19a-A9-4

YSZ単結晶に与えるイオン照射と光照射の影響の比較

Comparison of Effects of Ion Implantation and Photon Irradiation on YSZ Single Crystal

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

図1に5.2eV励起PLスペクトルの変化を示す。未処理時に現れるF中心に起因する2.8eV発光[1](I)の強度は，100keVのP^+イオンの$10^{15}cm^{-2}$照射により減少(II)し，その後の300°C10分間の熱処理で再び増加する(III)。また，図2に示すように，P^+イオン照射により，電子を2つ捕獲したF中心(酸素空孔)から，それが電子を1つ失ったF^+中心への価数変化に起因する2.4eV付近の光吸収とESR信号S1，S2が出現し，(100)結晶面よりのXRD回折強度が減少する[2]。さらに，P^+イオンを$10^{15}cm^{-2}$照射した後，300°Cで熱処理したときの，上記各物理量の変化を図3に示す。図2，3に示される照射量と熱処理時間への依存性に関して，各物理量相互間には相関係数$r>|0.9|$の強い相関がある。すなわち，上記のイオン照射で生じたPL強度の低下，光吸収とESR信号を元に戻すには，結晶化温度より高い300°Cでの熱処理が必要である[2]。

上述のイオン照射による変化とは対照的に，元の試料へのキセノンランプよりの5.6eV光の3時間照射では，F中心によるPL強度(図1, IV)とXRD回折強度は全く変化しない。また，ESRによれば，この5.6eV光照射でF^+中心は生成される[3]が，その強度は小さく，引き続く200°C10分間の熱処理で消滅する。

また，結晶シリカへのイオン照射の場合，欠陥の価数変化等の電子的損傷は200°Cで回復するのに対し，結晶性低下も含む損傷の回復には1000°Cの熱処理が必要である[4]。

以上より，200°Cで元に戻る光照射による，F中心からF^+中心への価数変化は，電子的損傷のみに起因すると考えられる。一方，その回復に結晶化温度以上の高温が必要なイオン照射で生じるF^+中心は，結晶性の低下とともに生じている。別の報告[8]で述べるように，多くの酸化物で酸素空孔は，結晶・非晶を問わず観測される[5, 6]が，YSZでは，電荷補償のために，酸素空孔が生じる。イオン照射が多量に存在する酸素空孔の価数を変化させる際に，結晶性の低下による結合の自由度の増加は，価数変化を容易にするのであろう。

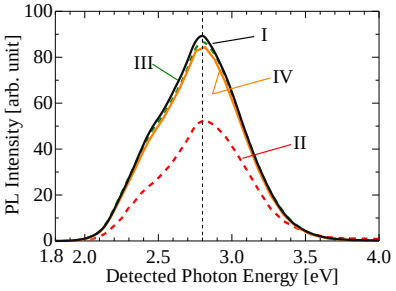

Fig. 1. Comparison of intensities of PL at 2.8 eV due to F centers. I) Untreated, II) P^+ ions ($10^{15}cm^{-2}$), III) II) + 300 °C for 10 min, IV) 5.6 eV photons for 3 hours.

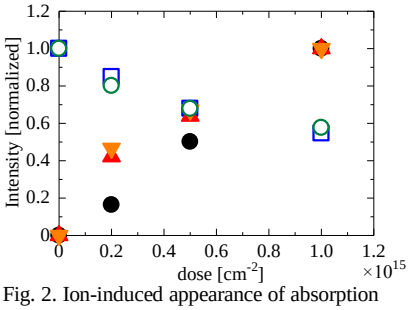

Fig. 2. Ion-induced appearance of absorption coefficient at 2.4 eV (●) and ESR signals S1 (▲) and S2 (▼), normalized by respective intensities observed after the P^+ implantation of 10^{15} cm^{-2}. Ion-induced decrease in XRD peak intensity (□) and 2.8 eV-PL intensity excited by 5.2 eV photons (○), normalized by the intensities before the implantation.

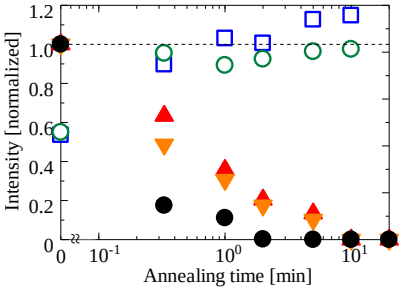

Fig. 3. Changes in the ion-induced absorption at 2.4 eV (●) and ESR signals S1 (▲) and S2 (▼) during the annealing at 300 °C, normalized by the ion-induced intensities. Recovery of intensities of XRD peak (□) and 2.8 eV-PL (○), normalized by the intensities before the implantation.

[1] N.G. Petrik, *et al.* , J. Appl. Phys. **85** (1999) 6770-6776.
[2] 金子昇司 他，応用物理学会講演予稿集, 20a-F11-8 (2014).
[3] T. Morimoto, *et al.* , J. Appl. Phys. **47** (2008) 6858-6862.
[4] 雨倉宏(訳)，イオン注入の光学的効果，吉岡書店 (2004).
[5] H. Nishikawa, *et al.* , Phys. Rev. Lett. **72**, 2101 (1994).
[6] 森本貴明 他，放電学会講演予稿集 (2013) 39-47.
[7] J. M. Constantini, *et al.* , J. Nucl. Mater. **440** (2013) 508-514.
[8] 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