

令和元年6月15日現在

機関番号：35302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05614

研究課題名(和文) 試料温度制御下での鉱物のカソードルミネッセンス測定とその応用

研究課題名(英文) Cathodoluminescence measurements of several minerals under a sample-temperature control and its application

研究代表者

西戸 裕嗣(Nishido, Hirotugu)

岡山理科大学・生物地球学部・教授

研究者番号：30140487

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：試料温度制御下で鉱物(炭酸塩鉱物、含水ケイ酸塩鉱物など)のカソードルミネッセンス(CL)を測定し、得られたスペクトルデータを波形分離解析して発光中心を特定するとともに、各発光成分に及ぼす試料温度効果を定量評価した。従来から報告のある温度消光効果の他に、昇温に対するCLの増感効果を示すものや異なる発光中心間のエネルギー伝達などの現象を見出し、それらの発光メカニズムをMott-SeitzやBarnett-Bailiffモデルを基に考察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物質に電子線を照射した際に発現するルミネッセンス(CL)を温度変化させ測定し、各種鉱物に内在する発光要因(発光中心)と発光メカニズムを明らかにしてきた。従来からこの分野の探究はほとんどなく、CLを用いた鉱物の結晶化学的研究に新たな方法を提示でき、鉱物のCLを指標とする地質温度計、地質圧力計および地質線量計への応用が期待できる。これにより、新たな資源探査や放射線被ばく線量の推定などへの実用も可能かもしれない。

研究成果の概要(英文)：Cathodoluminescence (CL) characterization of several minerals including carbonates and hydrous silicates has been conducted to clarify unusual effects of sample temperature on their CL emissions. The luminescent efficiencies at individual temperatures were quantitatively estimated from the Arrhenius plots indicating temperature quenching and/or sensitizing processes, which can be explained on the basis of Mott-Seitz and Barnett-Bailiff models. In general, luminescence efficiency decreases with rising temperature due to an increase in non-radiative transitions. However, this study reveals that a variety of CL quenching and sensitizing mechanisms in the minerals should be closely related to characteristic features of emission centers and energy transfers between the centers.

研究分野：鉱物科学

キーワード：カソードルミネッセンス 発光中心 温度消光 温度増感 発光メカニズム 鉱物

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

カソードルミネッセンス (Cathodoluminescence : 以下 CL と略す) は、加速した電子を物質に照射した時に生じる発光現象である。発光が生じる過程は、結晶構造や内在する構造欠陥ならびに不純物元素の存在などを鋭敏に反映することから、他の分析手段では得られない貴重な情報を提供してくれる。近年、走査型電子顕微鏡に分光器を組み込んだ SEM-CL (Scanning Electron Microscopy Cathodoluminescence) 装置は、微弱な発光を高効率で集光する光学系や高感度の検出器の開発、また他の分析手段 (EPMA など) との連係システムの構築などにより格段の進歩を遂げ、物性評価の分野において不可欠な分析手段として広く採用されている。

地球科学分野における CL の応用は、石英や炭酸塩鉱物からなる堆積岩の続成過程の解析や後背地推定、ジルコンの U-Pb 法 (LA-ICP-MS) 適用のための成長ドメインの識別、隕石構成鉱物のキャラクタリゼーションなど多岐にわたっている。また、最近では石英への Ti 固溶量を CL により評価する地質温度計 (Titani-Q など) やリモートセンシングによる惑星探査など新たな分野への応用も図られてきた。しかし、鉱物の CL を扱う場合、多種の不純物元素が組み合わさって含まれていて、地質時代を通して蓄積された自然放射線による構造欠陥の生成や変成過程や交代作用に伴う元素の移動や結晶構造の変位が CL 発現に大きく関与し、得られる CL スペクトルはあまりにも多くの発光中心が重複し複雑なものとなっている。したがって、定量的に評価できる CL を取得するための測定条件の確立と CL スペクトルから発光中心を特定し成分ごとに分離定量する解析手法の開発が待たれている。

CL の強度や発光特性に影響を与える要因として重要なものは、結晶内に含まれる不純物 (遷移金属元素および希土類元素) の種類と量比、結晶内に内在する構造欠陥 (非化学量論組成および不完全構造)、試料温度 (格子振動および非輻射遷移) の 3 点である。しかし、発光中心をなす不純物元素や構造欠陥に関しては従来から多くの研究がなされてきたものの、CL への試料温度効果についてはほとんど取り組みがない。一般にルミネッセンスの発光効率は試料温度の低下とともに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ことから、温度制御 CL 測定は室温下では得られない多くの情報を期待できる。

