TeO₂ 単結晶表面の熱損傷および光照射損傷に関する研究*

安 武 潔** 垣 内 弘 章** 竹 内 昭 博**
芳 井 熊 安** 山 田 裕 一*** 川 邊 秀 昭†

Thermal and Photo-induced Surface Damage in Paratellurite

Kiyoshi YASUTAKE, Hiroaki KAKIUCHI, Akihiro TAKEUCHI, Kumayasu YOSHII, Hirokazu YAMADA and Hideaki KAWABE

Long-term operation of TeO₂ acousto-optical device is limited by the formation of surface damage by He-Cd laser irradiation. Similar surface damage occurs by the heat treatment of the TeO₂ crystal at 350°C. In this study, TeO₂ specimens with various surface treatments have been observed by electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The variation of the transmittance for mechanically polished specimens has been measured in situ during heat treatments. It was found that the thermal surface damage at 350°C was formed in the surface damage layer induced by mechanical polishing. The mechanically damaged layer was amorphous and deficient in oxygen in the as-polished state. The electron microscopic observation revealed that the surface damage layer induced by heat treatments or by the UV light irradiation contained Te precipitates with 20–40 nm in diameter dispersed in the TeO₂ matrix. By the 500°C annealing in air, however, the precipitates disappeared due to the melting, evaporation and oxidation of Te. Based on the results combined with the observation of the surface damage induced by the visible light irradiation, the possible mechanism of the surface damage formation was briefly discussed.

Key words: tellurium dioxide, paratellurite, surface damage, acousto-optical device, X-ray photoelectron spectroscopy, reflection electron diffraction, transmission electron microscopy

1. は じ め に

TeO₂ 単結晶 (正方晶, 空間群 P4₁2₁2) は, 音響光学素子用材料として光偏向器, 光変調器等に利用されている無色透明な結晶である¹⁾²⁾. 近年, レーザ光の高出力化に伴い, TeO₂ 音響光学素子表面のレーザ光照射部分が損傷を受け, 透過率が低下するという問題を生じている. このレーザ光照射による損傷は, He-Cd レーザ (波長 $\lambda = 441.6$ nm) を用いた場合, 1) 10 W/mm² 以上のパワー密度で 10 時間以上の照射によって起こる, 2) 結晶内部には無く表面層のみで生じる, 3) 結晶表面の研磨条件等によって程度がまちまちである等の特徴をもつ. 一例として, 図 1 に He-Cd レーザ光照射 (15 時間) によって損傷を受けた TeO₂ 単結晶 (110) 表面の光学顕微鏡写真を示す³⁾. また, 同様の結晶表面の損傷 (黒変) は, 350°C 程度の加熱によっても生ずる. しかし, TeO₂ 単結晶表面の熱あるいはレーザ照射による損傷に関して, その原因や機構は明らかではない.

そこで本研究では, 熱あるいは光照射による TeO₂ 単結晶表面の損傷機構を明らかにすることを目的として, 種々の熱処理および光照射を施した TeO₂ 単結晶表面を, 反射電子線回折法 (RED, reflection electron diffraction), 透過電子顕微鏡法 (TEM, transmission electron microscopy) および X 線光電子分光法 (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) によって評価した. また, 等温熱処理中のレーザ光透過強度の変化をその場測定し, 熱による表面損傷と表面研磨条件との関係を調べた. それらの実験結果を元に, 損傷層の形成機構について考察を行った.

2. 実 験 方 法

本研究で用いた TeO₂ 単結晶は, 純度 6N の原料から <110> を軸として Czochralski 法により引き上げられたものである. 等方ブラッグ回折型音響光学素子のレーザ入射面は (110) 面であることから, 引き上げ軸に垂直な (110) 面方位の板状試料 (厚さ 1~2.5 mm) を切り出し, 各実験に応じて, さらに (3~8) × (3~10) mm² の短冊状にした. その後, 試料の (110) 面について, 表裏両面とも機械研磨あるいは化学研磨によって鏡面とした. 機械研磨による仕上げは, 研磨布上で粒径 0.3 μ m の ZrO₂ 砥粒を用いた湿式ラッピングにより行い, 研磨圧力は主として 34 kPa とした. 化学研磨には, 15 %NaOH 溶液を用いた.

