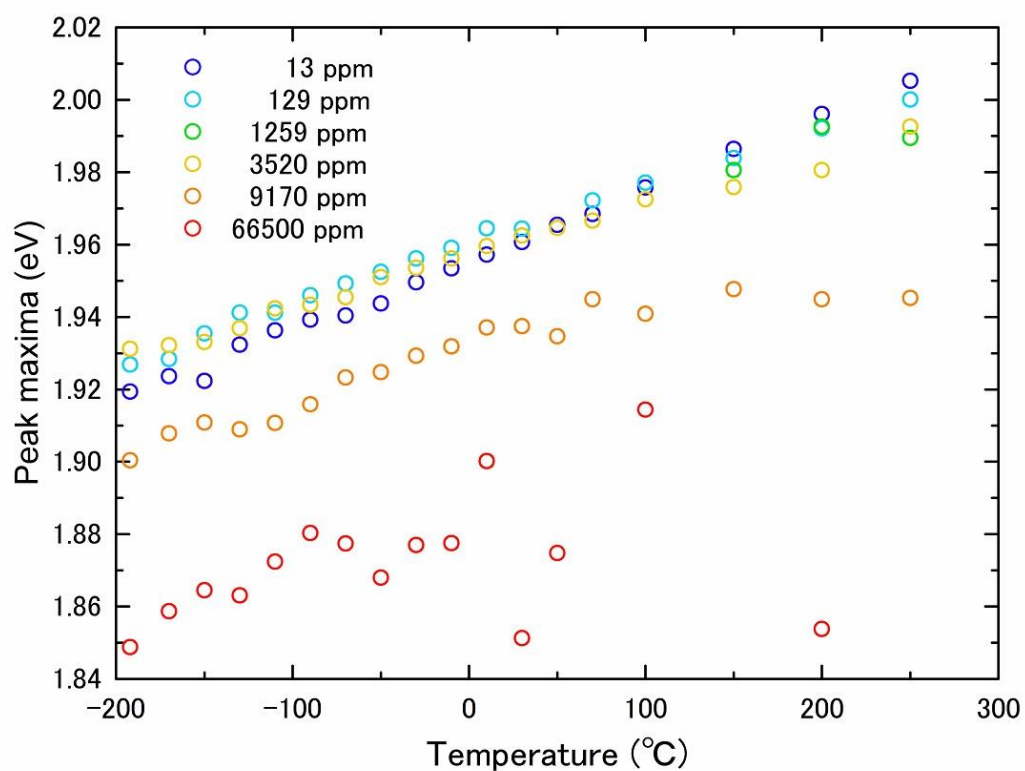


Figure 5.1.14. Peak maxima of CL spectra of calcite vs. sample temperatures.

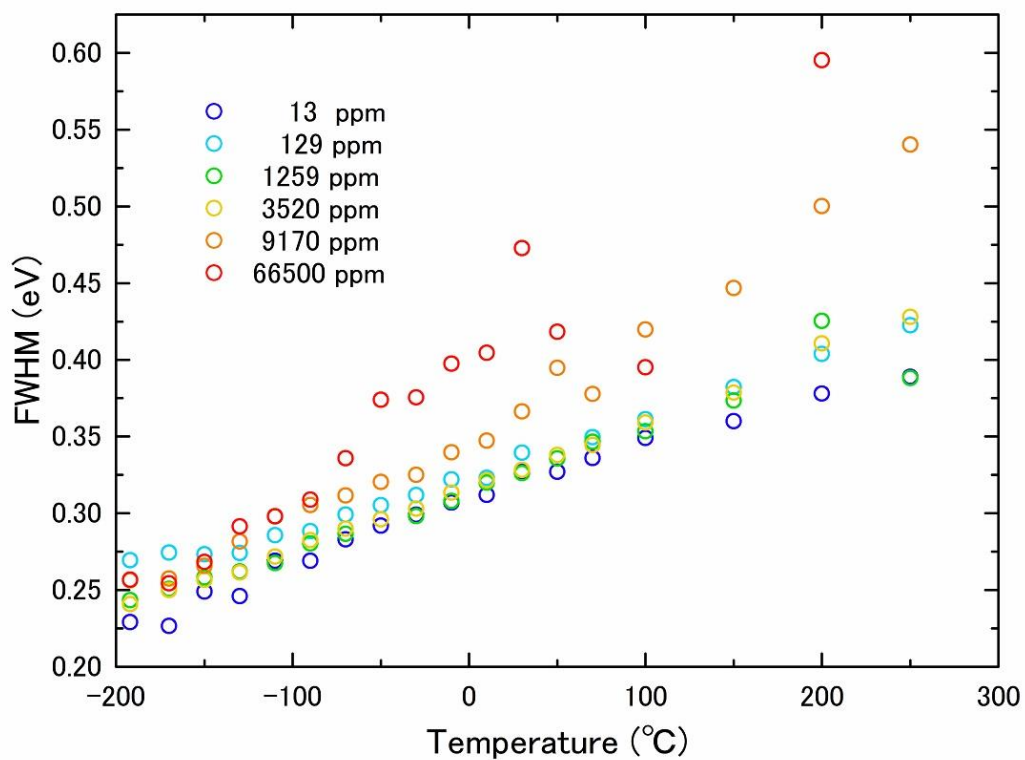


Figure 5.1.15. FWHM of CL spectra of calcite vs. sample temperatures.

5. 1. 4. 2. CL の温度依存性の定量的評価

鉤物の CL 発光に関して、そのスペクトル形は基底準位および励起準位の最低エネルギーを示す配位座標の差(一般にホアン・リー因子 S で表される)が小さいとローレンツ型を、また大きいときはガウス型の関数をなすことが知られている(例えば、Blasse and Grabmaier, 1994; Stevens-Kalceff, 2009)。一般に希土類元素がアクチベーターとして作用する場合、 S は 0~1 と小さくローレンツ型のスペクトルピークの形状を示し、構造欠陥や遷移金属元素が発光中心をなすときは、 S が 10 以上と大きくガウス型の関数で近似できることが示され、実際に石英の CL スペクトル解析において Stevens-Kalceff (2009)は構造欠陥による発光ピークをガウス関数により近似し波形分離解析できることを示した。したがって、試料温度制御下で得られた calcite の CL スペクトル測定をピークフィッティングによりガウス関数で近似し、この積分強度から発光効率(η)を求め、試料温度変化に伴う CL 発光の挙動を定量的に評価することを試みた。

CL の試料温度の影響は著しく、ルミネッセンス効率は、試料温度が上がるにつれて急激に減少する。3.2.章で説明した Mott-Seitz モデルによれば、ルミネッセンス効率は、励起状態から基底状態への輻射遷移と非輻射遷移の確率の大きさの比で決まる。輻射遷移確率は、近似的に温度に無関係であるが、非輻射遷移確率は(6.1.1.)式で表される(前田、1963)。

$$S \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad \cdots(6.1.1.)$$

ルミネッセンス効率(η)は輻射遷移確率(A)と非輻射遷移確率から、(6.1.2.)式で与えられる。

$$\eta = \frac{A}{A + S \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)} \quad \cdots(6.1.2.)$$

一般に発光効率は、低温からある温度まで一定で、非輻射遷移が著しく起こる温度になると急激に減少する。この現象は、温度消光と呼ばれ、温度上昇に伴って非輻射遷移確率が大きくなることに起因する。(6.1.1.)式を $\ln[(1/\eta)-1] = -(E/k) \times (1/T) + \ln(S/A)$ のように変形

して、 $1/T$ (T : 絶対温度) に対する $\ln[(1/\eta)-1]$ の値を用い Arrhenius プロットし、最小自乗法による直線の傾きから各試料の活性化エネルギー: E を算出した (図 5.1.16)。ここで、 η は各発光ピークを近似したガウス関数の積分強度を基にし、一連の試料温度変化で得られた値の最大値を 0.9 に仮定した。実際には、 η を 0 K での発光強度を 1.0 として充てるべきであるが、求めることができないため、石英の報告 (奥村、2006) にしたがってこの様な仮定をとった。今回用いた 1 つの発光過程による Mott-Seitz モデルの場合、算出される活性化エネルギー値はこの仮定の影響を受けない。

しかしながら一部試料には、試料温度の上昇とともに発光強度の増感が認められ、Mott-Seitz の温度消光モデルを仮定して説明を付けることができない。Barnet and Bailiff (1997) は、長石鉱物の試料温度を変化させて X 線励起ルミネッセンス (XL) を測定し、発光強度の温度依存性を評価した。斜長石は通常の温度消光過程を示したが、アルカリ長石 (sanidine) は試料温度の上昇に対して増感を呈した。彼らは、6.1.2. 式の逆数を取り、 $I = C_1[1+C_2\exp(-W/kT)]$ の式で増感過程の活性化エネルギーを表した。 C_1 と C_2 は常数で、 W は活性化エネルギーに相当する。したがって、本研究では、温度消光過程については Mott-Seitz モデルで示される活性化エネルギー (E) を、また増感過程では Barnett-Bailiff モデルを仮定した活性化エネルギー (W) を求めた。測定結果から、calcite の CL における試料温度効果は、 Mn^{2+} アクチベーター濃度により大きく異なることから、Mn 濃度ごとに考察を進める。

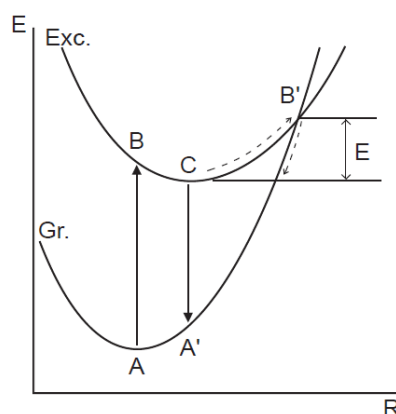


Figure 5.1.16. Schematic configuration diagram for temperature quenching model modified after Maeda (1963) and Kushida (1991).

Mn 濃度の低い試料 (CM13、CM129)

CM13 は、Back ground blue の青色発光と Mn^{2+} アクチベーターによる赤色発光が認められ、試料温度の上昇とともに前者は消光し後者は増感する、相反した挙動を示した。また、その程度はいずれも $-193 \sim 70^\circ\text{C}$ 間は穏やかであるが、 70°C 以上では比較的急になる (図 5.1.8、図 5.1.9)。これらの過程をアレニウスプロットに表し、結果を図 5.1.17. に図 5.1.18. 示す。プロットの直線関係から、赤色発光は $-193 \sim 70^\circ\text{C}$ 間での増感による活性化エネルギーは $W = 0.024 \text{ eV}$ を、また 70°C 以上では一桁高い $W = 0.25 \text{ eV}$ の値が得られた。CM129 においても試料温度に対しほぼ同様な CL 挙動が認められ、 $-193 \sim 10^\circ\text{C}$ 間で $W = 0.024 \text{ eV}$ 、 10°C 以上で $W = 0.21 \text{ eV}$ となった。一方、Back ground blue に起因する青色発光は、 $-193 \sim 70^\circ\text{C}$ 間の消光の活性化エネルギーは $E = 0.026 \text{ eV}$ を示すが、 70°C を境にその後急激な減衰に転じ活性化エネルギーは $E = 0.223 \text{ eV}$ となった。しかし、C126 からは青色発光はほとんど検出できなかった。図 5.1.17. と図 5.1.18. を統合し図 5.1.19. に示した。この結果から、特に Mn 濃度の低い CM13 は赤色発光の増感過程と青色発光の消光過程が相反するように起こり、同じ試料温度を境にそれらの程度は急激に変化する様子が認められた。また、それら過程での消光および増感の活性化エネルギーはほぼ同じ値を示した。前述した通り、試料温度と結晶格子の関係は、熱振動による原子間距離の伸長により解釈でき、その効果は一様であり、 70°C 付近における不連続性はみられない。したがって、Mn 濃度の低い calcite に特異的な CL の温度依存性は、結晶場の変化では説明できず、恐らく本質的な発光のメカニズムによるものであろう。

これらの CL 挙動は、明らかに back ground blue の青色発光と Mn^{2+} アクチベーターによる赤色発光が密接に関わっていることを示す。したがって、両者を組み入れた配位座標モデルを図 5.1.20. に示す。このモデルでは、構造欠陥の発光に関与する励起状態の最低エネルギーは Mn^{2+} イオンの最低励起エネルギーよりも低く、その配位座標は基底状態の極小を与える位置により近い。電子線照射により電子は、基底状態から構造欠陥の励起状態に遷移する。低温度下では、この状態の電子は、その後構造欠陥の最低励起エネルギー位置へ移動

し、次に基底状態へ輻射遷移して青色の発光を発現する。このとき Mn^{2+} の励起準位へもわずかながら電子が移って赤色の発光に寄与している。試料温度が上昇すると電子はさらに高い位置にある励起状態に上がる確率が増加する。すると、電子は構造欠陥と Mn^{2+} の励起状態が再度交わるところに近づいて、 Mn^{2+} の励起状態へと移り赤色発光は増感するが、逆に青色発光の強度は減衰する。この間の活性化エネルギーは、赤色発光と青色発光の求められた値から約 0.025 eV になると推察された。さらに試料温度が上昇すると、 Mn^{2+} 発光の励起状態と構造欠陥の励起状態の曲線が交わり、構造欠陥の励起状態に移っていた電子がさらに Mn^{2+} 準位に移動することになり、青色発光のさらなる減衰と Mn^{2+} による赤色発光の一層の増感が起こる。その試料温度が 70 °C である。この間の活性化エネルギーは、おおよそ 0.22 eV の値をとる。後者の活性化エネルギーが大きいのは、この様な二つの過程が合わさったものを反映しているからである。CM129 では構造欠陥の青色発光を検出できなかったが、自然界の鉱物には構造欠陥が少なからず存在しているため、C13 に比べ Mn 濃度が高いため相対的に赤色発光が強く、上記のエネルギーのやり取りが起こっている割合が比較的少なく、相対的に青色発光が低下したためである。

Mn 濃度が高い試料 (CM9170、CM66500)

Mn 濃度が高い CM9170 および CM66500 の両試料とも顕著な温度消光を示した(図 5.1.12、図 5.1.13.)。CM9170 は、アレニウスプロットにおいて直線関係が得られ、その活性化エネルギーは 0.03 eV であった(図 5.1.21.)。CM66500 も同様に直線関係を示し、活性化エネルギーは 0.054 eV と求められた(図 5.1.22.)。これらは、典型的な Mott-Seitz モデルの温度消光によく合い、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振動へ伝達されたと推察される。

calcite の不純物中心は主に、 Mn^{2+} イオンがアクチベーターとして Fe^{2+} がクエンチャーとして作用する。本研究で使用した試料の Fe 含有量は 100 ppm 以下と極めて少なく、 Fe^{2+} のクエンチャー効果を考慮する必要はなく、 Mn^{2+} イオンのアクチベーターによる CL 発光を検討

対象とする。Mn 濃度が高い CM9170 および CM66500 の常温付近 (30 °C) の CL は、Mn 濃度の低い試料 (CM1259、CM3520) に比較すると著しく発光強度が低い (図 5.1.1.)。Machel et al. (1991)によると、 Mn^{2+} の濃度消光は約 50000 ppm 以上で顕著に起こることが報告されている。しかしながら、最近の研究では 500~1000 ppm のアクチベーター濃度において消光効果の影響が出はじめることが分かってきた (例えば Habermann et al., 2000; Polgári et al., 2007)。したがって、室温での CL 強度を比較すると CM66500 は、CM9170 より濃度消光効果の影響を強く受けていると考えられる。一方、液体窒素温度に近い低温度下では明らかに Mn 濃度の高い CM66500 が CM9170 より著しい発光強度の増感を示した (図 5.1.21., 図 5.1.22.)。この結果は、低温下では calcite における Mn^{2+} アクチベーターの濃度消光効果が解消されることを示唆する。

発光中心イオンの濃度増加にともない母結晶の発光強度 (発光効率) が低下する現象は濃度消光として知られていて、励起エネルギーが発光中心イオン間を移動し、その後に発光をともなわない過程 (無輻射遷移過程) を経て不活化することによる。この無輻射遷移過程が起こる確率は、発光中心イオン間の距離が大きくなるほど小さくなる。したがって、発光中心イオンの濃度が上昇すれば、結晶構造中で占め得るサイト間の距離が小さくなり、濃度消光が起こりやすくなる。このことは、濃度消光を起こしているアクチベーターのエネルギー伝達距離が試料温度に依存している可能性を示唆する。Blasse and Aguilar (1983)は、calcite における Mn^{2+} アクチベーター間のエネルギー伝達距離を 5 Å と報告している (試料温度は不明)。calcite の Mn^{2+} が入りうるサイトは第一近接に 6 サイト、第二近接に 6 サイト存在する (Chang et al., 1996)。各々、中心の Mn^{2+} イオンから 4.04 Å および 4.99 Å の距離を有する。したがって Mn^{2+} は通常第二近接サイトまでエネルギーが伝達しており、試料温度が低温になるとこの伝達距離が小さく、あるいは制限されることが考えられる。このため、発光中心イオン (Mn^{2+}) の電子が励起状態から基底状態へ下方遷移する際のエネルギーは近接のアクチベーターへ繰り返し伝搬され消滅するところが、試料温度の低下とともに電子の移動距離が縮小することによりエネルギーが近接する発光イオンへ伝達される確率が減り、その分発光強

度の上昇を引き起こしたと考えられる。この効果は、恐らくアクチベーター濃度が高いほど顕著であると推される。このような事象の報告は見当たらず、おそらく今般が初めての事例である。

Mn 濃度が中程度の試料 (CM1259、CM3520)

アクチベーター濃度が中程度の試料 (CM1259、CM3520) では、試料温度の上昇とともにスペクトルピークのブロード化とスペクトル強度の減少が認められるが、ガウス関数近似から求めた積分強度(発光効率)は広い温度範囲においてあまり変化がみられなかった(図 5.1.23., 図 5.1.24.)。Medlin(1968)は、カルサイト構造における Mn^{2+} の配位座標モデルを提案した。それによれば、輻射遷移に関与する第一励起準位 $^4\text{G}(\text{T}_{1g})$ のポテンシャル曲線は、基底準位 $^6\text{S}(\text{A}_{1g})$ 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ほとんどないと考えられる。このため、試料温度効果による CL 強度変化を示さないと推察される。また、Mn 濃度の低いカルサイトの CL にみられる、試料温度上昇に伴う増感現象は確認できなかった。この結果の原因は、CM1259 の場合、低濃度の Mn^{2+} 試料 (CM13 と CM129) でみられた Mn^{2+} 発光中心と構造欠陥中心の励起準位間のエネルギーのやり取りによる試料温度上昇に伴う赤色発光の増感効果は、濃度消光効果の解消による消光効果のため相対的に認められ難くなったためである。また、CM3520 は、構造欠陥に起因する発光中心濃度が Mn 濃度と比べ格段に低いため、増感効果は無視できるほど小さくなっていると推察される。

つまり、ある一定のアクチベーター濃度 (500~1000ppm) に達していると、常温では検出できない濃度消光効果が低い温度では局在的に生じ、試料温度が液体窒素温度近くになると、少なからず存在する Mn^{2+} アクチベーター間のエネルギー伝達の制限が解消されて、増感過程に寄与していると考えられる。以上のアクチベーター濃度を異にする calcite の試料温度効果についての結果と考察から、calcite は試料温度を変化させると、元々存在する構造欠陥中心と不純物中心の励起状態の電子同士でエネルギーの交換を行い、発光の減衰と増感を

併せ持つ複雑な試料温度効果を示すことが分かった。鉱物における構造欠陥の生成の原因は、その鉱物の生成環境(特に生成温度)によるものが多いと考えられ、生成環境と温度消光効果の関係性をさらに詳細な評価を行うことで鉱物生成時における地球科学的環境の推定に応用できる可能性がある。さらに、濃度消光効果は、試料温度を液体窒素温度近くまで冷却することにより、消失できる可能性が示唆されたことから、calcite の CL を低温度下で計測することで、極微量から高濃度までの Mn^{2+} イオンの分布を容易に評価できる可能性がある。また、従来の研究では Mn 濃度が高いため、発光強度の減衰あるいは消失によって像の観察ができないあるいは CL スペクトルの計測が困難であった試料(例えば manganoan calcite $\text{Ca}(\text{Mn})\text{CO}_3$; kutnahorite CaMnCO_3 ; Rhodochrosite MnCO_3)においても、今後 CL の定量的評価を行える可能性が見出された。

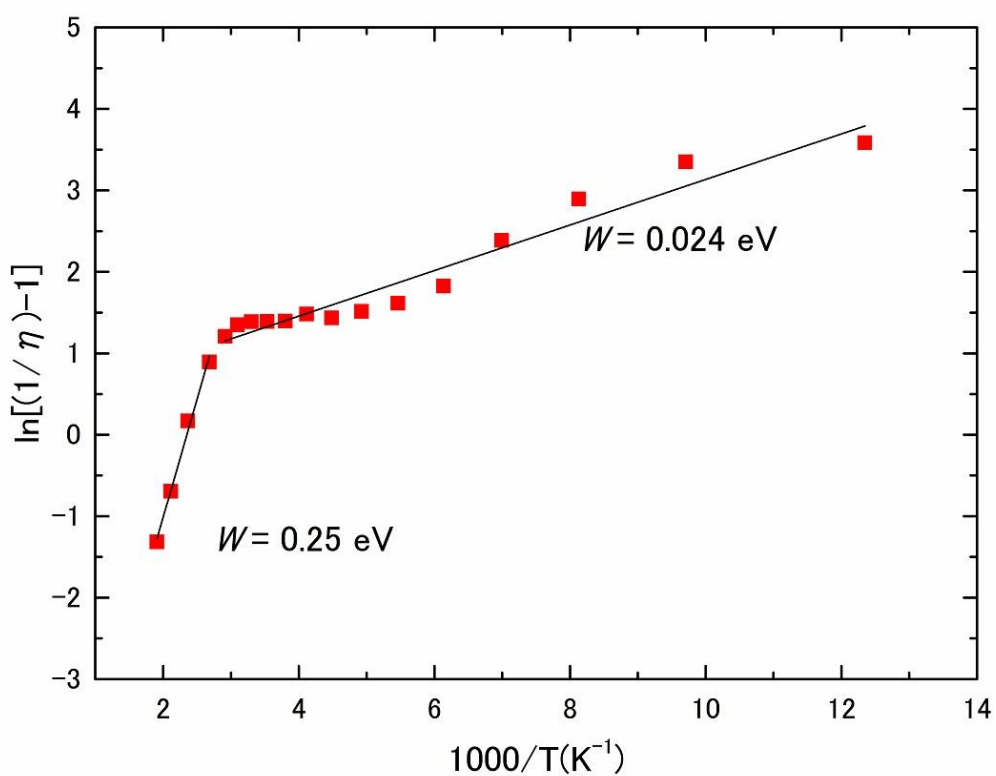


Figure 5.1.17. Arrhenius plots for calcite (CM13) in a red color region.