2. 研究の目的

鉱物の CL に及ぼす大きな要因である試料温度効果は、今まで研究対象にならなかった。これは、試料温度を制御し CL を測定する困難さと、得られたスペクトルデータの解析法が確立されていないことによる。本研究は、これらの問題を解決する方法を提案するとともに、CL の試料温度効果を用いた鉱物の結晶化学への新たな応用を目的とする。開発してきた温度制御下での CL 測定法の有効性を実証するとともに、実際の鉱物 (炭酸塩鉱物、含水ケイ酸塩鉱物、石英) についてスペクトルデータを解析し CL の発現メカニズムや温度消光過程の解明を目指す。得られた結果を基に、試料温度が CL に及ぼす効果を定量評価し、これらが生成環境や変成履歴を推定する指標として活用できるか探る。また、これら鉱物の CL における試料温度効果は、CL を構成する発光中心の特性をよく反映すると考えられ、従来特定が難しかった発光中心の帰属や複雑な発光過程を解明できる可能性を持っている。したがって、CL を発現する多くの鉱物に本研究の結果を適応できるか検証する。

3. 研究の方法

既に稼働している SEM-CL は通常室温での測定を想定して試料ステージの取り付け位置や集光ミラーの方位などを設定しているため、試料温度制御用クライオステージを使用するには試料の形状に合わせてステージを適正位置に調整し光学系を校正する。実際の試料に合わせてミラー・回折格子・絞り・検出器の順に光学系のアライメントを調整し、標準光源を用いて光路系全ての感度補正を行う。この結果を基に、鉱物ごとに適正な測定条件 (試料温度範囲、照射電流、倍率、測定波長領域、アンプゲインなど) を決定する。また、分析位置を選定するためには偏光顕微鏡観察と組み合わせて冷陰極型カラー CL 画像を用いて成長ドメインや不純物元素の不均一分布などを視認しなければならない。特に低温下では発光効率が增大することから低温において CL 像観察することが必須である。本研究で申請している冷陰極型 CL 画像撮影装置 (Reliotron) を使用する。これには低温ステージを装着できる。前年度までに得られた結果を踏まえ、各鉱物において試料温度効果が CL の発現に及ぼす影響を定量的に評価し、これを指標とした地球科学分野への応用を図る。

まず温度制御下での CL 測定についての技術的な問題を解決を図る。次に各鉱物について最適条件下で CL スペクトル測定を行い、得られたデータを波形分離解析により各発光成分を特定し定量評価する。炭酸塩鉱物 (カルサイト、マグネサイト、ドロマイト): 試料温度効果が CL に及ぼす結晶場の影響を検証する。特に Mn イオンは主要なアクチベーターとして作用するため、濃度の異なる種々の試料を対象に、試料温度制御下での CL を精密測定し、スペクトル解析に供す。含水ケイ酸塩鉱物 (カオリナイト鉱物、ゼオライト鉱物): H₂O または OH を構造中に持つため、低温下において特異な CL 発現 (温度消光や温度増感) を示すと考えられ、試料温度制御下で得られ CL スペクトルを Mott-Seitz モデルを基に解析し、発光メカニズムの解明を試みる。石英: 従来から石英の CL は温度消光が著しいことが知られている。この消光過程を解明するため、CL 発現に関与する構造欠陥の特定や密度の定量化を行う。また、試料効果を検証するため、産地産状を異にする多くの石英試料を対象に測定する。

4. 研究成果

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

(2) マグネサイトの CL における試料温度効果

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、カルサイト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 (図 1)。常温下では Mn^{2+} がアクチベーターとして作用し、650~660 nm を中心波長とするブロードな赤色発光が確認された。しかしながら、 Mn 濃度の低いカルサイト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、 $-100 \sim 50^\circ C$ まで発光の強い減衰 (活性化エネルギー: $E = 0.04$ eV) を示すが、 $50^\circ C$ を境にその後 $250^\circ C$ まで増感 ($E = 0.07$ eV) した。 $-100 \sim 50^\circ C$ 間の消光過程に対応する活性化エネルギーの値 ($E = 0.04$ eV) は、マグネサイトにおける $Mg-O$ 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。