TeO₂ 単結晶表面の熱による損傷を調べるため, 電気炉を用いて大気中あるいは真空中 (5×10^{-4} Pa) で, 温度 350°C あるいは 500°C の等温熱処理を行った. 光照射損傷を調べるための光源には, 水銀ランプ (100W) およびハロゲンランプ (500W) の 2 種類を用いた. 水銀ランプのスペクトルには, TeO₂ の吸収端 ($\lambda = 306$ nm) より短波長の紫外光を含むのに対し, ハロ

Fig. 1 An optical micrograph of the surface damage induced by He-Cd laser (45 mW) irradiation for 15 h

20 μ m

* 原稿受付 平成 7 年 12 月 28 日

** 正 会 員 大阪大学大学院 (吹田市山田丘 2-1)

*** 松下電子部品 (株) (門真市大字門真 1006)

† 正 会 員 大阪職業能力開発短期大学校 (岸和田市稲葉町 1778)

ゲンランプの光は波長が長く ($\lambda > 500$ nm), TeO₂には吸収されない。

反射電子線回折像の観察は、熱処理前後の各試料表面について行った。また、損傷を受けた結晶表面層から TEM 観察用薄片試料を作製し、損傷層の内部組織の直接観察を行った。RED および TEM 観察には、加速電圧 100 keV の電子顕微鏡 (HITACHI, HU-12A) を用いた。また、等温熱処理時の表面損傷の進行あるいは回復状態について、レーザ透過光強度の変化を実時間測定することによりモニタした。この時の入射レーザ光には、He-Ne レーザ ($\lambda = 632.8$ nm, 出力 3 mW) を用いた。

損傷層の組成は、XPS 法により分析した。機械研磨により鏡面仕上げをした試料、およびそれに対し真空中熱処理 (350°C, 5 h) あるいは水銀ランプ照射 (50 h, 真空中) を施した試料の 3 種類について測定を行った。XPS 測定装置には、AES/ESCA 複合分析器 (ULVAC-PHI, MODEL-255) を用い、励起源は MgK_α 線 (1253.9 eV) である。

3. 実験結果

3.1 TeO₂表面の損傷（黒変）と前処理の関係

TeO₂の化学研磨を行った場合、エッチピットが生じやすく、また平面度は機械研磨に劣る。したがって、光学的に優れた面を得るため、TeO₂素子の表面は必ず機械研磨仕上げが施されている。TeO₂素子の表面が損傷を受ける原因には、熱の影響および光照射効果が考えられる。そこで、様々な表面処理を行った試料に対し 5 時間の熱処理あるいは 50 時間の光照射を施し、光学顕微鏡観察により表面状態の変化を調べた。処理前に無色透明であった試料は、損傷を受けると黒ずむことから、目視によっても確認できた。定性的ではあるが、その結果をまとめると以下ようになる。

- (1) 500°C の熱処理（真空中，大気中）では，化学研磨面および機械研磨面ともに損傷は生じなかった。
- (2) 350°C の熱処理（真空中，大気中）では，化学研磨面には損傷は生じなかったが，機械研磨面には黒変が見られた。したがって，損傷は加工変質層を有する試料で起こることが明らかとなった。また，黒変の度合いは真空中熱処理の方が著しかった。
- (3) (2)で黒変した試料を 500°C で大気中熱処理すると，損傷が回復し元の無色透明な状態に戻った。
- (4) ハロゲンランプによる光照射では，化学研磨面および機械研磨面ともに変化はなかった。この時の雰囲気温度の上昇は 70°C であった。一方，水銀ランプの場合には，大気中雰囲気ではいずれも変化が無かったが，真空中での照射により，両試料ともに黒変が見られた。この時の雰囲気温度の上昇は 110°C であった。
- (5) 熱処理および水銀ランプ照射で受けた損傷は，サブミクロンの機械研磨によって簡単に除去できた。

3.2 損傷層の電子顕微鏡による観察

図 2(a)に機械研磨により鏡面を得た TeO₂ (110) 面の，熱処理前の反射電子線回折像を示す。ハローリングが観察されることから，機械研磨で鏡面仕上げされた試料表面には，アモルファス状態の加工変質層が存在すると言える。(b)は機械研磨後，(350°C, 5 h) の大気中熱処理を施した試料であり，Te ならびに TeO₂ の結晶粒によって生じる多結晶リングが，混在した状態で観察される。したがって，黒変した試料の損傷層には

Fig. 2 RED patterns of TeO₂ (110) surfaces. (a) as-polished surface, (b) after the heat treatment (350°C, 5 h) in air, (c) after the heat treatment (350°C, 5 h + 500°C, 5 h) in air

