

希土類系高誘電率材料中の点欠陥の解明
Characterization of Point Defects in
Rare-earth High-permittivity Materials

2016年10月

早稲田大学大学院 先進理工学研究科
電気・情報生命専攻 誘電体材料研究

森本 貴明

Takaaki MORIMOTO

目次

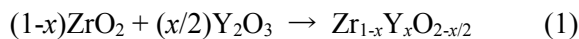
第1章 序論	3
第2章 YSZに存在する酸素空孔とその励起・緩和機構	15
第3章 YAlO_3 、 LaAlO_3 、YSZの点欠陥に及ぼすイオン注入の影響	34
第4章 YAlO_3 、 LaAlO_3 の点欠陥に及ぼす熱処理の影響	62
第5章 まとめ	78

第1章 序論

1.1. 研究の目的

様々な分野において、無機誘電体材料が電気絶縁材料、光学材料として用いられている。これらの材料に存在する点欠陥は、その用途によっては有益な作用をもたらす一方、有害となる場合もある。有益な作用の例として、イットリウムアルミネート(YAlO_3)ペロブスカイト結晶に不純物や原子空孔等の点欠陥を導入すると、その欠陥準位に応じた発光が得られる。実際に、これらのうちのいくつかは、レーザーやシンチレーターに用いられている。例えば、 Tm^{3+} のドーピングにより生じる $2\mu\text{m}$ の発光は高効率なレーザー^[1-1-1-5]、 Ce^{3+} のドーピングで生じる 350nm 付近の発光はシンチレーターに用いられる^[1-6-1-8]。

また、 ZrO_2 の結晶中の Zr^{4+} が Y^{3+} で部分的に置換されたイットリア安定化ジルコニア(YSZ)結晶では、置換により、点欠陥の一種である酸素空孔が、以下の式(1)右辺における酸素の比率を示す添え字中の $(-x/2)$ に相当する濃度で出現する^[1-9,1-10]。



この酸素空孔の存在により、厚さ約 $1\sim$ 数 $10\mu\text{m}$ の薄膜状のYSZ結晶は、高温において、固体酸化物型燃料電池(SOFC)の固体電解質に適したイオン伝導体となる^[1-11,1-12]。

一方、材料中の点欠陥が有害となる応用例としてmetal-oxide semiconductor field-effect transistor (MOSFET)のゲート絶縁膜が挙げられる。電源回路等に用いるパワーMOSFETでは、 SiO_2 ゲート絶縁膜への高電界の印加により生じるリーク電流が、使用電圧増大の障害となる。ここで、 YAlO_3 と同様のペロブスカイト構造をとるランタンアルミネート(LaAlO_3)および YAlO_3 とYSZは、比誘電率が順に 25 ^[1-13-1-15]、 16 ^[1-16]、 27 ^[1-17]であり、今までMOSトランジスタのゲート絶縁膜材料として用いられてきた SiO_2 の値(3.8)より大幅に高い。そこで、これらの材料をゲート絶縁膜に適用することにより、大きな使用電圧増大が期待できる。また、集積回路の半導体においてもゲート絶縁膜のリーク電流が問題となっており、同様の解決策が期待されている。しかし、パワーMOSFETと集積回路のMOSFETの両方において、絶縁膜の成膜やその後のイオン注入、熱処理により、材料内に点欠陥が生じると禁制帯内部に電子局在準位が形成され、リーク電流の原因となると考えられる。

以上より、これらの材料の光学材料や電解質としての特性を向上させるには、点欠陥

の構造や、その電子励起、緩和機構を理解することが不可欠である。また、これらの材料をゲート絶縁膜に用いる場合も、点欠陥を除去するためには、その性質の解明は重要である。しかし、これまでそれほど多くの研究はなされていない。そこで、本研究では、フォトルミネセンス(PL)測定と、紫外光照射を行う前後での電子スピン共鳴(ESR)測定、可視紫外光吸収測定などを組み合わせることにより、希土類系高誘電率材料 YAlO_3 、 LaAlO_3 、YSZが含む点欠陥の種類や構造、励起緩和機構を明らかにするとともに、光照射、熱処理、イオン注入がそれらの点欠陥に与える影響を解明した。

1.2. LaAlO_3 と YAlO_3 、YSZの応用に関する今までの報告

1.2.1. YAlO_3 の光学材料としての応用

前述の通り、 YAlO_3 への不純物の導入による発光は、レーザーやシンチレーターに応用されている^[1-1-1-8]。具体的には、 YAlO_3 単結晶に4.2%のTmをドープしたレーザー結晶にダイオードからのポンプ光を照射すると、波長が $2\mu\text{m}$ のレーザー発振光が、ダイオードの光出力の42%という高い効率で得られる。この効率は、同様にTmをドープしたYAG結晶を用いた場合の効率(21%)よりも高い^[1-1]。さらに、近年では、Qスイッチを用いて YAlO_3 レーザーをパルス動作させることにより、761mWという大出力を実現した例^[1-4]や、Qスイッチに加えてグレーティングを用い、波長可変レーザーを構成した例^[1-5]も報告されている。また、 Ce^{3+} をドープした YAlO_3 に ^{60}Co からの γ 線を照射すると約370nmの発光が生じ、この発光はシンチレーターとして有望とされている^[1-6-1-8]。なお、シンチレーターは、不純物をドープした無機結晶で γ 線を可視光に変換し、その可視光を光電子増倍管などの光検出器で検出することを原理とする。これらの応用で用いられる発光が生じる詳しい機構や、その結晶構造との関係については、まだ解明されていない事が多く、発光効率の改善には、それらの解明が必要となる。

1.2.2. YSZのSOFCの固体電界質としての応用

SOFCは、高い効率と優れた安定性を持つことから、燃料電池の中でも、特に注目されている方式である^[1-18,1-19]。前述のとおり、YSZは、酸素空孔を含むため、SOFCに適するイオン伝導性を示す。例えば、NiO-YSZ基板上に約 $10\mu\text{m}$ のYSZ薄膜を成膜することにより作製したSOFCは、 $600\sim 800^\circ\text{C}$ の温度域において、約 $1935\text{mW}/\text{cm}^2$ という高い電力密度を示し、さらに、700時間の動作でも劣化せず、高い耐久性を持つことが報告されている^[1-12]。一方、 $700\sim$

1000°Cという高い動作温度が必要という課題がある^[1-18,1-19]。近年は、アノード、カソード電極の構造を工夫することにより、500~600°Cで動作可能とした例も報告されているものの^[1-20,1-21]、さらに低い温度でも動作可能とするためには、その動作に必要な酸素空孔の性質の解明が重要となる。

1.2.3. LaAlO₃とYAlO₃、YSZの半導体ゲート絶縁膜への応用

LaAlO₃、YAlO₃、YSZは半導体のゲート絶縁膜材料としても期待される。例えば、電源回路等に用いられるパワーMOSFETにおいては、半導体材料として近年実用化されたシリコンカーバイド(SiC)による大幅な使用電圧増大が期待されるが、ゲート絶縁膜は従来のSi-MOSFETと同じSiO₂であるため、ゲート絶縁膜への高電界の印加によるリーク電流が使用電圧増大の障害となっている^[1-22]。そこで、SiCパワーMOSFETにおいても、ゲート絶縁膜材料をSiO₂(比誘電率 $k=3.8$)から k の高いAlON膜($k=9$)で置き換えることにより、電気的特性を変えずに膜厚を厚くし、リーク電流を低減する対策が報告されている^[1-22]。前述の通り、LaAlO₃、YAlO₃、YSZは、 k が順に25^[1-13~1-15]、16^[1-16]、27^[1-17]であり、AlONより大幅に高いため、これらの材料を用いれば、より大きな使用電圧増大が期待できる。例えば、MOSFETではなくショットキーバリアダイオードの例であるが、電極周囲に用いる絶縁体をSiO₂からSi₃N₄、さらにHfO₂へと変え、誘電率を $k=3.8$ から $k=8.0$ 、 $k=25$ と増大させると、絶縁体に掛かる電界が、7MV/cmから、5.7、3.6MV/cmに低下することが報告されている^[1-23]。

また、LaAlO₃、YAlO₃、YSZは集積回路の半導体ゲート絶縁膜材料としても期待される。2000年代に、MOS-FETのデザインルール微細化が急速に進み、ゲート絶縁膜の厚さが数nm以下となり、量子効果によるリーク電流が電力消費を激増させる問題が生じるようになった。そこで、解決策としては、誘電率の高い材料をゲート絶縁膜に用い、チャネル容量を同等に保ちつつ物理膜厚を厚くすることが有効となる。そのために、絶縁膜材料をSiO₂から誘電率の高いSiONや^[1-24,1-25]、さらに誘電率が高いZrO₂、HfO₂などの材料(High- k 材料)を用いる検討が行われた^[1-26,1-27]。

ここで、YAlO₃を有機金属気相成長(MOCVD)法で成膜してゲート絶縁膜を構成すると、現在研究されているHigh- k 材料であるHfO₂やHfSiOなどと比較し、Si基板内への拡散が起きにくく、その結果、誘電率低下の原因となるシリケートの形成が起きにくい利点があることが明らかとなっている^[1-28]。また、LaAlO₃は、その高い誘電率($k=25$)のために半導体のゲート絶縁膜

として研究されている。その結果、 La_2O_3 はシリケートを形成しやすいのに対し、 LaAlO_3 はAlの添加によってシリケートを形成しづらく、温度安定性も高い事が分かっている^[1-13,1-29]。YSZも、その高い誘電率($k=27$)から、ゲート絶縁膜に応用するための研究がなされている。例えば、 300°C にてパルスレーザー堆積(PLD)法で成膜した後、 400°C でアニールすることにより得た厚さ6nmのYSZ薄膜は、1.46nmという十分に小さい SiO_2 膜換算膜厚(EOT)を実現できる事が報告されている^[1-30]。以上から、 LaAlO_3 と YAlO_3 、YSZはゲート絶縁膜材料として有望と考えられる。

一方、これらの材料の課題として、材料内の欠陥の存在が挙げられる。例えば、YSZには、前述の通り、 Y_2O_3 の組成比に応じた酸素空孔が出現することが知られているが^[1-9,1-10]、それが電気特性に与える影響やその機構についての報告は少ない。また、 LaAlO_3 にも酸素空孔の存在に起因する、ゲート静電容量(C)-ゲート・ソース間電圧(V)特性におけるヒステリシスとゲート・ソース間電流(I)-ゲート・ソース間電圧(V)特性におけるリーク電流が見られ、成膜後に酸素中でアニールすることによりその両者が減少することが報告されている^[1-31]。 YAlO_3 についても、同様の酸素空孔の存在が報告されている^[1-32]。このように、High-k材料を用いると、欠陥によるリーク電流やヒステリシス特性などの悪影響が懸念されるものの^[1-27,1-31]、これらの材料が含む欠陥の同定やその除去方法についての報告はまだ少なく、その解明が望まれる。

1.3. 著者のグループにおけるこれまでの研究

1.3.1. SiO_2 中の点欠陥の解明

前述の通り、MOS-FETのリーク電流、移動度などの電気特性は絶縁膜の特性に大きく依存するため、その改善が重要である。絶縁膜としてこれまで最も一般的に用いられて来たものは、Si基板表面の熱酸化や化学気相成長(CVD)法等の成膜法で作成可能な SiO_2 膜である。この絶縁膜の特性は、成膜時や、その後のイオン照射、熱処理工程等により、膜中や基板と膜の界面に欠陥が生じると大きく低下する。そこで、著者の所属研究室では、絶縁膜の特性改善のために、PL測定、ESR測定などにより、これら SiO_2 中の欠陥の構造解析と低減の研究を長年行い、欠陥について多くの事実を明らかにしてきた^[1-33-1-40]。例えば、スート再溶融法や separation by implantation of oxygen(SIMOX)法で作製した SiO_2 薄膜がE'中心と呼ばれる欠陥を含むことを見出した^[1-37]。

1.3.2. SiN、SiONおよびHigh-k材料の点欠陥の解明

次に、著者のグループでは、絶縁膜材料をSiO₂から誘電率が高いSiNあるいはSiON膜に置き換えた場合、膜中に生じる欠陥の性質について研究を行った^[1-41~1-44]。その結果の一例として、SiN薄膜において、バンド裾準位間の電子励起により生じるPLを検出し、さらに、このPLの強度はイオン照射後に減少し、900°Cの熱アニールを行うことにより元に戻ることを報告した^[1-41]。その後、ZrO₂、HfO₂など、さらに誘電率の高い材料をゲート絶縁膜に用いる検討を行った^[1-45~1-47]。その結果、これらの絶縁膜とSi基板との界面の欠陥により、リーク電流とC-V特性でのヒステリシスという電気特性上の問題が生じる事、それらの問題は成膜後にNO中で熱処理を行うことにより改善できる事を見出した^[1-45]。また、ESR測定により欠陥構造を推定する研究も行い、ZrO₂、HfO₂およびそのシリケートに固有の欠陥が存在し、その欠陥に起因するPLが、バンドの裾準位間の電子励起により引き起こされることを解明した^[1-46]。以上のように、著者のグループは、高誘電率材料の欠陥が電気特性に悪影響を与えることを確認しつつ、その欠陥の除去のために、欠陥構造の解明や、除去方法の検討を長年行ってきた。

1.4. 測定手法

点欠陥の測定手法としては主に、PL、ESR、可視紫外光吸収測定等を用いた。中でも、前節(1.3)で述べたように、PL測定は、材料内の欠陥の同定のための大変な強力な手法である。たとえば、PL測定は、シリコンウェハの欠陥の同定および定量にも応用され^[1-48]、その手法は現在、日本工業規格(JIS)や電子情報技術産業協会規格(JEITA)に規定されている^[1-49,1-50]。さらに、Siよりはるかに大きなバンドギャップエネルギー(E_g)を持ち、本研究で用いた高誘電率誘電体と近い E_g を持つSiC($E_g = 3.2\text{eV}^{[1-51]}$)のウェハにおける欠陥・結晶性の評価にも利用されている^[1-52,1-53]。

PL測定には、分光蛍光光度計(日本分光FP-8500)と、分子科学研究所UVSOR(岡崎、加速エネルギー: 750MeV)を用いた。FP-8500では、装置内蔵のキセノンランプと分光器により光子エネルギー2.0~6.2eVに単色化した光を温度77~270Kの試料に入射し、それにより生じるPLのスペクトルを、装置内蔵の分光器と光電子増倍管により検出した。また、光源と試料の間に置かれた機械式シャッターを開閉することにより、励起光を、パルス幅数ms、立ち上がり、立ち下がり時間1ms、パルス周期25msのパルス光とし、ミリ秒オーダーの時定数を持つPL発光寿命を測定した。

一方、分子科学研究所UVSORでは、マルチバンチ運転下のBL3Bビームラインからのシンクロトロン放射光(SR)を2.5m Off-plane Eagle型垂直入射分光器によって光子エネルギー2~10eVに単色化し、これを励起光として試料に照射することにより生じたPLを、光源から見て試料の後ろ側にあるポリクロメーター(SpectraPro-300i)とCCDカメラ(Princeton Instruments)により検出した。この際の測定温度は10Kとした。PL強度、ならびに吸光度は、測定ごとに調べた励起光強度により規格化し、励起光強度変動の影響を取り除いた。さらに、シングルバンチ運転下の同一ビームラインにおいて、試料の後ろ側にあるポリクロメーター以降の代わりに、励起光を取り除くための金属干渉バンドパスフィルターとローパスフィルター、および、マイクロチャンネルプレート(MCP)光電子増倍管(浜松ホトニクス)を取り付けることにより、ナノ秒オーダーのPL寿命を測定した。このシングルバンチ運転におけるSR光パルスのOn時間は、検出システムのレスポンスを含めて約550psであり、連続する2つのSRパルスの時間間隔は約177.6nsである^[1-54]。

次に、ESR、可視紫外光吸収測定を、3.5~5.1eVの光を照射する前後において、ESR分光器(JEOL JES-FA300)、紫外可視分光光度計(Shimadzu UV-3100PC)を用いて行った。また、この実験において試料に照射した光は、キセノンランプからの光を金属干渉フィルターにより単色化する事により得た。ここで、フィルターの透過率とランプの発光スペクトルを加味することにより試料に到達する光子数を見積ることにより、各サンプルが吸収する光子数が、一定の面積密度(10^{16}cm^{-2})となるよう照射時間を設定した。また、ESR測定条件は、マイクロ波周波数9.20 GHz (X-band)、マイクロ波パワー5mW、測定温度は室温とし、可視紫外光吸収スペクトルの測定条件は、測定エネルギー範囲2~6eV、測定温度は室温とした。ただし、 YAlO_3 は E_g が7.9eVと大変広く、紫外可視分光光度計の測定範囲外である。そこで、前述のUVSORのSR光を2~9eVに分光した光を光源に用い、試料の後ろ側にフォトダイオードを置くことにより2~9eVの広いエネルギー範囲における光吸収スペクトルを測定した。