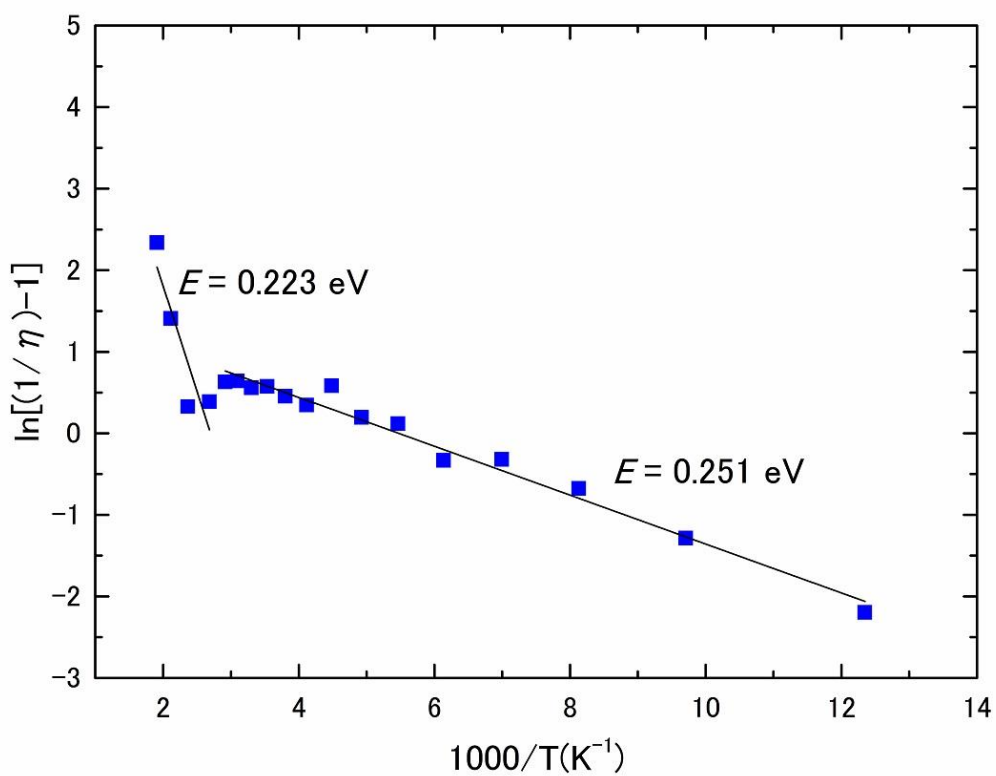


Figure 5.1.18. Arrhenius plots for calcite (CM13) in a blue color region.

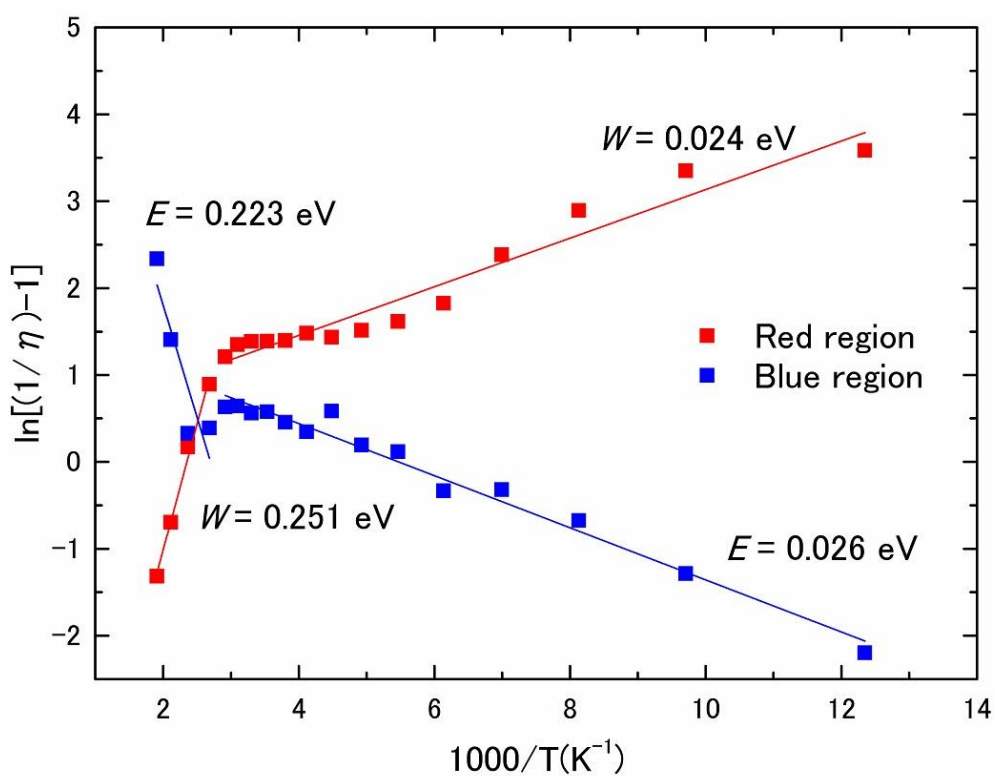


Figure 5.1.19. Arrhenius plots for calcite (CM13) in red and blue color regions.

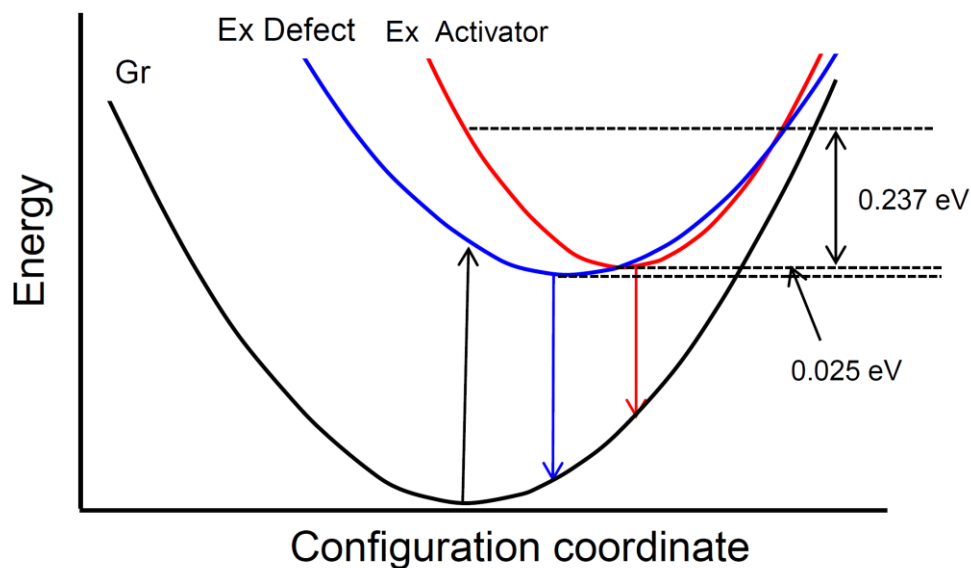


Figure 5.1.20. Schematic configuration diagram corresponding to temperature quenching and sensitizing model for calcite (CM13).

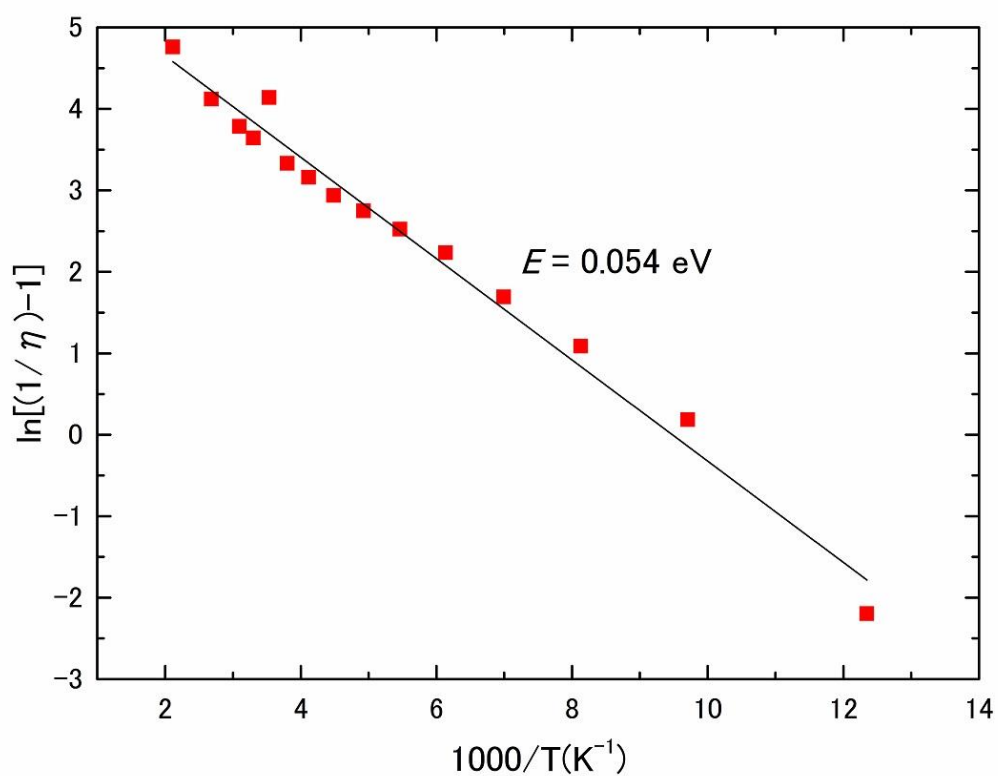


Figure 5.1.21. Arrhenius plot for calcite (CM9170) in a red color region.

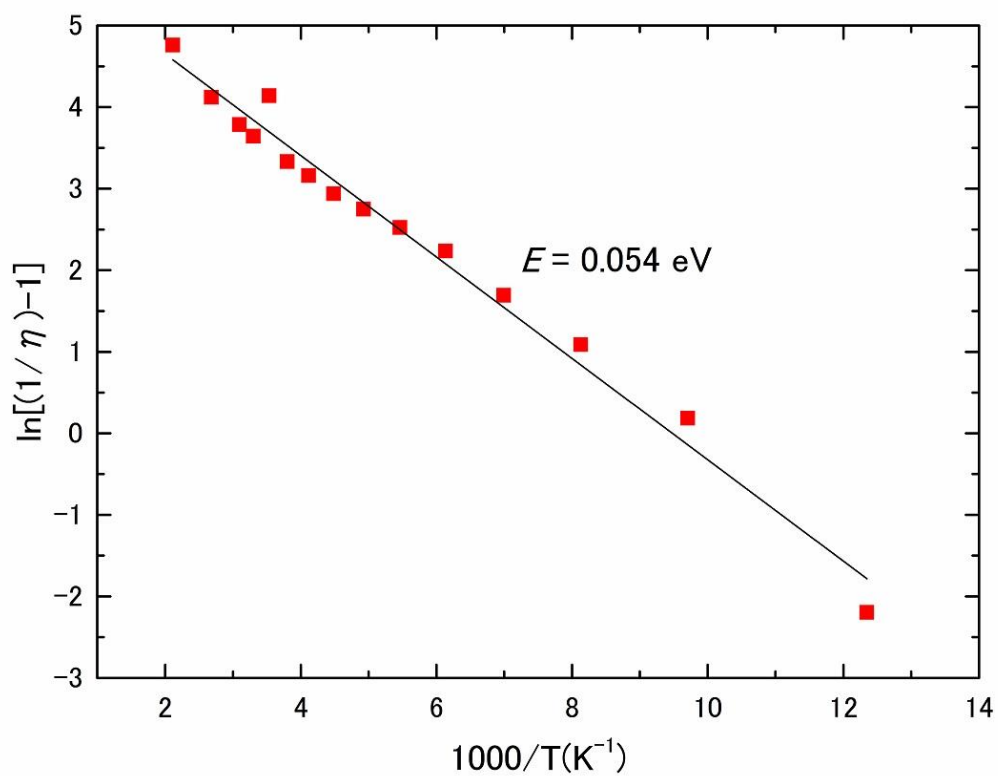


Figure 5.1.22. Arrhenius plot for calcite (CM66500) in a red color region.

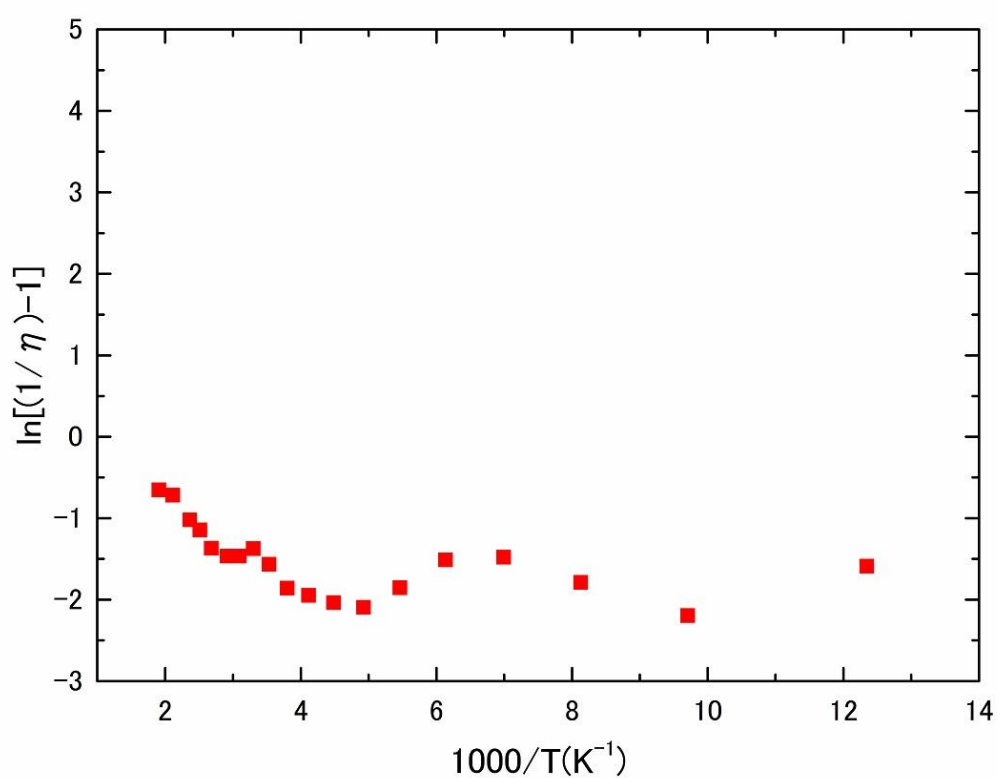


Figure 5.1.23. Arrhenius plot for calcite (CM1259) in a red color region.

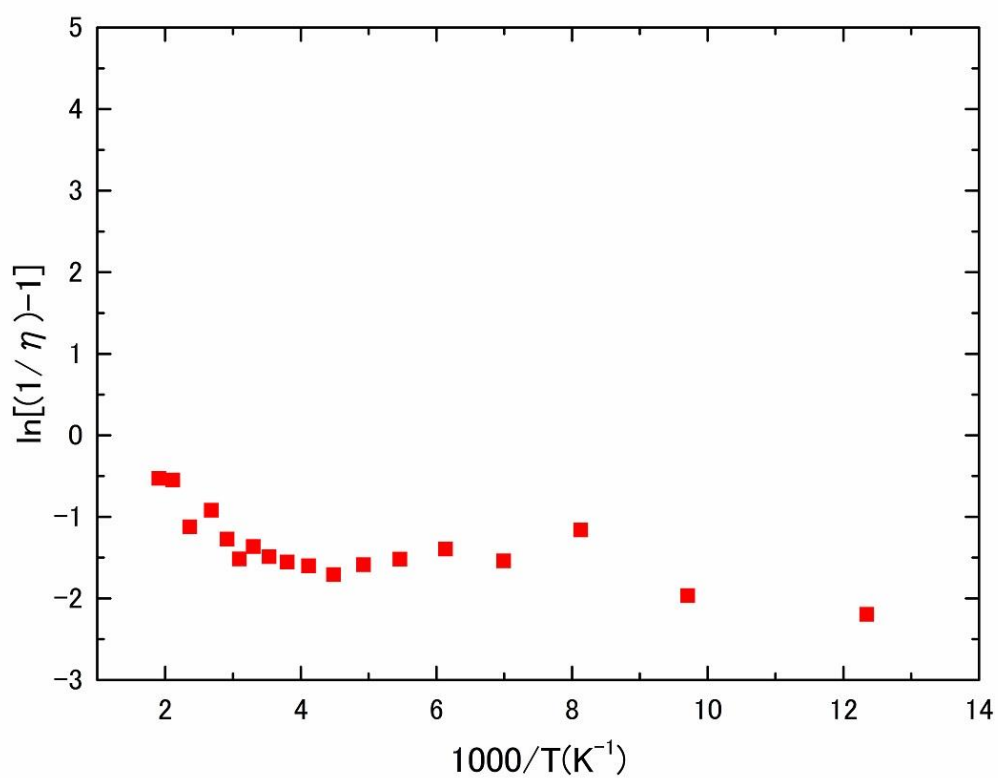


Figure 5.1.24. Arrhenius plot for calcite (CM3520) in a red color region.

5. 2. Magnesite の CL における試料温度効果

5. 2. 1. はじめに

Magnesite (MgCO_3) は、超塩基性岩 (蛇紋岩、カンラン岩、ダンカンラン岩) などのマグネシウムに富む岩石が、炭酸を含む溶液により変質を受け、石灰岩がマグネシウムを含む溶液によって交代することにより生成するものも見られるが、多くは堆積性の炭酸塩岩を構成する副構成鉱物として calcite および dolomite と共に産する (Chang et al., 1996)。magnesite の CL は、従来から鉱物学的性質に近い calcite との比較で、論じられることが多く、magnesite の CL 発光メカニズムに関する詳細な検討はなされていない。特に、試料温度が CL の発現にどのような効果を及ぼすかについて、全く研究されてこなかったといっても過言ではない。したがって、本研究では、calcite の CL と同様に試料温度を制御してスペクトル測定を行い、得られた結果についても calcite の場合と同じ方法で解析を試みた。

5. 2. 2. 測定試料および測定条件

magnesite は大きな単結晶として産することは希であり、世界的に Brumado (Brazil) 産のものが知られている。これは、先カンブリア紀の花崗片麻岩中に熱水交代生成鉱物として生成したものである (Bondenlos, 1954)。本研究では Brumado 産 magnesite の単結晶のみを使用した。偏光顕微鏡観察および EPMA 分析の結果から、試料中に分域組織ならびに組成の不均一性は認められなかった。50 mg の粉末試料を硝酸により分解処理し、溶液を ICP-MS を用い Mg を除く元素の定量分析を行った (表 5.2.1.)。不純物元素として Mn は 555 ppm、また Fe が 389 ppm および Ca が 67 ppm 検出された。希土類元素はいずれも 1~2 ppm 以下の極微量であった。測定試料については径 1~2 mm の大きさに粉碎し、得られた結晶片の 1 つを真鍮製の試料台に樹脂で固定した。試料の作製については、calcite で行った方法に準じた (5.1.2. 章参照)。

CL スペクトル測定にあたっては、SEM-CL を用い、加速電圧 15 kV、照射電流 0.5 nA、

1000 倍のスキャンモード(スキャン領域:165×220 μm)の条件に統一した。予め、電子線照射時間を変えて試料からの CL スペクトルの形状や強度を計測したが、30 分までの時間では変化は見られなかった。したがって、波長領域 300~800 nm を測定するのに約 8 分掛かるが、この間における電子線照射の CL に及ぼす影響はないと判断した。また、時間を空けて同じ位置に電子を照射し、履歴効果を検証したが、いずれの試料とも認められなかった。そのため、試料温度を変化させて CL スペクトルを測定する際は、照射位置が同じになるよう定めた。試料温度の設定はクライオステージを用い、PCD 制御により目標とする温度へ変化させ、設定温度になってから 30 分間保持して変動しないことを確認してから CL スペクトルを測定した。

Table 5.2.1. Chemical compositions of magnesite sample determined by ICP-MS analysis.

Mn	555	(ppm)
Fe	389	
Co	4.2	
Pb	2.9	
Gd	0.15	
Dy	0.30	
Er	0.26	
Yb	0.19	

5. 2. 3. 結果

カラーCL 像観察から赤色の均一な CL 発光が認められ、ゾーニングや分域構造は見られなかった。色調は calcite の CL はややオレンジ色掛かった赤色であるのに対し、magnesite は濃い赤色の発光を呈した。-193, 50 および 250 °C での CL スペクトル測定結果を図 5.2.1 に示す。低温度(-193 °C)では、赤色領域にピーク波長 670 nm 付近を中心とする比較的大きく鋭いバンドスペクトルが認められた。高温度(250 °C)では、やや強度を減じピーク波長 620 nm 付近にブロードなバンドスペクトルが見られた。室温に近い 50 °C においては、前両者に比べ強度が低く、ピーク波長が中間的な 650 nm をとるバンドピークを確認できた。

一連の試料温度変化における CL スペクトル測定結果を図 5.2.2 にまとめた。いずれの試料からも赤色領域からの発光しか認められなかった。低温では明らかなピーク形状の先鋭化傾向が見られた。赤色発光のスペクトルピーク強度は、-192 °C から 50 °C までの昇温において、減衰し続け、50 °C 以上では 250 °C まで緩やかに増感した。CL 発光強度は、-150 °C で最大を示し、-100 °C で最少となった。-150 °C の CL 発光強度は、50 °C の値に比べ約 1.3 倍の増感を示した。発光バンドのピーク波長は、-192~250 °C 間で試料温度上昇とともに短波長側へ約 25 nm シフトした。CL スペクトルピークの半値幅は、-192~250 °C 間で試料温度の上昇に伴い大きくなり、これは約 27 %の増加に相当した。

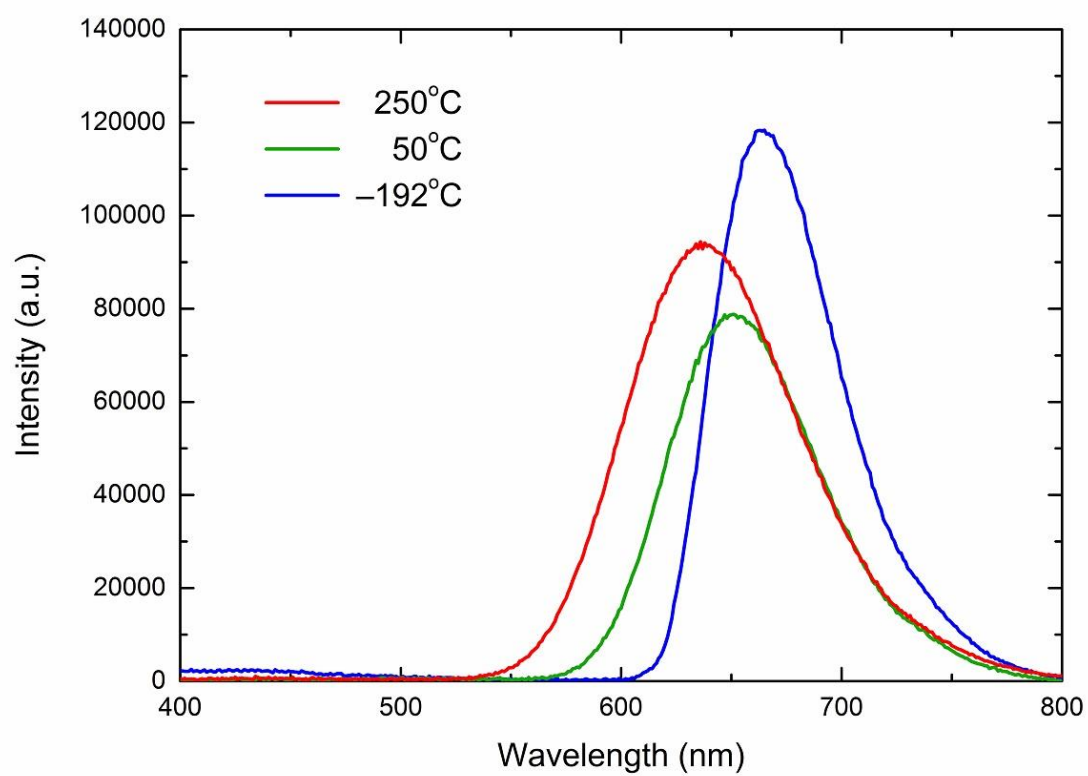


Figure 5.2.1. CL spectra of magnesite sample at -192 , 30 and 250 $^{\circ}\text{C}$.

