

YSZにおける酸素空孔に起因するフォトルミネセンス

Photoluminescence Due to Oxygen Vacancy in YSZ

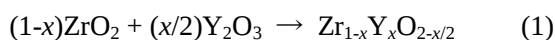
○黒田 康裕¹, 金子 昇司¹, 森本 貴明^{1,2}, 大木 義路^{1,3} (早大 ¹先進理工・³材研, ²学振DC2)°Yasuhiro Kuroda¹, Shoji Kaneko¹, Takaaki Morimoto^{1,2}, Yoshimichi Ohki^{1,3}(¹Graduate School of Advanced S. E. and ³RIMST of Waseda Univ., ²JSPS DC2)

E-mail: ys-krd.0726@asagi.waseda.jp

はじめに 次世代のゲート絶縁膜材料としてイットリア安定化ジルコニア (YSZ) が注目されている。しかし、YSZには酸素空孔が存在する⁽¹⁾。そこで、単結晶と薄膜を用い、両者におけるフォトルミネセンス (PL) を比較した。

実験方法と結果・考察 SiO₂基板上に、Zr/Yのモル比が2, 3, 4の混合液をスピコート法により塗布した後、酸素雰囲気中300-800°Cにて焼結し、YSZ薄膜を成膜した。室温にてXRD測定した処、図1に示されるように、500°C以上で薄膜を焼結すると多結晶のYSZ薄膜が作製される。図2に、薄膜において、Xeランプを光源として77Kで測定したPLスペクトルを示す。さらに、YSZ単結晶とZr/Yのモル比4の薄膜にP⁺を100keVで10¹⁵cm⁻²注入し、その前後に測定したPLスペクトルを図3に示す。図2, 3より、全試料で、電子を1つ捕獲した酸素空孔と2つ捕獲した酸素空孔の両者に起因するブロードな発光⁽¹⁾が、2.8eV付近に観測される。さらに薄膜において、Zr/Yのモル比の増加に伴い、PL強度が増加する。

YSZには、下式の酸素の組成比のうちの(-x/2)で表される酸素空孔が存在する⁽¹⁾。



Zr/Yのモル比が2, 3, 4のとき、酸素空孔の存在比は1/12, 1/16, 1/20となる。図2のPL強度の比は、これに近い。これは、2.8eV PLが酸素空孔に起因するという考えを支持する。

図3において、PL強度は、イオン注入で大きく減少する。これは、イオン注入により、(1)式の逆反応が生じ、酸素空孔が減少することに起因すると考えられる⁽²⁾。

このような酸素空孔の存在形態は、たとえば、シリカやYAlO₃, LaAlO₃における存在形態と全く異なる。このことを反映して、たとえば、YAlO₃などにイオンを同じように照射しても酸素空孔によるPLの強度は減少しない^(2,3)。

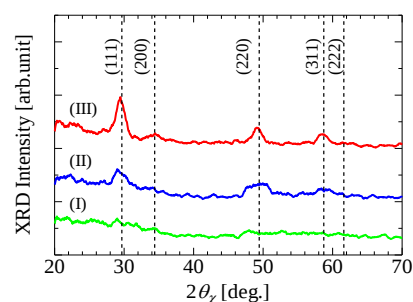


Fig. 1 XRD patterns observed in YSZ films annealed at 300 (I), 500 (II), and 800 °C (III).

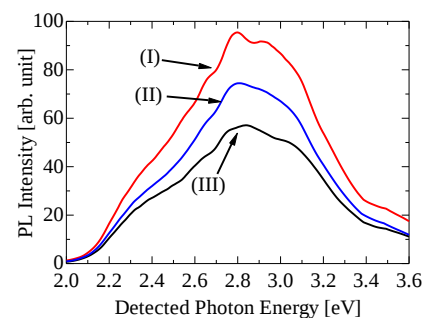


Fig. 2 PL spectra observed in YSZ films with the Zr/Y ratio of 2 (I), 3 (II) and 4 (III).

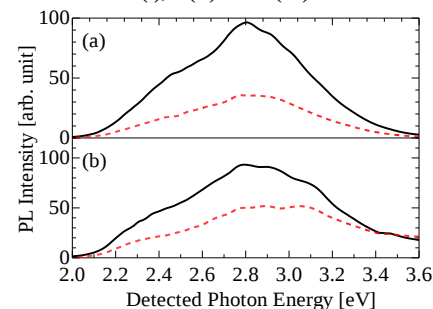


Fig. 3 Comparison of the PL spectra observed before (—) and after the P⁺ implantation (---). (a) Single crystal, (b) film with the Zr/Y ratio of 4. Note that the tail of the PL from the SiO₂ substrate overlaps in the energy range above about 3.2 eV in (b).

(1) 黒田康裕ほか, 2014年放電学会年次大会講演論文集, pp. 72-73, (2014).

(2) S. Kaneko, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. (2014) (submitted).

(3) T. Morimoto, *et al.*, J. Inst. Eng. Elec. Discharges in Japan 57, 3 (2014) [in Japanese].