1.5. 本論文の構成

以上の背景を踏まえて、以降の章では、 YAlO_3 、 LaAlO_3 、YSZが含む点欠陥の種類や構造、電子励起緩和機構や結晶中での存在形態、さらに、イオン照射や熱処理が点欠陥に与える影響を明らかにする。

第2章「YSZに存在する酸素空孔とその電子励起・緩和機構」は、主として、研究業績1-1、1-

2、1-8 (p.83参照)に記載の成果がもとになっている。本章では、YSZに含まれる酸素空孔の荷電状態と、その電子励起、緩和過程を、PLの減衰時定数の温度依存性やESR測定結果より論じる。前述のとおり、YSZでは Y_2O_3 の添加量に比例する量の酸素空孔が存在する。PL測定を行ったところ、エネルギー約5.5eVの光による励起により、酸素空孔によるとされる2.8eVのPLが見られる。このPLより、減衰時定数ナノ秒オーダーの短寿命成分と、ミリ秒オーダーの長寿命成分が観測される。前者は1つの電子を捕獲した酸素空孔(F^+ 中心)、後者は2つの電子を捕獲した酸素空孔(F中心)に起因するとされる。ここで、約5.0eVの光を照射すると、 F^+ 中心に起因するESRシグナルが出現し、その後、光照射を止めると、このESRシグナルは10分ほどで消滅する。これらの結果から、価数が異なる F^+ 中心とF中心をともに2.8eV-PLの原因としている上記の説に疑問を抱き、紫外光照射前後においてESR測定を行った。その結果より、YSZの酸素空孔は、最も安定な状態では、2つの電子を捕獲し電氣的に中性となるF中心の形を取り、紫外光の照射により1つの電子を放出し、 F^+ 中心となるが、約10分でF中心に戻る、という光による酸素空孔の電子励起・緩和過程を提唱した。その過程によれば、 F^+ 中心が直接励起されると短寿命のPLが観測される。一方、励起されたF中心が電子を放出した後に、基底状態に緩和するときは、最初のF中心の電離、ならびに生じた F^+ 中心が励起されるのに要する時間を含め、観測されるPLの時定数はミリ秒オーダーとなる、電子励起・緩和過程のダイアグラムを呈示した。

第3章「 $YAlO_3$ 、 $LaAlO_3$ 、YSZの点欠陥に及ぼすイオン注入の影響」は、主として、研究業績1-3、1-4、1-5 (p.83参照)に記載の成果がもとになっている。本章では、加速エネルギー100keVの P^+ 、 B^+ イオンをこれらの材料に注入し、結晶性を意図的に低下させ、それがPLに与える影響を考察する。まず、最初に、 $YAlO_3$ には不純物として含まれる Cr^{3+} と Er^{3+} 、酸素空孔、自己束縛励起子(STE)、アンチサイト欠陥に起因するとされるPLが見られること、 $LaAlO_3$ には、不純物の Cr^{3+} と酸素空孔に起因するとされるPLが見られること、YSZには不純物によるPLは検出されず、酸素空孔のPLのみが見られることを確認した。その上で、全ての材料でイオン注入により、X線回折ピーク強度の減少から結晶性低下が生じることを確認した上で、 $YAlO_3$ でのみバンドギャップエネルギーよりわずかに低いエネルギーでの電子局在準位の生成を示す光吸収増加が見られること、 $LaAlO_3$ と $YAlO_3$ では Cr^{3+} のPL強度が減少すること、 $YAlO_3$ では Er^{3+} とSTE、アンチサイト欠陥のPLが消滅することを見出した。これらの結果、 Cr^{3+} のPLについては、ペロブスカイト構造の八面体型配位子場の中心に入った Cr^{3+} のd軌道電子が、シュタルク効果

を受け生じる、R-line準位により光っており、結晶性低下により配位子場が崩れるとPL強度が低下するという機構が考えられる。また、STE、アンチサイト欠陥のPLは、 E_g 付近のエネルギーの光により生じた価電子帯あるいはその裾に励起された電子の緩和により生じるため、価電子帯付近に電子局在準位が生じると、これらのPLの励起準位が覆い隠され、PLが生じなくなると考えられる。Er³⁺のPLは、STEと同じ励起エネルギーで光ることより、STEからエネルギーを受け取り発光するために、STEのPLの消滅に伴い消滅したと考えられる。

一方、LaAlO₃とYAlO₃の酸素空孔によるPLの強度は、上記のPLと対照的にイオン注入で変化しない。これは、LaAlO₃とYAlO₃では酸素空孔が結晶性に依存しない点欠陥として存在するためである。しかし、YSZのみにおいては、YAlO₃やLaAlO₃と対照的に、イオン注入後に酸素空孔のPL強度が減少する。YSZ中の酸素空孔は、前述の通り結晶構造の一部として存在する。そのため、イオン注入によりYSZが局所的にZrO₂とY₂O₃に分離すると酸素空孔が消滅すると考えられる。また、YSZでは、イオン注入により2.4eV付近に光吸収帯が生じ、 $g=2.00$, 1.97においてESRシグナルが出現する。この光吸収帯はF⁺中心に起因するとされ、また、ESRシグナルは、電子を1つ捕獲した酸素空孔(F⁺中心)と電子を一つも捕獲していない酸素空孔(F²⁺中心)のペア(F⁺-F²⁺中心)に起因するとされている。これらの変化から、イオン注入によって酸素空孔が価数変化すると考えられる。

以上の結果より、いずれの欠陥においても、PLを生じる点欠陥が結晶構造やバンド構造に依存して存在する場合、そのPLは結晶性低下により強度減少、もしくは消滅するのに対し、結晶構造と無関係に存在する点欠陥のPLは、結晶性低下の影響を受けない事が分かった。

第4章「YAlO₃、LaAlO₃の点欠陥に及ぼす熱処理の影響」は、主として、研究業績1-6、1-7 (p.83参照)に記載の成果がもとになっている。本章では、YAlO₃、LaAlO₃に300~1300°Cの熱処理を施し、その影響を第3章と同様の測定手法で調べ、熱、あるいはそれによる結晶構造変化が、点欠陥の構造や価数に与える影響について考察する。未処理の試料にESR測定を行うと、YAlO₃ではCr³⁺、LaAlO₃ではFe³⁺のシグナルが検出される。つぎに、LaAlO₃に500°C以上の酸素中熱処理を行うと、陽イオン空孔によるとされる2.7、3.5eVの光吸収帯が生じ、それと同時に、Fe³⁺のESRシグナルが減少する。これらの変化は、熱処理により、陽イオン空孔が等価的に-3価から-2価へ、さらに、Fe³⁺がFe²⁺へと価数変化したことを示す。以上から、熱処理により、電子が価電子帯の裾から伝導帯の裾に励起されて電子・正孔対が生成し、電子はFe³⁺、正孔は等価的に-3価の陽イオン空孔にそれぞれ捕獲されることにより、前述の価数変化が起きると

考えられる。一方、 YAlO_3 では、局在準位からの、あるいは、局在準位への電子の励起により2.6、3.8eVの吸収帯が生じるものの、1000°C以下においては、その強度は LaAlO_3 に比べてはるかに小さい。また、ESRシグナルにも顕著な変化が見られない。これは、500°C付近から前記の変化がみられる LaAlO_3 とは対照的である。すなわち、 LaAlO_3 より YAlO_3 の方が、熱に対して安定である事が分かった。

第5章「まとめ」では、本研究で得られた知見に基づき各材料が内包する欠陥と、それらがイオン注入や熱処理により受ける影響をまとめ、比較する。さらに、その結果に基づき、各工業的応用に際しての課題や改善策について述べる。

参考文献

- [1-1] I. F. Elder and M. J. P Payne, Optics. Comm. **148**, 265 (1998).
- [1-2] H. Y. Shen, Y. P. Zhou, R. R. Zeng, G. F. Yu, C. H. Huang, Z. D. Zeng, W. J. Zhang, W. X. Lin, and Q. J. Ye, J. Appl. Phys. **70**, 3373 (1991).
- [1-3] X. M. Duan, B. Q. Yao, G. Li, T. H. Wang, X. T. Yang, Y. Z. Wang, G. J. Zhao, and Q. Dong, Laser Phys. Lett. **6**, 279 (2009).
- [1-4] J. Liu, Y. Wang, Z. Qu, and X. Fan, Optic. Laser Tech. **44**, 960 (2012).
- [1-5] C. Jin, D. Li, Y. Bai, Z. Ren, and J. Bai, Laser Phys. **25**, 045802 (2015).
- [1-6] M. Moszyński, M. Kapusta, D. Wolski, W. Klamra, and B. Cederwall, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **404**, 157 (1998).
- [1-7] M. Tardocchi, G. Gorini, A. Pietropaolo, C. Andreani, R. Senesi, N. Rhodes, and E. M. Schooneveld, Rev. Sci. Instrum. **75**, 4880 (2004).
- [1-8] K. Yasuda, S. Usuda, and H. Gunji, Appl. Radiat. Isot. **52**, 365 (2000).
- [1-9] K. C. Lau and B. I. Dunlap, J. Phys.: Condens. Matter **23**, 035401 (2011).
- [1-10] J. M. Costantini, F. Beuneu, and W. J. Weber, J. Nucl. Mater. **440**, 508 (2013).
- [1-11] C. Brahim, A. Ringuedé, E. Gourba, M. Cassir, A. Billard, and P. Briois, Journal of Power Sources **156**, 45 (2006).
- [1-12] S. Souza, S.J. Visco, and L.C.D. Jonghe, Solid State Ionics **98**, 57 (1997).
- [1-13] L. F. Edge, D. G. Schlom, R. T. Brewer, Y. J. Chabal, J. R. Williams, S. A. Chambers, C. Hinkle, G. Lucovsky, Y. Yang, S. Stemmer, M. Copel, B. Holländer, and J. Schubert: Appl. Phys.

Lett. **84**, 4629 (2004).

[1-14] L. F. Edge, D. G. Schlom, S. A. Chambers, E. Cicerrella, J. L. Freeouf, B. Holländer, and J. Schubert: Appl. Phys. Lett. **84**, 726 (2004).

[1-15] S.G. Lim, S. Kriventsov, T. N. Jackson, J. H. Haeni, D. G. Schlom, A. M. Balbashov, R. Uecker, P. Reiche, J. L. Freeouf, and G. Lucovsky: J. Appl. Phys. **91**, 4500 (2002).

[1-16] S. A. Shevlin, A. Curioni, and W. Andreoni, Phys. Rev. Lett. **94**, 146401 (2005).

[1-17] D. K. Fork, D. B. Fenner, G. A. N. Connell, J. M. Phillips, and T. H. Geballe, Appl. Phys. Lett. **57**, 1137 (1990).

[1-18] 河本 洋, 科学技術動向 2007年7月号, 10 (2007).

[1-19] S. Basu, *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology* (Springer, 2007), pp. 267-285.

[1-20] H.S. Noh, K. J. Yoon, B.K. Kim, H.J. Je, H.W. Lee, J.H. Lee, and J.W. Son, J. Power Sourc. **247**, **105** (2014).

[1-21] D. Kennouche, J. Hong, H.S. Noh, J.W. Son, and S.A. Barnett, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 15249 (2014).

[1-22] T. Hosoi, S. Azumo, Y. Kashiwagi, S. Hosaka, R. Nakamura, S. Mitani, Y. Nakano, H. Asahara, T. Nakamura, T. Kimoto, T. Shimura, and H. Watanabe, Int. Elec. Dev. Meeting (IEDM), 7.4.1 (2012).

[1-23] Q.W. Song, Y.M. Zhang, Y.M. Zhang, X.Y. Tang, Diamond & Related Materials **22**, 42 (2012).

[1-24] P. Doshi, G. E. Jellison, Jr., and A. Rohatgi, Appl. Opt. **36**, 7826 (1997).

[1-25] Bhat, L. K. Han, D. Wristers, J. Yan, D. L. Kwong, and J. Fulford, Appl. Phys. Lett. **66**, 1225 (1995).

[1-26] M. Matsuoka, S. Isotani, J. F. D. Chubaci, S. Miyake, Y. Setsuhara, K. Ogata, and N. Kuratani: J. Appl. Phys. **88** (2000) 3773.

[1-27] G. Ribes, J. Mitard, M. Denais, S. Bruyere, F. Monsieur, C. Parthasarathy, E. Vincent, and G. Ghibaudo, IEEE Trans. Device. Mater. Reliab. **5**, 5 (2005).

[1-28] Y. Sugita, K. Ikeda, Y. Izumi, T. Yamamoto, H. Hashimoto, M. Inoue, M. Oosawa, and S. Hasaka: Hyomenkagaku **26**, (2005) 255.

[1-29] A. D. Li, Q. Y. Shao, H. Q. Ling, J. B. Cheng, D. Wu, Z. G. Liu, N. B. Ming, C. Wang, H.

- W. Zhou, and B. Y. Nguyen, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3540 (2003).
- [1-30] J. Zhu and Z. G. Liu, *Mater. Lett.* **57**, 4297 (2003).
- [1-31] Y. Liu, H. Kim, J.-J. Wang, H. Li, and R. G. Gordon, *ECS Transactions* **16**, 471 (2008).
- [1-32] Y. V. Zorenko, A. S. Voloshinovskii, and I. V. Konstankevych, *Opt. Spectrosc.* **96**, 532 (2004).
- [1-33] H. Nishikawa, R. Tohmon, Y. Ohki, K. Nagasawa, and Y. Hama, *J. Appl. Phys.* **65**, 4672 (1989).
- [1-34] S. Munekuni, T. Yamanaka, Y. Shimogaichi, R. Tohmon, Y. Ohki, K. Nagasawa, and Y. Hama, *J. Appl. Phys.* **68**, 1212 (1990).
- [1-35] S. Munekuni, N. Dohguchi, H. Nishikawa, Y. Ohki, K. Nagasawa, and Y. Hama, *J. Appl. Phys.* **70**, 5054 (1991).
- [1-36] H. Nishikawa, T. Shiroyama, R. Nakamura, Y. Ohki, K. Nagasawa, and Y. Hama, *Phys. Rev. B* **45**, 586 (1992).
- [1-37] H. Nishikawa, R. Nakamura, Y. Ohki, and Y. Hama, *Phys. Rev. B* **48**, 15584 (1993).
- [1-38] K. S. Seol, A. Ieki, Y. Ohki, H. Nishikawa, and M. Tachimori, *J. Appl. Phys.* **79**, 412 (1996).
- [1-39] H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito, and Y. Ohki, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2101 (1994).
- [1-40] K. S. Seol, M. Fujimaki, and Y. Ohki, *Phys. Rev. B* **59**, 1590 (1999).
- [1-41] K. S. Seol, T. Futami, T. Watanabe, Y. Ohki, and M. Takiyama, *J. Appl. Phys.* **85**, 6746 (1999).
- [1-42] K. S. Seol, T. Watanabe, M. Fujimaki, H. Kato, Y. Ohki, and M. Takiyama, *Phys. Rev. B* **62**, 1532 (2000).
- [1-43] H. Kato, A. Masuzawa, H. Sato, T. Noma, K. S. Seol, M. Fujimaki, and Y. Ohki, *J. Appl. Phys.* **90**, 2216 (2001).
- [1-44] H. Kato, N. Kashio, Y. Ohki, K. S. Seol, and T. Noma, *J. Appl. Phys.* **93**, 239 (2003).
- [1-45] T. Ito, H. Kato, T. Nango and Y. Ohki, *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 6009 (2006).
- [1-46] T. Ito, M. Maeda, K. Nakamura, H. Kato, and Y. Ohki, *J. Appl. Phys.* **97**, 054104 (2005).
- [1-47] T. Ito, H. Kato, and Y. Ohki, *J. Appl. Phys.* **99**, 094106 (2006).
- [1-48] M. Tajima: *Appl. Phys. Lett.*, **32** 719 (1978).
- [1-49] 日本工業規格(JIS) JISH0615 (1996).

