19a-A9-3

高誘電率材料YSZ, $LaAlO_3$, $YAlO_3$中に存在する酸素空孔の比較

Comparison of Oxygen Vacancy in High-permittivity YSZ, $LaAlO_3$ and $YAlO_3$

早大先進理工[1]および材研[2]　○金子昇司[1]，井上貴博[1]，針間正幸[1]，森本貴明[1]，大木義路[1, 2]

SASE[1] and RIMST[2], Waseda Univ. ,　°S. Kaneko[1], T. Inoue[1], M. Harima[1], T. Morimoto[1], Y. Ohki1[1, 2]

E-mail: s.kaneko.4869@akane.waseda.jp

YSZと$LaAlO_3$と$YAlO_3$の単結晶にエネルギー100keVのP^+イオンを$10^{15}cm^{-2}$照射する前後で，In-plane XRD測定と，分子研UVSOR SR光を光源とするPL測定を行った。

図1に示すように，全物質ともイオン照射後にXRDピーク強度が減少し，結晶性が低下する。なお，$YAlO_3$のみに見られるピークシフトは，照射イオンにより元素置換が生じ，格子間隔が変化することに起因する[1]。また，図2に示すように，全物質で2.8eV付近に極めて幅の広い発光が観測される。この発光は，酸素空孔，特にYSZ, $YAlO_3$においては電子を2つトラップした酸素空孔(F中心)が原因[2, 3]とされ，多くの酸化物で，結晶，非晶問わず観測される[1, 4]。$LaAlO_3$, $YAlO_3$ではイオン照射前後に強度は変化しないが，YSZの発光強度は，$LaAlO_3$や$YAlO_3$に比べ非常に強いものの，イオン照射により大きく減少する。なお，$YAlO_3$にのみ現れる鋭い発光群はEr^{3+}に起因する[1]。

図3に示す通り，YSZと$YAlO_3$においてイオン照射後に光吸収が増加する。すなわち，YSZでは，F中心から電子が1つ失われたF^+中心に価数変化することで，2.4eVに吸収帯[2, 5]が現れ，$YAlO_3$では，元素置換による局在準位の生成に起因する吸収増加が6eV以上に現れる[1]。また，F^+中心に起因したESRシグナルがYSZにおいてのみで観測される。

以上，図1より結晶性の低下は，いずれの試料でも起る。一方，図2の酸素空孔よりのPLに着目すると，YSZのみ，(1)関連するPLが非常に強い，(2)イオン照射により，XRDピーク強度の低下と連動して[6]，PL強度が低下し，F^+中心が生じる，という点が，特異的である。$LaAlO_3$や$YAlO_3$では酸素空孔は欠陥として現れるのみである。一方，YSZでは，ZrO_2の結晶中のZr^{4+}がY^{3+}で置換されることを補償するためにO^{2-}の欠損が生じる[5]。したがって，YSZには，酸素空孔が大量に生じており，その価数がイオン照射により変化することが，YSZの特性を$LaAlO_3$および$YAlO_3$と異なったものにしている。さらに，結晶性の低下により，結合の自由度が増し，酸素空孔の価数が変化し易くなると考えられる。

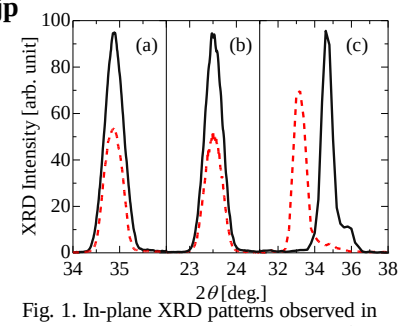

Fig. 1. In-plane XRD patterns observed in YSZ (a), $LaAlO_3$ (b), and $YAlO_3$ (c) before (—) and after the P^+ ion implantation (---).

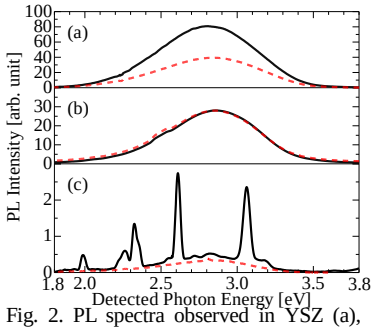

Fig. 2. PL spectra observed in YSZ (a), $LaAlO_3$ (b), and $YAlO_3$ (c) before (—) and after the P^+ ion implantation (---).

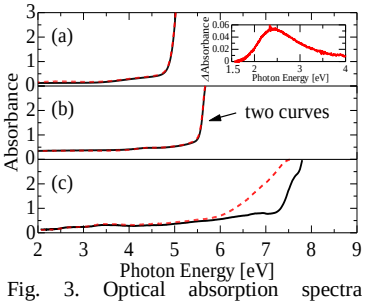

Fig. 3. Optical absorption spectra observed in YSZ (a), $LaAlO_3$ (b), and $YAlO_3$ (c) before (—) and after the P^+ ion implantation (---). Absorption increase in YSZ (inset).

[1] 森本貴明 他, 放電学会講演予稿集 (2013) 39-47.
[2] 金子昇司 他, 応用物理学会講演予稿集, 20a-F11-8 (2014).
[3] Y. V. Zorenko, *et al.* , Opt. Spectr. 96 (2004) 532.
[4] H. Nishikawa, *et al.* , Phys. Rev. Lett. **72**, 2101 (1994).
[5] J. M. Constantini, *et al.* , J. Nucl. Mater. **440** (2013) 508-514.
[6] 金子昇司 他, 第75回応用物理学会秋季学術講演会 (2014) (発表予定).

© 2014 年　応用物理学会