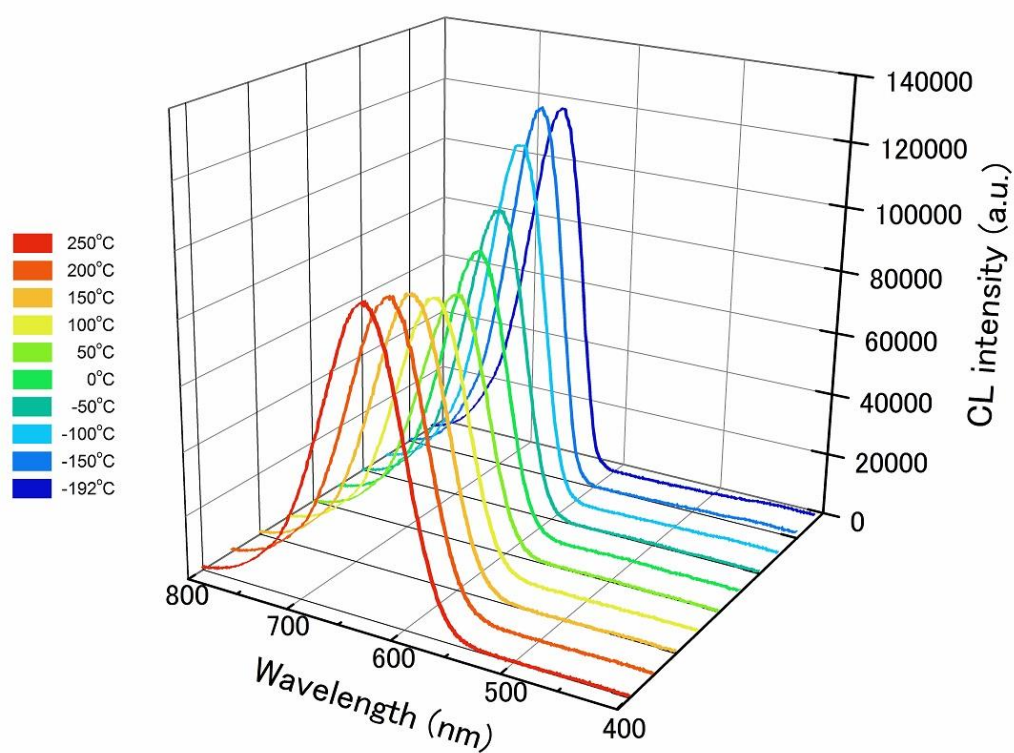


Figure 5.2.2. CL spectra of magnesite sample at various temperatures.

5. 2. 4. 考察

magnesite の CL については、calcite の Mn^{2+} アクチベーター発光との比較で言及される程度で、詳細な研究はなされていない(例えば Götze et al., 2000)。また、発光中心としては Mn^{2+} イオンによる不純物中心の報告しかなく、calcite にみられる "back ground blue" に相当する構造欠陥に帰属される発光中心は知られていない。本試料についても、50 °C においてピーク波長が 650 nm の赤色発光のみが認められ、これは従来の研究結果と比較してみると、 Mn^{2+} イオンの $^4\text{G} \rightarrow ^6\text{S}$ 遷移 3d 軌道電子の遷移によることが分かる (Walker et al. 1991)。また、 Mg^{2+} イオンの半径は Ca^{2+} イオンの値より小さいことから、magnesite における配位子間距離 (Mg-O) は calcite より小さくなり、このため結晶場の強さ Dq は大きくなる。したがって、magnesite のピーク波長は calcite より高波長 (低エネルギー) の値を示す。室温付近では、calcite が 620 nm 付近であるのに対し、magnesite は 650 nm 付近に出現する。

5. 2. 4. 1. CL の試料温度効果における結晶場の影響

各温度の CL スペクトルを感度補正し波長をエネルギー値 (eV) へ変換したスペクトル波形を求め、ガウス関数によるピークフィッティングすることにより、赤色発光のバンドスペクトルピークを解析した。この手順は、calcite で行った方法に準じた (5.1.4.2.章参照)。calcite の場合と同様に、magnesite のピーク波長は試料温度の上昇とともに高エネルギー側 (低波長側) へシフトした (図 5.2.3.)。試料温度が magnesite の格子常数にどのような変化を起こすかは、既に報告があり (Markgraf and Reeder, 1985)、calcite の場合と同様に加熱のため原子の熱振動が強まることにより、平均配位子間距離が伸長する。このことは、試料温度の上昇とともに Dq は減少することになり、ピーク波長は高波長側へシフトする。また、CL スペクトルピークの半値幅 (FWHM) は、試料温度の上昇に伴い大きくなり、ピークのブロード化が認められた (図 5.2.4.)。Walker et al. (1991) は、 Mn^{2+} における CL スペクトルの半値幅は室温に比べ、-196 °C において約 20 % 小さいことを指摘している。本測定結果では、37 % の減少が認められた。CL スペクトルの形状は、励起状態と基底状態の遷移に関するエネルギー準位の広がり、

それら相互間の遷移確率の分布ならびに格子振動とのカップリングにより定まる。高温下では、熱運動による格子振動が増大し、スペクトルピークのブロード化が進行したと推定される。これらの、CL に対する試料温度効果は、calcite の場合とほぼ同様の傾向を示した。

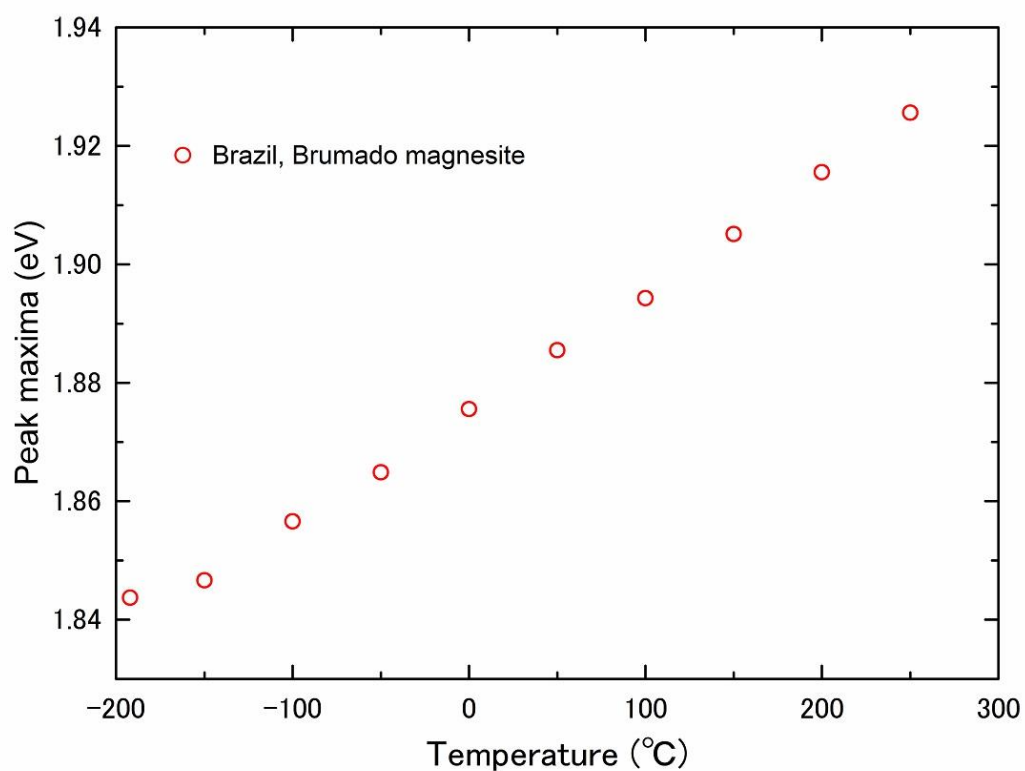


Figure 5.2.3. Peak maxima of CL spectra of magnesite vs. sample temperatures.

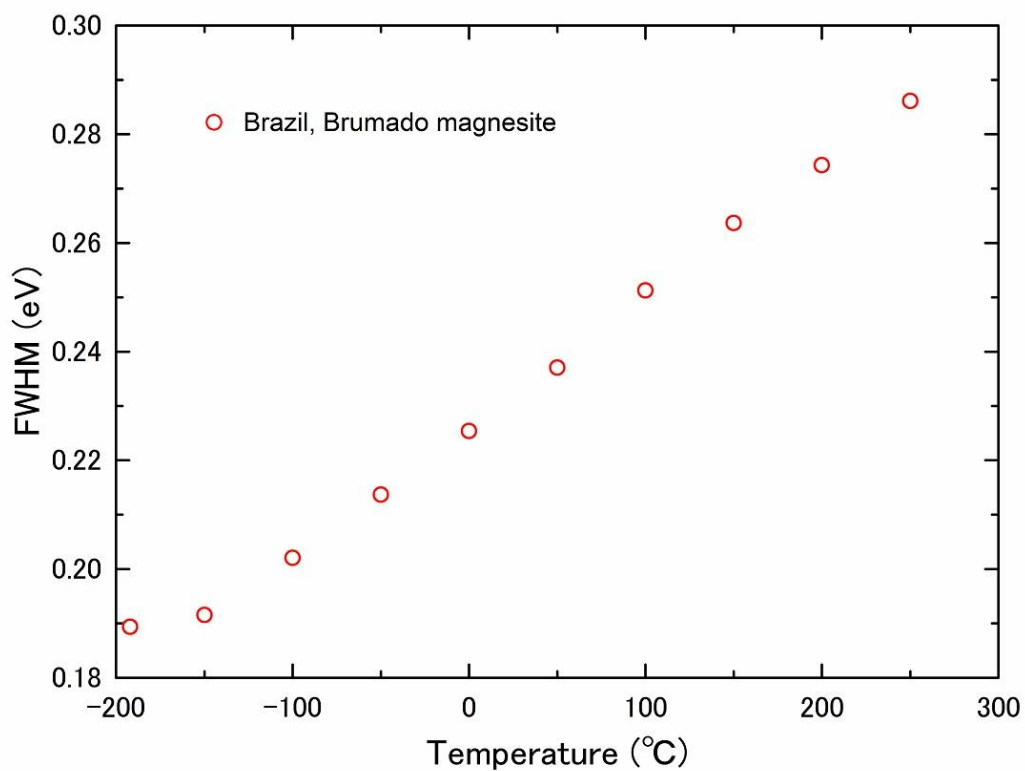


Figure 5.2.4. FWHM of CL spectra of magnesite vs. sample temperatures.

5. 2. 4. 2. CL の温度依存性の定量的評価

試料温度を変化させ得られた一連の CL スペクトルを、calcite 場合と同様の理由でガウス関数フィッティングにより解析し(5.1.4.2.章参照)、magnesite の赤色発光について積分強度を求め発光効率を算出した。得られた結果のアレニウスプロットを図 5.2.5.に示す。 Mn^{2+} アクチベーターによる赤色発光は、 $-100\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 間では比較的強い消光を示すが、 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ を境にその後は $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで急な増感に転じた。これら過程の活性化エネルギーは、前者が $E = 0.04\text{ eV}$ となり後者の $W = 0.07\text{ eV}$ と近い値が求められた。 $-100\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 間の消光過程は、Mott-Seitz モデルによく合うことから、昇温によりアクチベーター発光のエネルギーが非輻射過程の遷移に費やされと推察できる。発光の強い消光の活性化エネルギー値($E = 0.04\text{ eV}$; 330 cm^{-1})は、Burumado 産 magnesite の Raman 分光分析により得られた Mg-O の稗動振動(librational vibration)の値(331 cm^{-1})とほぼ一致する(Perrin et al., 2016)。このことは、赤色発光のエネルギーが光子として Mg-O の格子振動へ伝達されたと考えられる。

一方、 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以降の試料温度上昇に伴い Mn^{2+} アクチベーター発光の強度が増加する現象は、従来の Mott-Seitz の温度消光モデルに合わない。この結果は、Mn を低濃度含有する calcite において、試料温度上昇に伴い back ground blue に関する青色発光の消光に呼応して、 Mn^{2+} アクチベーターによる赤色発光が増感するプロセス(Barnett-Bailiff モデル)とよく似ている(5.1.4.2.章参照)。これにより求めた増光過程の活性化エネルギーは $W = 0.7\text{ eV}$ となった。したがって、この calcite で提案した赤色発光増感のメカニズムを改変し、magnesite に適応させた新たなモデルを図 5.2.6.に示す。magnesite からは back ground blue に相当する構造欠陥に関与する発光中心の報告はないものの、magnesite と calcite の結晶化学的性質や生成環境の類似性から、magnesite にも潜在的な青色領域の欠陥中心の存在を考慮した。また、この magnesite の Mn 含有量が 555 ppm と比較的少ないことから、Mn 低濃度の calcite (CM13) が示す挙動と比較できると考えられる。

先ず、液体窒素温度付近の低温度下では、基底状態から電子がエネルギー準位の低い Mn^{2+} イオンの励起状態に遷移する。この状態では、電子は Mn^{2+} の最低励起状態に移動し、

その後基底状態へ輻射遷移し発光する。試料温度が上昇すると電子はさらに高いエネルギー位置にある確率が増加し、この励起状態を表す曲線と基底状態の曲線との交点へ近づくため、非輻射遷移確率が上昇し発光の強度が減少する。これは、Mott-Seitz モデルにより説明される従来の温度消光過程で、低温度領域での消光の活性化エネルギー0.04 eV は励起状態の最低エネルギーから基底状態の曲線との交点までのエネルギー差に相当する。このエネルギーは、フォノンとして格子振動(Mg-O)へ伝達される。さらに試料温度が上昇すると、構造欠陥の励起準位に電子が移る確率が増す。しかしながら、構造欠陥の励起準位に上がった電子は、引き続き Mn^{2+} の励起状態に遷移し、そのまま基底状態へと輻射遷移し CL 発光を示す。つまり高温領域では構造欠陥の励起準位に上がった電子のかなりなものが、 Mn^{2+} の励起準位へ移り、発光の増感が起きた可能性が示唆される。高温領域での活性化エネルギー ($W = 0.07 \text{ eV}$) は、 Mn^{2+} による励起状態を表す曲線と基底状態の曲線の交点から、構造欠陥による励起曲線と Mn^{2+} の励起曲線との交点とのエネルギー差に相当する。この magnesite の試料温度が CL へ及ぼす挙動を calcite における結果と比較すると、Mn および Fe 濃度が非常に低い magnesite から、構造欠陥に起因する青色発光が見出されることもあろう。さらに、Mn 高濃度の magnesite においては、本来、濃度消光が見られる可能性がある室温下では CL 発光を示さないものが、低温度下で顕著な増感を現す事象もみられるかもしれない。鉱物における構造欠陥生成の原因はその鉱物の生成環境に密接にかかわってくる場合が多い。そのため、将来的には、magnesite CL の試料温度効果と生成環境との関係性を詳細に評価できれば、鉱物生成時における地球科学的環境の推定に応用できると期待される。

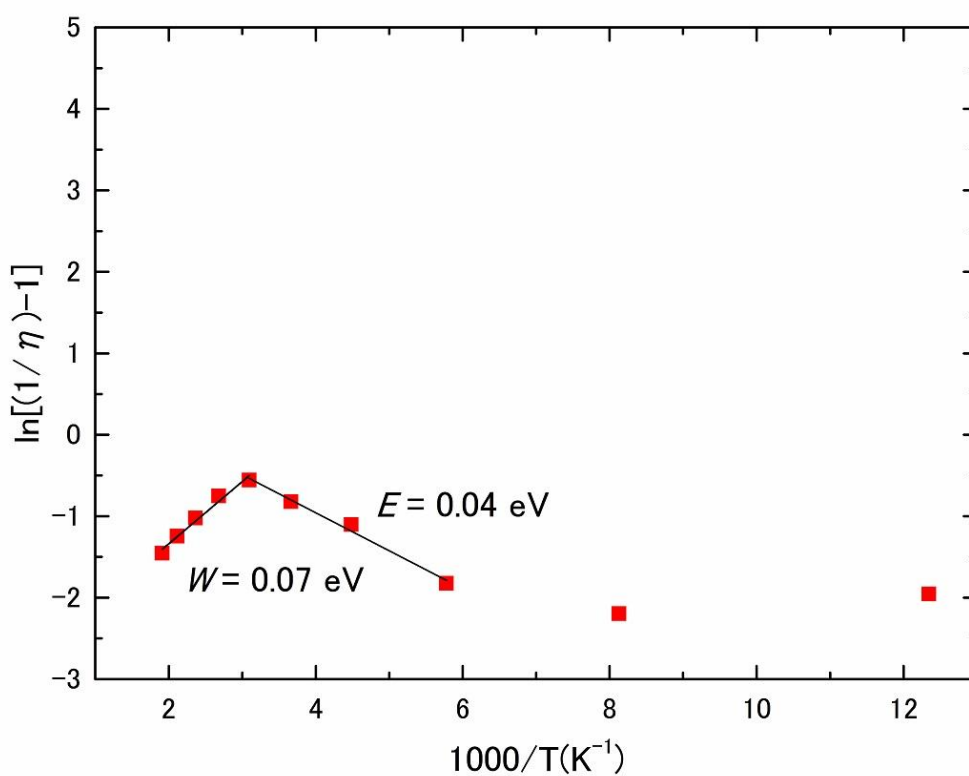


Figure 5.2.5. Arrhenius plots for magnesite in a red region.

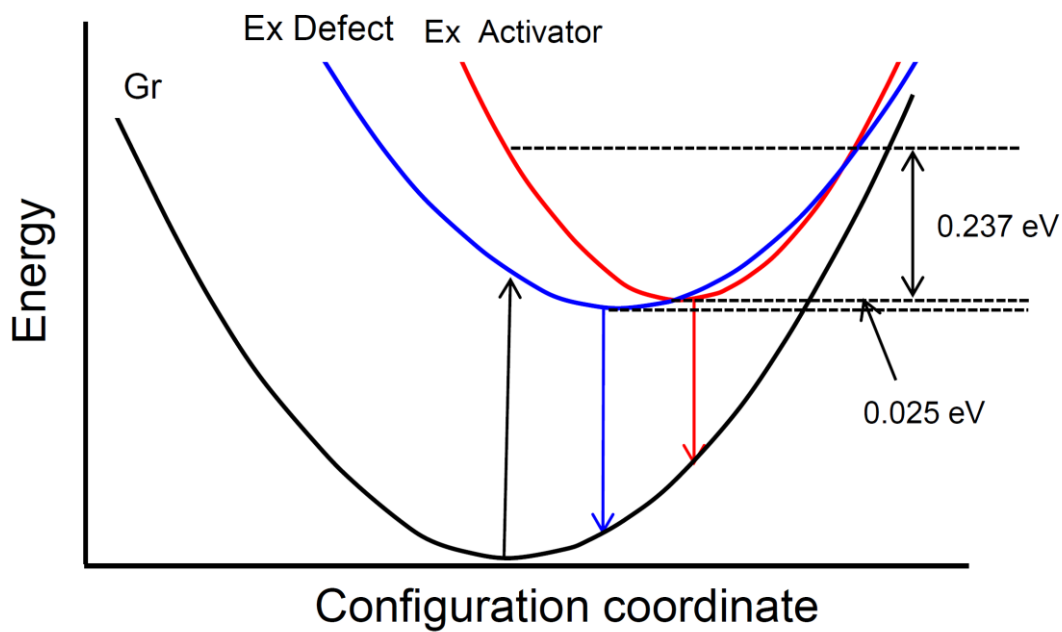


Figure 5.2.6. Schematic configuration diagram corresponding to temperature quenching and sensitizing models for magnesite.