- [1-50] 電子情報技術産業協会規格 JEITA EM-3601A (1974).
- [1-51] P. Molian, B. Pecholt, and S. Gupta, *Appl. Surface Sci.* **255**, 4515 (2009).
- [1-52] 吉川 正信, 東レリサーチセンター *The TRC News* **113**, 14 (2011).
- [1-53] M. Tajima, E. Higashi, T. Hayashi, H. Kinoshita, and H. Shiomi, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 061914 (2005).
- [1-54] K. Kan'no, K. Tanaka, T. Mukai, Y. Nakai, M. Itoh, T. Miyanaga, K. Fukui, and M. Watanabe, *Phys. Scr.* **41**, 120 (1990).

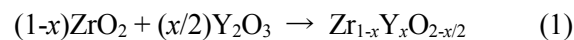
第2章 YSZに存在する酸素空孔とその励起・緩和機構

抄録

ジルコニアとイットリアから構成されるイットリア安定化ジルコニア(YSZ)においては、イットリアの比率に応じた量の酸素空孔が生じる。この酸素空孔は問題となることもある一方、用途によっては有益な効果をもたらす。光子エネルギー約5.5eVの光によって励起される酸素空孔のフォトルミネッセンス(PL)は2つの減衰時定数を持つ。この理由として、YSZに紫外光(UV)が照射されたときに、酸素空孔が電子を失い、その荷電状態が中性から+1価に変化することが考えられる。観測されるPLの時定数は、最初に励起される酸素空孔が中性か+1価かに依って、ミリ秒オーダー、又はナノ秒オーダーとなる。

2.1. 背景

第一章で述べたとおり、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)は、ジルコニア(ZrO_2)を安定化させる目的でイットリア(Y_2O_3)が添加された混晶である。この添加により、 ZrO_2 に比べて機械的強度や熱安定性などの種々の特性が大きく向上する。上記のように、YSZ結晶中では、 ZrO_2 の結晶中の Zr^{4+} が Y^{3+} で部分的に置換されるために、下式の右辺における酸素の比率を示す添え字中の $(-x/2)$ で表される酸素空孔が出現する^[2-1,2-2]。



すなわち、YSZにおいては、酸素空孔は、結晶構造を構成する要素の一部として規則的に存在する。この存在形態は、 $YAlO_3$ や $LaAlO_3$ 等、YSZ以外の多くの無機固体結晶において酸素空孔が点欠陥として存在することと本質的に異なる。

この酸素空孔の存在により、厚さ約1～数10 μm の薄膜状のYSZ結晶は、高温においてイオン伝導体となり^[2-3,2-4]、固体酸化物型燃料電池(SOFC)の固体電解質などとして使用される。一方、YSZは室温付近では電子伝導率が低く、比誘電率が27と高い。このため、従来、MOSトランジスタのゲート絶縁膜材料として用いられてきた SiO_2 に代わる^[2-5]、高誘電率材料として期待されている。このゲート絶縁膜として用いられるYSZは、LSI用の微細MOSFETでは、厚さは概ね1～10nm、また、パワーMOSFETにおいては、厚さが概ね0.1～1 μm の薄膜である^[2-6,2-7]。

一般に、金属酸化物絶縁体内に点欠陥が存在すると、禁制帯内部に電子局在準位が形成され、ゲート絶縁膜として用いる場合にリーク電流の原因となる。一方、上述の繰り返しではある

が、YSZをSOFC中の固体電解質として使用する場合は、点欠陥の一つである酸素空孔がイオン伝導性をもたらす^[2-3,2-4]。著者らは、フォトルミネッセンス(PL)とその寿命曲線は、多くの酸化物中に存在するさまざまな点欠陥の挙動を調べるのに有用な手段であることを示してきた^[2-8-2-26]。YSZにおいて、酸素空孔は少なくとも中性と+1価の2つの荷電状態をとる^[2-23]。しかし、この2種類の酸素空孔が生じる過程も、それらの電子励起・緩和過程もまだ分かっていない。そこで本研究は、電子スピン共鳴(ESR)スペクトルとPL寿命の温度特性から、これらの過程を解明することを目的とする。

2.2. 試料と実験方法

YSZ薄膜は、以下の方法で準備した。まず、Zrイオンを5wt%含むコート材溶液(比重0.90g/cm³)と、Yイオンを3wt%含むコート材溶液(比重0.92g/cm³)を混合し、Y₂O₃が10, 15, 20mol%含まれる3種類のYSZ溶液を作製した。なお、Zr、Yのコート材溶液は、ともに高純度化学研究所から購入した。その後、いずれかの溶液を0.5mm厚のシリカ基板に少量滴下した後、基板をまず500rpmで10秒間、続いて2000rpmで20秒間回転させて溶液をスピコート塗布した。その後、溶液が塗布された基板を、酸素雰囲気中で300、500、800°Cにて2時間焼結し、YSZ薄膜を成膜した。なお、後述するが膜厚は54nmであった。ここで、明瞭な光吸収、PLスペクトルを測定するには、膜厚が厚い方が有利である。よって、これらの測定を行うときには、膜厚を厚くするために、上記のスピコート塗布および焼結を3回繰り返した。また、これらの薄膜試料に加えて、スカルメルティング法で作製された、イットリアとジルコニアの比率が9.8mol%:90.2mol%である市販のYSZ(100)単結晶を、有限会社クリスタルベースより購入して用いた。なお、この試料は厚さ0.5mmの正方形の板状にカットされた状態で購入した。

これらの薄膜および単結晶試料について、酸素空孔の励起・緩和過程を比較する目的で、つぎの測定を行った。まず、In-Plane X線回折(XRD)パターンを、XRD装置(リガク、RINT-Ultima III)を用い、室温にてCu K α X線により取得した。また、2.0~6.5eVの範囲での可視・紫外域吸光スペクトルを、ダブルビーム式分光計(Shimadzu、UV-3100PC)を用いて、室温にて透過法で測定した。

つぎに、77~270KにおけるPLスペクトルおよびミリ秒オーダーのPL寿命曲線を、分光蛍光光度計(日本分光、FP-8500)により測定した。さらに、10~270Kにおけるナノ秒オーダーのPL寿命も、分子科学研究所 UVSOR(岡崎市、日本)のBL3Bビームラインにおいて、加速エネルギー

ギー750MeVを持つシンクロトン放射(SR)光をシングルバンチ運転下で用いて測定した。このSR光パルスのOn時間は、検出システムのレスポンスを含めて約550psであり、連続する2つのSRパルスの時間間隔は約177.6nsである^[2-27]。試料の前に設置した2.5m Off-plane Eagle型垂直入射分光器により分光したSR光を試料に照射し、生じた発光を、励起光を取り除くための金属干渉フィルターにより分光し、マイクロチャンネルプレート(MCP)光電子増倍管(浜松ホトニクス)により検出した。

次に、3.5～5.1eVの光を照射する前後において、JEOL JES-FA300を用い、マイクロ波周波数を9.20GHz (X-band)、マイクロ波パワーを5mW、測定温度を室温として、ESRスペクトルを測定した。このとき、試料に照射した光は、キセノンランプからの光を金属干渉フィルターにより単色化する事により得た。さらに、フィルターの透過率とランプの発光スペクトルを加味し、試料に到達する光子数を見積ることにより、各サンプルが吸収する光子数が、一定の面積密度(10^{16}cm^{-2})となるよう照射時間を設定した。なお、薄膜からのESRシグナルは装置の検出下限以下となるため、ESR測定には板状の単結晶試料のみを用いた。

2.3. 実験結果

図2-1は、 Y_2O_3 が10mol%含まれるYSZ原料液を一回スピコート塗布して得た薄膜試料のin-plane XRDパターンを示す。曲線A, B, Cは、それぞれ、300、500、800°Cで焼結された薄膜のXRDパターンである。また、 Y_2O_3 を9.8%含むYSZ単結晶のXRDパターンも示す(曲線D)。500°C以上で焼結した薄膜(曲線BとC)では、YSZの(111), (200), (220), (311)面の回折に対応する^[2-28]、 $2\theta_x = 29.5^\circ, 34.5^\circ, 49.1^\circ, 58.5^\circ$ のピークが出現し、これらの薄膜が多結晶状態であることが分かる。一方、単結晶試料は、(200)面の回折による 34.9° のピークのみが出現するが、これは、(200)ピークが出現するように試料を設置したためである。

つぎに、1回スピコート成膜し、800°Cで焼結した薄膜について、X線反射率における仰角(θ)依存性を図2-2に示す。図2-2中の曲線Iに示す反射率曲線中の干渉パターンの間隔を、曲線IIに示すX線反射測定用シミュレーションソフトウェア^[2-29]の結果と比較することにより、膜厚は約54nmであることがわかる。よって、膜厚は塗布回数に比例すると仮定すれば、PL、光吸収測定に用いた3回塗布した薄膜試料の厚さは約162nmと見積もられる。前述のとおり、SOFCの固体電解質の膜厚は $1\mu\text{m}$ から数 $10\mu\text{m}$ 、パワーMOSFETのゲート絶縁膜厚は $0.1\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ である。よって、本試料の膜厚は、後者の範囲に入っている。また、厚いバルク単結晶と

薄膜の間で、酸素空孔の存在形態とその電子励起・緩和過程の差を明確に示すという目的にとっては好都合である。

図2-3は、4つの薄膜および板状バルク試料において測定された光吸収スペクトルを示す。曲線I、II、IIIはそれぞれ、10、15、20mol%のイットリアを含むYSZ溶液を3回スピコート成膜し、800°Cで2時間焼結して得た薄膜を示す。また、曲線IVは、板状バルク試料のスペクトルを示す。 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ と $h\nu$ の関係(α は吸収係数、 $h\nu$ は光子エネルギー)を描くことによって、板状バルク試料のバンドギャップエネルギー(E_g)は約4.9eVと推定された。しかし、薄膜試料には、光干渉によると思われる、2.0eV以下の低いエネルギーから3.0eVにかけての非常に広い吸収の増大と、約4.0~5.0eVの広い吸収の窪みが現れる。そのため、薄膜試料の E_g の推定は困難である。しかしながら、3つのすべての薄膜試料において、板状バルク試料と同様、光吸収が約5.0eV以上で非常に大きくなることから、 E_g は約5.0eVと推定できる。

図2-4に、光吸収スペクトル測定に用いたのと同じ薄膜および板状バルク試料において、5.5eV付近にあるPL励起帯を励起して観測したPLスペクトルを示す。なお、薄膜試料は単結晶よりPL強度が弱いため、FP-8500に内蔵される検出側の分光器のスリット幅を広げ、PL分解能を犠牲にする代わりに強度のシグナル・ノイズ比が大きくなる条件でスペクトルを得た。そのため、PL強度が比較可能なのは、3つの薄膜試料間のみである。全試料から、酸素空孔に起因すると考えられる^[2-23-2-25]、2.8eV付近のブロードなPLが見られる。さらに、薄膜における2.8eVのPL強度は、Zrに対するYの比の増加に従い増加する。

図2-5は、薄膜と板状バルク試料で測定された、2.8eVのPLのPL励起(PLE)スペクトルを示す。なお、PLEスペクトルとは、あるPL(ここでは2.8eVのPL)の強度を、試料に入射する励起光のエネルギーの関数として示すスペクトルである。薄膜と単結晶バルク試料で、少し閾値は異なるものの、概ね5.0 eV以上の励起光エネルギーにより、2.8eVのPLが出現する。

次に、薄膜と板状バルク試料における2.8eV-PLの寿命波形を図2-6に示す。(a)はUVSORのSR光を用いて10Kで測定したナノ秒オーダーの波形、(b)は、FP-8500を利用し77Kで測定したミリ秒オーダーの波形である。これらの図から、PL寿命には、2つの時定数が存在する事が分かる。ここで、(a)の波形の測定に用いたSR光パルス波形は、ナノ秒オーダーの時定数よりも短い幅550psの三角波に近い形状である^[2-27]。このパルス幅を考慮すると、単結晶バルク試料、薄膜試料における短寿命成分の時定数は、それぞれ3.4nsおよび4.1nsと分かる。

一方、(b)の波形に用いられたFP-8500からの励起光は、青色の三角形(▲)で示されるよう

にはほぼ指数関数的に減衰する。そのため、(b)の黒の円形(○)と赤の四角形(□)で示される曲線は、励起光の減衰波形と真のPL寿命波形とのコンボリューションになっている。従って、デコンボリューション計算を行うことにより^[2-30]、PLの長寿命成分の時定数は、薄膜では0.40ms、板状バルク試料では0.38msと求められる。

同様に、10, 77, 130, 190, 270Kでのナノ秒オーダーでのPL寿命曲線を図2-7に、77, 100, 130, 190, 230, 270Kでのミリ秒オーダーでのPL寿命曲線を図2-8に示す。また、各温度における、ナノ秒オーダー、ミリ秒オーダーのPL時定数を、測定温度を横軸としてプロットした図を図2-9(a), (b)に示す。これらのPL時定数は全て、図2-7, 2-8中のデータを用いて算出した。薄膜、板状バルク試料ともに、短寿命PLの時定数は測定温度上昇とともに短くなる一方、長寿命PLの時定数は測定温度によらずほぼ一定である。

ここで、酸化物やアルミネートなどの無機結晶中の酸素空孔は、+2価のイオンと等価であるためにF²⁺中心と呼ばれる。また、酸素空孔が1つまたは2つの電子を捕獲すると、電気的に+1価または中性の、F⁺中心またはF中心となる。これら3種類の酸素空孔のうち、+1価のF⁺中心のみESR測定で検出可能である。

板状バルク試料に、光子エネルギーが4.9eVの光を、 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ の面密度で照射する前後で測定したESRスペクトルを図2-10に示す。光照射により、336mT付近($g = 2.006$)に、F⁺中心に起因する^[2-23-2-25]シグナルが生じることが分かる。ここで、332mTのシグナルは、印加する磁場とシグナル強度を補正するために用いるMnマーカーに起因する。

次に、照射光子数の面密度を $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ に揃えた上で3.5~5.1eVの光を板状バルク試料に照射する前後でのESRシグナル強度の照射光エネルギー依存性を図2-11に示す。ここで、光照射を止めた後、試料を暗所に保持すると、ESR信号はやがて消滅する。この性質を利用し、この図2-11のデータを得るための実験では、同一の試料を用いて繰り返し光照射実験を行った。図2-11より、約4eV以上の照射によりESRシグナルが出現する事が分かる。

次に、光子エネルギーが5.6eVの光を30分間照射することにより出現したESRシグナルが、時間経過とともに減衰する様子を図2-12に示す。遮光された室温のESR装置内に放置すると、F⁺中心のシグナル強度は、光照射後から約10分間で $1/e$ に減少することが分かる。

なお、薄膜試料ではESRシグナルは観測されなかった。この理由は、おそらく、薄膜試料の厚さ(54nmあるいは162nm)が単結晶試料(0.5mm)の $1/10^3$ 以下であり桁違いに薄いためと考えられる。

2.4. 考察

式(1)に示したように、YSZ結晶中では、 Y_2O_3 の添加量に応じた量の酸素空孔が生じるため^[2-1,2-2]、 Y_2O_3 が10, 15, 20 mol%含まれるときの酸素空孔の存在比は1.0:1.5:2.0となるはずである。図2-4に示す各薄膜試料の2.8eV-PLのピーク面積の比は約1.0:1.3:1.7であり、この酸素空孔の存在比に近い。よって、このPLが酸素空孔に起因することが確認できる。

次に、酸素空孔の価数について考える。既に図2-6に関連して述べたように、2.8 eVのPLの発光寿命として、ナノ秒オーダーの短い成分とミリ秒オーダーの長い成分の、2つの時定数成分が観測される。まず、短く観測されるPL時定数に関する報告として、アルミナで見られるナノ秒オーダー(約2.1ns)と観測される寿命を持つPLは、 F^+ 中心に起因するとされている^[2-31]。さらに、 $YAlO_3$ に関しても同様に、観測される寿命が2.7nsのPLは、 F^+ 中心に起因する^[2-32]。また、KCl、KF、NaClの結晶において、電子を1つ捕獲した陰イオン空孔よりのPLの時定数はナノ秒オーダーと観測され、さらに、測定温度上昇に伴い減少すると報告されている^[2-33]。この報告におけるPL時定数の温度依存性は、図2-9(a)に示す短寿命PLの時定数の測定温度依存性と一致する。以上から、YSZの短寿命PLは F^+ 中心に起因すると思われる。