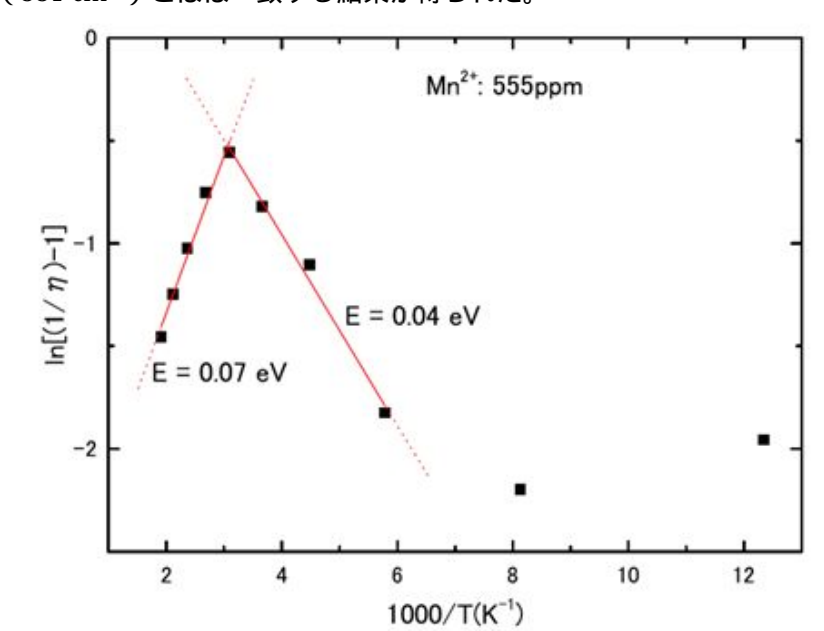


図 1 マグネサイトの CL スペクトル解析結果

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、フォトン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、カルサイトの場合と同様に、 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、カルサイト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かと判断された。したがって、結晶成長環境に強く関与する構造欠陥と試料温度効果は密接な関係を持つことから、今後カルサイトと同様にマグネサイト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) ゼオライトの CL における試料温度効果

CL 発光を示すゼオライト鉱物 (brewsterite) について温度制御下で CL 測定を行い、特に低温下での発光スペクトルの挙動を検討するとともに、温度消光メカニズムについて考察した。カラーCL 画像観察で比較的強い緑色の CL 発光を認められ、室温における CL スペクトルには 500 nm 付近を中心とする大きくブロードなバンドピークがみられた。これは、四面体中の Al を Mn^{2+} イオンが置換しアクチベーターとして発光中心を形成したものが、または Al に関係する構造欠陥に起因する可能性がある。500 nm 付近の発光は、試料温度の低下とともに強度を大きく減じた。一般に、試料温度が下がると非輻射遷移確率が小さくなり発光効率が上がり、またルミネッセンスの減衰時間が長くなり格子振動の低下によりスペクトルの S/N 比がよくなる。したがって、このような現象は温度消光の一般則に反する特異なものである。試料温度効、各温度での CL スペクトルをガウス関数によりピークフィティングを行った。スペクトルピークの形状からホアン・リー因子は大きく、単独の発光中心の寄与によると推定された。Mott-Seitz モデルを仮定して、積分強度から得られた発光効率を用いアレニウスプロットにより活性化エネルギーを求めた (図 2)。 $-194\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ にかけて緩やかな温度増感を示し活性化エネルギーは約 0.05 eV であった。一方、 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上では温度増感の効果は顕著であり、活性化エネルギーは約 0.51 eV を示した。前者は、O-Si(Al)-O 変角振動に、後者は O-H 伸縮振動に対応していると推定される。比較的低温では T-O 骨格からフォノンとしてエネルギーを受け発光強度を増し、室温近くからはチャネル中の水分子の振動からエネルギー伝達を受け大きな増感効果をもたらしたと推察された。

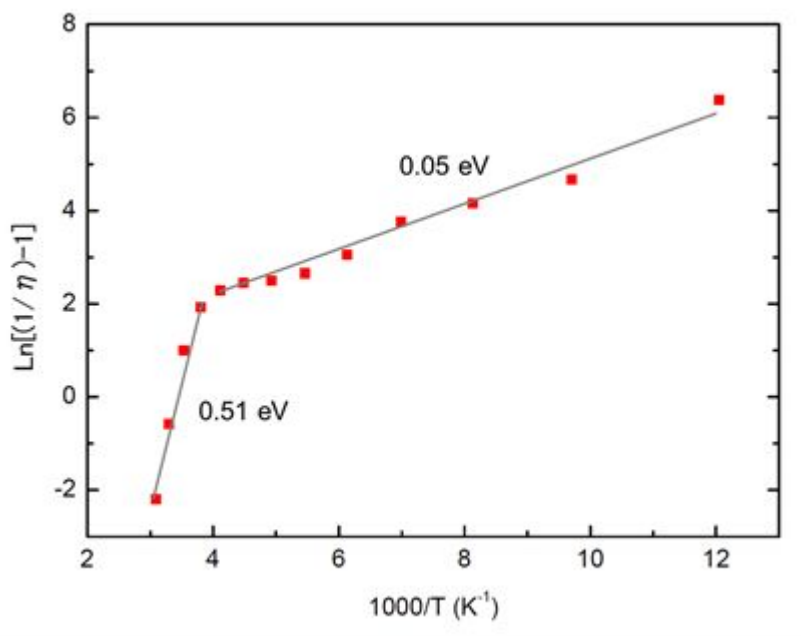


図 2 ゼオライト (brewsterite) の CL スペクトル解析結果

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 15 件)

