各種サファイアに対する keV 領域電子線照射効果*

李 宝 炫^{*1}・寺地 徳之^{*1}・伊藤 利道^{*1}

Irradiation Effect of keV Region Electron Beam on Bleaching and Cracking of Various Types of Sapphires

Bo-Hyun LEE^{*1}, Tokuyuki TERAJI^{*1} and Toshimichi ITO^{*1}^{*1}Department of Electrical Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University
2-1 Yamada-oka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

(Received November 8, 2004, Accepted January 8, 2005)

Various types of single-crystalline α - Al_2O_3 have been investigated on bleaching and cracking effects of keV electron beams using scanning electron microscope (SEM) and cathodoluminescence (CL) measurements. These electron-irradiation-induced effects observed at room temperature were different among four types of sapphires examined, namely, Be-diffusion-treated natural, untreated natural, synthetic orange, and synthetic red sapphires. The bleaching phenomenon occurred at electron dosages and the surface cracking phenomenon was subsequently observed at substantially higher dosages. The former was reversible so that an appropriate annealing in an oxygen atmosphere completely removed the bleached areas whereas the latter was a permanent change in structure that was not able to be recovered at all by such a treatment. It is found from these evidences that the crystalline quality of each specimen was well correlated with its beam-dose dependences of the electron-beam-induced phenomena observed. It should be noted that such electron-induced effects were almost completely reduced by the presence of a thin conductive layer on the insulating specimen surfaces.

1. はじめに

サファイア (Al_2O_3) は、熱的、化学的及び機械的に安定であるため、種々の電子材料の基板材料としての用途以外にも様々な分野で使用されており、サファイアに関する研究は1960年代に開始されて以来今日まで様々な分野で続けられている。サファイアは各種鉱物の主成分であるため、鉱物学者たちにも関心が集まっている¹⁾。サファイアの発色は、 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} などのイオン化した含有金属不純物の電子状態に依存している²⁾。特定元素をドーピングした高品質サファイアは主に工業用として使用されるが、ドーピングサファイアが宝石として使われることもある。宝石用のサファイアは、電子物性論的に論ぜられる結晶の高品質性よりも発色の特殊性・珍しさが重要視されるため、宝石として高価値な発色をもたらす天然石の様々な処理法が秘密裏に開発されている³⁾。サファイアには、そのような表面拡散処理が施された天然処理石、天然サファイアあるいは合成サファイア等があるが、これらの同定は必ずしも容易でない。特に最近では、ピンク色のサファイアに Be 元素を拡散処理して得られたオレンジ色サファイアを分別するため、高価な評価・解析装置を用いて準破壊的に調べられている。このため、安価で、可能ならば非破壊的な分析手法の開発が求められている⁴⁾。

一般にサファイアのような広いエネルギーバンドギャップを有する絶縁体の場合には、バンドギャップがもっと狭い通常の半導体の場合と違って、励起損傷の少ない適当な励起光源がないため、それらの物性はバンド間励起が容易にできる電子線照射によって調べられることが多い⁵⁾。しかし、光励起の場合とは異なり、電子線励起の場合には、試料表面にお

ける化学構造や組成の変化、あるいは、電荷蓄積効果がしばしば問題となる。このため、電子線照射が誘起する様々な過程を詳細に調べる必要が生じる。勿論、このような電子線誘起効果が生じるビーム強度に比べ、評価・解析に使用するビーム強度が十分小さい場合には、走査型電子顕微鏡 (SEM) やカソードルミネッセンス (CL) 法は有力な分析手段になり得る⁶⁾。

そこで本研究では、数十 keV の電子線を用いたサファイアの評価・解析の可能性を検討するため、その際に必要となる電子線照射効果について、様々なサファイアに対して調べた。その結果、電子線照射により誘発される脱色現象や微細ひび割れ現象が観測され、それらが生じる電子線照射量はサファイアの種類に強く依存していることが見出された⁷⁾。

2. 実験方法

Be 元素が拡散処理された天然石、未処理天然石、オレンジ色合成石及び赤色合成石 (ルビー) の4種類のサファイア試料に対して、電子線照射によって誘発される試料表面及びその近傍の変化を SEM 像観察や光学顕微鏡 (OM) 像観察により調べた。各試料の結晶品質 (電子状態) 評価は CL スペクトルの測定や CL 像観察によって行った。電子線の照射条件は、加速電圧を15 kV に固定し、照射電流を $10^{-10} \sim 10^{-5}$ A の間で変化させた。照射面積や電流密度を変化させた場合の電子線照射効果について、 $3 \sim 5 \times 10^{-4}$ Pa の真空中で調べた。その際、試料表面の一部に蒸着した金属薄膜を用いて SEM の焦点を合わせた。他方、CL 測定時の電子線照射効果は、予め厚さ約 5 nm の金属薄膜を各試料表面に堆積することにより、ほぼ無視できる程度に抑制できた⁷⁾。CL スペクトル測定に使用したプローブ電流はいずれの場合も一定で、 2×10^{-7} A であった。

* 平成16年10月28日 第45回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

Fig. 1. Electron-beam-induced surface changes of Be-diffused sapphire: (a) optical microscope images and (b) SEM images with a magnified one. The irradiated electron beam doses were 2×10^{18} and 6×10^{18} electrons/cm² for the upper and lower panels, respectively. The acceleration voltage used was 15 kV.