一方、長い時定数を持つと報告されているPLとしては、F中心に起因するPLでは観測される寿命は数msであると、アルミナ(約36ms)や $YAlO_3$ (約30ms)において報告されている^[2-31,2-32]。また、このPLの時定数は、アルミナにおいて、400K未満の温度では殆ど変化しない^[2-34]。これらの温度依存性は、図2-9(b)に示す2.8eVのPLの長寿命成分の時定数の温度依存性と同様である。以上から、YSZで長寿命を持つと報告されているPLはF中心に起因することが示唆される。

図2-6に示す2つのPL減衰時定数の観測結果と、図2-7~2-9に示すPL時定数の測定温度依存性の違いから、2.8 eVのPLが2種類の酸素空孔、すなわち F^+ とF中心を出発物質として生じていることが示唆される。しかし、荷電状態の異なる F^+ 中心とF中心が同一のエネルギーで発光するとは考えにくい。ここで、アルミナにおいて、酸素空孔は最も安定な中性状態であるF中心となる傾向があり、そのF中心は紫外光照射によって一つの電子を放出し、 F^+ 中心になることが報告されている^[2-35]。

図2-10~2-12に示したESR測定の結果において、光照射前のYSZではESRシグナルが見られないことから、酸素空孔はYSZでも最も安定なF中心となっており、このF中心が紫外光照射により、ESRシグナルを生じさせるF⁺中心に価数変化すると考えられる。なお、F中心およびF²⁺中心は、不対電子を持っていないのでESRシグナルを生じない。さらに、図2-11より、このF⁺中心への価数変化は4.0eV以上のエネルギーの光照射により起こる。ここで、この閾値は図2-5に示すPLEスペクトルの立ち上がりエネルギーとほぼ一致することから、両者が同一の電子励起過程によって起こることが示唆される。また、図2-12から、光照射で生じたF⁺中心は、F中心に戻までに長い時間を要することが分かる。

これらの事実より、YSZ中の酸素空孔に関して図2-13に示す電子励起・緩和機構が考えられる。PL測定前、あるいは光照射前、酸素空孔は最も安定なF中心となっている。光が照射されるとF中心は励起状態(F*)となり[図2-13中の(1)]、その後、電子放出過程(2)を経てF⁺中心の励起状態になる。その後、励起状態のF⁺中心が基底状態に緩和する過程(3)でPLを生じる。この際、(2)の電子放出過程が遅い過程であると、PLは寿命の長い燐光となる。ここで生じたF⁺中心は、極めて長い寿命を有するため、178ns毎に励起SRパルスの繰返される本PL実験条件下では安定に存在している。このF⁺中心が直接励起されると[(4)~(6)]、時定数がナノ秒オーダーの蛍光となる。

2.5. 結論

YSZ中の酸素空孔の電子励起および緩和のプロセスを、酸素空孔に起因するPLとその発光寿命に注目し、実験的に解明した。薄膜と単結晶板という大幅に異なる厚さを持つ2つの試料を用いて、以下の重要な知見が得られた。

(1) YSZ結晶は、0.5mmの厚い試料であれ、160nm程度の薄い試料であれ、結晶構造の一部として本質的に酸素空孔を持つ。この酸素空孔は、最も安定な状態では、2つの電子を捕獲し電氣的に中性となったF中心の形を取りやすい。YSZに紫外光が照射されると、F中心は1つの電子を放出し、F⁺中心となる。生じたF⁺中心は、光照射終了後より約10分でF中心に戻る。

(2) YSZで見られる2.8eVのPLは、+1価の酸素空孔(F⁺中心)に起因する。また、このPLの減衰時定数として、3~4nsで減衰する短寿命成分と、約0.4msで減衰する長寿命成分の2成分が観測される。PLの短寿命成分は、F⁺中心が直接励起されることにより出現する。一方、ミリ秒オーダーの時定数を持つ長寿命成分は、電氣的に中性なF中心が励起され、その後、電子を放出

することによって+1価のF⁺中心へ価数変化すると生じる。

参考文献

- [2-1] J. M. Costantini, F. Beuneu, and W. J. Weber, *J. Nucl. Mater.* **440** 508 (2013).
- [2-2] K. C. Lau and B. I. Dunlap, *J. Phys.: Condens. Matter* **23** 035401 (2011).
- [2-3] C. Brahim, A. Ringuedé, E. Gourba, M. Cassir, A. Billard, and P. Briois, *Journal of Power Sources* **156** 45 (2006).
- [2-4] S. Souza, S.J. Visco, and L.C.D. Jonghe, *Solid State Ionics* **98**, 57 (1997).
- [2-5] J. Zhu and Z. G. Liu, *Mater. Lett.* **57** 4297 (2003).
- [2-6] S. Sapp: U.S. Patent 6710403 B2 (2004).
- [2-7] Q. Zhang, M. Gomez, C. Bui, and E. Hanna, *Proc. Int. Symp. Power Semiconductor Devices and ICs*, 211 (2005).
- [2-8] K. Kanai, E. Hirata, and Y. Ohki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 7980 (2008).
- [2-9] E. Hirata, K. Tamagawa, and Y. Ohki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** 091102-1 (2010).
- [2-10] H. Nishikawa, R. Tohmon, Y. Ohki, K. Nagasawa, and Y. Hama, *J. Appl. Phys.* **65** 4672 (1989).
- [2-11] H. Nishikawa, T. Shiroyama, R. Nakamura, Y. Ohki, K. Nagasawa, and Y. Hama, *Phys. Rev. B* **45** 586 (1992).
- [2-12] H. Nishikawa, R. Nakamura, Y. Ohki, and Y. Hama, *Phys. Rev. B* **48** 15584 (1993).
- [2-13] H. Kato, N. Kashio, Y. Ohki, K. S. Seol, and T. Noma, *J. Appl. Phys.* **93** 239 (2003).
- [2-14] K. S. Seol, T. Watanabe, M. Fujimaki, H. Kato, Y. Ohki, and M. Takiyama, *Phys. Rev. B* **62** 1532 (2000).
- [2-15] S. Munekuni, T. Yamanaka, Y. Shimogaichi, R. Tohmon, Y. Ohki, K. Nagasawa, and Y. Hama, *J. Appl. Phys.* **68** 1212 (1990).
- [2-16] S. Munekuni, N. Dohguchi, H. Nishikawa, Y. Ohki, K. Nagasawa, and Y. Hama, *J. Appl. Phys.* **70** 5054 (1991).
- [2-17] K. S. Seol, T. Futami, T. Watanabe, Y. Ohki, and M. Takiyama, *J. Appl. Phys.* **85** 6746 (1999).
- [2-18] K. S. Seol, A. Ieki, Y. Ohki, H. Nishikawa, and M. Tachimori, *J. Appl. Phys.* **79** 412 (1996).

- [2-19] H. Kato, A. Masuzawa, H. Sato, T. Noma, K. S. Seol, M. Fujimaki, and Y. Ohki, *J. Appl. Phys.* **90** 2216 (2001).
- [2-20] D. Yamasaka, K. Tamagawa, and Y. Ohki, *J. Appl. Phys.* **110** 074103-1 (2011).
- [2-21] M. Harima, T. Morimoto, and Y. Ohki, *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering A* **11** 5 (2016).
- [2-22] T. Morimoto, M. Harima, Y. Horii, and Y. Ohki, *Nucl. Instrum. Meth. B* **366** 198 (2016).
- [2-23] S. Kaneko, T. Morimoto, and Y. Ohki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** 06GC03–1 (2015).
- [2-24] T. Morimoto, M. Takase, T. Ito, H. Kato, and Y. Ohki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 6858 (2008).
- [2-25] T. Morimoto, Y. Kuroda, and Y. Ohki, *Applied Physics A* **122**, 790 (2016).
- [2-26] T. Morimoto, Y. Horii, T. Inoue, S. Kaneko, M. Harima, and Y. Ohki, *J. Inst. Eng. Elec. Discharges in Japan* **57** 3 (2014).
- [2-27] K. Kan’no, K. Tanaka, T. Mukai, Y. Nakai, M. Itoh, T. Miyanaga, K. Fukui, and M. Watanabe, *Phys. Scr.* **41** 120 (1990).
- [2-28] The International Centre for Diffraction Data (ICDD) PDF No. 01-077-2113.
- [2-29] 八坂 美穂, *リガクジャーナル* **40**, 1 (2009).
- [2-30] D. V. O’ Connor and D. Philips: *Time-Correlated Single Photon Counting* (Academic Press, 1984), p. 164.
- [2-31] A. I. Surdo, V. S. Kortov, and V. A. Pustovarov, *Radiat. Meas.* **33** 587 (2001).
- [2-32] Y. V. Zorenko, A. S. Voloshinovskii, and I. V. Konstankevych, *Opt. Spectrosc.* **96** 532 (2004).
- [2-33] L. F. Stiles, Jr., M. P. Fontana, and D. B. Fitchen, *Phys. Rev. B* **2** 2077 (1970).
- [2-34] M. S. Akselrod, N. A. Larsen, V. Whitley, and S. W. S. McKeever, *J. Appl. Phys.* **84** 3364 (1998).
- [2-35] K. H. Lee and J. H. Crawford, Jr., *Phys. Rev. B* **19** 3217 (1979).

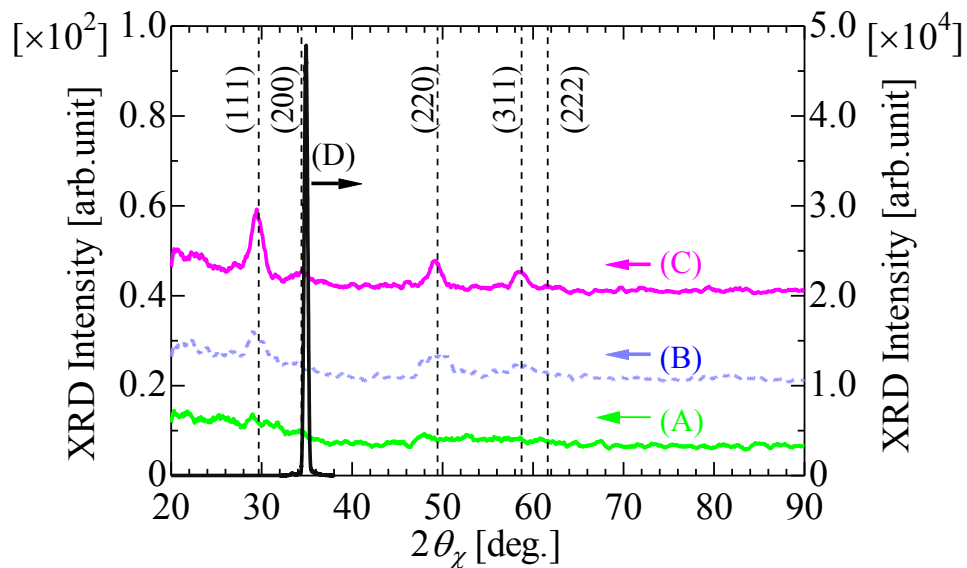


Fig. 2-1. XRD patterns observed in film samples annealed at 300 (A), 500 (B), and 800 (C) °C, and in the single crystal plate sample (D). The three films contain yttria with a molar ratio of 10%, while the plate contains 9.8%. Broken black vertical lines represent typical diffraction angles ($2\theta_\chi$) characteristic to YSZ^[2-28].

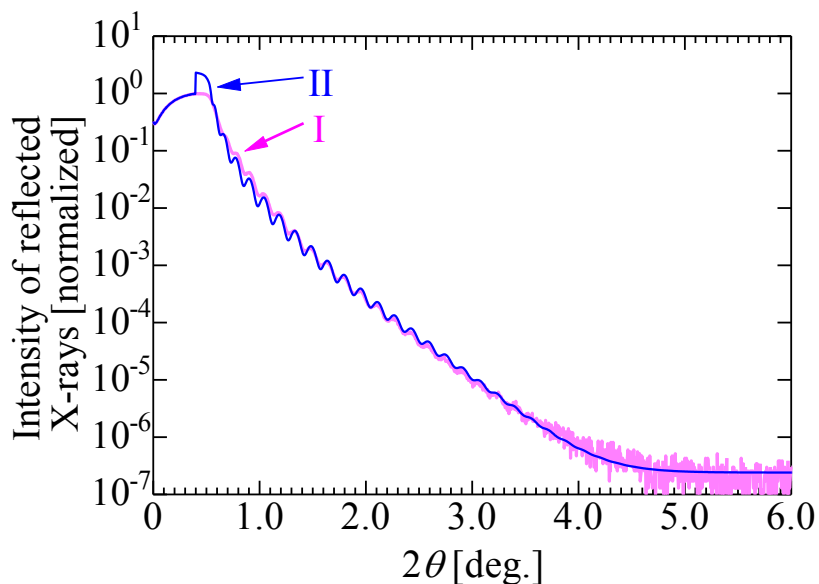


Fig. 2-2. Intensity of X-rays reflected on the surface of thin film sample as a function of grazing angle. The sample was annealed at 800 °C and is about 54 nm thick. It contains yttria with a molar ratio of 10%. The pink (or I) and the blue (or II) curves represent the experimental result and simulation, respectively.

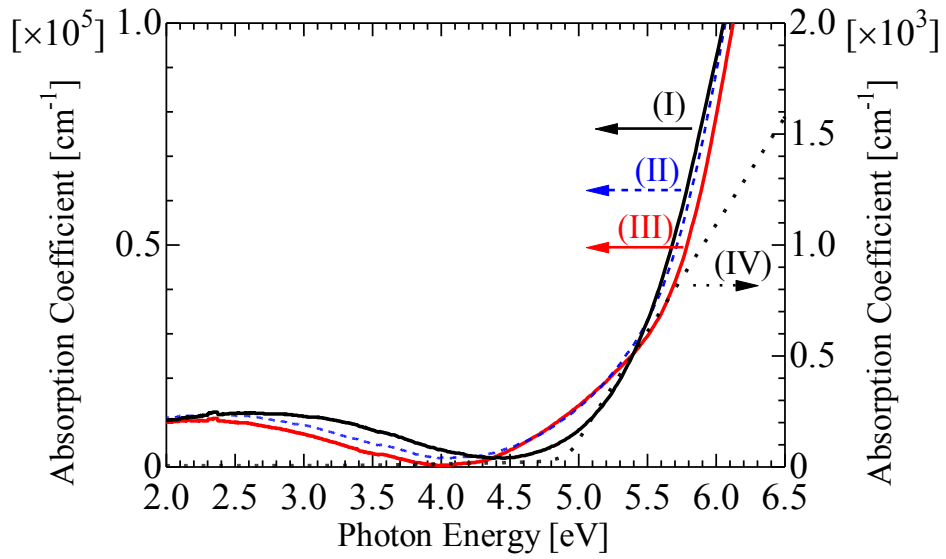


Fig. 2-3. Absorption spectra, observed in film samples containing yttria with ratios of 10 (I), 15 (II), and 20 (III) mol%, and in the plate sample (IV). The film samples were annealed at 800 °C and are about 162 nm thick.

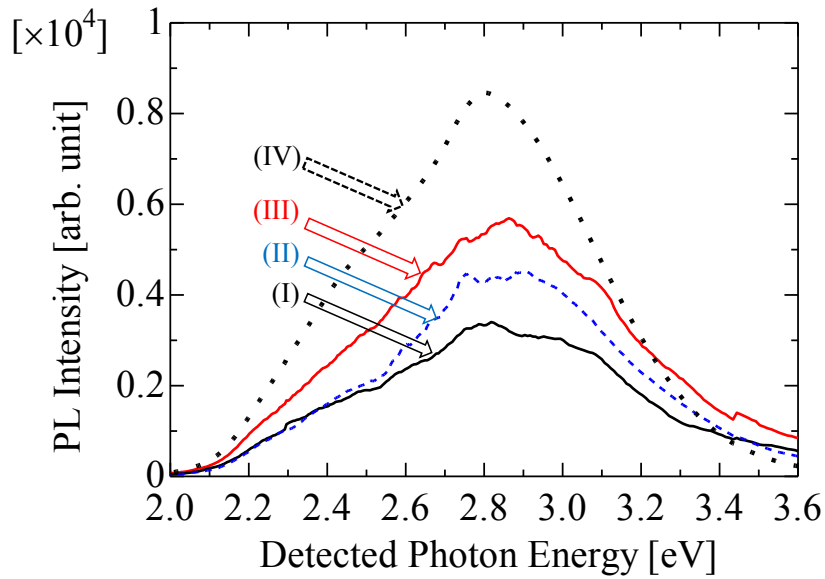


Fig. 2-4. PL spectra, observed in film samples containing yttria with ratios of 10 (I), 15 (II), and 20 (III) mol%, and in the plate sample (IV). The film samples were annealed at 800 °C and are about 162 nm thick. Note that the PL intensity can be compared among curves (I) to (III), but not for curve (IV) obtained under a different condition.