5. 3. Dolomite の CL における試料温度効果

5. 3. 1. はじめに

dolomite は calcite と同様に炭酸塩岩の主要な構成鉱物であり、Ca 原子と Mg 原子の両方を等価に有するバイメタル炭酸塩鉱物に分類される。dolomite は結晶構造中に二種類の Mn^{2+} が入りえるサイト (Ca サイトと Mg サイト) が存在し、この Mn^{2+} の各サイトへの分配は選択的である。先行研究により dolomite の結晶成長時における周辺環境 (たとえば塩分濃度、圧力、生成温度) を反映する可能性が示唆されている (例えば Goldsmith and Graf, 1958; Lumsden and Chimahusky, 1980)。そのため、CL 分光法を用いて dolomite 中の Mn^{2+} 分配を定量評価し生成環境との関係性を解明する試みがなされるようになった (Sommer, 1972; Pearson, 1981; Walker et al., 1989; El Ali et al., 1993)。しかしながら、dolomite は顕著な CL を発現するものの、その発光メカニズムについては不明な点が多い。常温での CL スペクトル測定では、Ca サイトおよび Mg サイトを占める Mn^{2+} アクチベーターをほとんど区別できず、わずかにショルダーピークとして検出できるに過ぎない。したがって、低温度下でピーク分離の向上が期待できることもあり、液体窒素温度から昇温させながら、アクチベーター濃度やアクチベーターのサイト分配率の異なる試料について CL 測定を行った。さらにガウス関数を用いた波形分離法により、Ca サイトと Mg サイトを占めるアクチベーターの帰属を行うとともに、CL 強度の温度依存性について定量評価を試みた。

5. 3. 2. 測定試料

産地産状を異にする 5 試料 (試料番号: D01、D02、D03、D04、D05) の単結晶を本実験に使用した (表 5.3.1.)。以降は試料番号を用い記述する。いずれの試料とも熱水溶液起源とする結晶度の高いものである。偏光顕微鏡観察および EPMA 分析の結果から、試料中に分域組織ならびに組成の不均一性が認められない部分を選択し、分析試料とした。EPMA (WDS) の定量分析から、Ca と Mg はほぼ等価であり不純物元素として Mn および Fe が検出された。

また、X 線粉末回折法 (XRD) により、(104)および(015)回折ピークの強度と形状により構造の秩序度を判定したが(小棹他, 1986)、いずれの試料も結晶度ならびに秩序性は高く、disorder dolomite 相は検出されなかった。Mn 含有量は 11300~90 ppm、また Fe 含有量は 2800~90 ppm と変化に富む。他の遷移金属元素や希土類元素は検出できなかった。各々の測定試料を径 1~2 mm の大きさに粉碎し、得られた結晶片の 1 つを真鍮製の試料台に樹脂で固定した。試料の作製については、calcite で行った方法に準じた(5.1.2.章参照)。

CL スペクトル測定にあたっては、SEM-CL を用い加速電圧 15 kV、照射電流 0.02~2.0 nA、1000 倍のスキャンモード(スキャン領域: 165×220 μm)の条件に統一した。予め、電子線照射時間を変えて試料からの CL スペクトルの形状や強度を計測したが、30 分までの時間では変化は見られなかった。したがって、波長領域 300~800 nm を測定するのに約 8 分掛かるが、この間における電子線照射の CL に及ぼす影響はないと判断した。また、時間を空けて同じ位置に電子を照射し、履歴効果を検証したが、いずれの試料とも認めらなかった。そのため、試料温度を変化させて CL スペクトルを測定する際は、照射位置が同じになるよう定めた。試料温度の設定はクライオステージを用い、PCD 制御により目標とする温度へ変化させ、設定温度になってから 30 分間保持して変動しないことを確認してから CL スペクトルを測定した。

Table 5.3.1. Dolomite samples for CL measurements.

Sample No.	Localities	Mn / Fe (ppm)
D01	Nagase Mine, Ibaraki Pref., Japan	3400 / 2100
D02	Nakase Mine, Hygo Pref., Japan	90 / 2800
D03	Cajatambo, Peru	11300 / 90
D04	Binntal, Switzerland	600 / 360
D05	Arizona, USA	900 / 1800

5.3.3. 結果

カラーCL 像観察からいずれの試料からも赤色からオレンジ色の発光が見られた。D03 が最も強い発光を示し、D05 はややオレンジ色の色調が顕著であった。すべての dolomite 試料は室温下 (25 °C) において赤色領域の 20~800 nm にピーク波長を有するブロードなバンドスペクトルが認められた(図 5.3.1.)。さらに、D01、D02 および D05 は、青色領域の 370 nm 付近に微弱ながらブロードなスペクトルを確認できた。D01、D02 および D05 は、670 nm (以降発光成分 A と称する) および 525 nm~600 nm (以降発光成分 B と称する) に二つのピークが合わさったダブルレットのピークを有するスペクトル形状を示した。D03 と D04 において、発光成分 B は確認できず、発光成分 A のみのシングレットのピークをなすスペクトルが見られた。

液体窒素温度付近の低温度下では、すべての dolomite 試料は、明らかな各ピーク強度の増加と先鋭化の傾向がみられ、それによって発光成分 A および B 各ピークの分離が明瞭になることが認められた(図 5.3.2.、5.3.3.、5.3.4.、5.3.5.、5.3.6.)。いずれの試料も低温度下で発光強度が上昇し、D01 は 1.1 倍、D02 は約 1.2 倍、D03 は約 1.6 倍、D04 は約 1.5 倍、D05 は約 2.6 倍の増感が確認された。また、ピーク位置が比較的明瞭である発光成分 A の室温下と低温度下のピーク位置を比較すると、いずれの試料も室温下のピーク位置は低温度下では短波長側にシフトしている。D01 は約 27 nm、D02 は約 19 nm、D03 は約 13 nm、D04 は約 10 nm、D05 は約 16 nm のシフトを認めた。D02 のみ、青色領域における発光成分 C の強度とピーク位置の変化が確認され、その強度は低温度下で室温下の 1.5 倍となり、ピーク位置は短波長側へ約 11 nm シフトした(図 5.3.3.)。D03 と 04 は、ピーク分離が上昇したことにより、室温下では検出されなかった発光成分 B を視認できるようになった(図 5.3.4.、5.3.5.)。低温度下での測定により、全ての試料から赤色領域(520~800 nm)に A と B の 2 つの発光成分を有していることを識別できるようになった。次に、各試料の CL について試料温度を変化させて測定した結果を以下に記す。

D01 (Mn: 3400 ppm; Fe: 2100 ppm)

試料温度制御下 CL スペクトル測定の結果を図 5.3.7.に示す。赤色領域のバンドスペクトルは、試料温度上昇に伴い、緩やかな発光強度の減少と半値幅の増加を確認した。発光成分 A の強度は、 -193°C で最大になり、 -10°C で最小になった。 -10°C の発光強度は、 -193°C の値に比べ約 0.5 倍の減少を示した。CL スペクトルのピーク波長は $-192\sim-10^{\circ}\text{C}$ 間で試料温度上昇に比例して短波長側へ約 15 nm シフトした。発光成分 B の強度は、 -193°C で最大になった。しかし高温領域の発光成分 B は比較的微弱なため、ほとんどピーク位置を認識することができなくなった。青色領域の発光は微弱であり、試料温度の上昇に対して、発光強度および半値幅の大きな変化はみられなかった。

D02 (Mn: 90 ppm; Fe: 2800 ppm)

試料温度制御下 CL スペクトル測定の結果を図 5.3.8.に示す。赤色領域の CL スペクトルは、試料温度の上昇に伴い発光の強度が $-193\sim-110^{\circ}\text{C}$ にかけて減少を示した。しかし -90°C で発光強度の急激な上昇が認められた。以降 30°C まで発光強度を減じ、発光成分 A の強度は -193°C で最大になり、 50°C で最小になった。 -193°C の発光強度は、 50°C の値に比べ約 0.7 倍の減少を示した。CL スペクトルのピーク波長は、 $-193\sim 50^{\circ}\text{C}$ 間で試料温度上昇に対して短波長側へ約 23 nm シフトした。発光成分 B の強度は、 -193°C で最大になった。しかし、高温度では発光成分 B は、発光成分 A との重なりが顕著となり、ほとんどピーク位置を特定できなくなった。青色領域の発光は、赤色領域の発光強度の増減と連動する傾向を示した。発光強度は -170°C で最大になり、 30°C で最小になった。 -170°C の発光強度は、 30°C の値に比べ約 0.9 倍の減少を示し、ほとんど強度に変化がなかった。CL スペクトルのピーク波長は $-192\sim 50^{\circ}\text{C}$ 間で試料温度上昇とともに短波長側へ約 11 nm シフトした。

D03 (Mn: 11300 ppm; Fe: 90 ppm)

試料温度制御下 CL スペクトル測定の結果を図 5.3.9.に示す。赤色領域のバンドスペクトルでは、試料温度上昇に伴い、緩やかな発光強度の減少と半値幅の増加を認めた。発光成分 A の強度は -193°C で最大になり、 30°C で最小となった。 -193°C の発光強度は、 30°C の値に比べ約 0.6 倍の減少を示した。CL スペクトルのピーク波長は $-192 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 間で試料温度上昇に伴い、短波長側へ約 16 nm シフトした。発光成分 B の強度は、 -193°C で最大になった。しかし高温領域においては発光成分 B を検出できなくなった。

D04 (Mn: 600 ppm; Fe: 380 ppm)

試料温度制御下での CL スペクトル測定の結果を図 5.3.10.に示す。赤色領域の CL スペクトルは試料温度上昇に伴い CL 発光の強度が $-193 \sim -80^{\circ}\text{C}$ にかけて増加を示した。それ以降は 45°C において発光強度の低下がみられた。発光成分 A の発光強度は -80°C で最大になり、 45°C で最小となった。 -80°C の発光強度は、 45°C の値に比べ約 0.7 倍の減少を示した。CL スペクトルのピーク波長は、 $-193 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 間で試料温度上昇に対して短波長側へ約 15 nm シフトした。発光成分 B の強度は、 -80°C で最大になった。しかし高温領域の発光成分 B は、温度上昇に伴いそのピーク位置を識別できなくなっていくた。青色領域の発光は、温度の上昇に対して、発光強度および半値幅にあまり大きな変化はみられなかった。

D05 (Mn: 900 ppm; Fe: 1800 ppm)

試料温度制御下での CL スペクトル測定の結果を図 5.3.11.に示す。赤色領域の CL スペクトルは試料温度上昇に伴い発光強度が $-193 \sim -110^{\circ}\text{C}$ 間で減少を示したが、 -130°C で強度の急激な減少が認められた。それ以降は、 -6°C まで発光強度が減少し、 48°C でさらに急激な減少を認めた。発光成分 A の強度は、 -193°C で最大になり、 45°C で最小となった。 45°C の発光強度は、 -193°C の値に比べ約 0.6 倍の減少を示した。CL スペクトルのピーク波長は $-192 \sim 45^{\circ}\text{C}$ 間で試料温度上昇とともに短波長側へ約 22 nm シフトした。発光成分 B

の強度は、 $-193\text{ }^{\circ}\text{C}$ で最大になり、 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ で最小になった。 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ の発光強度は、 $-193\text{ }^{\circ}\text{C}$ の値に比べ約0.5倍の減少を示した。CLスペクトルのピーク波長は $-193\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 間で試料温度上昇とともに短波長側へ約4 nm シフトした。青色領域の発光は温度の上昇に対して、発光強度および半値幅にあまり大きな変化がみられなかった。

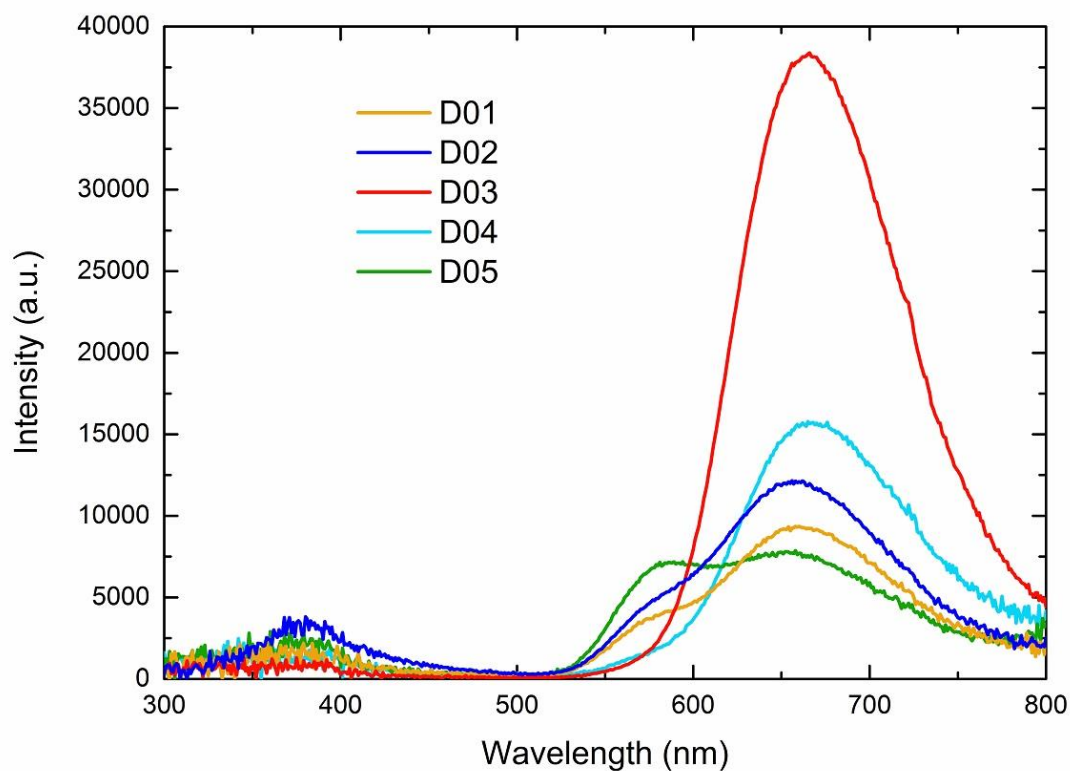


Figure 5.3.1. CL spectra of dolomite samples (D01, D02, D03, D04, D05) at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

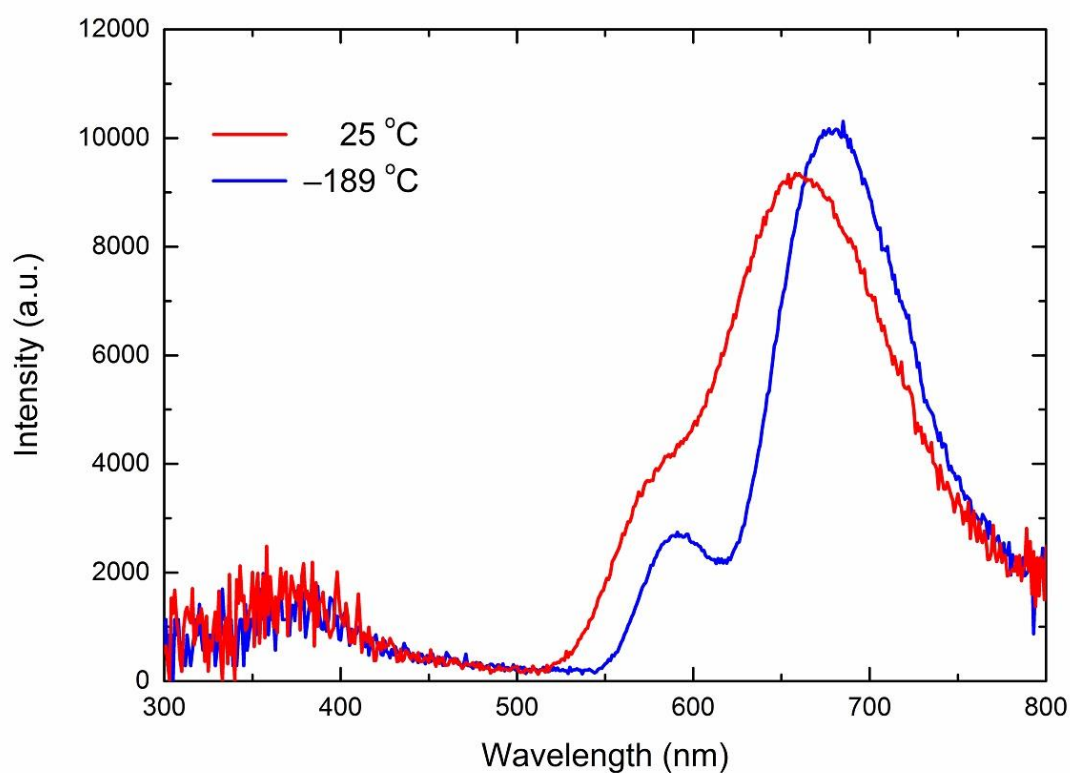


Figure 5.3.2. CL spectra of dolomite (D01) at 25°C and -193 °C.

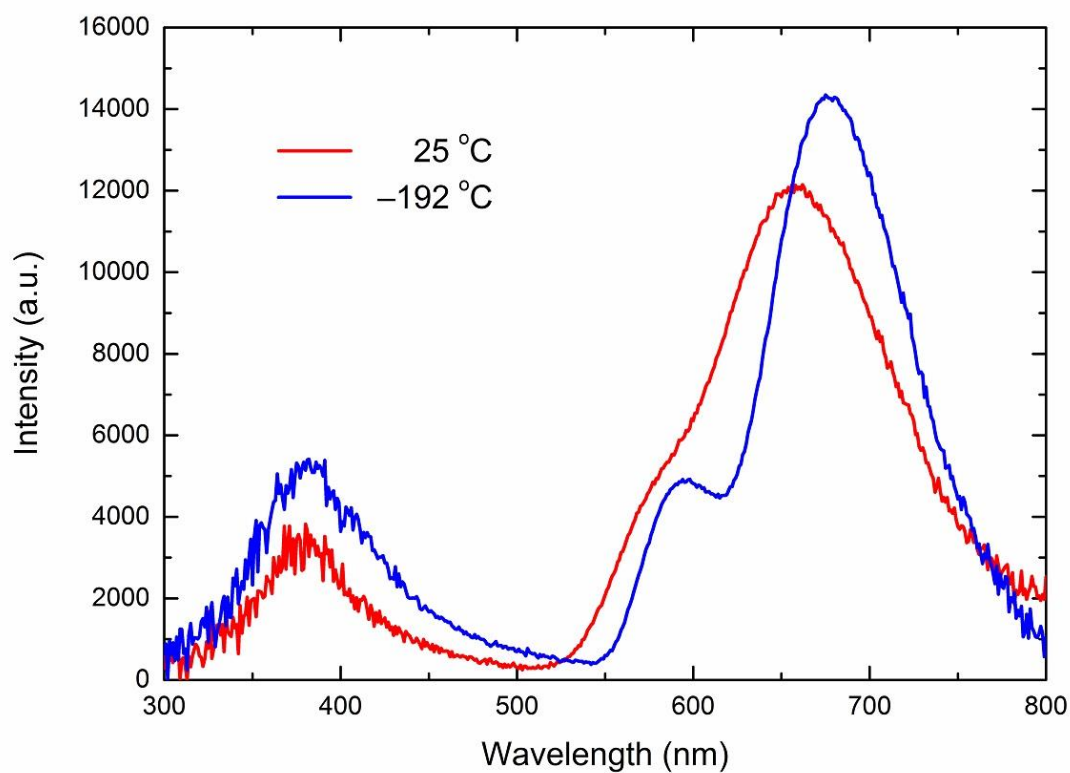


Figure 5.3.3. CL spectra of dolomite (D02) at 25°C and -192 °C.

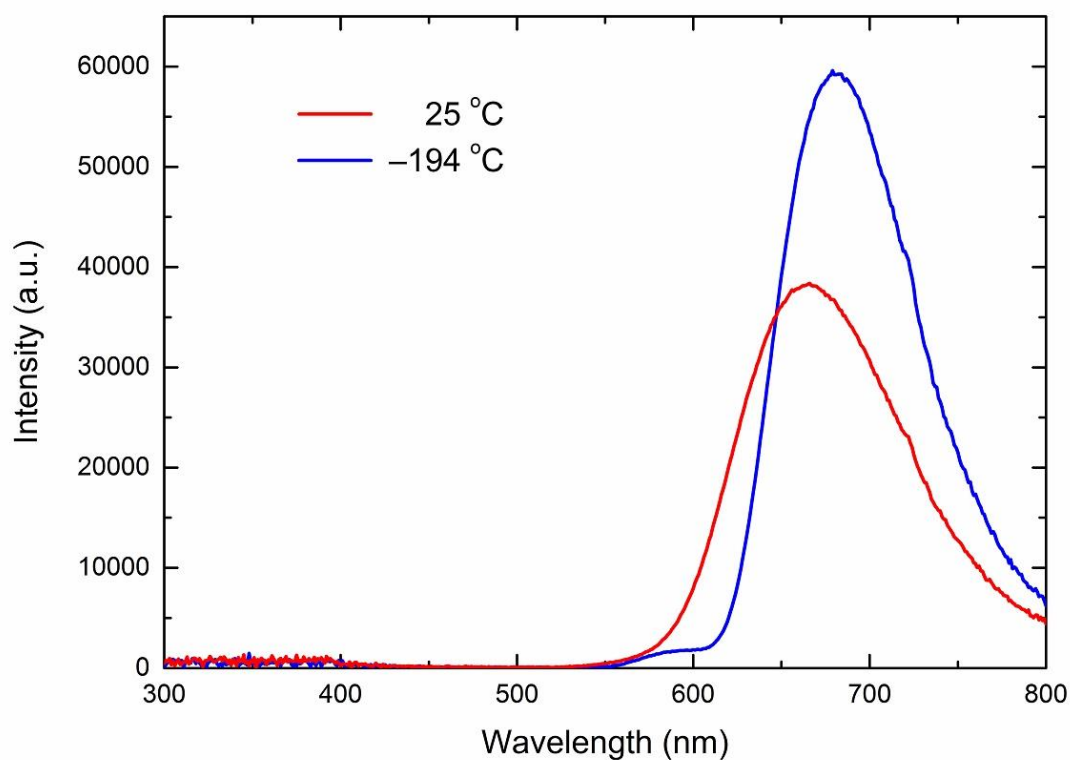


Figure 5.3.4. CL spectra of dolomite (D03) at 25 °C and -194 °C.

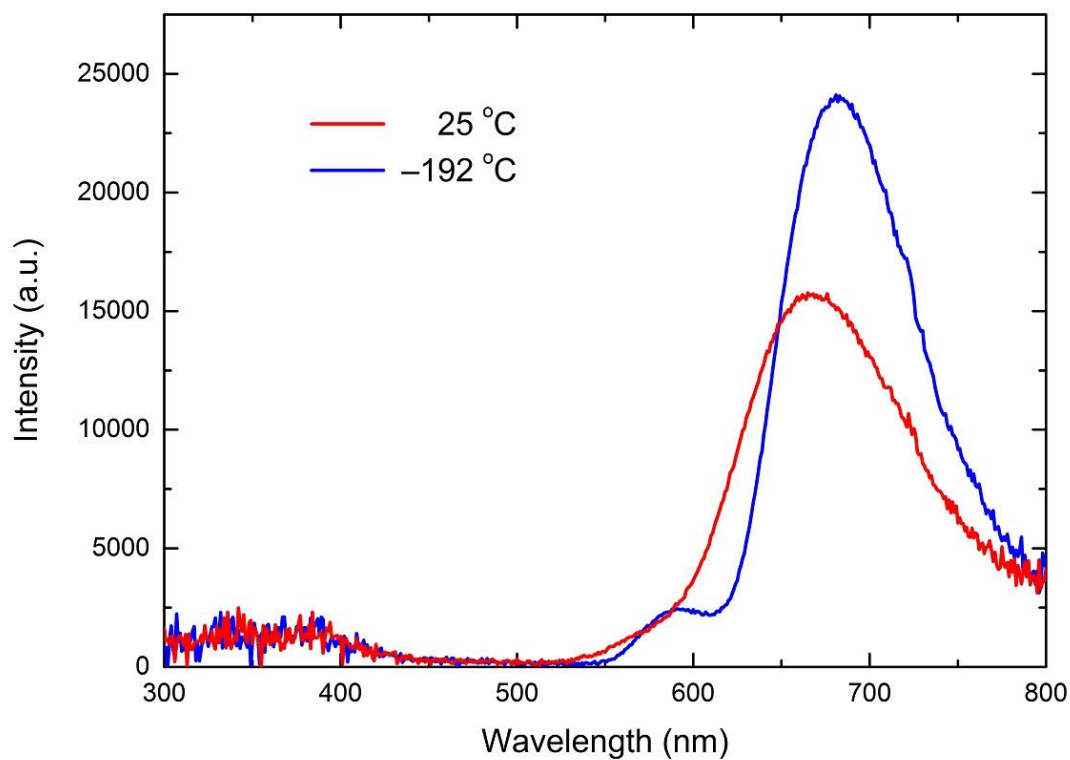


Figure 5.3.5. CL spectra of dolomite (D04) at 25 °C and -192 °C.