3. 実験結果及び考察

電子線照射による試料表面の変化として明瞭に観察される現象は、表面近傍における脱色や微細なひび割れである⁷⁾。

Fig. 1は、Be拡散処理した天然サファイアにおいて電子線照射により生じた照射面積 $128 \times 100 \mu\text{m}^2$ の表面変化を示したものであり、同図(a)はOM像で、同図(b)はSEM像である。同図上段は、ドーズ量 2×10^{18} electrons/cm²の電子線照射後の状態であり、反射光モードで撮影したOM像からは電子線照射領域で脱色が生じていることが分かるが、SEM像にはあまり変化が生じなかった。また、透過光によるOM像観察では脱色はほとんど識別できなかった。これらのことから、表面近傍のみに電子線照射により、可視光領域における反射率の変化が誘起されたことが分かる。このような脱色現象は、電子線照射によって表面に欠陥が形成されることが原因であり⁸⁾、1気圧の酸素中でアニール(1000℃, 1時間)を行うことにより、実質的に脱色前の表面状態が可逆的に復元された。脱色現象が生じた後に電子線を大量に照射し続けると、ビーム照射表面領域に無数の微細クラックが非可逆的に生じてしまった。**Fig. 1**の下段は、ドーズ量 6×10^{18} electrons/cm²の電子線照射後の像であり、拡大SEM像に示すように無数の微小クラックが観測された。このような場合、電子線の帯電効果はかなり低減される傾向にあり、比較的高倍率のSEM像観察が行えた。この状態になれば、上記の酸素雰囲気中のアニール(1000℃, 1時間)等では脱色前の状態への回復は不可能であった。

以上のような電子線照射効果はサファイアの種類によりかなり差があることが見出された⁷⁾。なお、照射領域が狭すぎると、帯電の影響で電子線の照射位置が時間とともに明瞭に移動したため、本研究では、そのような移動がほとんど生じなかった照射領域である、 $128 \times 100 \mu\text{m}^2$ と $40 \times 30 \mu\text{m}^2$ の2つの場合について電子線照射効果を調べた。また、一般にこれらの電子線照射誘起現象には試料の場所依存性があり、それ

ぞれの表面変化に対応する電子線照射量の閾値を見積もるとある程度の分布幅があった。本研究では、帯電の影響を同一にするため、照射時間を同一(10分間)に保ちビーム電流のみを変化させることにより、電子線照射量依存性を調べた。4種類のサファイアに対して調べた種々の電子線照射量(電流)における変化の様子を試料別及び照射面積別に**Fig. 2**に示す。同図には、表面にクラッキングが観察された場合を“×”，脱色が生じた場合を“△”，変化が見出せない場合を“○”で表している。また同図(a)及び(b)は、それぞれ照射面積が $128 \times 100 \mu\text{m}^2$ 及び $40 \times 30 \mu\text{m}^2$ の場合である。

同図より分かるように、上記の電子線照射誘起現象は、照射面積及び照射電子電流(照射量)の両方に依存する傾向があった。即ち、同程度の電子線照射誘起効果を同一時間で引き起こすには、照射面積が広い場合の方が単位面積当りの照射量がより多量に必要な傾向があることが明らかとなった。これより、照射面積が広い場合には電荷の蓄積効果が低減されるため、電子線照射効果が生じにくくなるものと考えられる。また、広い照射面積 $128 \times 100 \mu\text{m}^2$ (**Fig. 2(a)**)の場合には、4試料における閾値の区別が容易でなくなる傾向にあったが、照射面積が約1/10の $40 \times 30 \mu\text{m}^2$ (**Fig. 2(b)**)の場合には、4試料間に明瞭な差が見出された。具体的には、これらの電子線照射誘起表面変化は、Be拡散処理天然石、未処理天然石、オレンジ色合成石、赤色合成石(ルビー)の順で起きやすいことが分かった。**Fig. 2(b)**に示されているように、処理天然石が電子線照射に対し最も鋭敏であった。他方、未処理天然石の場合には、各閾値が試料に強く依存し、広い範囲に及んでいた。これは、天然石の場合には、形成条件が広範囲に亘っており、結晶品質も広範囲に及んでいるためである、と考えられる。これらに対し、合成サファイアの場合には一般に天然サファイアより電子線照射効果を受けにくいことが分かった。これらより、電子線照射効果は結晶欠陥の密度や種類に依存していることが示唆される。即ち、合成石の場合には電子線照射に敏感な欠陥密度が低い