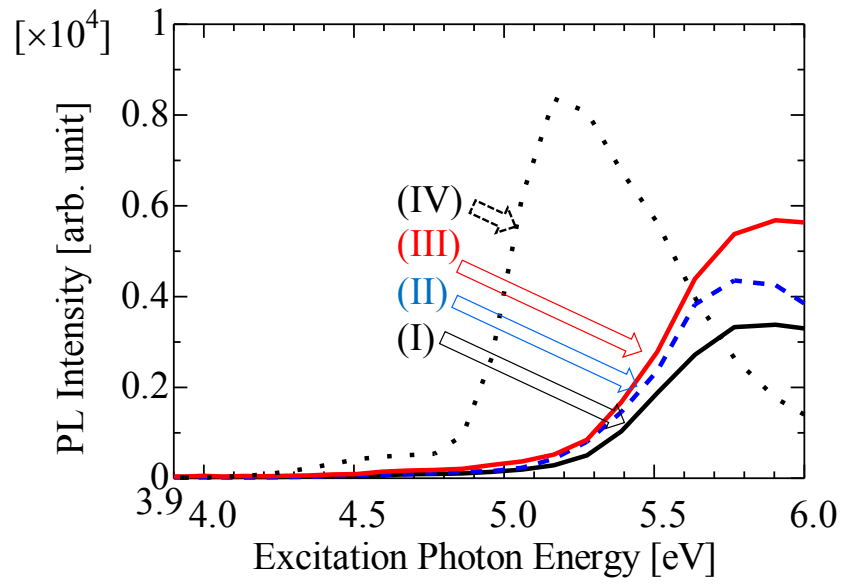


Fig. 2-5. PLE spectra of the 2.8-eV PL. The notations of symbols and curves are the same as those in Figs. 2-3 and 2-4.

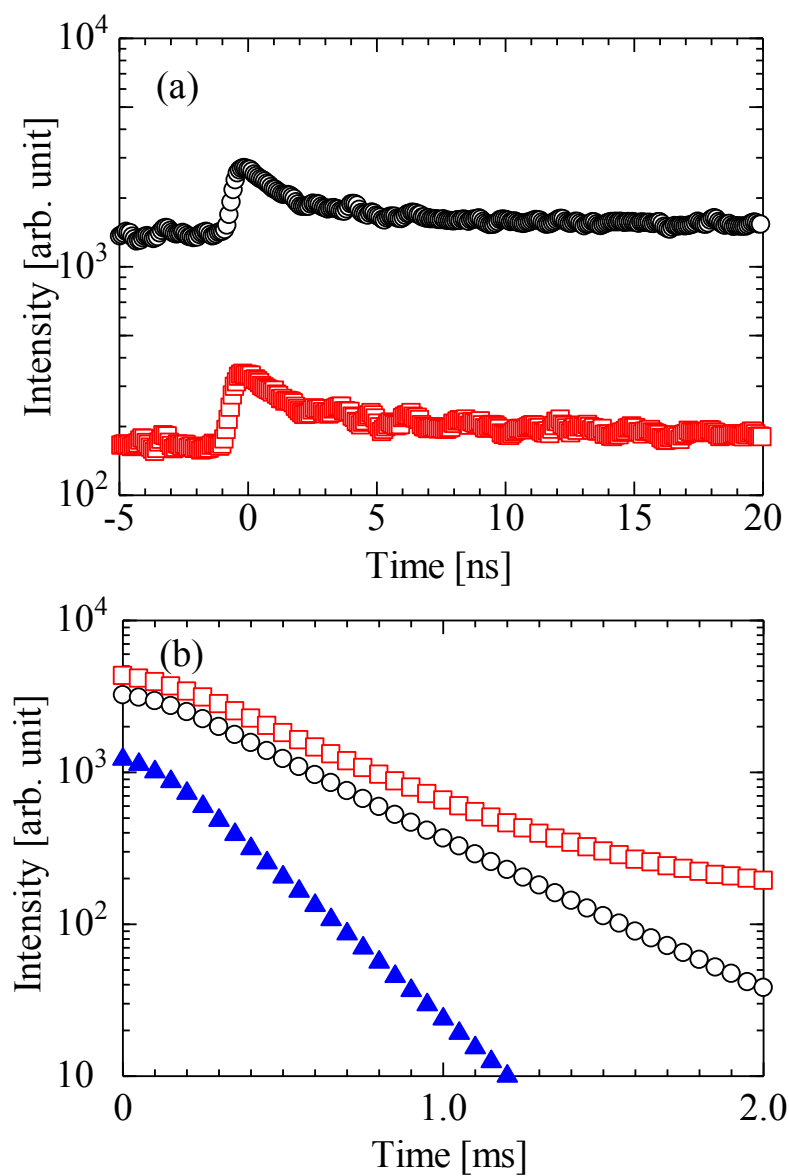


Fig. 2-6. Decay profiles of the 2.8-eV PL in a ns range (a) and in a ms range (b). Open red squares and open black circles represent the profiles observed in the 162 nm-thick film sample with 10 mol% yttria annealed at 800 °C and the single crystal plate sample with 9.8 mol% yttria, respectively, while solid blue triangles represent the decay of the excitation photons from the measurement device (FP-8500).

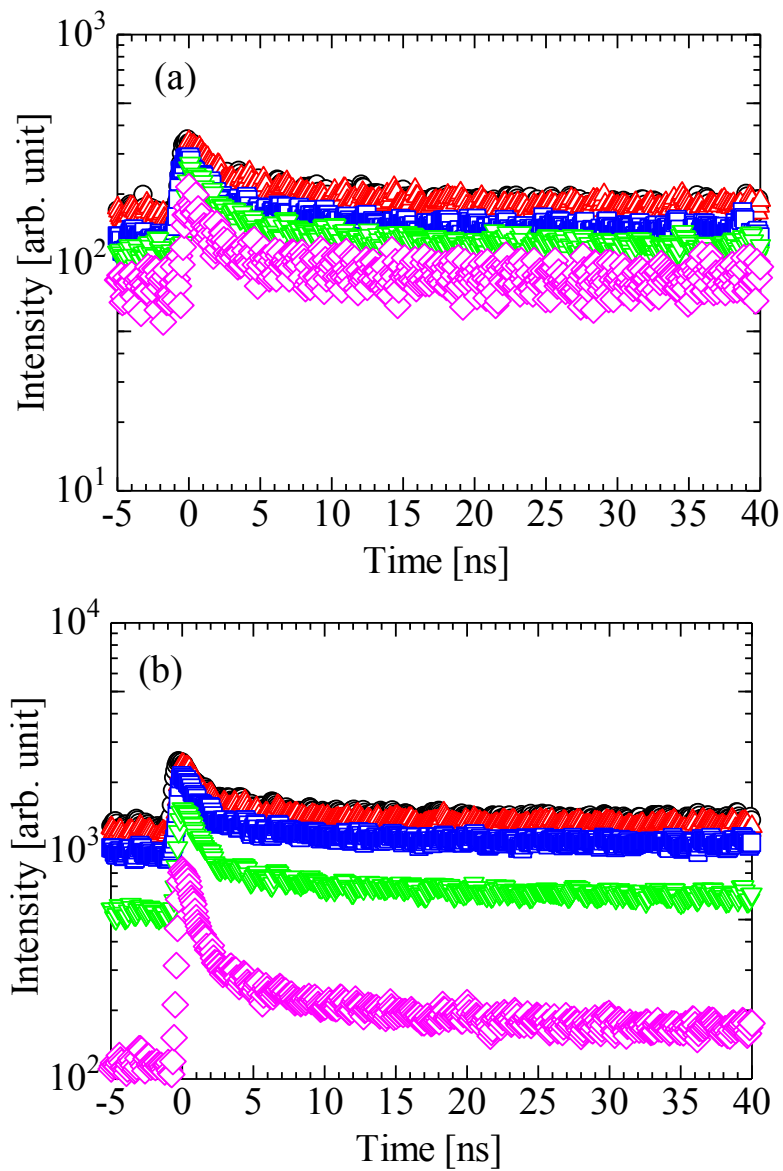


Fig. 2-7. Decay profiles of the 2.8-eV PL in a ns range measured at 10 (open black circles), 77 (open red triangles), 130 (open blue squares), 190 (open light green inverted triangles), and 270 (open pink diamonds) K. (a) 162-nm film sample containing 10 mol% yttria annealed at 800°C, (b) single crystal plate sample.

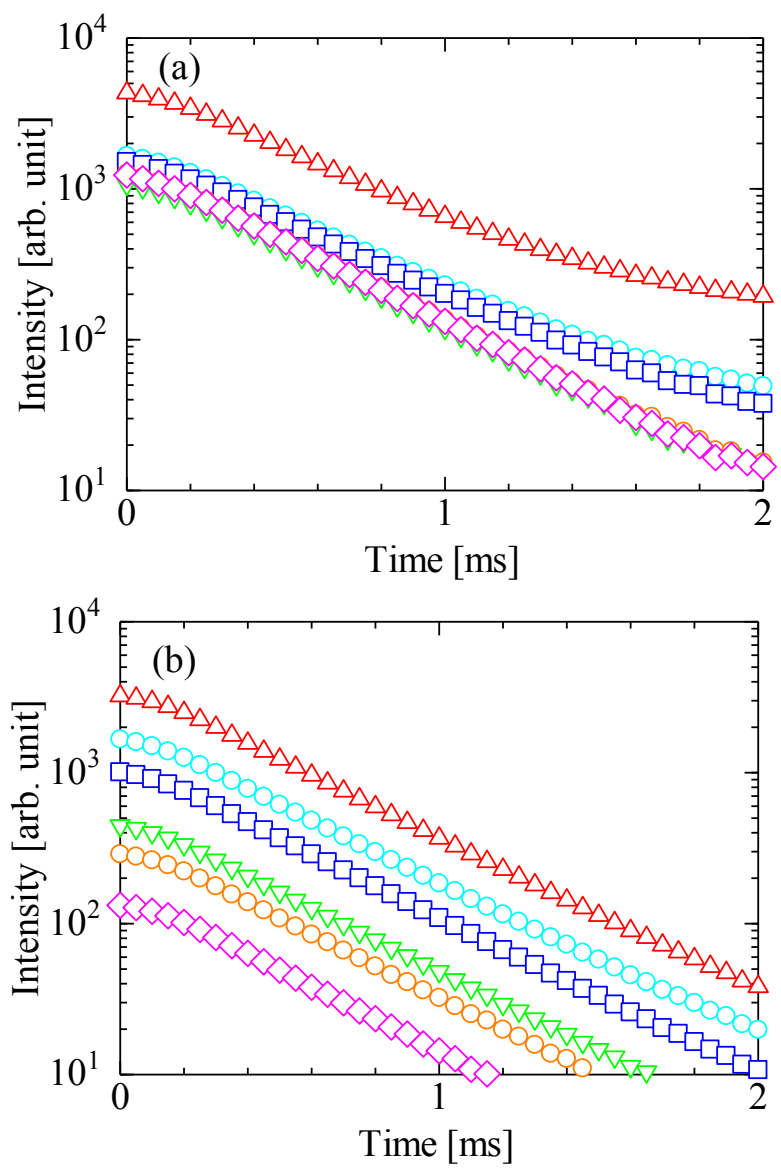


Fig. 2-8. Decay profiles of the 2.8-eV PL in a ms range measured at 77 (open red triangles), 100 (open light blue circles), 130 (open blue squares), 190 (open light green inverted triangles), 230 (open orange circles), and 270 (open pink diamonds) K. (a) 162-nm film sample containing 10 mol% yttria annealed at 800 °C, (b) single crystal plate sample. The PL intensity can be compared only in each figure.

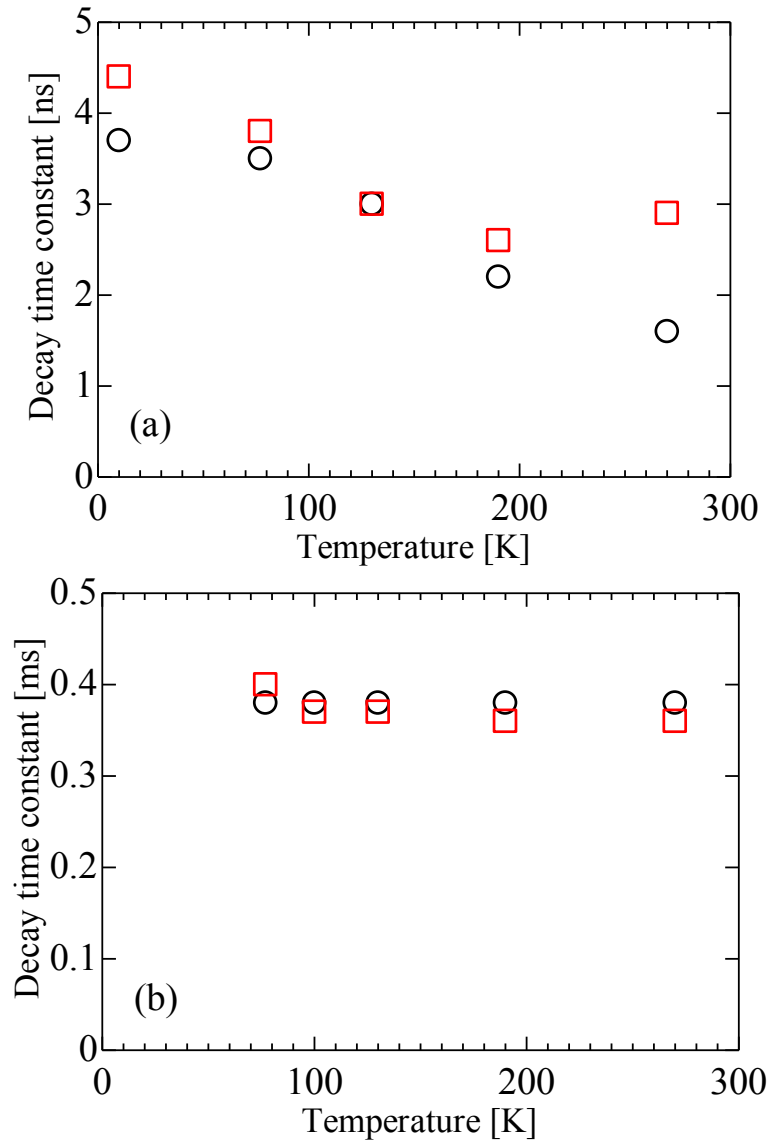


Fig. 2-9. Time constants of the 2.8-eV PL in a ns range (a) and in a ms range (b) as a function of measurement temperature, observed for the film sample with 10 mol% yttria (open red squares) and for the single crystal plate sample with 9.8 mol% yttria (open black circles).

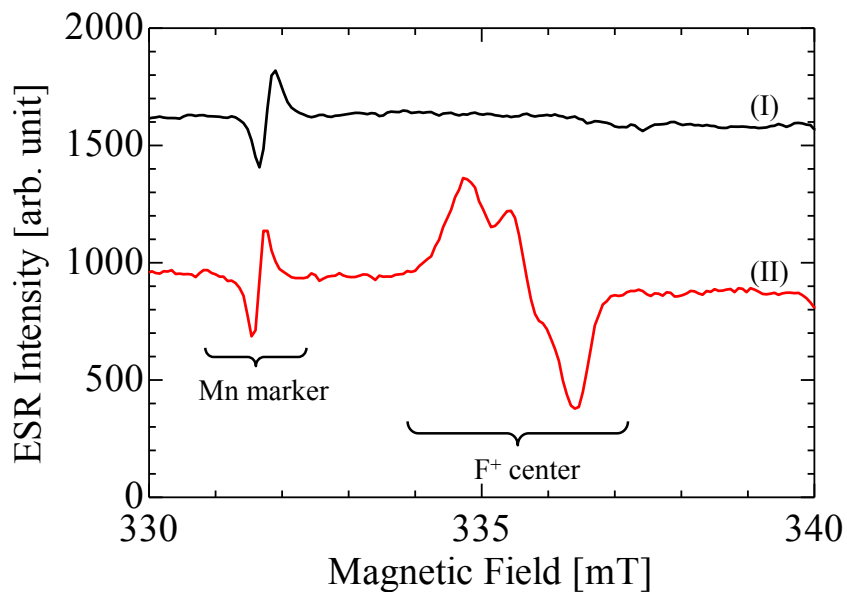


Fig. 2-10. ESR spectra observed for the single crystal plate sample with 9.8 mol% yttria, before (I) and after (II) the irradiation of 4.9-eV photons with an areal density of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ from a xenon lamp. The signal at around 332 mT is due to a Mn marker used for calibrating the magnetic field and for quantifying the signal intensity.