Fig. 3 TEM photographs of the surface damage layer in TeO₂ after the heat treatment (350°C, 5 h) in vacuum. (a) a bright field image, (b) a dark field image by Te (100) reflection

Te の析出物が存在することが分かった。(b)と同様の像は，真空中で (350°C, 5 h) の熱処理あるいは水銀ランプ照射を施した試料についても得られた。これに対して，(c)は機械研磨後，(350°C, 5 h + 500°C, 5 h) の大気中熱処理した試料であるが，TeO₂単結晶パターンが観察される。これは，500°C で損傷部が

回復した 3.1 節の結果(3)と一致している。

次に、機械研磨後 (350°C, 5 h) の真空中熱処理をした TeO₂ 試料の透過電子顕微鏡像を図 3 に示す。(a)は明視野像、(b)は Te (100) 反射の暗視野像である。(b)の輝点は(a)の黒点の一部と対応していることから、図 3 (a)の黒点は金属 Te の析出物(粒径 20~40 nm)と同定できる。また、真空中 50 h の水銀ランプ照射を行った試料の損傷層においても、同程度の粒径の Te 粒子が、より高密度に観察された。

以上の電子顕微鏡観察結果から、TeO₂ 単結晶表面の 350°C 熱処理あるいは水銀ランプ照射による黒変(損傷)は、金属 Te の析出が原因であること、500°C 大気中熱処理による回復は Te 粒子の消滅によることが明らかになった。金属 Te (融点 449.8°C) は、蒸気圧の高い (994°C で 1 気圧) 蒸発しやすい物質であり、TeO₂ との混和性が悪いことが知られている⁴⁾。また、空气中で Te は容易に酸化して TeO₂ を生成する⁴⁾。したがって、500°C という高温下では、Te 析出物は蒸発または酸化によって試料表面から除去されたと考えられる。

3.3 XPS による損傷層の組成分析

図 4 は、(350°C, 5 h) の真空中熱処理した試料の Te 3d 線の XPS スペクトルである。(a)に試料最表面、(b)にアルゴンイオンビームによって表面を 3 分間スパッタエッチングし、現れた面(表面下 96 nm の位置)での XPS スペクトルを示す。(b)には酸素と結合していない単体の Te ($\text{Te}^0 3d_{3/2}$, $\text{Te}^0 3d_{5/2}$)、および酸素と結合している TeO₂ 中の Te ($\text{Te}^{4+} 3d_{3/2}$, $\text{Te}^{4+} 3d_{5/2}$) のスペクトルが現れている。これは、損傷層が TeO₂ と Te の混合物であることを示しており、前述した電子顕微鏡観察結果と対応する。また、スパッタ後に比べて最表面の Te^0 のピークは小さくなっているが、これは試料表面を大気に曝した際の自然酸化によると思われる。

図 4 のような XPS スペクトルにおいて Te^0 と Te^{4+} のピーク分離を行い、分離された各ピークの面積比から Te^0 と Te^{4+} の濃度比、すなわち Te と TeO₂ の濃度比を求めることができる⁵⁾。また、この濃度比から損傷部分 TeO_x の組成 x が計算できる。図 5 に、3 種類の処理を施した試料における組成 x の深さ方向プロファイルを示す。x が 2 より小さい部分では、金属 Te が析出していることを表している。(a)は機械研磨試料、(b)は機械研磨後、(350°C, 5 h) の真空中熱処理を行った試料、(c)は真空中で 50 h の水銀ランプ照射を行った試料である。この図から損傷層の最表面には酸化層(厚さ 100 nm 程度)があること、350°C で熱処理を行った試料では、ほぼ均一に金属 Te が分布していること、水銀ランプ照射を行った試料においては酸化層に近い程金属 Te が多いことが分かる。また、機械研磨によって鏡面仕上げしただけの試料でもわずかに金属 Te の存在が認められ、表面の加工変質層は酸素欠乏状態となっている ($x \sim 1.975$)。

3.4 熱処理時のレーザ透過光強度変化のその場測定

図 6 は、異なる圧力で研磨した試料を、大気中で 350°C の等温熱処理した時の、レーザ光透過強度の時間的変化を示している。研磨圧力は(a)14 kPa、(b)34 kPa である。図から分かるように、透過率の減少は研磨圧力の大きい方が著しくなっている。TeO₂ 単結晶のバルク領域は可視光に対して透明であるため、透過率が大きく減少している方が、表面の損傷層が厚いことになる。したがって、研磨圧力の大きさ、すなわち加工変質層の厚さは損傷層の厚さに対応していると考えられる。