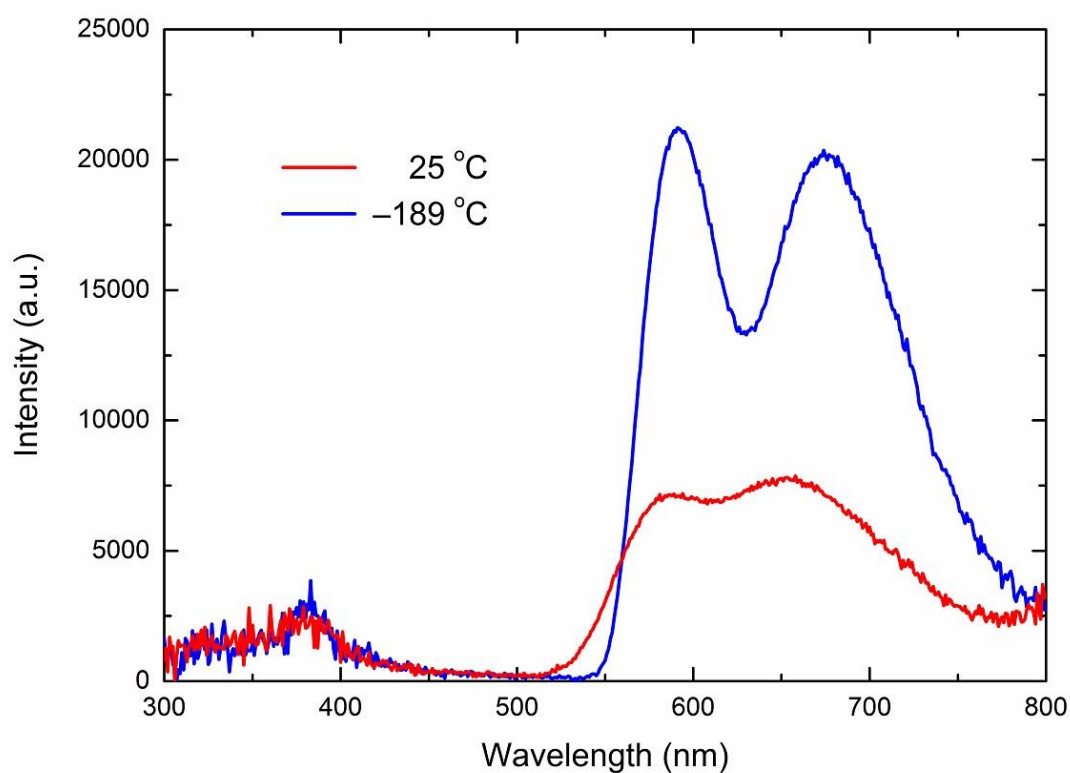


Figure 5.3.6. CL spectra of dolomite (D05) at 25°C and -189 °C.

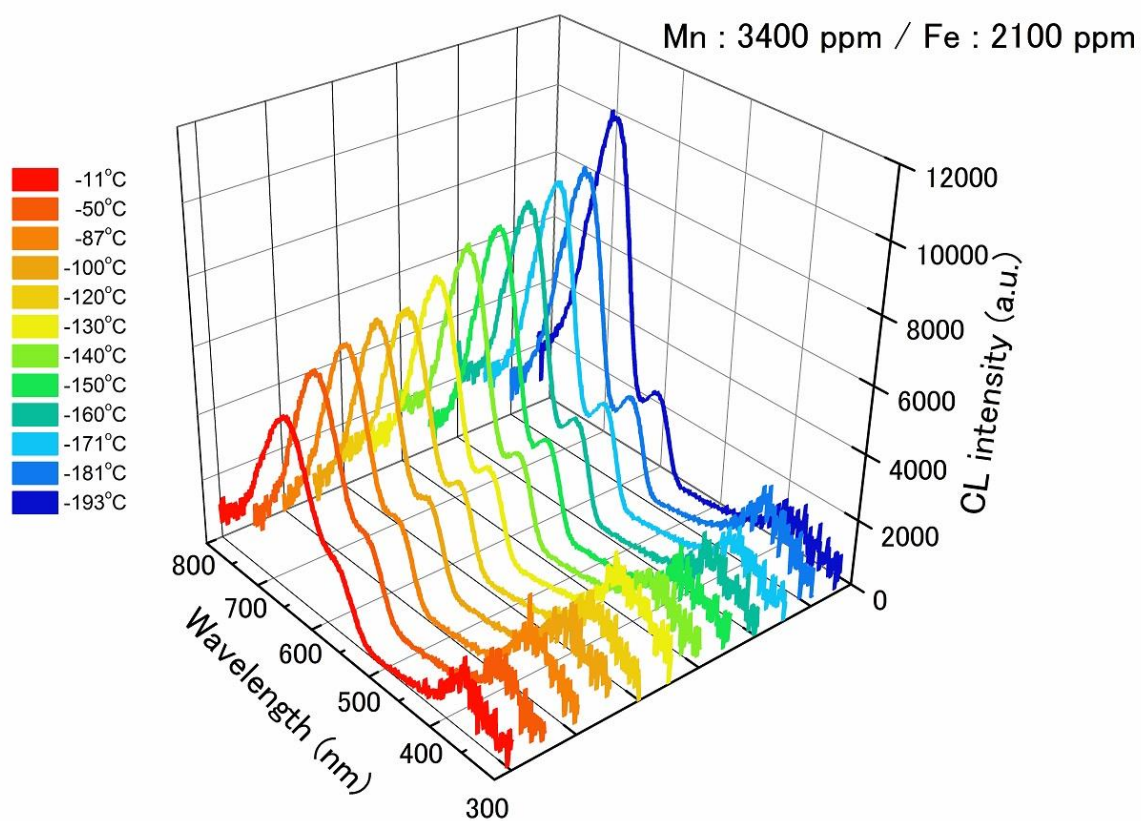


Figure 5.3.7. CL spectra of dolomite (D01) at various temperatures.

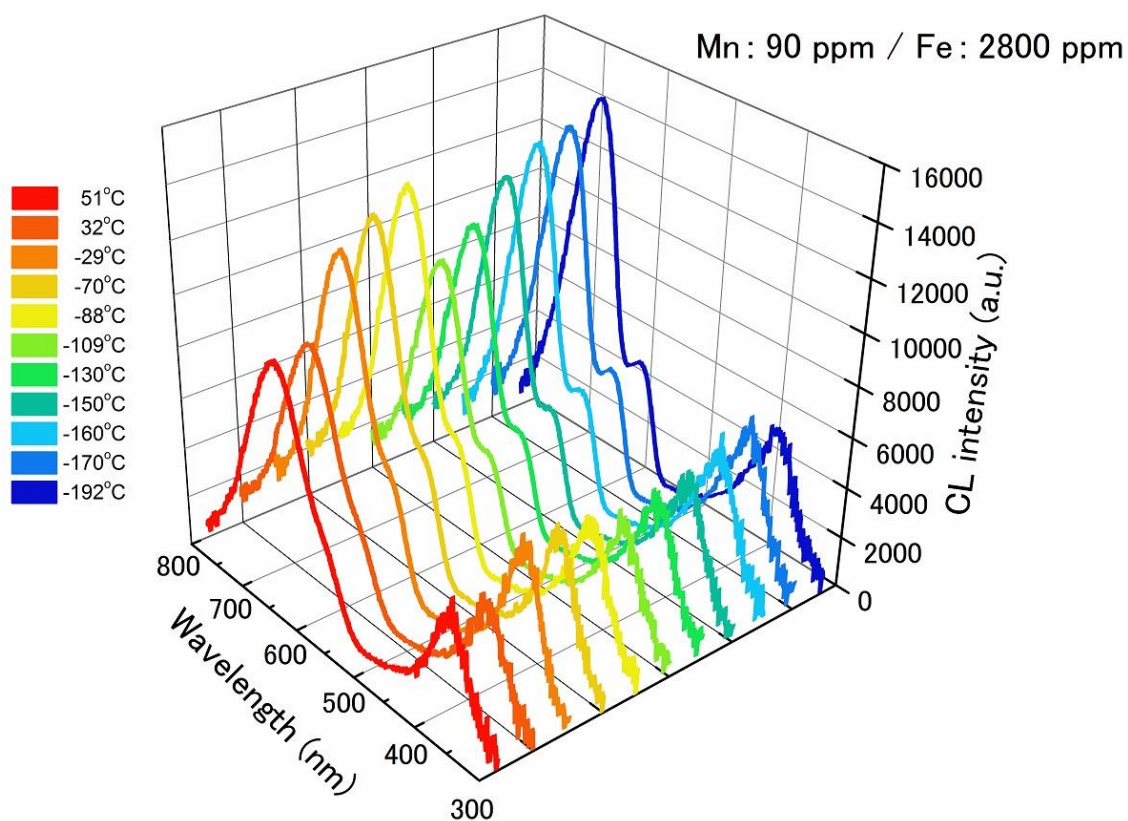


Figure 5.3.8. CL spectra of dolomite (D02) at various temperatures.

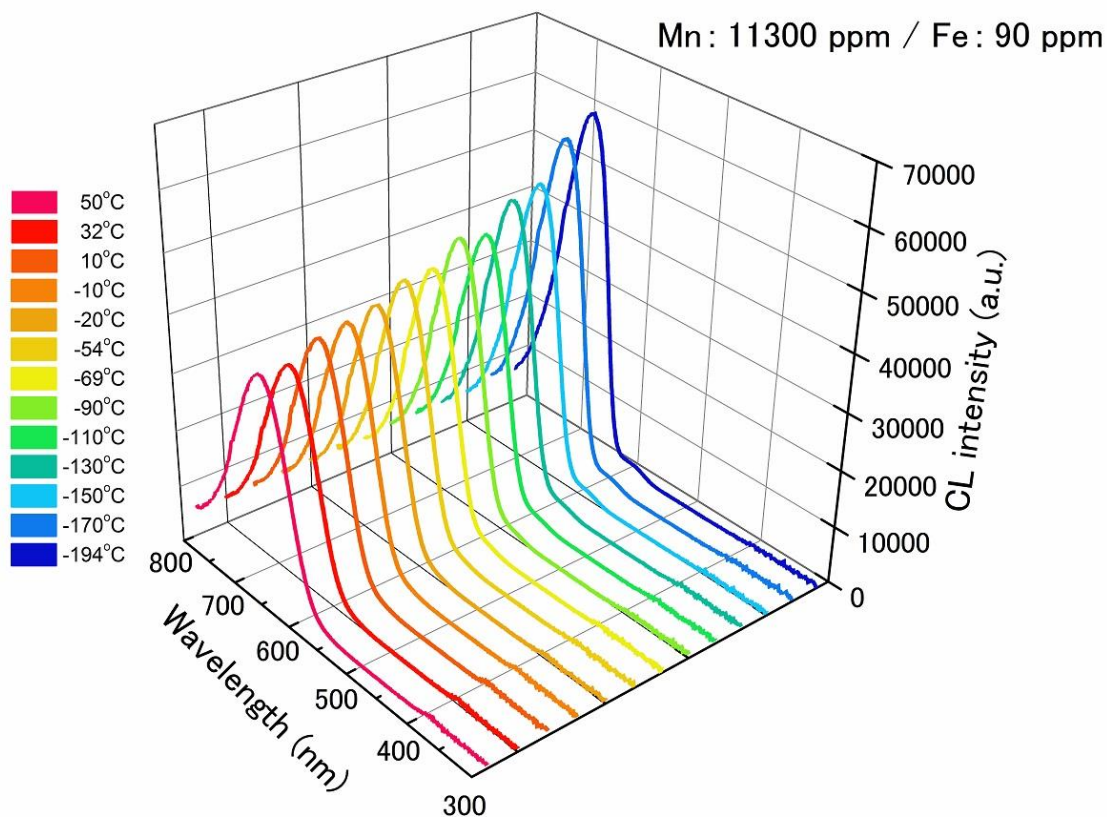


Figure 5.3.9. CL spectra of dolomite (D03) at various temperatures.

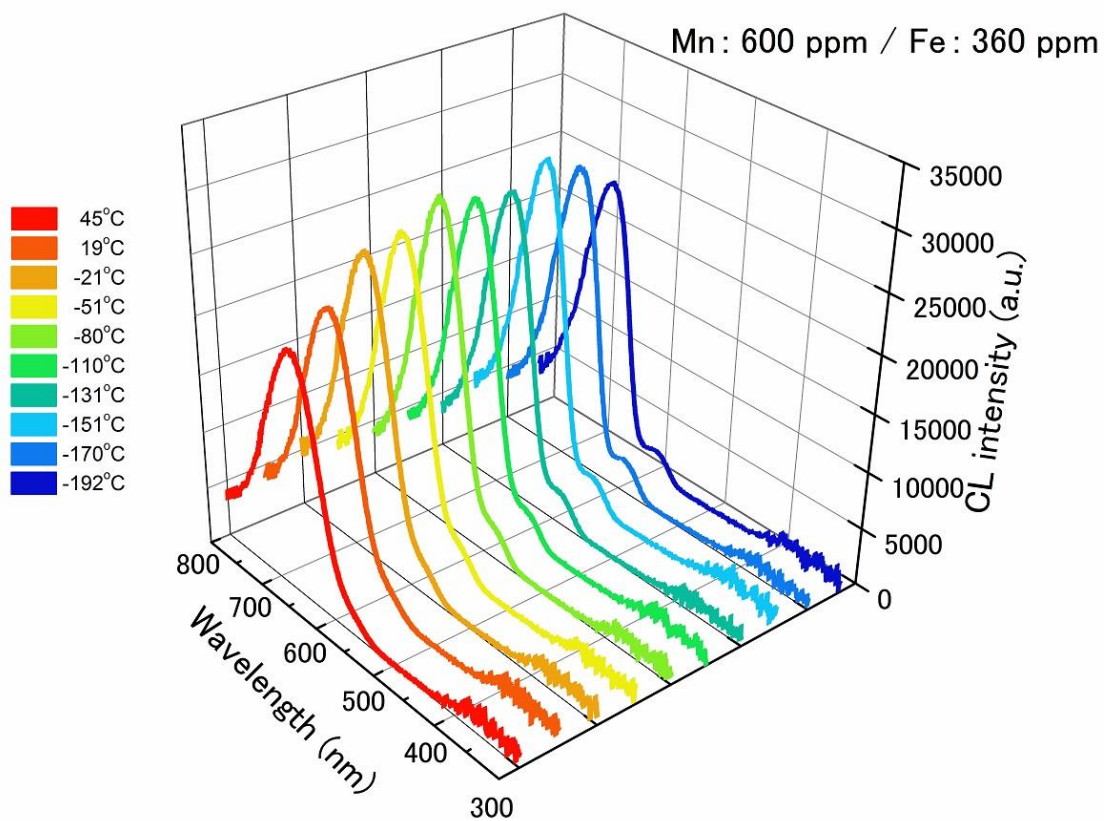


Figure 5.3.10. CL spectra of dolomite (D04) at various temperatures.

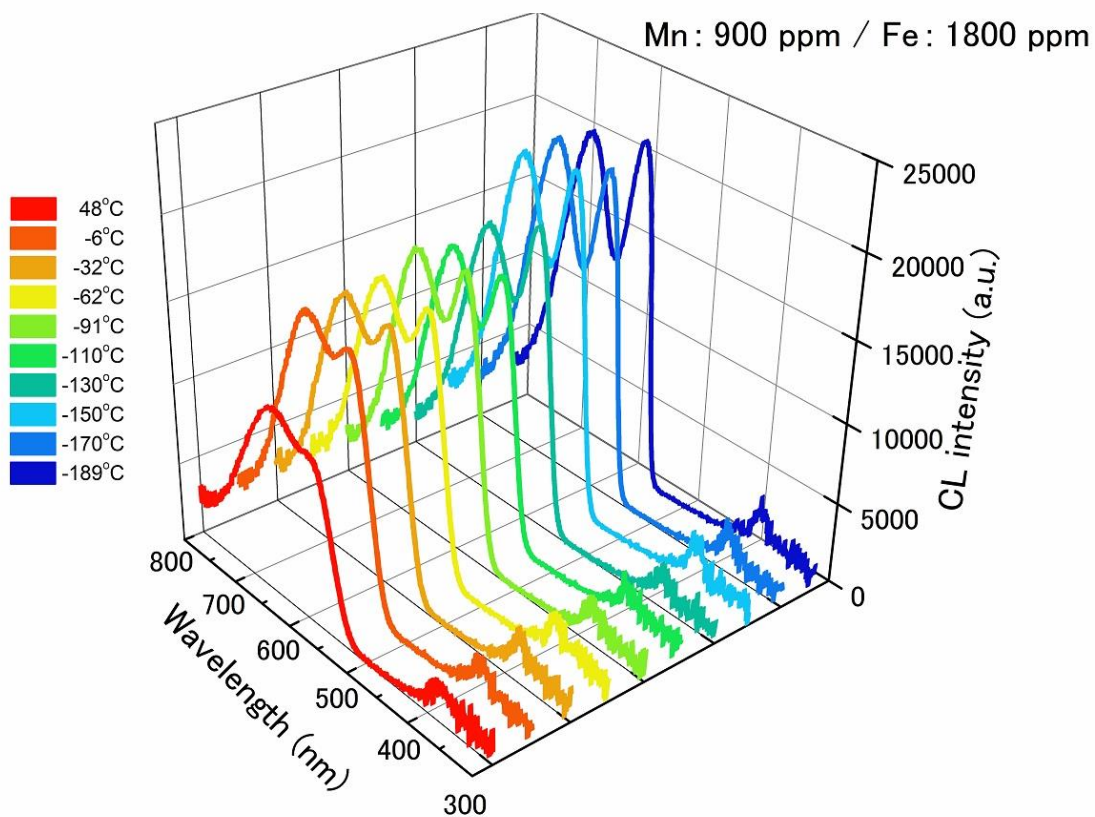


Figure 5.3.11. CL spectra of dolomite (D05) at various temperatures.

5.3.4. 考察

本研究で用いたいずれの dolomite 試料からも赤色領域のピーク波長 520 nm~800 nm にブロードなバンドスペクトルを確認できた(図 5.3.1., 5.3.2., 5.3.3., 5.3.4., 5.3.5., 5.3.6.)。Mn²⁺で活性化された dolomite に関しては先行研究があり、650~671 nm に大きくブロードなバンドピークを示すもの(Pierson, 1981; Mariano, 1988; Waker, 1989)、また 565~597 nm および 645~675 nm に中心波長を持つダブレットのバンドピーク(El Ali, 1991; El Ali, 1993; Sommer, 1972)が報告されている。したがって、本研究での dolomite の CL は Mn²⁺アクチベーターによる発光による。さらに、Mn²⁺濃度の低い D02 (90 ppm)は青色領域の 300~400 nm にピーク波長を有する微弱なバンドスペクトルが認められた(図 5.3.3.)。300~500 nm の青色領域に存在する発光強度の低いブロードなバンドスペクトルは calcite から background blue として知られ(Habermann et al, 1998; Richer and Zinkernagel, 1989)、D02 に認められた青色 CL はこの欠陥中心に起因する発光に相当すると考えられる。

5.3.4.1. 赤色 CL 発光成分の分離と Mn 分配

従来から報告されてきた赤色領域のバンドスペクトルはシングレットあるいはダブレットのピークを有する。これは、dolomite 中で Mn²⁺イオンが異なる性質を持つ発光中心として作用していることを示す。したがって、dolomite 中で Mn²⁺がどのような結晶構造位置を占めアクチベーターとして発光に寄与するかを明らかにする必要がある。5.1.4.2.章で説明したが、CL のような発光スペクトルは、エネルギー単位において一つの発光成分は一つのガウス関数で近似される(Yacobi and Holt, 1990)。これは、電子格子相互作用が強い場合($S > 5$)によく成り立ち、遷移金属元素がアクチベーターをして発光中心として作用する場合にも適応できる(Blasse and Grabmaier, 1994)。したがって、Stevens-Kalceff (2009)が石英のスペクトルをガウス関数により波形分離し発光成分を帰属した方法を参考にして、dolomite の赤色発光スペクトルを波形分離解析した。しかし、実測したスペクトルには波長 730~750 nm に不自然なステップ(変曲点)が見られたため、高波長側(低エネルギー側)のピークフィットをうまく行えない

問題が浮上した。この原因は回折格子の Wood's anomaly (ウッズの異常回折)に起因する疑似信号であると考えられる。そのため波形分離を行う際には、波長 700 nm より高波長側のデータを除外し、ピークフィットを試みた。波形分離の結果を表 5.3.2 に示す。 Mn^{2+} で活性化された赤色領域のスペクトルは、約 2.17 eV (570 nm)および約 1.85 eV (670 nm)を中心波長とする二つの発光中心に帰属することができた。前者は dolomite 構造中の Ca^{2+} を Mn^{2+} が置換しアクチベーターとして作用したもので、後者は Mg^{2+} を Mn^{2+} が置き換え発光したものである。両者は、 Mn^{2+} イオンが有する 3d 軌道電子が $^4\text{G} \rightarrow ^6\text{S}$ 遷移により放出したエネルギーによる。これら両者のピーク位置の違いは、お互いの結晶場の違いに起因する。 Mn^{2+} が dolomite の結晶中の Ca サイトあるいは Mg サイトを占めると、それぞれ CO_3^{2-} の酸素の影響を受けて、 Mn^{2+} のエネルギー準位が変化する。変化の度合いは結晶場の強さ Dq により様々である。dolomite の結晶構造中の Ca^{2+} と Mg^{2+} はイオン半径が異なるため酸素との配位子間距離が異なり、前者が 2.40 Å、後者が 2.10 Å である。つまり、これは Mn^{2+} が置換したサイトの違いによって CO_3^{2-} の酸素と Mn^{2+} の距離に違いが生じることになる。したがって、Ca サイトの Mn^{2+} イオンと Mg サイトの Mn^{2+} イオンとでは各々 Dq の大きさが異なることを意味する。CL に関与する励起状態の $^4\text{G}(\text{T}_{1g})$ のエネルギー準位は、 Dq の増加に対して、減少する傾向にある。したがって、各サイトの Mn^{2+} の配位による Dq の違いは、CL 発光エネルギーに反映され、発光スペクトルピーク位置の違いを引き起こす。配位子間距離が大きい Ca サイトは Dq が小さいため高エネルギー側へ、配位子間距離の小さい Mg サイトは Dq が大きくなるため低エネルギー側へ位置する。そのため Ca サイトの Mn^{2+} 発光と Mg サイトの Mn^{2+} 発光はピーク位置が異なる。また、表 5.3.2.に示された結果から、室温度下と低温度下でピーク位置が異なる。その理由は、試料温度によっても、金属イオンと配位子との距離(Ca-O、Mg-O)に、変化を来すためである。一般に、試料温度を上昇させると、結晶格子は膨張する。すると、金属イオンと酸素との配位子距離が大きくなり(Chang et al., 1996)、 Dq 減少を引き起こし、ピーク波長は、試料温度の上昇とともに、低波長(高エネルギー)側へ両サイトともシフトすると考えられる。また、波形分離より得られた Ca サイトおよび Mg サイトの発光成分を示すピークスペクトル(ガウ