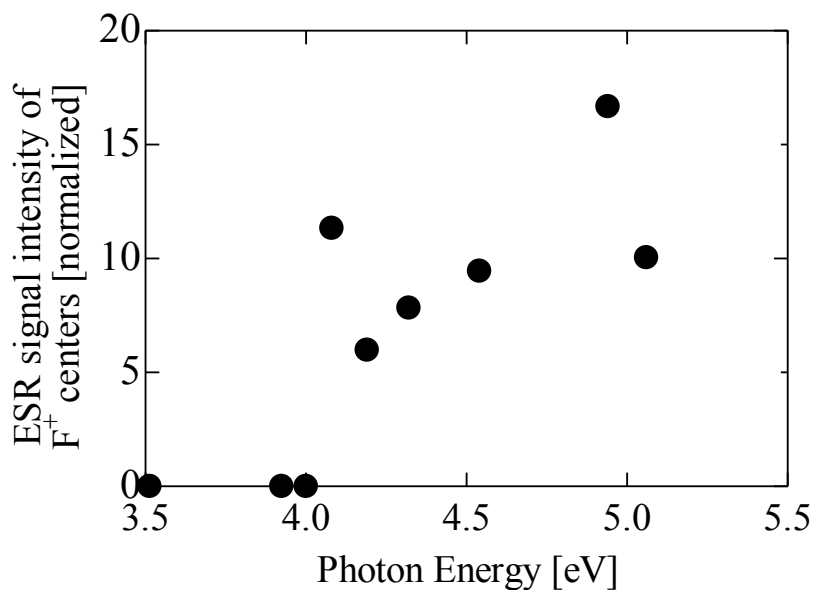


Fig. 2-11. ESR signal intensity, normalized by that of the Mn marker, due to F+ centers observed for single crystal plate samples with 9.8 mol% yttria as a function of energy of irradiated photons.

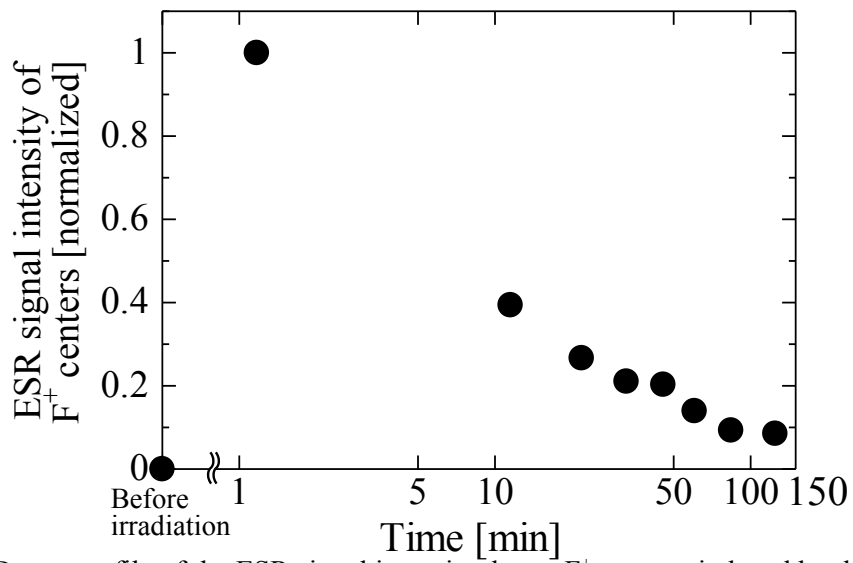


Fig. 2-12. Decay profile of the ESR signal intensity due to F^+ centers, induced by the irradiation of 5.6-eV photons in the single crystal plate sample with 9.8 mol% yttria. The measurements were done at room temperature before and after the photon irradiation. The abscissa represents the time after the cease of the irradiation. The intensity was normalized by its maximum value, observed one minute after the cease of the irradiation.

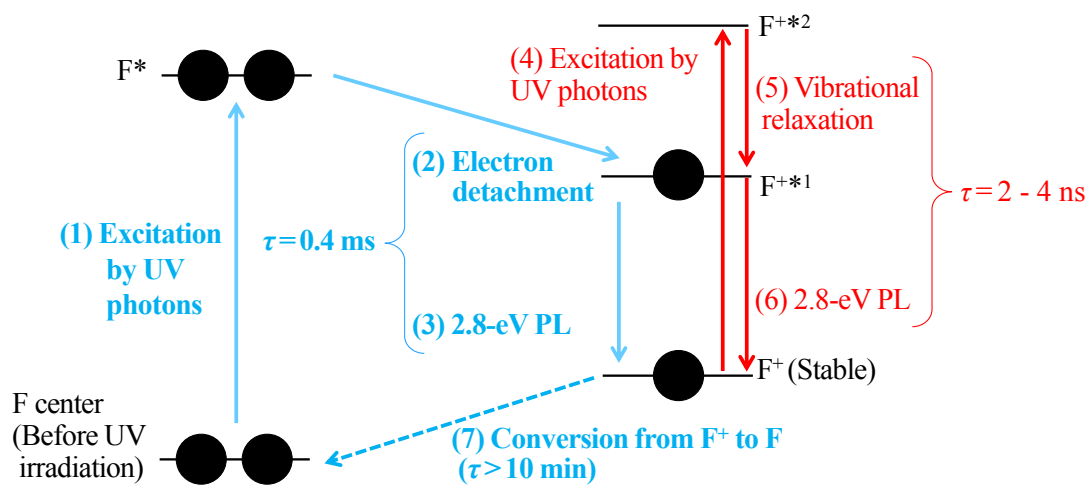


Fig. 2-13. Proposed processes of photo-induced electronic excitation of oxygen vacancy in YSZ and its relaxation accompanied by the 2.8-eV PL. Asterisk marks indicate excited states of the F or F⁺ center.

第3章 YAlO_3 、 LaAlO_3 、 YSZ の点欠陥に及ぼすイオン注入の影響

抄録

YAlO_3 、 LaAlO_3 、 YSZ 単結晶に P^+ または B^+ イオンを注入して意図的に結晶性を低下させることにより、結晶構造がこれらの材料で見られるPLに与える影響を考察した。まず、可視紫外光吸収を測定すると、 P^+ または B^+ 注入後の YAlO_3 では明らかな光吸収増加が見られ、バンドギャップエネルギーよりわずかに低いエネルギーに電子局在準位が生じることが示される。一方、 LaAlO_3 では、イオン注入による光吸収増加は殆ど無く、電子局在準位は生じていないことが示唆される。また、 YSZ では、イオン照射後、酸素空孔の価数変化を示す 2.4eV の光吸収増加が見られる。X線回折測定によれば、 YAlO_3 では、イオン照射後に、試料の結晶性低下を示唆するピーク強度減少が見られるとともに、ピーク位置がシフトすることから、元素置換などにより格子間隔が変化することが示唆される。一方、 LaAlO_3 、 YSZ では、ピーク強度減少すなわち結晶性低下は見られるが、ピーク位置シフトは起きないことから、 YAlO_3 よりイオンの影響は軽微と言える。

上記の変化と同時に、 YAlO_3 、 LaAlO_3 で見られる不純物の Cr^{3+} のフォトルミネッセンス (PL) と、 YAlO_3 のみで見られる不純物の Er^{3+} 、自己束縛励起子(STE)とアンチサイト欠陥に起因するPLが、イオン注入後に強度減少、もしくは消滅する。一方、 LaAlO_3 、 YAlO_3 の酸素空孔によるPLの強度は、上記のPLと対照的にイオン注入では変化しない。この結果は、 LaAlO_3 、 YAlO_3 において、 Cr^{3+} 、 Er^{3+} 、STE、アンチサイトが結晶構造に依存する形で存在するのに対し、酸素空孔のみが結晶性に依存しない点欠陥として存在することに起因する。しかし、 YSZ においてのみ、 YAlO_3 や LaAlO_3 と対照的に、イオン注入後に酸素空孔のPL強度が減少する。 YSZ 中の酸素空孔は結晶構造の一部として存在するため、イオン注入により YSZ が局所的に ZrO_2 と Y_2O_3 に分離すると酸素空孔が消滅し、その結果PL強度が減少すると考えられる。以上から、PLの発光機構が結晶構造の影響を受ける場合は、イオン照射により結晶性が低下するとPLの強度が減少するのに対し、結晶構造の影響を受けない YAlO_3 、 LaAlO_3 中の酸素空孔のPL強度は変化しない。

3.1. 背景

第1章で述べたとおり、イットリウムアルミネート(YAlO_3)ペロブスカイト結晶で見

られる発光のうちいくつかはレーザー^[3-1-3-3]やシンチレーター^[3-4-3-6]に用いられるため、発光効率の向上のために、 YAIO_3 結晶中における発光の機構や性質の解明が重要である。また、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)結晶は、 Y_2O_3 の存在比に相当して生じる酸素空孔^[3-7,3-8]により、高温においてイオン伝導体となる^[3-9,3-10]。このため、厚さ1~数 $10\mu\text{m}$ のYSZ結晶は、固体酸化物型燃料電池(SOFC)の固体電解質などとして使用される^[3-9,3-10]。さらに、上記のように、YSZ中の酸素空孔は結晶を構成する要素として存在する。そのため、YSZ中の酸素空孔の電子励起・発光過程と結晶構造の関係を明らかにすることは、SOFCの特性向上のためにも重要である。

また、第1章で述べたように、 LaAlO_3 、 YAIO_3 、YSZは、比誘電率 k が順に25^[3-11~3-13]、16^[3-14]、27^[3-15]と高く、高誘電率(High- k)ゲート絶縁膜材料として期待されている。現在実用化されているHigh- k 膜の多くはアモルファス膜であるが、より高い誘電率を得るためには結晶膜の方が有利である。この視点から、アモルファス膜を堆積後に結晶化させる研究がなされている^[3-16,3-17]。ただし、LSI用の微細MOSFETのゲート絶縁膜の厚さは概ね1~10nmと、多くとも原子数層分であるため、結晶膜であっても数層しか周期構造を取れず、アモルファス膜との差が出にくい。一方、電源回路等に用いるパワーMOSFETにHigh- k 材料を適用する場合は、MOSFETの絶縁膜の厚さが概ね $0.1\sim 1\mu\text{m}$ ^[3-18,3-19]と比較的厚いために結晶膜の特長が発揮され、結晶膜の方がアモルファス膜よりも特性上有利となる可能性がある。以上に述べた2つの背景から、本研究では単結晶と結晶膜を試料として用いた。

以上より、高誘電率材料をレーザーやシンチレーターなどの光学材料に用いる場合も、SOFCの固体電解質やMOSFETの絶縁膜等の電気材料として用いる場合も、点欠陥の電子励起・緩和過程と結晶構造の関係を解明することは重要となる。したがって、本研究では、 LaAlO_3 、 YAIO_3 、YSZの結晶構造をイオン注入によって故意に崩すことにより、点欠陥によるPLと結晶構造との関係を調べた。

3.2. 試料と実験方法

試料として、ドイツのクリスタル社がCzochralski法で作製した YAIO_3 (100)単結晶と LaAlO_3 (111)単結晶と、日本のクリスタルベース社が作製スカルメルティング法によって作製した、 Y_2O_3 が9.8mol%添加された立方晶YSZ(100)を購入した。全ての試料は、製造元において

0.5mm厚の長方形の板状に切断した。その試料に、早稲田大学所有のイオン加速器(Ulvac、UP-150)を用い、加速エネルギー100keVのリン(P⁺)、ボロン(B⁺)イオンを、 $1.0 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ のドーズ量で注入した。なお、この条件は、SiやSiC半導体にドナーあるいはアクセプターを注入する時に用いられる条件^[3-20,3-21]を参考に設定した。

イオン注入前後のIn-Plane XRDパターンを、XRD装置(リガク、RINT-Ultima III)を用い、室温にてCu K α X線により取得した。また、イオン注入前の試料の不純物の濃度を、Agilent 7700xによる誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)により測定した。さらに、JEOL JES-FA300を用いて電子スピン共鳴(ESR)スペクトルを測定した。この際、マイクロ波出力は、YSZ測定時は5.00mW、YAlO₃とLaAlO₃測定時は2.00mWとし、他の測定条件は2章と同様とした。

次に、PL励起、発光スペクトル、および光吸収スペクトルを、分子科学研究所UVSOR(岡崎市、日本)のBL3Bビームラインよりのシンクロトロン放射光(SR、ビームエネルギー:750MeV)を光源として使用して測定した。UVSORでのPL測定の方法は2章と同様である。

3.3. 実験結果

図3-1は、SRIM2011^[3-22]と呼ばれるシミュレーションプログラムを用いて推定した、YAlO₃(a)、LaAlO₃(b)、YSZ(c)におけるP⁺とB⁺イオンの侵入深さを示す。加速エネルギー100keVのP⁺イオンの侵入深さは、YAlO₃では約80nm、LaAlO₃では約70nm、YSZでは約70nmと見積もられる。また、B⁺イオンの侵入深さはYAlO₃では約200nm、LaAlO₃では約160nm、YSZでは約190nmと推定される。以上から、P⁺、B⁺イオンともに、厚さ0.5mmの試料のごく表面のみに侵入していることから、後述のXRDパターンの測定にはIn-planeモードを用いた。

図3-2に、YAlO₃(a)、LaAlO₃(b)、YSZ(c)において測定されたIn-plane XRDパターンを示す。ここで、左側にはイオン注入前の試料の全測定領域におけるXRDパターン、右側には、イオン注入前後のXRDパターンをXRDピーク近傍で拡大した図を示す。図3-2(a)に示すように、イオン注入前のYAlO₃では、(002)面での回折に対応する、 $2\theta_x = 34.6^\circ$ のピークが見られる。これは、試料を(002)ピークが観察されるように設置したことを考えると当然と言える。図3-2(a)によると、同じ試料から、さらに、 $2\theta_x = 74.0^\circ$ のピークが見られるが、このピークはデータベースに記載がないため帰属は不明である。本稿では、最も明瞭な 34.6° のピークに注目する。イオン注入後のYAlO₃試料では、このピークは注入前と異なる角度に現れ、ピーク強度は減少する。

一方、図3-2(b)、3-2(c)に示すIn-plane XRDスペクトルの通り、LaAlO₃、YSZでは、イオン注

入前はLaAlO₃の(012)面での回折、あるいはYSZの(200)面での回折に対応する $2\theta_x = 23.5^\circ$ あるいは $2\theta_x = 34.9^\circ$ のピークが出現し、その強度がイオン注入により減少する。しかし、LaAlO₃、YSZでは、YAlO₃で見られるようなピーク位置のシフトは見られない。

表3-IIに、ICP-MSあるいはICP-OES測定により分析したYAlO₃、LaAlO₃の不純物濃度を示す。YAlO₃にはCrが20ppm、Erが51ppm、Ndが6.1ppm含まれ、LaAlO₃にはFeが20±10ppm含まれる。なお、不純物の種類が余りに多いため検量線による定量が出来なかったものの、YSZからも、Sc, La, Ti, Hf, Cr, Pd, Au等の不純物が検出される。

図3-3に、10Kで測定したイオン注入前後のYAlO₃、LaAlO₃、YSZ単結晶の可視・紫外光吸収スペクトルを示す。イオン未照射試料のスペクトルから推定されるバンドギャップエネルギー(E_g)は、各物質ともに文献値(LaAlO₃: 5.6eV、YAlO₃: 7.9eV、YSZ: 4.9eV)^[3-23,3-24,3-25]とほぼ一致する。図3-3(a)を見ると、未照射のYAlO₃には、2~7eVの幅広いエネルギー域に吸収が見られ、禁制帯中に局在準位が存在することが推察される。また、図3-3(b)を見ると、イオン未照射のLaAlO₃において、 E_g より1.1eVほど小さい4.5eV付近に無視できない吸収が見られる。おそらく、価電子帯と伝導帯に裾が存在し、その裾準位間のエネルギー差が4.5eVである事が示唆されている。また、図3-3(c)より、YSZにおいても E_g より少し小さい3.5~4.5eV付近に光吸収帯が見られ、そのエネルギー差を持つ裾準位が存在すると考えられる。次に、P⁺またはB⁺イオンを注入すると、YAlO₃では、 E_g よりも若干低いエネルギーにおける光吸収が大幅に増加し、YSZでは、2.4eV付近に光吸収帯が出現するが、LaAlO₃ではそれらのような光吸収増加は起こらない。