図 7 は、機械研磨後 (350°C, 5h) の真空中熱処理を施して

Fig. 4 XPS spectra of the surface damage layer in TeO₂ after the heat treatment (350°C, 5 h) in vacuum. (a) at the surface, (b) about 96 nm below the surface after Ar⁺ sputtering for 3 min

Fig. 5 Depth profiles of the composition x in TeO_x surface region. (a) as-polished surface, (b) after the heat treatment (350°C, 5 h) in vacuum, (c) after the Hg lamp irradiation for 50 h in vacuum

Fig. 6 Reduction of the transmittance of TeO₂ during the isothermal heat treatment at 350°C in air. TeO₂ specimens were mechanically polished under the pressure of (a) 14 kPa and (b) 34 kPa. The incident light was He-Ne laser.

損傷を与えた試料(その状態の透過率を 1 とする)を用いて、450, 500 および 550°C の各温度で大気中等温熱処理を行った場合の透過率変化を示している。この図から、損傷は熱処理温度が高い程早く回復していることが分かる。また 450°C 熱処理において、回復の途中で一旦透過率が低下する現象が見られる。光学顕微鏡観察から、この挙動は Te の蒸発によって表面が荒れることが原因であると推察された。500°C および 550°C の熱処理時の測定においてこのような現象が見られないのは、試料温度を上昇させる際に Te の蒸発が完了してしまうためと考え

Fig. 7 Restoration of the transmittance of damaged TeO₂ during the isothermal annealing in air. The initial transmittance for each TeO₂ specimen with the surface damage layer is taken as 1. The surface damage layers were induced by the heat treatment at 350°C for 5 h in vacuum for the mechanically polished specimens. The incident light was He-Ne laser.

られる。また、その後の透過光強度の回復は、残った Te の酸化および荒れた表面の熱エッチングによると思われる。

4. 考 察

4.1 表面損傷層の光学的性質

熱および光照射損傷を受けた TeO₂ 試料は、損傷を受ける前に比べて、可視光域の光透過率が低下した。この透過率の低下は Te 粒子と TeO₂ の混合物である損傷層で生ずる。透過率が低下する原因には、損傷層の Te 粒子による光散乱および光吸収の2つの因子が考えられるため、ここでは、機械研磨後、(350°C, 5h) の真空中熱処理により損傷を受けた試料について、各因子の寄与を見積もった。

今、波長 632.8 nm の He-Ne レーザ光について考えると、析出粒子の粒径 (20 ~ 40 nm) は波長に比べて十分小さい。したがって、Te 粒子による散乱はレイリー散乱であり、散乱係数 S は次式で与えられる⁶⁾。

$$S = \frac{128\pi^4 r^3 q n^4}{3\lambda_0^4} \left| \frac{M^2 - 1}{M^2 + 2} \right|^2 \quad (1)$$

ここで、 r : Te 粒子の半径、 q : Te 粒子の体積分率、 n : 媒質 TeO₂ の屈折率、 λ_0 : 入射光の波長、 M : TeO₂ と Te の屈折率比である。TEM 観察結果から $r=10 \sim 20$ nm であり、XPS による組成分析結果 ($x=1.9$; 図 5(b)) から $q=0.037$ である。また、TeO₂ と Te の複素屈折率は、それぞれ $n=2.26 - 0i$, $n_{Te}=5.9885 - 2.4129i$ である。これらより $S \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ が得られた。

次に、Te 粒子による光吸収係数 α について考える。TeO₂ と Te の混合物層を光学的に等価な均一層と置き換えると、損傷層の複素屈折率 $N_c = n_c - ik_c$ は Lorentz-Lorenz の関係式⁶⁾を用いて次式で表される。

$$\frac{N_c^2 - 1}{N_c^2 + 2} = q \frac{n_{Te}^2 - 1}{n_{Te}^2 + 2} + (1 - q) \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (2)$$

Fig. 8 Schematic illustrations of the surface damage layer and volume fraction of Te (F) in TeO_x. (a) surface damage induced by the heat treatment at 350°C in the mechanically polished specimen (polishing pressure: 34 kPa), (b) surface damage induced by Hg-lump irradiation for 50 h in vacuum