ス関数)を積分することにより評価し、**Mn** イオンの量サイトへの分配率を算出した(表 5.3.3.)。明らかに、**Mn** イオンは **Mg** サイトへ優先的に配分される。これは、**Mn** のイオン半径が **Mg** イオンに近いことによる。

Table 5.3.2. Peak centers of activated Mn^{2+} in Ca-site and Mg-site at 25 and about $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Sample No.	Ca-site / Mg-site peak center (25°C)	Ca-site / Mg-site peak center (about $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$)
D01	2.16 eV (573 nm) / 1.85 eV (669 nm)	2.10 eV (590 nm) / 1.82 eV (683 nm)
D02	2.16 eV (573 nm) / 1.86 eV (667 nm)	2.10 eV (591 nm) / 1.82 eV (682 nm)
D03	2.24 eV (554 nm) / 1.85 eV (672 nm)	2.13 eV (583 nm) / 1.81 eV (683 nm)
D04	2.19 eV (566 nm) / 1.85 eV (675 nm)	2.13 eV (583 nm) / 1.81 eV (685 nm)
D05	2.15 eV (577 nm) / 1.85 eV (664 nm)	2.10 eV (592 nm) / 1.82 eV (681 nm)

Table 5.3.3. Site occupancies of activated Mn^{2+} in Ca site and Mg site at about $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Sample No.	Ca-site	Mg-site
D01	0.19	0.81
D02	0.20	0.80
D03	0.01	0.99
D04	0.06	0.94
D05	0.42	0.58

5.3.4.2. CL の試料温度効果における結晶場の影響

各温度の CL スペクトルを感度補正し波長をエネルギー値 (eV) へ変換したスペクトル波形を求め、ガウス関数によるピークフィッティングすることにより、赤色発光のバンドスペクトルピークを波形分離し Ca サイトおよび Mg サイトを占有した Mn^{2+} アクチベーター成分を特定した。calcite および magnesite の場合と同様に、dolomite の Ca および Mg サイトの両ピーク波長は試料温度の上昇とともに高エネルギー側 (低波長側) へシフトした (図 5.3.12.、図 5.3.13.)。試料温度が dolomite の格子常数にどのような変化を起こすかは、Markgraf and Reeder, 1985 等の報告があり、calcite および magnesite の場合と同様に加熱により原子の熱振動が強まり、平均配位子間距離が伸長する。このことは、試料温度の上昇とともに Dq は減少することになり、ピーク波長は高波長側へシフトする。また、CL スペクトルピークの半値幅 (FWHM) は、試料温度の上昇に伴い大きくなり、ピークのブロード化が認められた (図 5.3.14.、図 5.3.15.)。CL スペクトルの形状は、励起状態と基底状態の遷移に関するエネルギー準位の広がり、それら相互間の遷移確率の分布ならびに格子振動とのカップリングにより定まる。高温下では、熱運動による格子振動が増大し、スペクトルピークのブロード化が進行したと推定される。これらの、CL に対する試料温度効果は、calcite および magnesite の場合とほぼ同様の傾向を示すことがわかった。

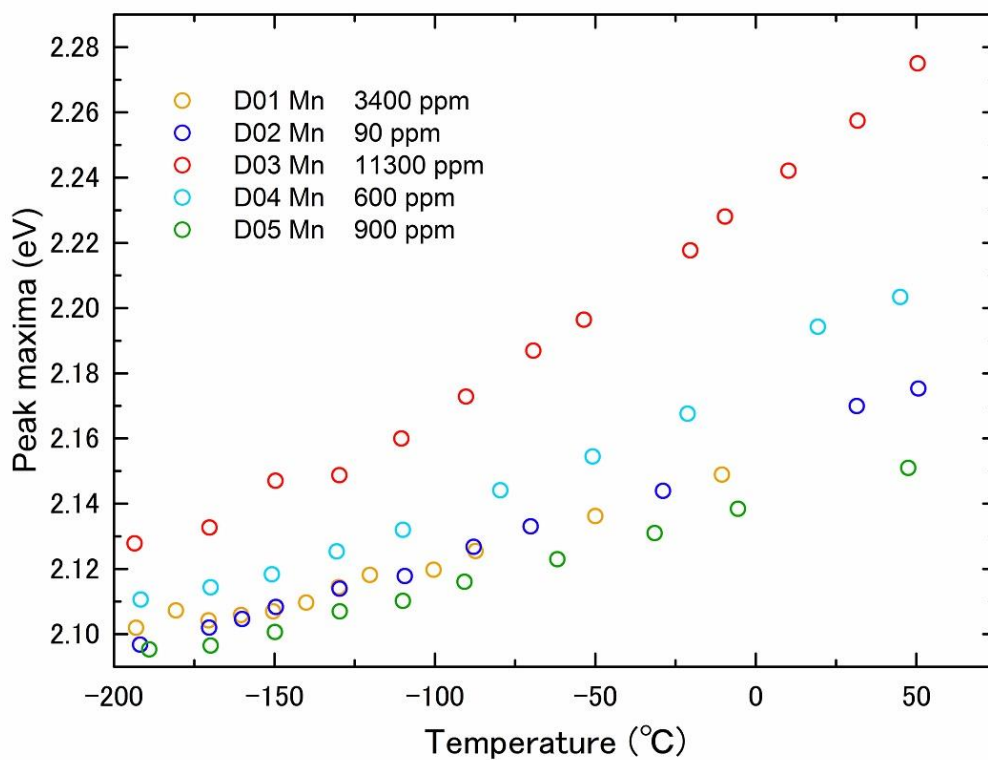


Figure 5.3.12. Peak maxima CL spectra of dolomite activated by Mn^{2+} at Ca site vs. sample temperatures.

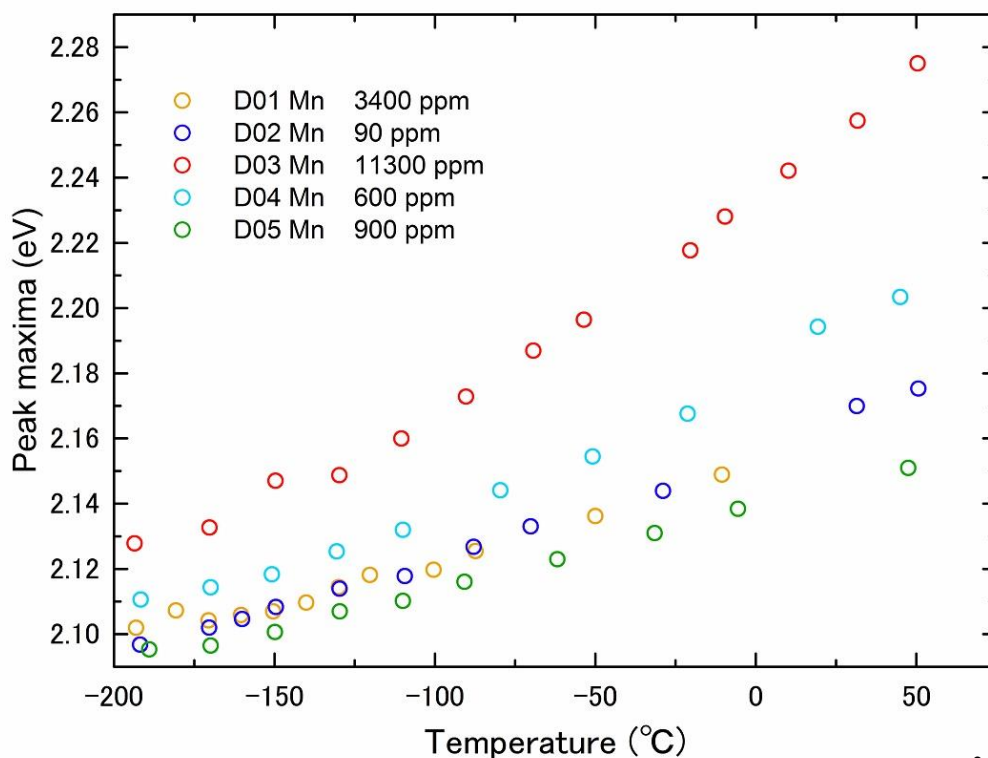


Figure 5.3.13. FWHM of CL spectra of dolomite activated by Mn^{2+} at Ma-site vs. sample temperatures.

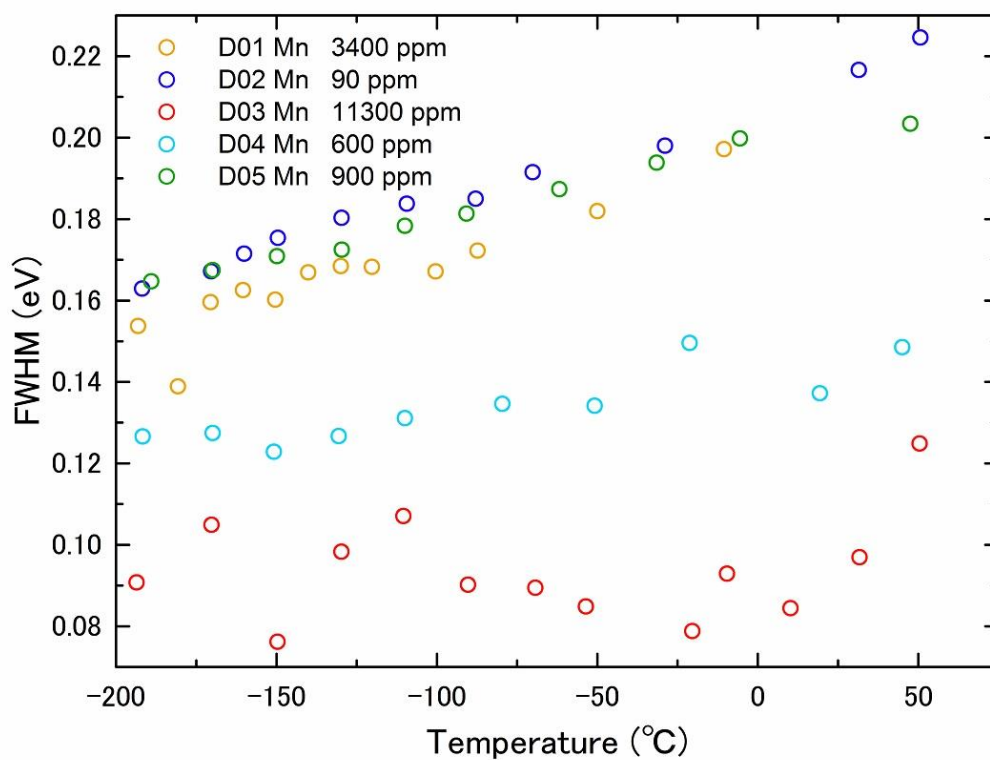


Figure 5.3.14. FWHM of CL spectra of dolomite activated by Mn²⁺ at Ca-site vs. sample temperatures.

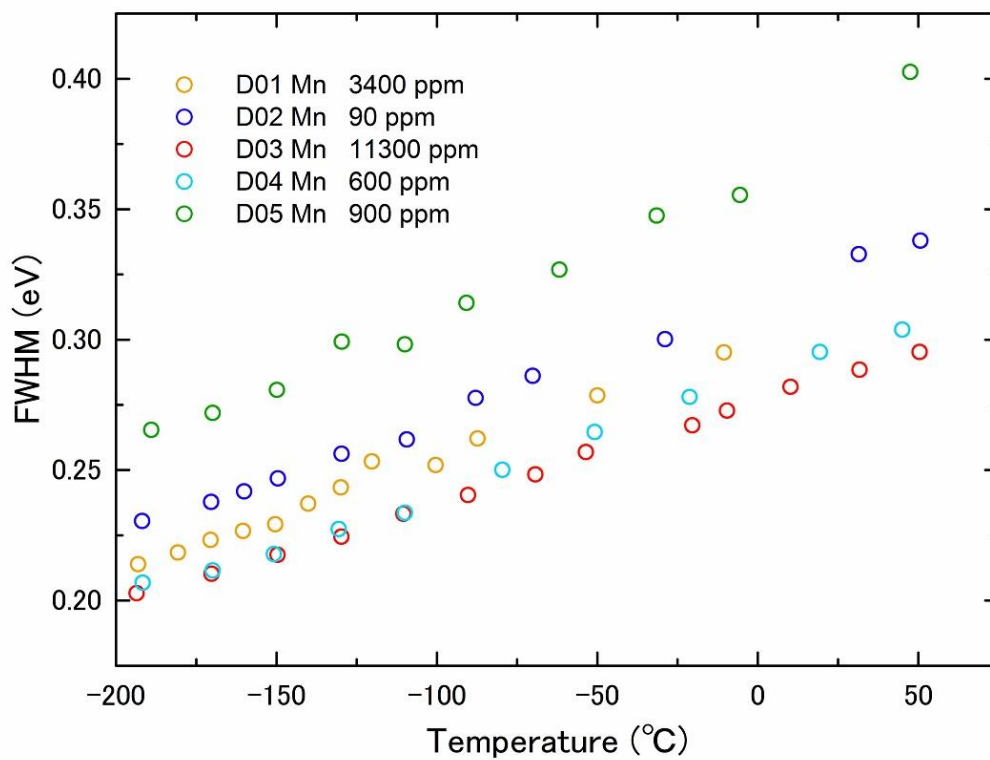


Figure 5.3.15. FWHM of CL spectra of dolomite activated by Mn²⁺ at Mg site vs. sample temperatures.

5.3.4.3. CL の温度依存性の定量的評価

dolomite の試料温度を変化させ得られた一連の CL スペクトルを、calcite と magnesite の場合と同様にガウス関数フィッティングにより解析し(5.1.4.2.章参照)、赤色発光について積分強度を求め発光効率を算出した。この際、5.3.4.1.章で得られた結果を基に、赤色発光スペクトルをCaサイトおよびMgサイトに起因する二つの成分に分けた。Mott-Seitz モデルおよび Barnett and Bailiff モデルを仮定し作成したアレニウスプロットを示す。以下に試料ごとにCLに対する試料温度効果を記述する。

D01 (Mn: 3400 ppm; Fe: 2100 ppm)

各サイトのアレニウスプロットの結果を図 5.3.16.および図 5.3.17.に示す。Ca サイトは、 $-193 \sim -160$ °C まで発光の増感を示し、それ以降は消光を示した。活性化エネルギーは前者が $W = 0.038$ eV、後者が $E = 0.033$ eV であった。このような増感と消光を繰り返し、一般に知られている消光過程(Mott-Seitz モデル)に合わない。Mg サイトの場合は、全温度範囲において消光を示し、アレニウスプロットにおいて直線関係から消光過程の活性化エネルギーは $E = 0.013$ eV であった。

D02 (Mn: 90 ppm; Fe: 2800 ppm)

各サイトのアレニウスプロットの結果を図 5.3.18.および図 5.3.19.に示す。両サイトとも増感と消光を繰り返し、プロットの値は分散しほとんど直線関係は得られなかった。 -110 °C 付近で不連続な傾向が見られるため、この温度付近で試料温度効果は少し変化している可能性がある。また、この試料では構造欠陥に起因する青色領域の発光が認められる。しかし、試料温度に対する強度変化はほとんど認められなかった。

D03 (Mn: 11300 ppm; Fe: 90 ppm)

各サイトのアレニウスプロットの結果を図 5.3.20.および図 5.3.21.に示す。Ca サイトの発光は

消光過程を示し、Mott-Seitz モデルに当てはまる直線関係を示した。活性化エネルギーは $E = 0.037 \text{ eV}$ と求まった。一方、Mg サイトの発光はほとんど変化が認められなかった。

D04 (Mn: 600 ppm; Fe: 380 ppm)

各サイトのアレニウスプロットの結果を図 5.3.22. および 図 5.3.23.に示す。Ca サイトの発光のプロットは広く分散するが、 $-192 \sim -51 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 間で増感を、それ以降は消光を示す傾向がみられた。Mg サイトの発光は、 $-192 \sim -51 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 間で増感を、それ以降で消光を示す二段階の試料温度効果を示した。増感過程の活性化エネルギーは $W = 0.019 \text{ eV}$ 、消光過程は $E = 0.057 \text{ eV}$ と求められた。

D05 (Mn: 900 ppm; Fe: 1800 ppm)

各席のアレニウスプロットの結果を図 5.3.24. および図 5.3.25.に示す。Ca サイトの発光は $-193 \sim -50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 間で消光を示し、その直線関係から、活性化エネルギーは $E = 0.025 \text{ eV}$ であった。Mg サイトの発光については消光および増感の変化はみられなかった。

5. 3. 4. 4. 配位座標モデルによる発光メカニズムの解析

dolomite CL のアレニウスプロットの結果を踏まえ、配位座標モデルを用いて Mn^{2+} アクチベーター発光の試料温度効果を検証した。先ず、calcite と magnesite での結果を基に、Mn 濃度の低い dolomite 試料 D02 (Mn: 90 ppm)を対象に発光メカニズムの解明を試みた。D02 は、Mn 低濃度の calcite 試料 (CM13)と同様に赤色領域に Mn^{2+} アクチベーター発光および青色領域に欠陥中心による発光がみられた。しかし、D02 は CM13 と異なり、両発光ともに Mott-Seitz モデルや Barnett-Bailiff モデルに合うような消光や増感効果を示さなかった。それらの結果から考案した配位座標モデルを図 5.3.26.に示す。これは calcite の CM13 (5.1.4. 2. 章)で提案したモデルに近いが、構造欠陥の励起状態と Mn^{2+} の励起状態の最低エネルギー準位がほぼ同じ位置にある点で異なっている。まず液体窒素温度付近の低温度では、電子

は基底状態から欠陥中心の励起状態に遷移する。この状態の電子は、その後欠陥中心の最低励起エネルギー状態に移動し、基底状態へ輻射遷移し青色の発光を示し、同時に Mn^{2+} の励起状態へもわずかながら電子が移り赤色の発光を示す。したがって、両遷移状態の最低エネルギー位置と励起曲線の交点の位置は極めて近いと考えられる。このプロセスは CM13 で示した配意座標モデルと同様であるが、calcite の場合には、 Mn^{2+} の励起曲線の最低エネルギーは欠陥中心の最低エネルギーよりも高いところに位置する。これにより、遷移した電子は互いの励起状態を移動し合い、赤色と青色の発光にあまり変化がみられないと推察された。また、これら励起曲線は基底状態の曲線と交点を持たないため、明瞭な温度消光効果を示さないと考えられる。同様な傾向は、Mn 濃度の比較的低い D04 (Mn: 600 ppm) においても観察された。Walker et al. (1989) は、dolomite (Mn 濃度不明) の CL 発光を室温と液体窒素温度で測定し、スペクトルピーク強度の比較を行い、試料温度の影響がほとんどないことを報告している。したがって、彼らが測定した試料は、Mn 濃度の低いもの (数 100 ppm 以下) であった可能性が示唆される。

また、D03 と D05 の CL に対する試料温度効果は、同じような傾向が認められた。アレニウスプロットで求めた Ca サイトおよび Mg サイトに關与する発光の変化の程度は、Ca サイトの発光は比較的顕著な温度消光を示すものの、Mg サイトの発光強度はあまり変化がみられない。D03 の Mn イオン分配率は Mg サイトの方が圧倒的に高い (99%) が、D05 は比較的低い (58%)。そのため Mg サイトの Mn^{2+} 発光中心は Ca サイトとは異なる働きをしている可能性が示唆された。dolomite および magnesite の Raman スペクトル測定結果から (Perrin et al., 2016)、Mg-O 振動領域の $330 \sim 340 \text{ cm}^{-1}$ (0.04 eV) に共通の稗動運動 (librational vibration) による振動ピークをもつ (図 5.3.27.)。このことから、Ca サイトの活性化エネルギーの値が Magnesite (Mg-O) の稗動運動のエネルギーに近くなると、Mg サイトのフォノンが Mg-O の振動を介し、dolomite の Ca サイトへエネルギーを共鳴伝達し、その分 Mg サイトの Mn^{2+} 発光への寄与が少なくなり、試料温度効果による変化が起き難くなっている可能性が考えられる。先行研究では、このように Ca サイトと Mg サイトの Mn^{2+} が干渉しあい発光強度に影響するという

報告はない。また、Ca サイトへ分配される Mn^{2+} イオン量は少ないため、Mn 濃度の高い calcite にみられた濃度消光効果はみられない。一方、D01 は、その他の試料とは異なる試料温度効果を示す。Mg サイトの発光は緩やかな温度消光を示し、 Mn^{2+} イオンの励起エネルギーが非輻射遷移過程を経て格子振動へ伝達されたと考えられる。しかし、Ca サイトの発光は、 $-193 \sim -160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 間の増感 ($W = 0.038\text{ eV}$) と、それ以降は消光 ($E = 0.033\text{ eV}$) を示した。これらの挙動は、calcite や magnesite にもみられず、増感と消光のエネルギー値がほぼ等しく (平均 0.035 eV : 282 cm^{-1})、これは Ca-O の格子振動の値にほぼ一致する。したがって、低温度では格子からエネルギーが伝達され Ca サイトの発光が促進されるが、 $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上では逆に励起のエネルギーが格子へ光子として移動したと推察される。しかし、この試料は Fe 含有量 (Fe: 2100 ppm) が高いため、 Fe^{2+} イオンのクエンチャー効果も考慮する必要もあり、試料温度効果が CL へ及ぼす影響は大変複雑なものとなっている。

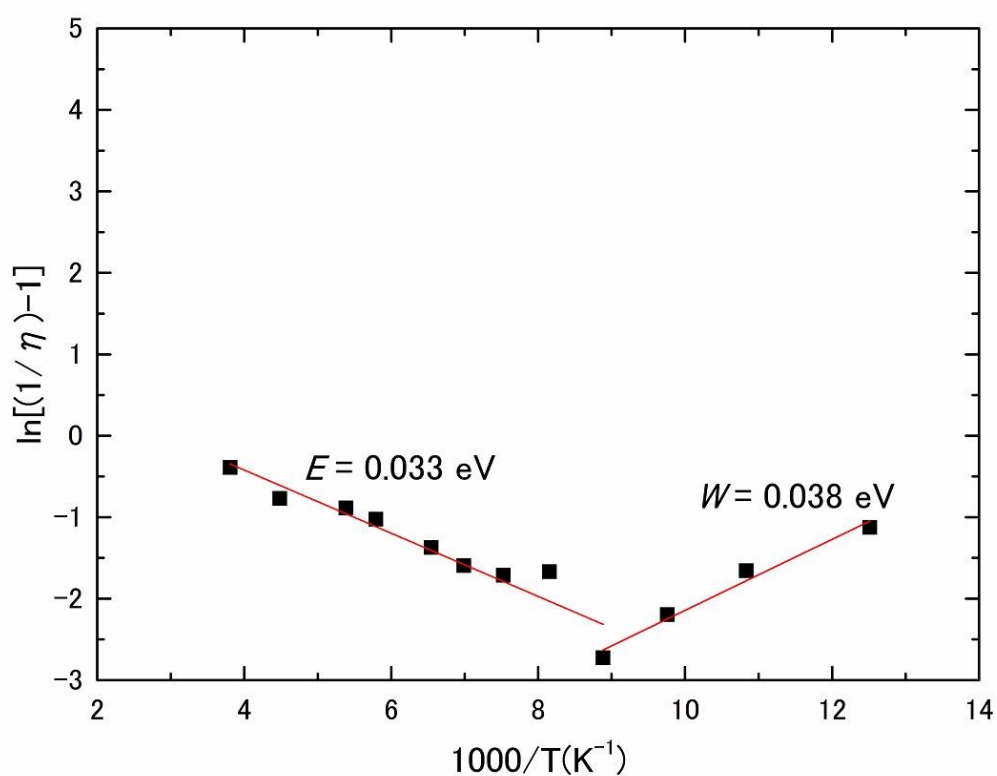


Figure 5.3.16. Arrhenius plots for dolomite (D01) activated by Mn^{2+} at Ca site.