Fig. 2. Differences in the electron-beam irradiation effect among various types of sapphires in cases of the irradiated areas of (a) $128\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ and (b) $40\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$. The types examined were Be-diffused natural sapphire (NOS), untreated natural sapphire (RPS), synthetic orange sapphire (SOS) and synthetic red sapphire (Ruby, SR) from the left to the right. The three types of symbols denote different surface states after electron beam irradiations of the doses indicated on the right scale; “○”: unchanged, “△”: bleached and “×”: cracked.

に対し、宝石として有効な Be 処理が可能となる天然石の場合が最もそのような欠陥が多いと推察される。

CL を用いた評価は材料の発光特性の測定によく使われている⁹⁾。しかし、CL スペクトルを測定するには比較的大きな電子線照射量が必要となるため、上記の電子線照射誘起現象をほぼ完全に抑制するには、試料表面の金属薄膜コーティングが必要である。一般にサファイアには、325 nm の F^+ センター、430 nm の F センター及び 697 nm の Cr^{3+} センターに関する発光が主なものであるが、それ以外にも Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ti^{4+} 、 Fe^{3+} などの不純物に由来する発光ピークが観察されている²⁾。**Fig. 3** は、発光波長領域 200~600 nm における 4 試料の CL スペクトルである。同図から分かるように、天然石は合成石よりも発光ピーク強度が 1 桁以上低い。そのため、非発光準位が 1 桁以上多くあること、即ち、結晶品質が悪いことが示される⁷⁾。この結果は、上記の電子線照射誘起効果による考察結果と良く対応している。このような電子線誘起効果は、試料表面から数 μm の深さ範囲で生じており、電子線を使用した種々のサファイア研究において適用可

Fig. 3. Typical CL spectra taken from four kinds of sapphires: (a) Be-diffused natural, (b) untreated natural, (c) synthetic orange and (d) synthetic red (ruby) ones.

能であり、今後の展開が期待される。

4. ま と め

本研究では、Be 拡散処理サファイアを含めて天然と合成の四つのサファイアに対して、電子線照射効果の照射量依存性や照射面積依存性の差異を調べた。その結果、電子線照射誘起効果として現れる脱色及び微小クラッキング現象が観測された。このような照射効果は、照射領域が狭い方が低いドーズ量（単位面積当りの電子線照射量）で現れ、これらの現象の誘起に必要なドーズ量は、サファイアの結晶品質に強く依存し、CL 強度との対応もあることが判明した。即ち、Be 拡散処理天然サファイアの場合は、同ドーズ量が最も低く結晶品質が最も悪かった。未処理天然石の場合は、試料間の同ドーズ量の分布が広く、個体差が大きかった。これらに対し、結晶品質の良い合成石の場合は同ドーズ量が最も高くなる傾向があった。具体的な値として、最も変化の生じやすかった Be 拡散処理サファイアの場合、照射面積 $40 \times 30\ \mu\text{m}^2$ に対して、 $\approx 3 \times 10^{17}\ \text{electrons/cm}^2$ で脱色現象が観測された。

〔文 献〕

- 1) K. J. Caulfield and R. Cooper: Phys. Rev., B **47** (1993) 55.
- 2) M. Kadlecikova, J. Breza, M. Vesely and I. Cerven: Microelectron. J., **34** (2003) 95.
- 3) K. Nassau: *Gemstone Enhancement* (Butterworth Heinemann, 1994).
- 4) A. Peretti and D. Gunther: *Color Enhancement of Natural Fancy Sapphires with a New Heat-Treatment Technique* (GRS & SFIT, 2002).
- 5) P. Jonnard, C. Bonnelle, G. Blaise, G. Remond and C. Roques-Carnes: J. Appl. Phys., **88** (2000) 6413.
- 6) M. Ghamnia, C. Jardin, L. Martinez, M. Bouslama and P. Durupt: Vacuum **48** (1997) 129.
- 7) B. H. Lee, T. Teraji and T. Ito: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., *submitted*.
- 8) K. H. Lee and J. H. Crawford: Phys. Rev., B **19** (1979) 3217.
- 9) J. Vallayer, C. Jardin and D. Treheux: Opt. Mater. **16** (2001) 329.