1. Kayama, M., Sekine, T., Tomioka, N., Nishido, H., Kato, Y., Ninagawa, K., Kobayashi, T. and Yamaguchi, A. (2018) Cathodoluminescence of high-pressure feldspar minerals as a shock barometer. *Meteoritics & Planetary Science*, doi: 10.1111/maps.13092, 1-13. [査読有]
2. Nagashima, K., Nishido, H., Kayama, M., Kurosaki, Y., Ohgo, S. and Hasegawa, H. (2017) Composition of Asian dust from cathodoluminescence spectral analysis of single quartz grain. *Geology*, 45, 879–882. [査読有]
3. Takahashi, M., Tsujimori, T., Kayama, M. and Nishido, H. (2017) Cathodoluminescence petrography of P-type jadeites from the New Idria serpentinite body, California. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 112, 291–299. [査読有]

4. Tsuchiya, Y., Kayama M., Nishido, H. and Noumi, Y. (2017) Cathodoluminescence of synthetic zircon implanted by He⁺ ion, *Geochronometria*, 44, 129–135. [査読有]
5. Ohgo, S., Mishima, M., Endo, M., Ninagawa, K. and Nishido, H. (2017). Cathodoluminescence color zonation in the Antarctic meteorite (enstatite chondrite) of Yamato86004. *Geochronometria*, 44, 136–141. [査読有]
6. Tretiakova, I.G., Belousova, E.A., Malkovets, V.G., Griffin, W.L., Piazzolo, S., Pearson, N.J., O'Reilly, S.Y. and Nishido, H. (2017). Recurrent magmatic activity on a lithosphere-scale structure - Crystallization and deformation in kimberlitic zircons, *Gondwana Research*, 42, 126–132. [査読有]
7. Gucsik, A., Gyollai, I., Nishido, H., Ninagawa, K., Izawa, M. M. R., Jäger, C., Ott, U., Simonia, I., Bérczi, Sz., Kayama, M. (2016): Cathodoluminescence and Raman Spectromicroscopy of Forsterite in Tagish Lake Meteorite: Implications for Astromineralogy. *International Journal of Spectroscopy*, Article ID 1751730, 8. [査読有]
8. Agangi, A., Gucsik, A., Nishido, H., Ninagawa, K., Kamenetsky, V.S. (2016): Relation between cathodoluminescence and trace-element distribution of magmatic topaz from the Ary-Bulak massif, Russia. *Mineralogical Magazine*, 80: 881-899. [査読有]

[学会発表](計 45 件)

1. Nishido, H.: Cathodoluminescence characterization of minerals with changes in sample temperature, AGU2018 Fall Meeting, Washington DC, USA, Dec. (2018).
2. Asano, A., Taguchi, C. and Nishido, H.: Temperature effect on cathodoluminescence of high-Mn carbonate, AGU2018 Fall Meeting, Washington DC, USA, Dec. (2018).
3. Nagashima, K., Nishido, H., Kayama, M., Ohgo, S., Azuma, K., Fujiki, T. and Hasegawa, H. : Distinguishing the Asian dust in the ice core and sediment trap samples using cathodoluminescence spectra of single quartz grains, JpGU Meeting 2018, Chiba, Japan, May, 2018.
4. Ohgo, S. and Nishido, H.: Temperature effects on cathodoluminescence of enstatite, AGU2017 Fall Meeting, New Orleans, USA, Dec. (2017).
5. Kiku, K., Kawamoto, K. and Nishido, H.: Evaluation of the grade of mylonitic rocks using cathodoluminescence of quartz, AGU2017 Fall Meeting, New Orleans, USA, Dec., 2017.
6. Asai, H., Saneyoshi, M., Nishido, H., Toyoda, S. and Tsogtbaatar, K.: Stratigraphic assignment of eolian and fluvial sediments in Udyn Sayr, Gobi Desert, Mongolia using an indicator of defect centers in quartz composed of sand particle, GSA2017 Annual Meeting, Washington, USA, Oct. (2017).
7. Kanamaru, R., Nishido, H. and Yamaguchi, A.: Cathodoluminescence study of silica minerals in eucrites, Goldschmidt2016, Yokohama, Japan, Jun. (2016).
8. Kusano, N., Nishido, H. and Noumi, S.: Temperature effects on CL emissions in Mn-activated carbonates, AGU2016 Fall Meeting, San Francisco, USA, Dec. (2016).

6 . 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：草野展弘

ローマ字氏名：Nobuhiro Kusano

研究協力者氏名：大郷周平

ローマ字氏名：Shuhei Ohgo

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。