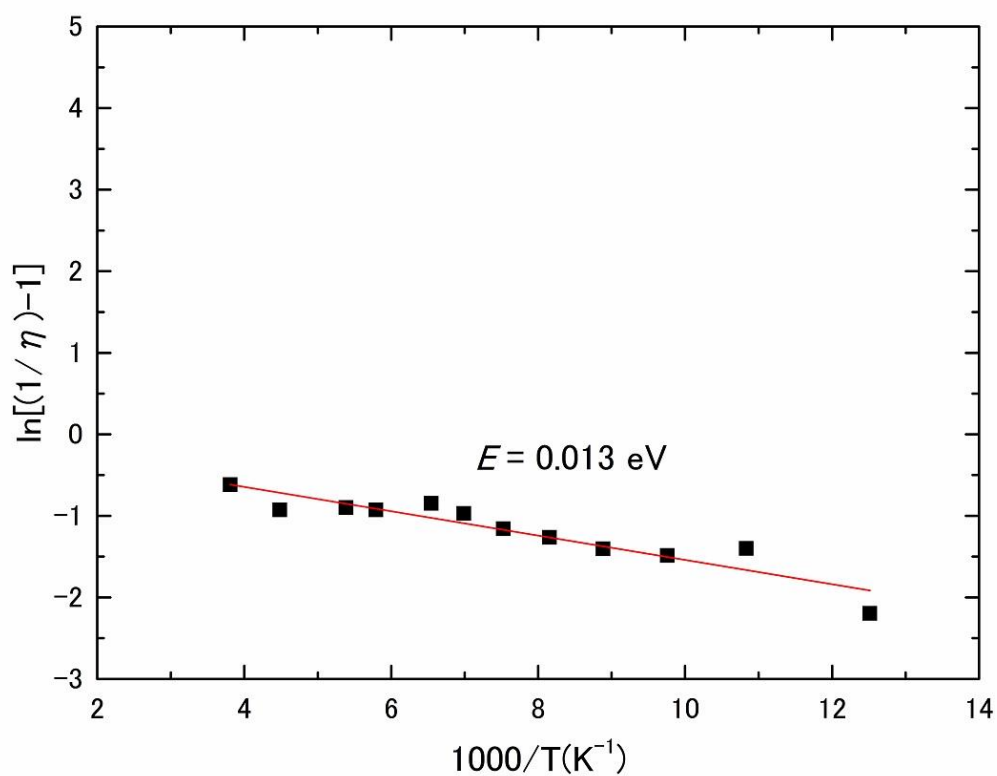


Figure 5.3.17. Arrhenius plot for dolomite (D01) activated by Mn^{2+} at Mg site.

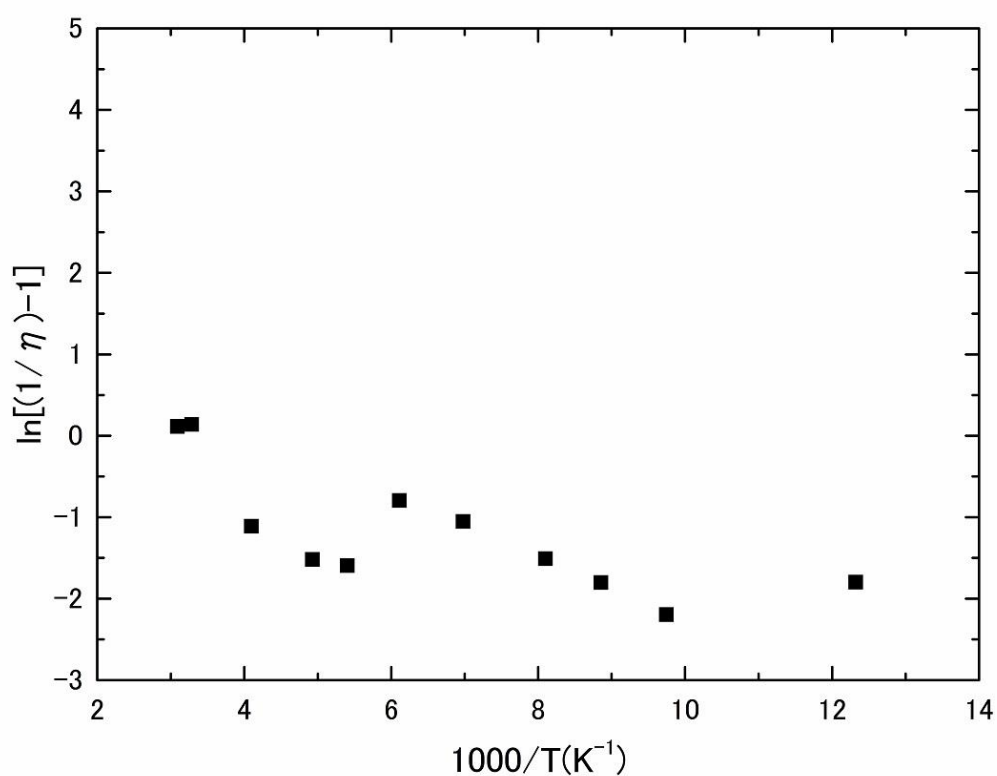


Figure 5.3.18. Arrhenius plot for dolomite (D02) activated by Mn^{2+} at Ca site.

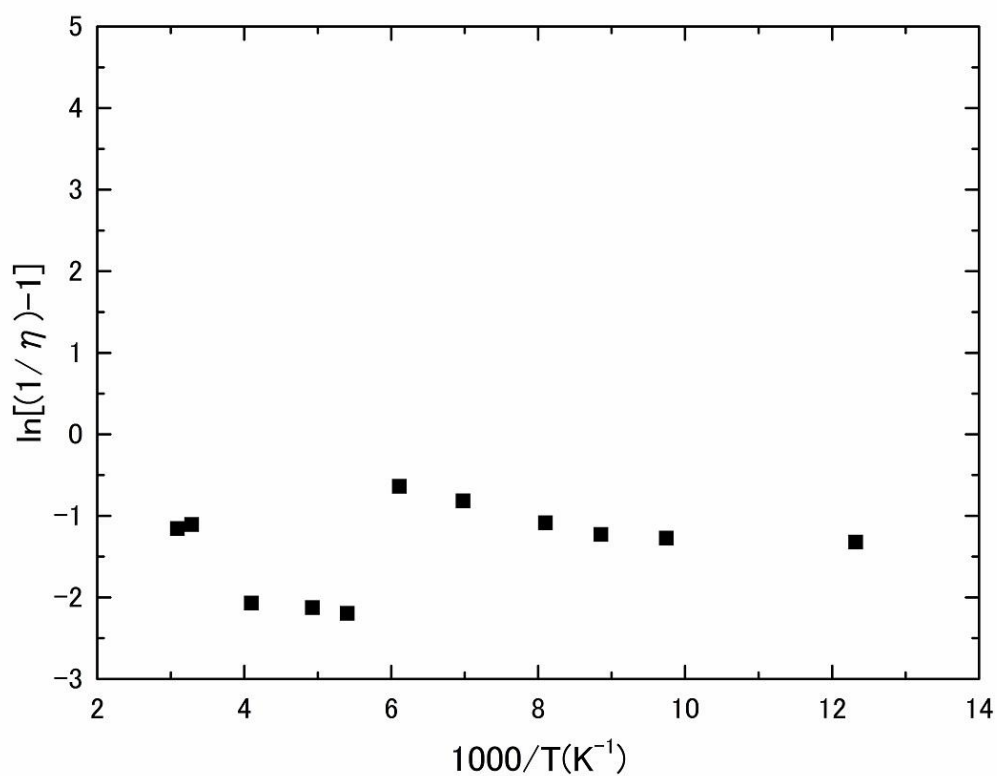


Figure 5.3.19. Arrhenius plot for dolomite (D02) activated by Mn^{2+} at Mg site.

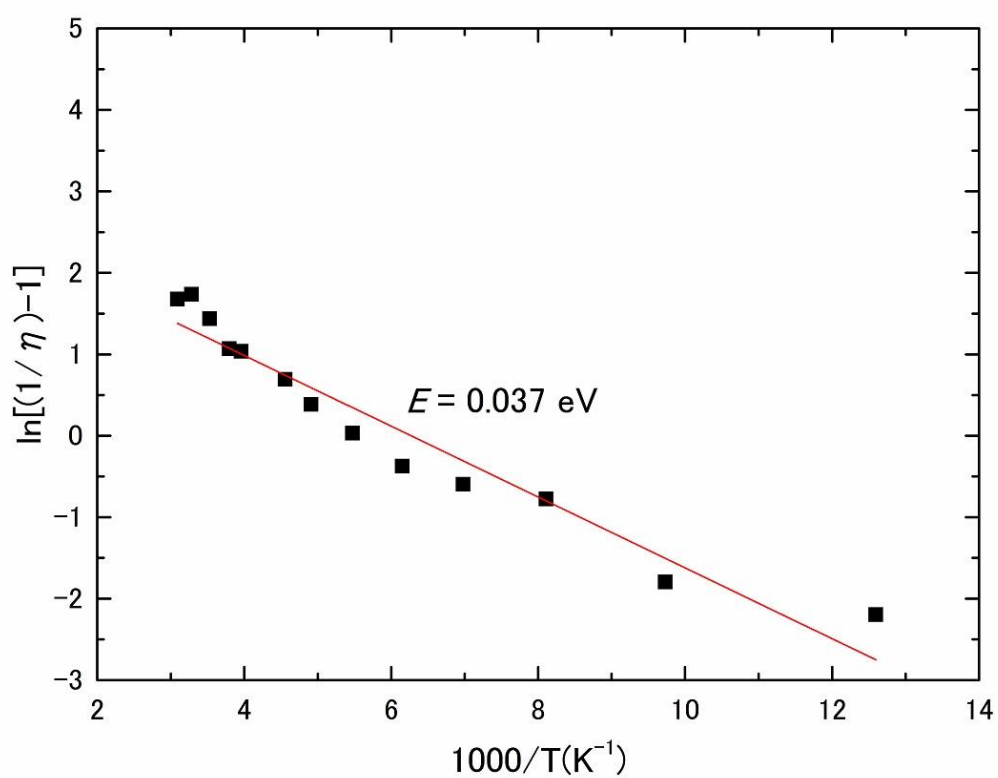


Figure 5.3.20. Arrhenius plot for dolomite (D03) activated by Mn^{2+} at Ca site.

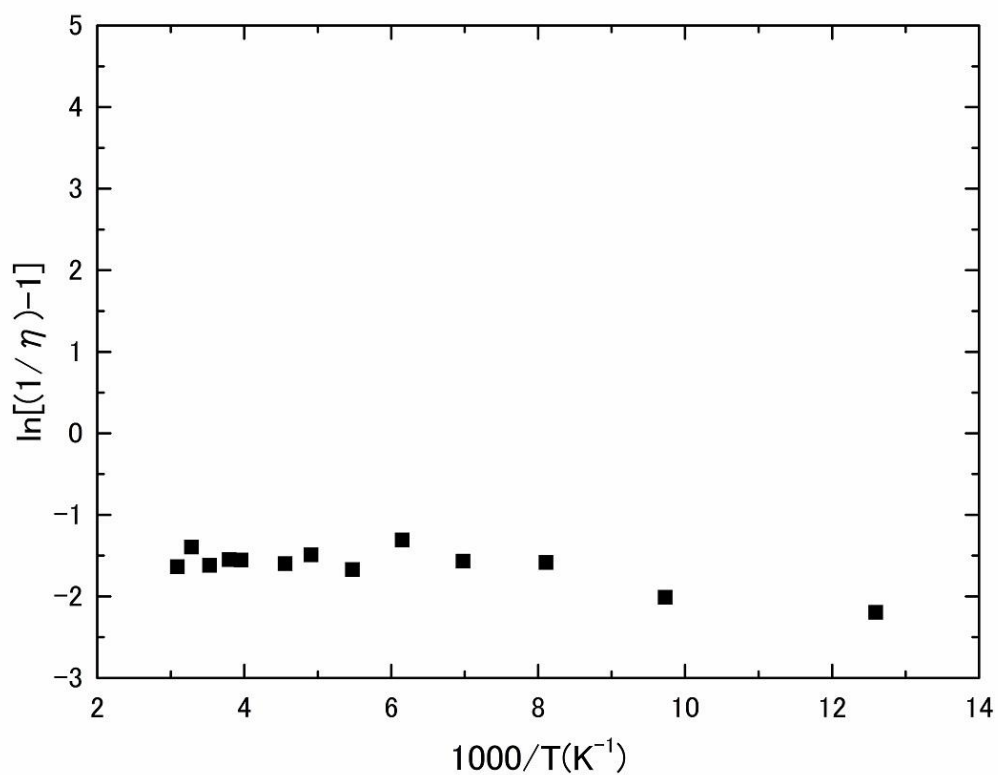


Figure 5.3.21. Arrhenius plot for dolomite (D03) activated by Mn^{2+} at Mg site.

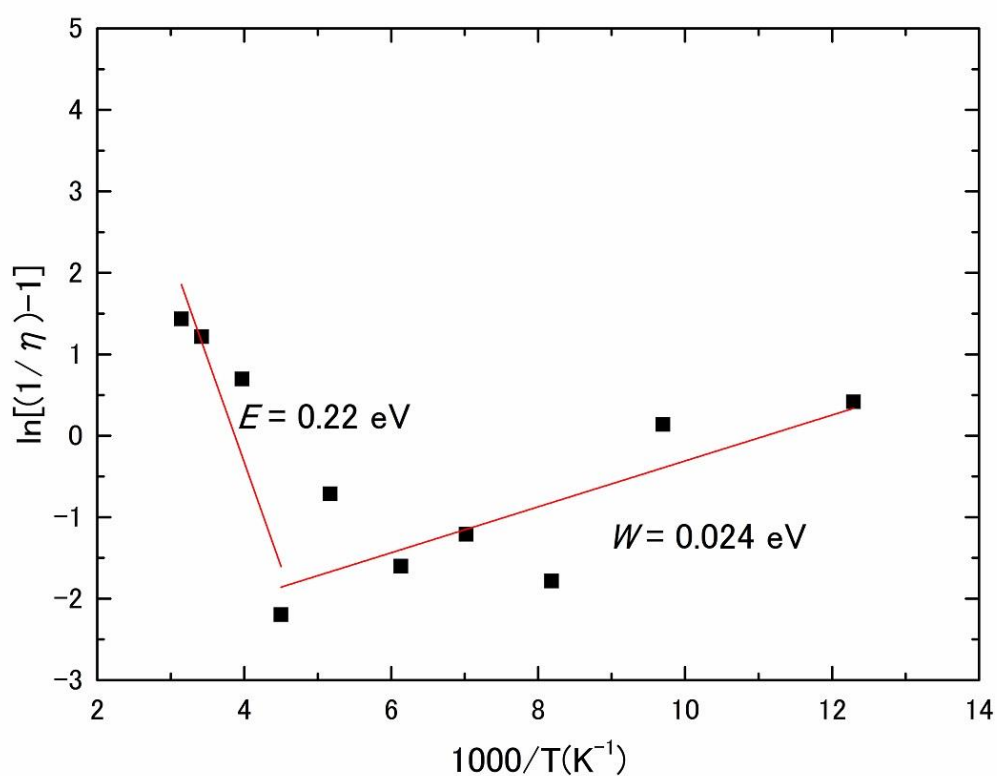


Figure 5.3.22. Arrhenius plots for dolomite (D04) activated by Mn^{2+} at Ca site.

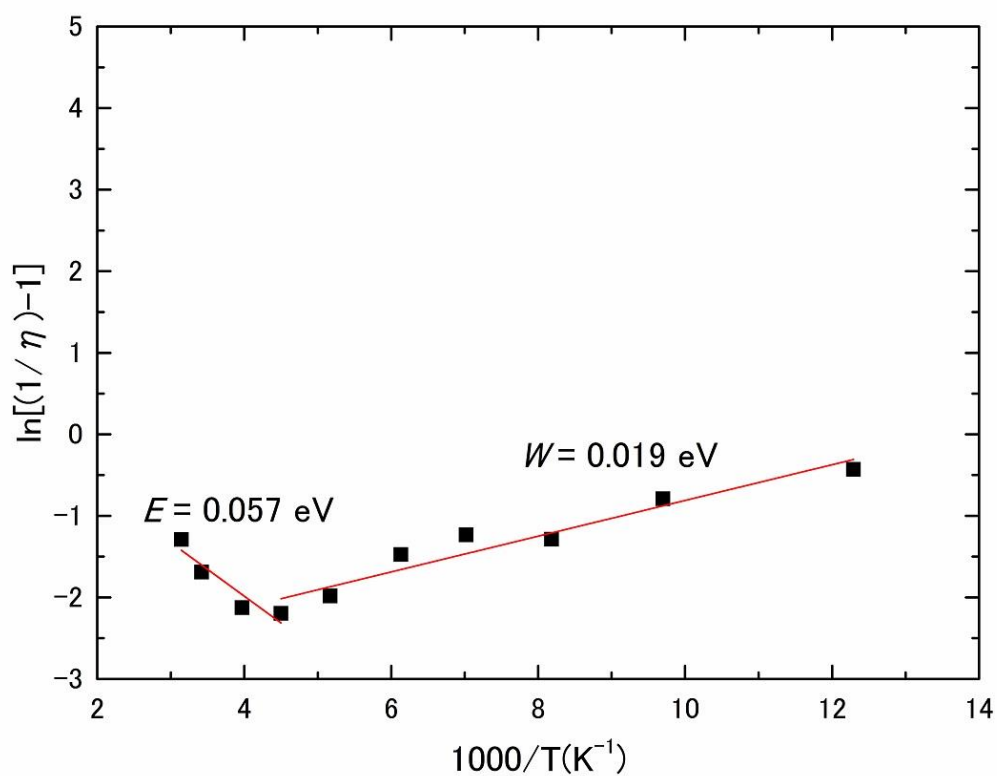


Figure 5.3.23. Arrhenius plots for dolomite (D04) activated by Mn^{2+} at Mg site.

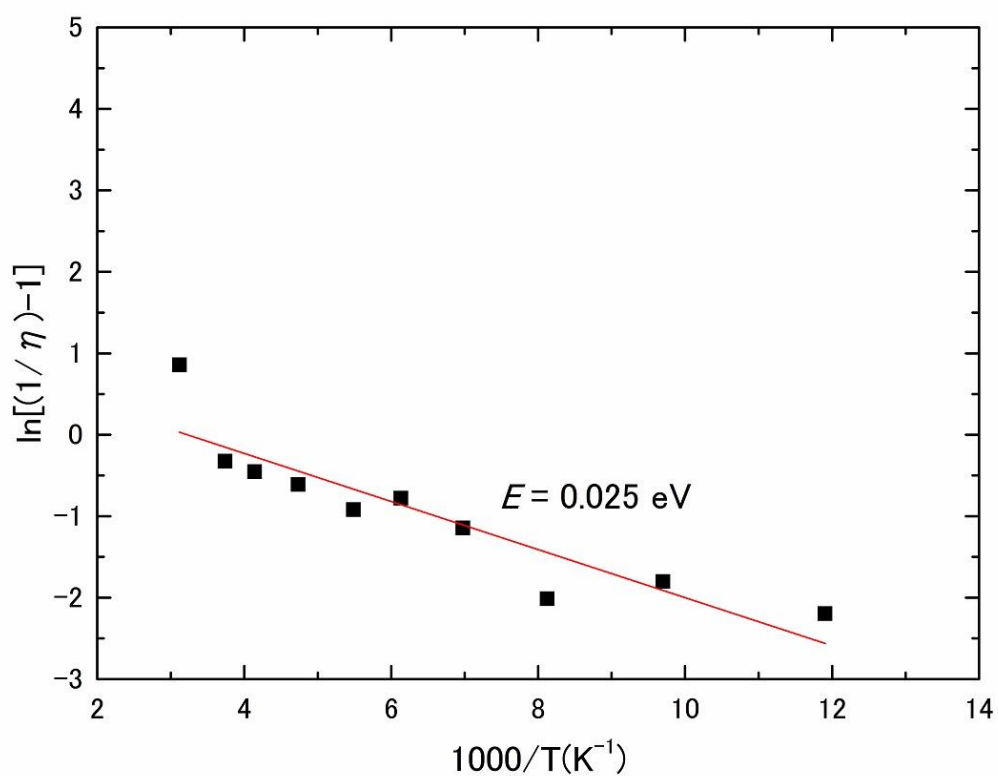


Figure 5.3.24. Arrhenius plot for dolomite (D05) activated by Mn^{2+} at Ca site.