図3-4に、本実験で測定した全測定範囲において測定した、イオン注入前の各単結晶板の10KにおけるPL発光スペクトルを示す。ここで、励起光のエネルギーは、5.2eV(図中の曲線(2))、6.7eV(曲線(1))、7.7eV(曲線(3))、8.0eV(曲線(4))とした。これらのスペクトルに見られる全部で5つの発光帯を、PL A~Eと名付け、各PLの発光ピークエネルギーを、表3-IIの2列目(YAlO₃)、3列目(LaAlO₃)、4列目(YSZ)に記載した。なお、後述するが、各PLスペクトルの拡大図は、図3-5~3-8に示されている。まず、図3-4(a)に示す、イオン注入前のYAlO₃のPLスペクトルを見ると、2.3eV付近の2つのピークと、2.6、3.1eVのピークから成るPL Aの存在が確認できる。つぎに、1.66と1.71eVの2つの鋭いピークを持つPL Bが見られる。また、2.8 eVで強度が最大となり、2.0~3.4 eVの範囲に広がる非常にブロードなPL Cも見られる。さらに、2つの非常に広いPL、すなわち、4.2eVで強度が最大となり約3.2~5.0eVの範囲に広がるPL D、および、5.5eVで

最大となり4.8～6.2eVに広がるPL Eも見られる。次に、図3-4(b)に示す、イオン注入前のLaAlO₃のPLスペクトルを見ると、YAlO₃と同様に、励起光エネルギーが6.7eVのときに、茶色の点線で示す1.66と1.69eVの2つの鋭いピークを持つPL Bが見られ、励起光エネルギーが5.2eVのときには、緑の実線で示す、2.8eVで最大強度を示すブロードな発光(PL C)が観測される。一方、YAlO₃で2.3、2.6、3.1eVに見られた鋭い発光(PL A)と、4.2、5.5eVで最大強度を示すブロードな発光(PL D、E)は、LaAlO₃では見られない。また、図3-4(c)に示すイオン注入前のYSZのPL発光スペクトルを見ると、2.8eVのブロードな発光(PL C)のみが観測される。なお、図3-4(c)において2.6eVに見られる鋭いピークは、エネルギー5.2eVの励起光の2次光がCCDに入射したものであり、PLではない。

次に、10¹⁵cm⁻²のP⁺またはB⁺イオンを注入する前後のYAlO₃、LaAlO₃、YSZ単結晶試料について、各発光帯付近を拡大したPLスペクトルを10Kで測定した結果を図3-5～3-8に示す。すべてのスペクトルにおいて、黒い実線(I)は注入前、ピンクの実線(II)はP⁺イオン注入後、青い点線(III)はB⁺イオン注入後の試料を示す。YAlO₃とLaAlO₃の両方において、図3-5に示す1.6～1.7eV付近の鋭いPL Bの発光強度がイオン照射により減少する。一方、図3-6(a)、(b)に示すとおり、2.0～3.4eV付近の非常にブロードなPL Cの強度は、YAlO₃とLaAlO₃ではイオン注入により影響を受けない。しかし、図3-6(c)に示すとおり、YSZだけはYAlO₃とLaAlO₃と異なり、PL Cの強度がイオン注入後に減少する。なお、YSZよりのPL Cの強度は、図3-6(c)の方が図3-4(c)より大幅に強く見えているが、これは単に、UVSORでのマシンタイムの不足により、図3-6(c)のデータのみFP-8500を用いて測定したことに起因する。すなわち、FP-8500では、機器の強度軸スケールの設定がUVSORと異なるため、図3-6(c)でのPL強度が見かけ上強く見えているに過ぎない。

次に、図3-7、3-8によると、YAlO₃のみで見られる、2.3、2.6、3.1eV付近の3つのピークを持つPL Aと、約4.2eVで強度最大となる非常にブロードなPL D、5.5eV付近のブロードなPL Eは、イオン注入によりほぼ完全に消滅する。なお、PL Aがイオン注入で完全に消滅することは、図3-6(a)でも確認できる。

図3-9に、イオン注入前に10Kで測定した、PL A～EについてのPLEスペクトルを示す。図3-9(a)は、YAlO₃、LaAlO₃、YSZで見られる2.8eVのブロードなPL CのPLEスペクトルを示す。ここで、黒い円(●)はYAlO₃、青い三角(▲)はLaAlO₃、赤い四角(□)はYSZのスペクトルを示す。また、図3-9(b)は、YAlO₃、LaAlO₃で見られる1.6～1.7eV付近の鋭いPL B

のPLEスペクトルを、図3-9(a)と同じプロットで示したものである。さらに、図3-9(c)は、 YAIO_3 で見られる、2.3、2.6、3.1eV付近の3つのピークを持つPL AのPLEスペクトル、図3-9(d)、(e)は、 YAIO_3 で見られる、4.2、5.5eVで最大強度を示すブロードなPL D、EのPLEスペクトルをそれぞれ示す。なお、これらのスペクトルは、入射励起光エネルギー設定用の分光器を手動で操作し、0.1または0.2eVステップで励起光エネルギーを変化させることにより測定したため、プロットによりスペクトルを示している。図3-9(a)によると、 YAIO_3 、 LaAlO_3 、YSZを問わず現れる2.8eVのブロードなPL Cの強度は、材料によらず5.2eV付近のエネルギーで励起すると最大となる。また図3-9(b)によると、 YAIO_3 、 LaAlO_3 で見られる1.6~1.7 eV付近の鋭いPL Bの強度は、 YAIO_3 、 LaAlO_3 の両者において、励起エネルギーが、 E_g よりかなり小さい6.5~7.0eV付近であるときに最大となる。つぎに、図3-9(c)によると、 YAIO_3 のみで見られる、PL Aに属する2.3、2.6、3.1eVの鋭いPLに対応するPLEスペクトルは全てほぼ同じ形状を示す。また、これらの3つのスペクトルにはすべて、 E_g より若干低い約7.5eVに明確な励起ピークが存在する。図3-9(d)によると、 YAIO_3 のみで見られ、4.2eVにピークを持つブロードなPL Dは、PL Aと同様、 E_g よりわずかに低い7.5~7.7eVの励起エネルギーで強度が最大となる。最後に、図3-9(e)に示すように、イオン未注入の YAIO_3 のみで見られる5.5 eV付近にピークを持つブロードなPL Eは、 E_g に非常に近い8.0 eVでその強度が最大となる。

図3-10に、室温で測定した、イオン注入前の YAIO_3 、 LaAlO_3 、YSZの結晶試料のESRスペクトルを示す。 YAIO_3 では、297、320、352mTに3成分を有する明確なシグナルVが見られる。また、 LaAlO_3 では、242、332、422mTの3つの成分に分裂したシグナルS、192、220、322、431、481mTの5つの成分に分裂したシグナルUが見られる。一方、イオン注入前のYSZでは、特に目立ったシグナルは見られない。また、図3-11に、 10^{15}cm^{-2} の P^+ 、 B^+ 注入前後のYSZのESRスペクトルを示す。ここで、黒い実線(I)は注入前、ピンクの実線(II)は P^+ イオン注入後、青い破線(III)は B^+ イオン注入後の試料を示す。YSZでは、イオン注入前にはESRシグナルが見られないものの、イオン注入後に、 $g = 2.00$ 、 1.97 に2つのESR信号が出現する。今後、イオン注入により $g = 2.00$ 、 1.97 に現れる2つのESR信号を、それぞれS4、S5と表記する。

3.4. 考察

3.4.1. 結晶構造変化

まず、光吸収およびXRD測定の結果から、イオン注入により生じる結晶構造変化について

考察する。図3-3(a)に示すように、 YAlO_3 に P^+ または B^+ イオンを注入すると、 E_g よりわずかに低いエネルギーの光吸収が増加することから、イオン注入により新たな電子局在準位がバンドギャップ内に形成されたことが示される。一方、図3-2(a)に示すXRDピーク強度の減少より、結晶構造が崩壊することが分かる。さらに、XRDのピーク位置がシフトすることから、格子定数が増加することが分かる。一方、図3-2(b)と図3-3(b)より、 LaAlO_3 では、イオン注入によりXRDピーク強度は低下するものの、XRDピークシフトも光吸収増加も起こらない。よって、イオン注入は結晶性を低下させるが、格子間隔を変化させず、また、局在準位も生成させないと考えられる。また、図3-2(c)を見ると、YSZでも LaAlO_3 と同様に、XRDピーク強度は減少するがピーク位置は変わらないため、イオン注入後に結晶性は低下するものの格子間隔は変化しないと分かる。また、図3-3(c)によると、YSZでは、イオン注入により2.4eV付近に光吸収帯が出現する。これは酸素空孔の価数変化を示すと考えられるが、詳しくはこの次の段落に後述する。以上を纏めると、 YAlO_3 、 LaAlO_3 、YSZの全てにおいて、イオン注入により結晶性が低下する。それに加え、 YAlO_3 では、 E_g 付近での局在準位生成と格子間隔変化が起き、YSZでは、酸素空孔の価数変化が起きる。

ここで、前述の、YSZにおける2.4eV付近の光吸収帯の原因について考察する。YSZ中では、電子を1つトラップした酸素空孔(F^+ 中心)と、この最隣接に存在する電子を1つもトラップしていない酸素空孔(F^{2+} 中心)がペア($\text{F}^+ \text{-} \text{F}^{2+}$ 中心)を組むことがある。図3-11に示される、イオン注入により生じる2つのESR信号S4、S5はともに、このペアに起因する^[3-25,3-26]。なお、 F^{2+} 中心と2つの電子をトラップした酸素空孔(F中心)は、単体ではESRでは検出されない。一方、図3-3(c)に示される、イオン注入で誘起される2.4eVの光吸収帯は、 F^+ 中心に起因すると報告されているが^[3-25]、 F^+ 中心単体に起因するのか上述の $\text{F}^+ \text{-} \text{F}^{2+}$ 中心に起因するかは参考文献では論じられていない。しかし、ESRシグナルS4およびS5の出現から、後者、すなわち $\text{F}^+ \text{-} \text{F}^{2+}$ 中心に起因する可能性が高いと分かる。いずれにせよ、YSZでは、イオン注入により電離もしくは電子・正孔対の生成が生じ、酸素空孔の荷電状態が変化することが示唆される。

ここで、紫外光照射によりYSZに生じる酸素空孔の荷電状態の変化は、200°C以下での熱処理によって容易に回復する^[3-27]。また、 SiO_2 へのイオン注入によって起きる電子的損傷は、200°Cでの熱処理によって回復することが報告されている^[3-28,3-29]。それに対し、図には示していないものの、YSZへのイオン注入により生じる2.4eV付近の光吸収帯、ESRシグナルS4、S5が消滅し、酸素空孔によるPL強度が回復するのは、電子的損傷の回復温度より高く、YSZの結

晶化温度^[3-30]とされる300°Cでの熱処理を行ったときであることが現時点の筆者らの研究結果として分かっている^[3-26]。よって、紫外光照射による酸素空孔の価数変化は単に光電離による電子・正孔対の生成に起因するために200°C以下で容易に回復するのに対し、イオン注入で生じた変化は結晶性の低下や酸素空孔の消滅の結果生じた価数変化であるために、回復に高温が必要と考えられる。

また、 YAlO_3 や LaAlO_3 へのイオン照射の影響が価数変化であるか結晶構造変化であるかは、今後、様々な温度でのアニールの効果を詳しく調べれば明らかになると考えられる。現時点での研究結果として、 YAlO_3 に P^+ イオンを 10^{15}cm^{-2} 注入した後、200~1000°Cの種々の温度の酸素中でアニールした結果、 YAlO_3 では、イオン注入により減少したPL Bの強度の回復には、800~900°Cという高い温度が必要であることが分かっている^[3-31]。これより、少なくとも YAlO_3 のPL Bに関しては、イオン注入がPLに与える影響は主に結晶構造変化であることが示唆される。

3.4.2. PL励起及び発光スペクトル

次に、前項3.4.1で述べた結晶性低下が、各材料のPL A~Eに与える影響について述べる。このためには、まず各々のPLの原因を同定する必要がある。まず、 YAlO_3 、 LaAlO_3 、YSZの全てで見られ、図3-6において2.8eV付近に広がる非常にブロードなPL Cは、酸素空孔に起因する^[3-23,3-32~3-35]。このような、酸素空孔に起因するPLは、 SiO_2 ^[3-36~3-41]、 ZnO ^[3-42]、 Ta_2O_5 ^[3-43]など、多くの酸化物で現れる。 YAlO_3 、 LaAlO_3 の場合、図3-6(a)、3-6(b)に示すように、酸素空孔のPLはイオン照射前後でほぼ同じように現れる。つまり、このPLの電子遷移は、試料の結晶性に関わらず起こる。これと同様、多くの物質においては、酸素空孔の発光の出現や強度には、試料が、結晶であるか非晶質であるかは殆ど影響しない。たとえば、スート再熔融法あるいは熱酸化により成膜した完全にアモルファスである SiO_2 においても、このPLは見られる^[3-44]。

しかし、YSZにおける酸素空孔のPLは結晶性に依存する。すなわち、イオン注入によりPL強度が変化しない LaAlO_3 、 YAlO_3 と対照的に、YSZでは、図3-6(c)に示すようにイオン注入後にPL強度が低下する。また、YSZで見られる酸素空孔によるPL Cの強度は、 LaAlO_3 、 YAlO_3 より10倍以上強い。さらに、前述の通り、イオン注入後のYSZでは、酸素空孔の価数変化、すなわち、図3-11に示される、 F^+ - F^{2+} 中心の生成を示すESRシグナルS4、S5が見られる。一方、 LaAlO_3 および YAlO_3 において、少なくとも同一の装置で同一の条件下で実験を試みた処では、

F⁺中心は検出されない。SiO₂やYAlO₃、LaAlO₃など他の酸化物あるいはアルミネートでは、酸素空孔は、あくまでも欠陥として少量含まれるだけであり、理想的な結晶には存在しない。これに対し、第1章および第2章ですでに述べたとおり、YSZでは、Y₂O₃の添加量と同等量の酸素空孔が生じるため^[3-26]、LaAlO₃やYAlO₃と比べて多量の酸素空孔が存在する。また、イオンが通過する経路において誘電体の温度は、最大で約3000°C上昇することがSiO₂において見積られている^[3-45]。このような高い温度上昇を伴うイオンの作用などで、結晶性が崩れ、仮に第1章に記載の(1)式の逆反応が生じ、局所的にYSZがZrO₂とY₂O₃に戻れば酸素空孔は消滅する。このため、結晶性の低下に伴い、2.8eVのPL強度が低下すると考えられる。

次に、YAlO₃とLaAlO₃で見られるPL Bについて、図3-5(a), (b)で1.6~1.7eV付近に見られる2つのピークの形状が、YAlO₃中のCr³⁺に起因するR-line発光に類似している^[3-46]。また、表3-IのICP測定結果によると、LaAlO₃中のCrの有無は機器の検出下限のため分からないものの、YAlO₃にはCrが含まれる事が分かる。さらに、図3-10においてYAlO₃から見られるESRシグナルV、LaAlO₃から見られるシグナルSは、文献でCr³⁺のものとされるシグナルと類似している^[3-47,3-48]。このCr³⁺によるPL Bの原因となるのは、Cr³⁺イオンのd軌道電子のR-line準位である。この準位は、ペロブスカイト結晶中の八面体型配位子場の中心に入ったCr³⁺にシュタルク効果が働き、そのd軌道の縮退が解ける^[3-31,3-48-3-50]と出現する。そのため、PL Bは、試料の結晶性が高く八面体型配位子場が存在するときのみ出現する。ここで、LaAlO₃におけるPL Bの発光エネルギーは、YAlO₃と少し異なる。これは、Cr³⁺の3d軌道電子が結晶の影響を受けやすく、LaAlO₃は格子定数 $a = b = 5.365 \text{ \AA}$ 、 $c = 13.112 \text{ \AA}$ の菱面体晶、YAlO₃は $a = 5.176 \text{ \AA}$ 、 $b = 5.307 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.355 \text{ \AA}$ の斜方晶という結晶構造と格子定数が異なることが原因であると考えられる。