(2)式より、 $n_c = 2.312$, $k_c = 0.0067$ が得られた。損傷層での真の光吸収係数は、これらの光学定数を用いて

$$\alpha = 4\pi n_c k_c / \lambda_0 \quad (3)$$

から求められ、 $\alpha \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ となった。

この例では、吸収係数の方が、散乱係数よりも7倍以上大きいことから、損傷部での透過率の低下は、主として Te 粒子による光吸収によって生じていると結論できる。

4.2 表面損傷層の構造

熱損傷の場合、Te 結晶の析出体積率が深さ方向に関して一定であることから (図 5(b))、損傷層の厚さ d と光透過率 T との関係は次式で表される。

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp[-(\alpha + S)d] \quad (4)$$

ここで I は透過光強度、 I_0 は入射光強度である。(350°C, 5 h) の真空中熱処理を行い、Te の析出反応が完了した試料においては、He-Ne レーザ光に対する透過率は $T \sim 0.78$ であった。この値および前節の結果を用いて、式(4)より損傷層の厚さは $d \sim 740 \text{ nm}$ と求められた。

熱処理試料においては、損傷層が両面にあること、また酸化層があること (図 5 から厚さ約 100 nm) を考慮すると、加工変質層の厚さは約 470 nm と見積もられる。これは、仕上研磨時の研磨圧力が 34 kPa の試料における加工変質層の厚さである。研磨圧力が 14 kPa の場合には、加工変質層の厚さは約 290 nm となった。本実験で仕上研磨に用いた砥粒の平均粒径は約 300 nm であることから、加工変質層の厚さは砥粒の粒径と同程度になっている。これは、Si など他のぜい性材料で報告されている結果⁷⁾と一致しており、ここで見積もられた加工変質層の厚さは妥当な値と考えられる。

以上の結果から、熱損傷および光照射 (水銀ランプ) 損傷を受けた試料の構造は図 8 のようなモデルによって表すことができる。すなわち、熱損傷を受けた試料(a)は最表面に 100 nm 程度の酸化層を持ち、その下部に 20 ~ 40 nm の粒径の Te 粒子が一様に分布している損傷層が存在する。この損傷層の厚さは、

研磨圧力に依存し、34 kPa の場合約 370 nm、14 kPa の場合約 190 nm である。光照射（水銀ランプ）損傷を受けた試料も最表面に 100 nm 程度の酸化層を持つが、その下の Te 粒子の分布は、酸化層に近い析出体積率が大きくなっており、これは紫外光の吸収分布に対応すると考えられる。図中の析出体積率は、XPS 測定から得られた深さ方向の組成プロファイル（図 5）から換算した。

4.3 可視光照射による表面損傷機構

水銀ランプの場合、TeO₂ のバンドギャップ（4.05 eV）を超えるエネルギーをもつ紫外光が照射される。また、その紫外光成分は Te-O 結合を解離するために十分なエネルギーをもつため、加工変質層の有無にかかわらず酸素欠損を生じさせ、損傷層が形成され则认为られる。ただし、空気中での水銀ランプ照射では損傷が生じなかったが、これは酸素欠損が生じて Te が直ちに酸化されることと関係している。すなわち紫外光照射の場合、大気中の酸素が分解され活性酸素を生じるため、Te 薄膜の酸化速度が非常に速くなるという報告からも⁸⁾、このことを推察できる。

これに対し、可視光は TeO₂ に吸収されず、Te-O 結合を直接解離させるエネルギーをもたない。したがって、可視光照射損傷には加工変質層が関係すると考えられる。そこで、加工変質層に可視光を照射した時の温度上昇を、熱伝導方程式の解⁹⁾を用いて見積もった。ビーム径 55 μm、パワー 45 mW の He-Cd レーザ（λ = 441.6 nm）を照射した時、加工変質層でレーザ光が 100% 吸収されたと仮定しても、温度上昇は高々 22°C となった。したがって可視光レーザを TeO₂ 試料に照射した際、熱的な影響は全くないと言える。熱以外の要因による TeO₂ 表面の可視光による損傷機構について、これまでの実験結果を元に推論すると以下のように考えられる。