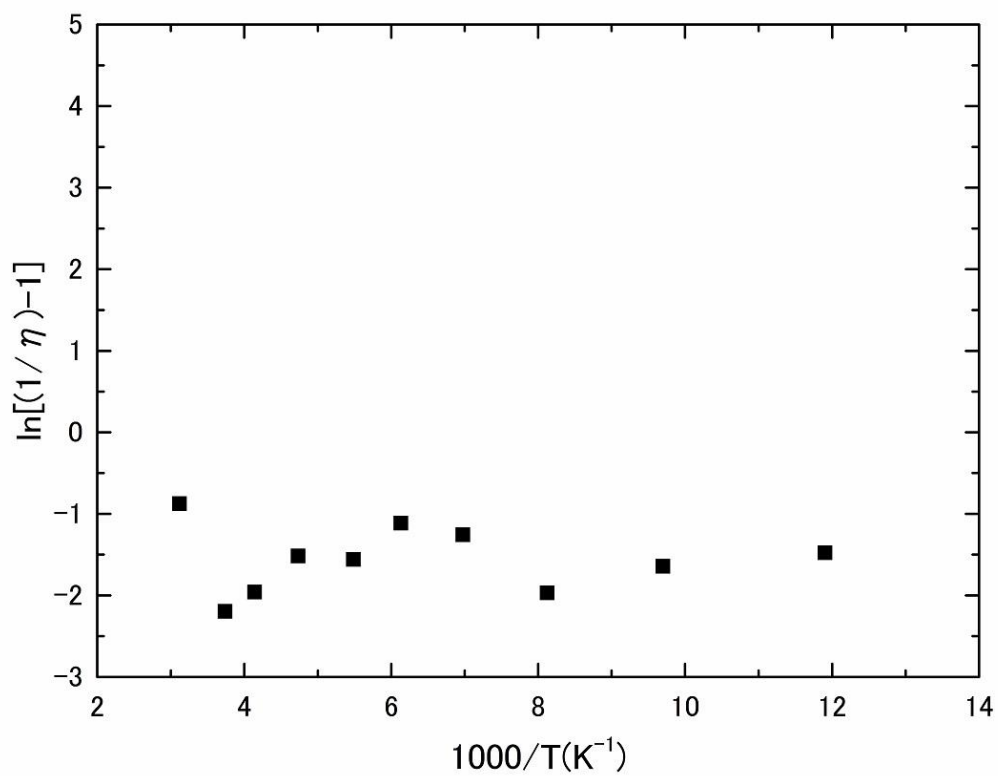


Figure 5.3.25. Arrhenius plot for dolomite (D05) activated by Mn^{2+} at Mg site.

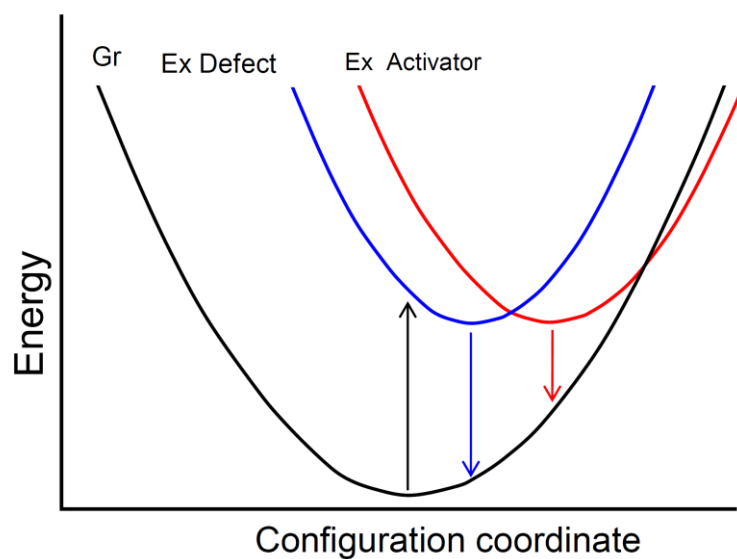


Figure 5.2.26. Schematic configuration diagram for temperature quenching and sensitizing model for dolomite (D02).

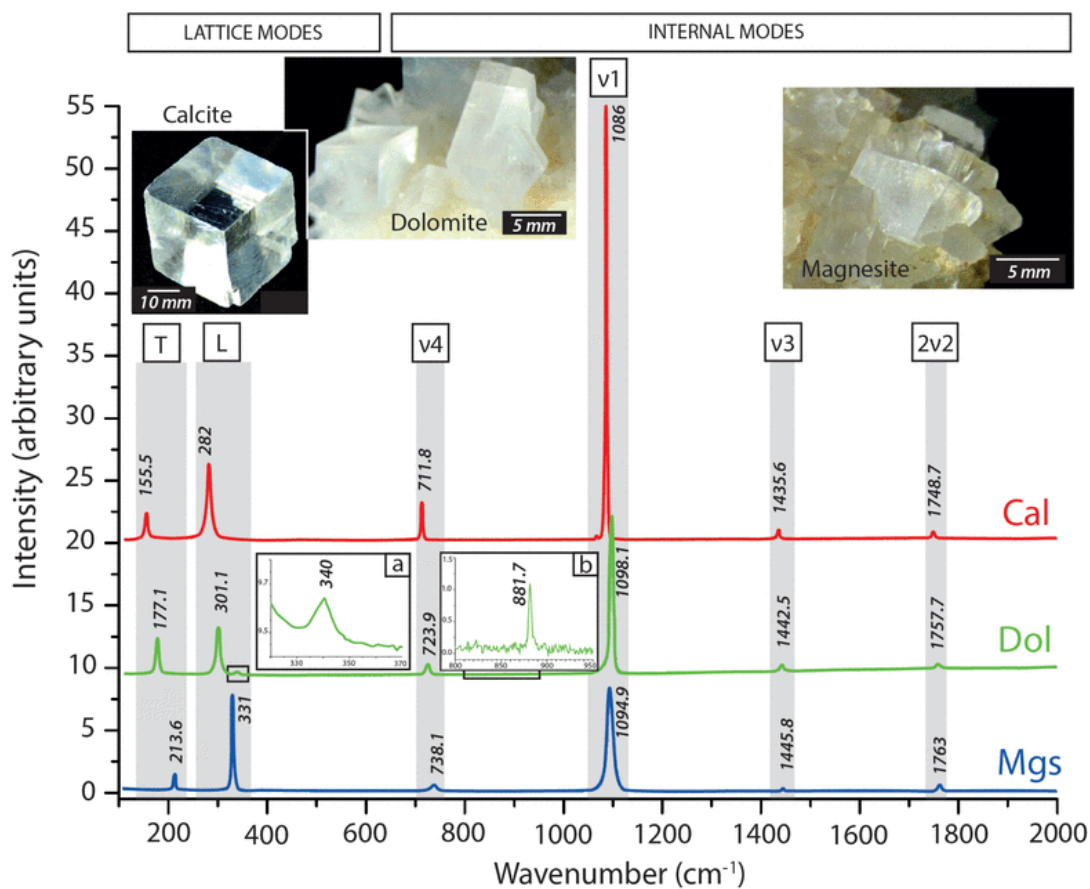


Figure 5.2.27. Raman spectra of calcite, magnesite and dolomite (cited from Figure 1 in Perrin et al., 2016).

第 6 章 総括

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ている。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。したがって、本研究では、炭酸塩鉱物の主要鉱物である calcite $[\text{CaCO}_3]$ 、magnesite $[\text{MgCO}_3]$ 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。

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、低温度では通常測定されている常温で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 (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 (Barnett-Bailiff 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、calcite 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。低温におけるアクチベーター元素の濃度消光効果の消失は、CL を用いて Mn 含有量を評価する場合に、通常固溶できる Mn 濃度に関して検出上限がなくなることを意味する。そのため、

従来では観察および測定することが不可能だった Mn^{2+} イオンに富む炭酸塩鉱物試料(例えば manganoan calcite $\text{CaCO}_3\text{-Mn}$; kutnahorite CaMnCO_3 ; Rhodochrosite MnCO_3)が CL を用いた評価の対象となり、新たに Mn 鉱床における熱水活動史の解明や堆積性 Mn 鉱化作用(蒸発岩も含む)における酸化還元状態の推定など広い応用が可能になるかもしれない。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。そのため、特異な環境(たとえば熱変成、熱分解)で生成された炭酸塩鉱物から、構造欠陥による青色 CL を検出し試料温度効果を評価することにより、生成時また変成時の熱履歴を明らかにできる可能性もあり、今後の地球科学的における新たな分析ツールへの応用が期待できる。

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: $E = 0.04 \text{ eV}$)を示すが、50 °C を境にその後 250 °C まで増感($W = 0.07 \text{ eV}$)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($E = 0.04 \text{ eV}$; 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判断された。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、炭酸塩鉱物における構造欠陥の有無あるいは程度を温度消光効果によって定量評価を行うことが期待でき、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、アクチベータとして作用する Mn^{2+} イオンが入り得るサイトとして、Ca サイトと Mg サイトの二つを有する。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+} サイト分配を異にする *dolomite* 5 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、アレニスペクトルを用い 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 サイトと Mg サイトでの 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が認められた。calcite の場合と同様に、Mn 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するために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 サイト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 ($E = 0.04 \text{ eV}$) が確認された。一方、Mg サイト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 $330\sim 340 \text{ cm}^{-1}$ (0.04 eV) に共通の稜動振動ピークを示すことが分かった。このことから、Ca サイト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 サイト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 サイトへエネルギーを共鳴伝達し、その分 Mg サイト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 サイトと Mg サイトの 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る。特に、Ca サイトの Mn^{2+} 占有率が低い(たとえば占有率1%以下) dolomite においても、Ca サイトと Mg サイトへの Mn^{2+} 分配を定量評価が可能になったことから、鉱物生成時における地球化学的環境の推定に活用できると考えられる。特に、従来から dolomite の Mn^{2+} 分配を用いた地質温度計は、ESR により行われてきたが、試料量の制約やスペクトル解析の信頼性など多くの問題がある。もし低温度下で dolomite の CL スペクトル得られるならば、微小試料や分域構造の生成温度や変成温度を高い精度で求めることができるであろう。さらに、試料温度に対する dolomite の CL 発光特性を共生する calcite の CL 発光特性と合わせて評価すれば、これらの試料温度効果は広範な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期待される。

謝辞

本研究を進めるにあたり終始懇切丁寧なご指導とご鞭撻をいただいた岡山理科大学生物地球学部生物地球学科 西戸裕嗣教授に心から感謝の意を表します。岡山理科大学理学部応用物理学科 蜷川清隆教授ならびに豊田新教授には研究に関して多大なるご指導をいただいた。また、早稲田大学大学院創造理工学研究科 山崎淳司教授からは多くの助言をいただいた。西澤正太郎氏には calcite の CL 測定データを提供いただいた。島根大学 澤田順弘名誉教授には WDS 定量分析をご指導いただいた。岡山理科大学小林祥一教授には XRD の測定方法の御指導をいただいた。ここに深く感謝いたします。

岡山理科大学生物地球システム学科ならびに理学研究科材質理学専攻の西戸研究室の土屋裕太、大郷修平、能美草太さんには、日頃より研究において多くのご協力とご支援をいただいた。ここに感謝します。

最後に、これまで私をあたたく応援してくれた両親に心から感謝します。

参考文献

- Capobianco, C. and Navrotsky, A. (1987) Solid-solution thermodynamics in $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_3$. *American Mineralogist*, 72, 312-318.
- Barbarand, J. and Pagel, M. (2001) Cathodoluminescence study of apatite crystals, *American Mineralogist*, 86, 473-484.
- Barnett, S.M. and Bailiff, I.K. (1997) The temperature dependence of luminescence in some feldspars (80-300 K), *Journal of Physics D: Applied Physics*, 30, 683-689.
- Boggs, S. Jr. and Krinsley, D. (2006) Application of Cathodoluminescence Imaging to the Study of Sedimentary Rocks, Cambridge University Press, 1-165.
- Bodenlos, A.J. (1954) Magnesite deposits in the Serra das Eguas, Brumado, Bahia, Brazil *Bulletin, United states Geological Survey*, 975, 87-170.
- Blasse, G. and Grabmaier, B. C. (1994) Radiative return to the ground state: Emission. In *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin, 33-70.
- Burns, R.G. (1993) Mineralogical applications of crystal field theory, Cambridge University Press, 1-239.
- Chang, L.Y., Howie, R.A. and Zussman, J. (1996) Rock-Forming Minerals: 5B Non-silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates, Halides, Longman, 101-218.
- El Ali, A., Barbin, V. and Calas, G., (1991) Spectrally resolved cathodoluminescence of carbonates: its potential use in sedimentology, *Eur. Union Geosci. VI Symp.*, Terra Nova, 3, 344.
- El Ali, A., Barbin, V. and Calas, G., Cervelle, B., Ramseyer, K. and Bouroulec, J. (1993) Mn^{2+} -activated luminescence in dolomite, calcite and magnesite: quantitative determination of manganese and site distribution by EPR and CL spectroscopy, *Chem. Geol.*, 104, 189-202.
- Frank, J.R., Carpenter, A.B. and Oglesby, T.W. (1982) Cathodoluminescence and composition

- of calcite cement in the TaumSauk limestone (Upper Cambrian), Southeastern Missouri: *Journal of Sedimentary Petrology*, 52, 631-638.
- Frank, J.R., Carpenter, A.B. and Oglesby, T.W. (1982) Cathodoluminescence and composition of calcite cement in the TaumSauk limestone (Upper Cambrian) Southeastern Missouri, *Journal of Sedimentary Petrology*, 52, 631-638.
- Freeman, T. (1971) Morphology and composition of an Ordovician vadosecement, *Nature Physical Science*, 223, 133-134.
- Goldsmith, J.R. and Graf, D.L. (1958) Relation between lattice constants and composition of the Ca-Mg carbonates, *Am. Mineral.*, 43, 84-101.
- Götze, J. (2000) Cathodoluminescence microscopy and spectroscopy in applied mineralogy, *Freiberger Forschungshefte, C 485, Geowissenschaften, Zugl.: Freiberg (Sachsen), Bergakad., Habil.*, 1-128.
- Hayward, C. L. (1988) Cathodoluminescence of ore and gangue minerals and its application in the minerals industry, In: Cabri, L.j., and Vaughan, D. J. (eds.), *Modern approached to ore and environmental minerarogy*, *MIneralogical Association of Canada, Short Course Series*, 27, 269-325.
- Hemming. N.G., Meyers, W.J., and Grams, J.C. (1989) Cathodoluminescence indiagenetic calcites: the roles of Fe and Mn as deduced from electron probe and spectrophotometric measurements, *Journal of Sedimentary Petrology*, 59, 404-411.
- Habermann, D., Neuser, R. D. and Richter, D.K. (1996) REE-activated cathodoluminescence of calcite and dolomite: high resolution spectrometric analysis of CL emission (HRS-CL), *Sedimentary Geology*, 116, 13-24.
- Habermann, D., Neuser, R.D. and Richter, D.K. (1998) Low limit of Mn^{2+} -activated cathodoluminescence of calcite: state of the art, *Sedimentary Geology*, 116, 13-24.
- Habermann, D., Meijer, J., Neuser, R.D., Richter, D.K. and Rolfs, C. (1999) Micro-PIXE and

quantitative cathodoluminescence spectroscopy: combined high resolution trace element analyses in minerals, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B150, 470-477.

Habermann, D., Neuser, R.D. and Richter, D.K. (2000) Quantitative high resolution spectral analysis of Mn^{2+} in sedimentary calcite, *Cathodoluminescence in Geosciences*, 331-358.

池永勝・西戸裕嗣・蜷川清隆 (2000) カソードルミネッセンス走査型電子顕微鏡(CEM-CL)の性能および分析条件、岡山理科大学自然科学研究所, 26, 61-75.

一國雅己 (1995) 方解石の謎:なぜ多種類の不純物を取りこむか, 埼玉大学分析センター CACS FORUM, 15, 3-8.

小林洋志 (2000) 現代人の物理 7 発光の物理、朝倉書店.

Krbetschek, M. R., Gotze, J., Dietrich, A., and Trautmann, T. (1997) Spectral information from minerals relevant for luminescence dating, *Radiation Measurements*, 27, 695-748.

Komuro, K., Horikawa, Y, and Toyoda, S. (2002) Development of radiation-damage halos in low-quartz: cathodoluminescence measurement after He^{+} ion implantation, *Mineralogy and Petrology*, 76, 261-266.

Kusano, N., Nishido, H. Inoue, K. (2014) Blue Cathodoluminescence of calcite decomposed from dolomite in high-temperature skarn, *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 109, 286-290.

櫛田考司 (1991) 光物性物理学, 朝倉書店, 214p.

小棹理子・新井純・大塚良平 (1986) Ca に富むドロマイトの諸性質、*Gypsum and Lime*, 201, 3-12.

Lumsden, D.N. and Chimahusky, J.G. (1980) Relationship between dolomite nonstoichiometry and carbonate facies parameters, In: D.H. Zenger, J.B. Dunham

- and R.L. Ethington, Concepts and Models of Dolomitization. Soc. Econ. Paleontol. Mineral., Spec. Publ., 28, 123-139.
- Machel, G. (1979) Fazies und Diagenese der devonischen Riffkarbonate der Bohrung Romberg (Briloner Riff): Unpub. Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig, 231 p.
- Machel, H.G. (2000) Application of cathodoluminescence to carbonate diagenesis, In: Pagel, M., Barbin, V., Blanc, P. and Ohnenstetter, D. (eds) Cathodoluminescence in geosciences, Springer, Berlin Heidelberg New York, 271-301.
- Machel, H.G and Burton, E.A. (1991) Factors governing cathodoluminescence in calcite and dolomite, and their implications for studies of carbonate diagenesis, In Luminescence Microscopy and Spectroscopy: Qualitative and quantitative Applications, Barker, C.E. & Kopp, O.C. (Eds.), Tulsa, OK: SEPM, 25, 37-58.
- Machel, G., Mason, A. Mariano, N. and Mucci, A. (1991) Causes and emission of luminescence in calcite and dolomite, In Luminescence Microscopy and Spectroscopy: Qualitative and quantitative Applications, Barker, C.E. & Kopp, O.C. (Eds.), Tulsa, OK: SEPM, 25, 9-25.
- 前田敬二 (1963) 新物理学進歩シリーズ 7 ルミネッセンス, 槇書店.
- Marfunin, A. S. (1979) Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals, Springer, Berlin, 141-223.
- Markgraf, S.A. and Reeder, R.J. (1985) High-temperature structure refinements of calcite and magnesite, American Mineralogist, 70, 590-600.
- Marshall, J. (1998) Cathodoluminescence of geological materials, Unwin Hyman, 1-146.
- Mason, R.A. (1987) Ion microprobe analysis of trace elements in calcite with an application to the cathodoluminescence zonation of limestone cements from the Lower Carboniferous of South Wales, U.K. Chem. Geol., 64, 209-224.
- Mason, R.A. and Mariano, A.N. (1990) Cathodoluminescence activation in manganese

- bearing and rare earth bearing synthetic calcites, *Chemical Geology*, 88, 191-259.
- Medlin, W. L. (1968) The nature of traps and emission centres in thermoluminescent rock materials, *Thermoluminescence of geological materials*, ed. By McDougall, D.J., Academic Press, 193-223.
- Meyers, W.J. (1974) Carbonate cement stratigraphy of the Lake Valley Formation (Mississippian), Sacramento Mountains, New Mexico: *Journal of Sedimentary Petrology*, 44, 837-861.
- Meyers, W.J. (1991) Calcite cement stratigraphy: An overview, In *Luminescence Microscopy and Spectroscopy: Qualitative and Quantitative Applications*, Barker, C.E. & Kopp, O.C. (Eds.), Tulsa, OK: SEPM, 33-148.
- Nishido, H., Makino, M., Kusano, N. and Ninagawa, K. (2013) Blue cathodoluminescence related to defect center in smithsonite, *Journal of Mineralogical and Petrological Science*, 108, 351-355.
- 奥村輔・西戸裕嗣・蜷川清隆・坂本尚史(2006) 粘土鉱物の低温ルミネッセンス測定, 岡山理科大学自然科学研究所報告, 32, 41-50.
- 小棹理子・新井純・大塚良平(1986) Ca に富むドロマイトの諸性質, *石膏と石灰*, 201, 3-12.
- Owen, M.R. (1988) Radiation-damage halos in quartz, *Geology*, 16, 529-532.
- Pagel, M., Barbin, V., Blanc, P. and Ohnenstetter, D. (2000) *Cathodoluminescence in geosciences*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 1-514.
- Perrin, J., Vielzeuf, D., Laporte, D., Ricolleau, A., Rossman, G.R. and Floquet, N. (2016) Raman Characterization of synthetic magnesian calcite, *American Mineralogist*, 101, 2528-2538.
- Pierson, B.J. (1979) The control of cathodoluminescence in dolomite by iron and manganese: M.Sc. thesis, University of Kentucky, 85.
- Pierson, B.J. (1981) The control of cathodoluminescence in dolomite by iron and manganese:

Sedimentology, 28, 601-610.

- Polgári, M., Bajnóczi, B., Kovacs K.V., Götze, J., Dobosi, G., Tóth, M. and Vigh, T. (2007) Mineralogical and cathodoluminescence characteristics of Ca-rich kutonohorite from the Úrkút Mn-carbonate mineralogical mineralization, Hungary, 71, 493-508.
- Richter, F. and Zinkernagel, U. (1981) Zur Anwendung der Kathodolumineszenz in der Karbonatpetrographie: Geologische Rundschau, 70, 1276-1302.
- Richter, D.K., Götze, T., Götze, J. and Neuser, R.D. (2003) Progress in application of cathodoluminescence (CL) in sedimentary geology, Mineral. Petrol., 79, 127-166.
- Spötl, C. (1991) cathodoluminescence of magnesite: Examples from the eastern Alps. Geology, 19, 52-55.
- Sommer, S. E. (1972) Cathodoluminescence of carbonates, 1. Characterization of cathodoluminescence from carbonate solid solutions, Chemical Geology, 9, 257-273.
- Stevens-Kalceff, M.A. (2009) Cathodoluminescence microcharacterization of point defect in α -quartz, Mineralogical Magazine, 73, 585-605.
- Steven-Kalceff, M. A. and Phillips, M. R. (1995) Cathodoluminescence microcharacterization of the defect structure of quartz, Physical Review B, 52, 3122-3134.
- 塚本 齊(1994) ルミネッセンス顕微鏡・分光分析を利用した岩石・鉱物の研究、地質ニュース, 474, 46-56.
- Walker, G., Abumere, O.E. and Kamaluddin, B. (1989) Luminescence spectroscopy of Mn²⁺ centers in rockforming carbonates, Mineral. Mag., 53, 201-211.
- Walker, G. and Burley, S. (1991) Luminescence petrography and spectroscopic studies of diagenetic minerals, In: C.E. Barker and O.C. Kopp (Editors), luminescence Microscopy: Quantitative and Qualitative Aspects. Soc Econ. Palentol. Mineral., Short Course Note, 25, 83-96.
- Yacobi, B. and Holt, D. (1990) Cathodoluminescence microscopy of inorganic solids, Plenum

Press (New York), 1-292.