YSZ 中の酸素空孔による発光の励起・緩和機構

Excitation and Relaxation Processes of Luminescence due to Oxygen Vacancies in YSZ

^O森本 貴明^{1,2}, 金子 昇司¹, 大木 義路^{1,3} (早大 ¹先進理工・³材研, ²学振DC2)

^OTakaaki Morimoto^{1,2}, Shoji Kaneko¹, Yoshimichi Ohki^{1,3}

(¹SASE and ³RIMST of Waseda Univ., ²JSPS DC2)

E-mail: takaaki.morimoto@akane.waseda.jp

YSZ(イットリア安定化ジルコニア)は、蛍石構造のZrO₂と、蛍 石構造からOが2つ抜けたY₂O₃との混晶¹⁾であり、Y₂O₃の比に応 じた酸素空孔が存在する。酸素空孔はイオン導電性を付与す る²⁾ので、漏れ電流の原因となる。そこで、光による励起、緩和 過程から、酸素空孔の性質を調べた。

UVSORのシンクロトロン放射光(SR)により励起したYSZの単結晶バルクのフォトルミネセンス(PL)を10Kにて測定した。次に、 4.94eV紫外光を1×10¹⁶cm⁻²照射し、遮光下、室温にて電子スピン共鳴(ESR)測定を行った。

図1に、PLの励起エネルギーを縦軸、検出エネルギーを横軸 とし、強度を色で示す。5.2eVで励起され2.8eVで光るPLが存在 する。このPLの時定数をシングルバンチ運転下での単一光子 計数法等で測定すると、0.3msと7nsの2成分が存在する(図2)³⁾。

図3に、紫外光照射前後のESR波形と、照射後に336mTに出 現する電子を1つ捕獲した酸素空孔(F⁺中心)⁴⁾の信号強度の減 衰の時間依存性を示す。電子を2つ捕獲しESR不活性な酸素 空孔(F中心)は、光照射によりESR活性なF⁺中心へ変化し、照 射がなくなるとF中心へ戻る。ここで、F⁺中心は1/10に減少する のに80分を要するため、178ns毎に励起SRパルスの繰返される 図2(a)の実験条件下では安定に存在している。

これらの事実より、図4に示す発光機構が考えられる。光で励 起されたF中心が電子を放出し[(1), (2)]、F⁺中心の励起状態に なった後、基底状態に緩和する過程(3)でPLを生じる。電子放 出は、おそらく時定数0.3ms程度の遅い過程であり、この過程で 生じたPLは燐光となる³⁾。また、F⁺中心が直接励起されると [(4)~(6)]時定数0.7nsの蛍光となる。光照射後、F⁺中心がF中心 に戻る過程(7)において、ESRシグナルが観測される。





Fig. 3. ESR spectra before and after UV irradiation (inset) and the decay profile of the ESR signal due to F^+ centers observed in the darkness at room temperature.



Fig. 4. Proposed processes of photo-induced electronic excitation of oxygen vacancy in YSZ and its relaxation accompanied by the 2.8-eV PL.

(1) 池上 隆康: Gypsum & Lime 251, 63 (1994).
(2) 柳田 博明: ファイン・セラミックス―「魔法の陶磁」を科学する, 講談社, 66-69 (1982).
(3) S. Kaneko *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., submitted.
(4) T. Morimoto *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. 47, 6858 (2008).