まず XPS 測定の結果から、加工変質層は単体 Te を含んでおり、a-TeO_x (x < 2) と表される。よって加工変質層は可視光を吸収することが可能である。次に RED 観察の結果から、加工変質層はアモルファス状態であり、不安定な Te-O 結合が高密度に存在すると予想される。He-Cd レーザの光子エネルギーは 2.8 eV であるが、加工変質層中の弱い Te-O 結合を切断することは可能と考えられる。さらに、325、350 および 375°C の等温熱処理時における He-Ne レーザ光透過強度の変化曲線（図 6 と同様）の解析から、Te 析出反応の活性化エネルギーを求めると 1.07 eV となった。すなわち、TeO₂ 中の Te 原子拡散の活性化エネルギーは 1.07 eV あるいはそれ以下であることがわかる。したがって、a-TeO_x 層中の Te 原子によって吸収された光のエネルギー（2.8 eV）は、Te 原子の拡散、析出に費やされることが可能である。以上のことから、加工変質層を有する TeO₂ 試料に長時間の He-Cd レーザ光照射を行うと、弱い Te-O 結合が切断され、酸素（O₂）の欠損および Te 粒子の析出が起こり、TeO₂ 表面に損傷が生ずるものと考えられる。

5. お わ り に

TeO₂ 表面の熱損傷および光照射損傷機構を明らかにすることを目的として、熱処理および光照射を施した試料の電子顕微鏡観察、X 線光電子分光分析および熱処理中のレーザ光透過率変化のその場測定を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

(1) 350°C 熱処理による損傷および可視光照射損傷は、TeO₂

表面の加工変質層で生じる。

- (2) 加工変質層は、酸素欠損状態のアモルファス層であり a-TeO_x (x < 2) と表される。
- (3) 表面損傷層は、TeO₂ 結晶中に粒径 20 ~ 40 nm の金属 Te が析出した構造をしており、その厚みは加工変質層の厚さに相当する。
- (4) 表面損傷層の形成機構は、350°C の熱処理あるいは可視光照射によって、加工変質層中の弱い Te-O 結合が切断され、酸素の欠損および Te 粒子の析出物を生じるというモデルによって説明できる。
- (5) 真空中での紫外光照射により、加工変質層の無い表面にも損傷が生ずる。これは、紫外光のエネルギーにより Te-O 結合が切断され、酸素が欠損し Te 析出物が生じることによる。
- (6) 表面損傷層は、500°C の大気中熱処理によって消失し、TeO₂ 単結晶に回復する。これは、損傷層中の Te 粒子が融解、蒸発および酸化されることによる。

以上の結果から、TeO₂ 音響光学素子の光照射損傷の防止方法として、機械研磨によって光学的鏡面仕上げを行った試料に対し、あらかじめ 500°C で大気中熱処理を施しておくことが有効であることが分かった。この方法により、通常使用状態における光照射損傷は発生しなくなり、問題を解決することができた。

謝 辞

本研究を行うにあたり TeO₂ 単結晶を提供して頂くと共に、種々のご協力を賜った松下電子部品株式会社の田中文雄氏および三井石油化学工業株式会社の金山光一氏に感謝致します。また、XPS 測定に便宜を計って頂いた、姫路工業大学の小寺澤啓司教授、井上尚三先生に御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) N. Uchida and Y. Ohmachi: Elastic and Photoelastic Properties of TeO₂ Single Crystal, J. Appl. Phys., **40**, (1969) 4692.
- 2) 田中文雄, 金山光一: 超音波偏向器とその使用法, OPTORONICS, **8**, (1988) 38.
- 3) 井上博之, 三木和彦, 安武 潔, 芳井熊安, 川邊秀昭: TeO₂ 単結晶表面の光照射損傷に関する研究, 1990 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, (1990) 763.
- 4) W. A. Dutton and W. C. Cooper: The Oxides and Oxyacids of Tellurium, Chem. Rev., **66**, (1966) 657.
- 5) P. K. Raychaudhuri and S. Reznik: A Quantitative Characterization of Tellurium Suboxide Thin Films by X-ray Photoelectron Spectroscopy, J. Vac. Sci. Technol., **A6**, (1988) 1859.
- 6) M. Born and E. Wolf: Principles of Optics, Pergamon Press, New York, (1980).
- 7) R. Stickler and G. R. Booker: Surface Damage on Abraded Silicon Specimens, Phil. Mag., **8**, (1963) 859.
- 8) K. Oishi, K. Okamoto and J. Sunada: Photoconduction on Photo-Oxidized Tellurium Thin Films, Thin Solid Films, **148**, (1987) 29.
- 9) M. Young and W. A. Tiller: Rate Constants for Light-induced Thermal Oxidation of Silicon, J. Appl. Phys., **62**, (1987) 2086.