

Title	Study on Electron Irradiation Effects and Characterization of Natural and Synthetic Sapphires Using Cathodoluminescence and Photoluminescence Techniques
Author(s)	李, 宝炫
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48482
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名	イ 季 宝 炫
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 2 0 6 9 2 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 18 年 9 月 27 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科電気工学専攻
学 位 論 文 名	Study on Electron Irradiation Effects and Characterization of Natural and Synthetic Sapphires Using Cathodoluminescence and Photoluminescence Techniques (天然及び人工サファイアにおける電子線照射効果並びにカソードルミネセンスとフォトルミネセンス法による特性評価に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 伊 藤 利 道 (副査) 教 授 伊 瀬 敏 史 教 授 熊 谷 貞 俊 教 授 辻 毅 一 郎 教 授 佐 々 木 孝 友 教 授 杉 野 隆 教 授 中 塚 正 大 教 授 西 村 博 明 教 授 斗 内 政 吉

論 文 内 容 の 要 旨

The electron irradiation effects and luminescence properties of various natural and synthetic sapphires were investigated mainly using cathodoluminescence (CL) and photoluminescence (PL) techniques. Chapter 1 described the background, the aim of the present study and basic properties of various types of sapphires examined in this study. In Chapter 2, some phenomena induced differently for the various types of sapphires by keV-electron irradiations were described. The phenomena included bleaching and micro-cracking phenomena as well as irradiation-induced changes in luminescence peaks of the F^+ and Cr^{3+} centers. These were strongly sample-dependent. In addition, information on depth distributions of the F^+ and Cr^{3+} centers was deduced non-destructively by varying the incident electron beam energy in CL measurements. Chapter 3 described the results of temperature dependence of the F^+ center, which was strongly sample-dependent. It was found that the F^+ center was sensitive not only to the electron beam fluence but also to the beam current. In addition, the thermal activation energies for the irradiation-induced changes in the F^+ center were strongly sample-dependent. On the other hand, the Ti^{4+} center peak and satellite peaks of the Cr^{3+} center were found to follow different temperature dependences. In Chapter 4, it was described that obvious changes of the F^+ and Cr^{3+} centers including peak shifts and peak broadenings were observed as well as color changes after hydrogen plasma exposure to the sapphire specimens. The H-plasma exposure affected most strongly Be-diffused natural sapphire (BNS) specimen. It was also found that the observed peak shifts of the F^+ center were explained reasonably in terms of two components of the F^+ center, whose intensities and peak widths changed with H-plasma exposure and subsequent annealing treatment, depending on the specimens. Furthermore, the Cr^{3+} center was found to be affected largely by such H-plasma treatment. In addition, the H-plasma treatment

effects were found to remain even after a two-hour air annealing at 1000°C while the color was recovered by the post annealing. In Chapter 5, two luminescence peaks of the Ti^{4+} center at ≈ 3 eV and the Cr^{3+} center at ≈ 1.8 eV centers were investigated for the various sapphires using a time-resolved PL technique. The Ti^{4+} emissions observed in the three types of sapphires had sample-dependent lifetimes and were decomposed to two components peaked at ≈ 2.8 and ≈ 3.1 eV originating from the Ti^{3+} and Ti^{4+} states, respectively. Sample-dependent PL lifetimes were also observed for the Cr^{3+} center when excited by 220- and 580-nm excitation lights. In Chapter 6, possible methods to distinct BNS samples from the other types of sapphires were proposed, based upon the experimental findings described above. These included the electron-irradiation phenomena, CL properties, time-resolved PL properties and H-plasma treatment effects. In this chapter, I discussed the present status of gemstone identification techniques using non-destructive analyses in the case of sapphires and usefulness of the methods employed in this study. In Chapter 7, the conclusions obtained in the present dissertation were summarized.

論文審査の結果の要旨

本論文は、エレクトロニクス材料や宝石として使用されている様々な種類の天然並びに人工サファイアにおける、電子線照射効果や水素プラズマ照射効果などについて、主としてカソードルミネセンス (CL) 法やフォトルミネセンス (PL) 法により調べ、種類の異なるサファイアにおける類似点や相違点を電気物性工学の観点から明らかにすることを目的として行った研究の成果をまとめたものである。主な研究成果は以下の通りである。

- (1) 有色のサファイアでは、数十 keV 程度までのエネルギーの電子線を直接試料表面に連続照射することにより「脱色現象」が生じ、さらなる電子線照射により「微細ひび割れ現象」が誘起されることを見出している。これらの現象が生じる電子線照射総量は試料に強く依存し、ベリリウム拡散処理を行った天然サファイア試料 (BNS) が最も少ない照射総量で生じる、ことを明らかにしている。また、一旦「脱色現象」が発生しても、酸処理や酸素中熱処理を行うことにより、元の色に回復できることも見出している。それらの発生を効果的に抑制する方法 (試料表面を金属極薄膜で覆う) についても言及している。
- (2) サファイアの主要な発光センターである F^+ センターの CL 発光強度は電子線照射により増大し、その照射総量依存性が指数関数的に飽和する関数で近似できることを明らかにしている。また、飽和 CL 発光強度の温度依存性は強い試料依存性を示し、特に BNS 試料はほとんど温度依存性を示さない上、CL 強度自体も他の試料に比べ低い特徴があることを見出している。さらに、 F^+ センター-CL ピークは、ピーク位置が僅かに異なる 2 成分からなり、発光ピーク位置のシフトは両者の強度の違いにより生じることを見出している。これに対し、もう一つの主要な発光センターである Cr^{3+} センターについては、このような電子線照射誘起現象は顕著には生じないことも明らかにしている。両センターの深さ分布について、電子線の侵入深さを変化させることにより非破壊的に調べ、 F^+ センターは、その濃度分布に深さ依存性があることを見出している。
- (3) 水素プラズマ処理により、BNS 試料についてのみ、色の変化が生じることを初めて見出し、そのような現象が生じる処理条件を明らかにしている。このような水素プラズマ処理によって生じる F^+ センターや Cr^{3+} センターの発光強度、並びに、水素プラズマ処理された試料における電子線照射効果を詳細に調べ、その原因を考察している。
- (4) 時間分解 PL 法による発光センターの寿命測定や CL スペクトルの解析により、3 eV 近傍に観測される Ti 不純物に関連した発光ピークは、2 成分からなり、結晶品質に敏感であり、BNS 試料が最も短い寿命であることを見出している。これに対し、 Cr^{3+} センターについては、あまり強い結晶品質依存性を示さないことを明らかにしている。また、 Cr^{3+} センターのサテライトピークの起源や試料依存性について新たな知見を得ている。
- (5) 見出された様々な電子線照射効果や水素プラズマ照射効果と CL や PL の評価方法を組み合わせることにより、宝石として貴重な発色を呈する BNS と他のサファイアとの弁別ができる新たな非破壊的分析手法の可能性を提案

している。

以上のように、本論文は、種々のサファイアにおける電子線や水素プラズマ照射効果、並びに、発光特性や光学特性を詳細に調べ、多くの新たな知見を得ている。また、希求されている BNS の非破壊的弁別方法について、従来法とは異なる手法を提案している。よって、本論文は、電気材料物性工学における研究進展に貢献しており、博士論文として価値あるものと認める。