次に、YAlO₃でのみ見られる3つのPLについて、PL D, E, Aの順に述べる。図3-7に見られる、非常にブロードな4.2eVのPL Dは、自己束縛励起子(STE)に起因すると考えられる^[3-31,3-52]。Y₂O₃においても、この種の励起子が、4.2eV付近のPLの原因と同定されている^[3-52]。ここで、STE、あるいは励起子全般は、伝導帯の少し下に局在準位を形成する。よって、この準位から電子が遷移する際にPLが生じると考えられる。図3-3(a)に関連して述べたように、YAlO₃においてはイオン照射により伝導帯付近に新たな局在準位が生じるため、それらの準位によりSTEの準位が覆い隠されることが考えられる。そうであれば、4.2eVのSTEのPLがイオン照射後に消滅するのは当然と考えられる。すなわち、このPLはYAlO₃の結晶性が高い時のみ出現する。

YAlO₃に見られる図3-8に示す5.5eVのPL Eは、報告例^[3-53]とスペクトル形状が似ていること

から、 YAlO_3 において Al^{3+} が Y^{3+} を置換して生じるアンチサイト欠陥に起因すると考えられる。図3-9(e)に示すイオン照射前のPL Eに関するPLEスペクトルの立ち上がり位置は、図3-3(a)に示す YAlO_3 の光吸収スペクトルと非常に近い。これより、このPL Eの励起は、イオン照射前の試料では明瞭に存在するバンドギャップを跨いだ電子遷移により生じると考えられる。よって、このPL Eも、STEに起因する4.2eVのPLと同様、 YAlO_3 の結晶性が高い時のみ現れる。

さらに、図3-6(a)と図3-7に示す、 YAlO_3 に見られる2.3、2.6、3.1eVのPL Aは、そのピーク形状が図3-5に見られる YAlO_3 と LaAlO_3 における1.6~1.7eVのPL Bのピークと同様に鋭い形状である。よって、PL Aの原因はPL Bと同様、 YAlO_3 、 LaAlO_3 中の Cr^{3+} のような不純物と考えられる。この不純物の一つの可能性として Fe^{3+} が考えられる。ICP測定では、 YAlO_3 には表3-IのとおりバックグラウンドノイズとしてFeの信号が多く検出され、Feの存在は確認できない。しかし、 Al_2O_3 ^[3-54]、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ^[3-55]などのアルミナ化合物中にFeが存在することが確認されている。これより、 YAlO_3 に見られるPL Aは Fe^{3+} に起因する可能性がある。しかし、さらに可能性の高い候補は希土類イオンである。表3-Iで示したとおり、 YAlO_3 中にはEr、Ndが含まれる。さらに、 Er^{3+} は2.33、2.61、3.07 eVの発光^[3-56]、すなわち、図3-6(a)と図3-7に見られるPL Aの鋭い発光ピークとちょうど同じエネルギーで光る発光準位を有することが知られている。一方、 Nd^{3+} にはそのような準位はない。このため、 YAlO_3 のPL Aの原因は Er^{3+} である。

以上に述べたPL A~Eについて纏めると、酸素空孔によるPL Cは、 YAlO_3 、 LaAlO_3 、YSZの全てで見られるが、特に酸素空孔が結晶構造の一部として存在するYSZでは、他の材料よりも強いPLが見られる。一方、 Cr^{3+} によるPL Bは YAlO_3 、 LaAlO_3 のみで見られる。このPLは八面体配位子場の中心に Cr^{3+} が入ると発光する事から、八面体配位子場を持つペロブスカイト構造をとる YAlO_3 、 LaAlO_3 ではPLが見られ、八面体配位子場を持たないYSZでは発光が見られないと考えられる。次に、STEによるPL D、アンチサイト欠陥によるPL E、 Er^{3+} によるPL Aは、 YAlO_3 でのみ見られ、同じペロブスカイト構造をとる LaAlO_3 では見られない。ここで、 YAlO_3 は直接遷移型^[3-57]、 LaAlO_3 は間接遷移型^[3-58]であると報告されている。STEやアンチサイトのPLは、前述の通り、伝導帯周辺への電子励起により生じるため、バンド間遷移によるPLが生じやすい直接遷移型の YAlO_3 のみにおいて、これらのPLが見られると考えられる。また、詳しくは後述するが、 Er^{3+} のPLは、STEのPLに伴い生じるために YAlO_3 のみで見られると考えられる。次に、各PLがイオン注入から受ける影響を比較する。今までの考察から結晶性が高いときのみ見られるとされる、 Er^{3+} によるPL A、 Cr^{3+} によるPL B、STEによるPL D、アンチサイト欠陥によ

るPL Eの強度は、イオン注入により消滅もしくは減少する。それに対し、LaAlO₃、YAlO₃では結晶性と関係なく存在する酸素空孔によるPL Cの強度は、イオン注入により変化しない。ただし、結晶構造の一部として存在するYSZ中の酸素空孔のPL Cはイオン注入により強度減少する。すなわち、PL強度減少の結晶性への依存性の違いは、それぞれのPLの、試料の結晶性の関与の違いを反映しているといえる。

最後に、図3-5と図3-7と比較すると、イオン照射がYAlO₃とLaAlO₃に見られるCr³⁺によるPL Bの強度に与える影響よりも、イオン照射がYAlO₃に見られるEr³⁺によるPL Aの強度に与える影響の方が強い。すなわちYAlO₃中のEr³⁺によるPL Aは、イオン照射によって完全に消滅する。Er³⁺によるPL Aの3つの成分は、直接的には4f軌道電子の励起状態である²P_{3/2}から⁴I_{9/2}, ⁴I_{11/2}, ⁴I_{13/2}準位への緩和に起因する^[3-56]。ここで、4f軌道電子の²P_{3/2}励起準位への励起は、STEからエネルギーを受けることによって実現される。よって、YAlO₃では、STEのPLがイオン照射により消滅することにより、Er³⁺によるPL Aも消滅すると考えられる。一方、本項で述べたように、PL Bは、YAlO₃とLaAlO₃の八面体配位子場中においてCr³⁺イオンのd軌道の縮退が解けることにより出現するため、結晶性低下によりその配位子場が崩壊するとPL Bの強度が低下する。以上のようなイオン注入の影響のメカニズムの違いにより、PL Aは消滅、PL Bは強度減少というイオン注入の効果の違いが生じると考えられる。本研究によって確認された各PLの原因を表3-IIの5列目に、上に記したすべてのPLへのイオン注入の効果を6列目に、纏めて記載する。

3.4.3. YAlO₃単結晶と薄膜の比較

図3-5(a)に見られる、YAlO₃の1.66、1.71eVの2つのピークを持つ鋭いPL B、すなわちCr³⁺に起因するPLが結晶性の高い試料でも見られるか否かを確認するために、以下の実験を行った。すなわち、Y及びAlを含むアルコキッド溶液(高純度化学研究所、ALY-05 (1/1))を使用し、Si (100)単結晶基板上に厚さ約100nmの薄膜をスピコートした。次にその薄膜を、600～1000°Cの間の異なる温度の空气中で120分間焼成した後、In-plane XRDパターンおよびPL発光スペクトルを取得した。図3-12に示すように、600、700および800°Cで焼成された薄膜は、アモルファスである一方、900～1000°C焼成された膜はYAlO₃とY₃Al₅O₁₂を含む多結晶である。これは、ゾル・ゲル法によって堆積されたYAlO₃、Y₃Al₅O₁₂膜では、それぞれ、約1000°Cおよび900°Cから結晶化が始まるという事実と一致する^[3-59]。

図3-13中の曲線(a)～(e)は、上記の5枚の YAIO_3 薄膜より、10Kにて観測されたPL発光スペクトルである。なお、曲線(f)として、イオン注入前の単結晶 YAIO_3 試料から見られたPL発光スペクトル、すなわち、図3-5(a)に示すPL Bの曲線Iが再度比較のために示されている。600、700、800°Cで焼成された薄膜がPL Bを生じないのに対し、900、1000°Cで焼成された薄膜は、約1.70、1.75、1.80 eVの2つまたは3つのピークを持つPL Bを生じる。ここで、焼成した薄膜から見られるPL Bのピーク位置は、単結晶板試料に見られるPL Bと、若干異なる。これに関しては、非常に類似した現象が LaAlO_3 で見られる^[3-34]。すなわち、 LaAlO_3 においても、バルク試料と CaF_2 基板上に堆積された薄膜試料では、 Cr^{3+} によるPL発光エネルギーが異なる。著者らは、この差が LaAlO_3 と CaF_2 基板との格子定数のミスマッチによるものであることを明らかにした^[3-34]。したがって、スペクトル(f)とスペクトル(a、b)の間の発光エネルギーのわずかな差も、 YAIO_3 とSi基板との格子定数の差に起因すると思われる。また、 Cr^{3+} のR-line発光は2つまたは、3つの成分で構成されると報告されているため^[3-34,3-46,3-49]、1000°Cで焼成された薄膜試料で観察されたPL発光スペクトル(a)が3つの発光ピークを持つことは合理的である。ただし、本実験で用いた YAIO_3 薄膜に於いては、 CaF_2 基板のPLがあまりに強く観測されるため、著者らは、酸素空孔、 Er^{3+} 、STE、アンチサイトに起因するPLが生じているか否かを判断することができなかった。図3-12、図3-13から、試料の結晶性が高い場合に、 Cr^{3+} に起因するPL Bが見られることが確認できる。すなわち、図3-5のようなPL Bの強度減少は、イオン注入に特有の現象ではなく、試料の結晶性が何か他の理由により低下した場合も同様に発生するはずである。

3.5. 結論

YAIO_3 、 LaAlO_3 、YSZ単結晶板に P^+ または B^+ イオンを注入し、それによる変化を、光吸収スペクトルやin-plane XRDパターン、PL励起および発光スペクトルから分析した。この研究で得られた重要な知見を、以下にまとめる。

- 1) YAIO_3 、 LaAlO_3 、YSZ全てにおいて酸素空孔によるPL Cが見られる。それに加え、ペロブスカイト構造による八面体配位子場を持つ YAIO_3 および LaAlO_3 では Cr^{3+} のPL Bが見られる。また、直接遷移型の YAIO_3 では、前記PLに加えてSTEに起因するPL Dとアンチサイトに起因するPL Eが見られる。
- 2) YAIO_3 、 LaAlO_3 、YSZともに、イオン注入により結晶性が低下する。 YAIO_3 では、これに加え、禁制帯中に電子局在準位が生じるとともに、格子間隔が変わる。またYSZでは、酸素空孔

の価数が増える。

3) YAlO_3 、 LaAlO_3 では、酸素空孔が結晶構造と関係なく存在するため、PL Cの発光強度は、結晶性が低下しても変化しない。一方、YSZ中の酸素空孔は結晶構造の一部として存在するため、結晶性低下によりPL Cの強度は減少する。

4) YAlO_3 と LaAlO_3 で見られる、結晶中の配位子場に起因する Cr^{3+} 、 Er^{3+} のPLの強度は、結晶性低下に従い低下する。

5) YAlO_3 のみで見られる、STEに起因するPL D、アンチサイトに起因するPL E強度は、その電子準位が結晶性低下により生成した局在準位に覆われるために減少する。

参考文献

- [3-1] I. F. Elder and M. J. P Payne, Optics. Comm. **148**, 265 (1998).
- [3-2] H. Y. Shen, Y. P. Zhou, R. R. Zeng, G. F. Yu, C. H. Huang, Z. D. Zeng, W. J. Zhang, W. X. Lin, and Q. J. Ye, J. Appl. Phys. **70**, 3373 (1991).
- [3-3] X. M. Duan, B. Q. Yao, G. Li, T. H. Wang, X. T. Yang, Y. Z. Wang, G. J. Zhao, and Q. Dong, Laser Phys. Lett. **6**, 279 (2009).
- [3-4] M. Moszyński, M. Kapusta, D. Wolski, W. Klamra, and B. Cederwall, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **404**, 157 (1998).
- [3-5] M. Tardocchi, G. Gorini, A. Pietropaolo, C. Andreani, R. Senesi, N. Rhodes, and E. M. Schooneveld, Rev. Sci. Instrum. **75**, 4880 (2004).
- [3-6] K. Yasuda, S. Usuda, and H. Gunji, Appl. Radiat. Isot. **52**, 365 (2000).
- [3-7] J. M. Costantini, F. Beuneu, and W. J. Weber, J. Nucl. Mater. **440** (2013) 508.
- [3-8] K. C. Lau and B. I. Dunlap, J. Phys.: Condens. Matter **23** (2011) 035401.
- [3-9] C. Brahim, A. Ringuedé, E. Gourba, M. Cassir, A. Billard, and P. Briois, Journal of Power Sources **156** (2006) 45.
- [3-10] S. Souza, S.J. Visco, and L.C.D. Jonghe, Solid State Ionics **98** (1997) 57.
- [3-11] L. F. Edge, D. G. Schlom, R. T. Brewer, Y. J. Chabal, J. R. Williams, S. A. Chambers, C. Hinkle, G. Lucovsky, Y. Yang, S. Stemmer, M. Copel, B. Holländer, and J. Schubert: Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 4629.
- [3-12] L. F. Edge, D. G. Schlom, S. A. Chambers, E. Cicerella, J. L. Freeouf, B. Holländer, and

- J. Schubert: *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 726.
- [3-13] S. Lim, S. Kriventsov, T. N. Jackson, J. H. Haeni, D. G. Schlom, A. M. Balbashov, R. Uecker, P. Reiche, J. L. Freeouf, and G. Lucovsky: *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 4500.
- [3-14] S. A. Shevlin, A. Curioni, and W. Andreoni, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 146401 (2005).
- [3-15] D. K. Fork, D. B. Fenner, G. A. N. Connell, J. M. Phillips, and T. H. Geballe, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1137 (1990).
- [3-16] Y. Watanabe, H. Ota, S. Migita, Y. Kamimuta, K. Iwamoto, M. Takahashi, A. Ogawa, H. Ito, T. Nabatame, and A. Toriumi, *ECS Transactions* **11**, 35 (2007).
- [3-17] S. V. Ushakov, A. Navrotsky, Y. Yang, S. Stemmer, K. Kukli, M. Ritala, M. A. Leskelä, P. Fejes, A. Demkov, C. Wang, B.-Y. Nguyen, D. Triyoso, and P. Tobin, *Phys. Stat. Sol. (b)* **241**, 2268 (2004).
- [3-18] S. Sapp: U.S. Patent 6710403 B2 (2004).
- [3-19] Q. Zhang, M. Gomez, C. Bui, and E. Hanna: “1600V 4H-SiC UMOSFETs with dual buffer layers,” *Proc. Int. Symp. Power Semiconductor Devices and ICs*, 2005, p. 211.
- [3-20] 飛川 和紀, 塩尻 史郎, 趙 維江, 小林 友昭, 白川 浩, 新粥 竜也, 但吉 正英, 井上 真輔, 酒井 滋樹, *日新電機技報* **58**, 36 (2013).
- [3-21] S. Taka and J. Ohshima: U.S. Patent US4853342 A (1989).
- [3-22] <http://www.srim.org/>
- [3-23] Y. V. Zorenko, A. S. Voloshinovskii, and I. V. Konstankevych, *Opt. Spectrosc.* **96**, 532 (2004).
- [3-24] H. Nakajima, T. Mori, S. Itoh, and M. Watanabe, *Solid State Commun.* **129** 421 (2004).
- [3-25] J. M. Costantini, F. Beuneu, and W. J. Weber, *J. Nucl. Mater.* **440**, **508** (2013).
- [3-26] S. Kaneko, T. Morimoto, and Y. Ohki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 06GC03 (2015).
- [3-27] T. Morimoto, M. Takase, T. Ito, H. Kato, and Y. Ohki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 6858 (2008).
- [3-28] P. J. Chandler, L. Zhang, and P. D. Townsend, *Nucl. Instrum. Methods Phys.* **46**, 69 (1990).
- [3-29] P. D. Townsend, P. J. Chandler, and L. Zhang, *Optical Effects of Ion Implantation* (Cambridge University Press, Cambridge, U. K., 1994) p. 49.
- [3-30] J. Yang, J. Lian, Q. Dong, Q. Guan, J. Chen, and Z. Guo, *Mater. Lett.* **57**, 2792 (2003).
- [3-31] T. Morimoto, M. Harima, Y. Horii, and Y. Ohki, *Nucl. Instrum. Meth. B* **366**, 198 (2016).

- [3-32] H. Nakajima and T. Mori, *J. Alloys Compd.* **408**, 728 (2006).
- [3-33] N. G. Petrik, D. P. Taylor, and T. M. Orlando, *J. Appl. Phys.* **85**, 6770 (1999).
- [3-34] E. Hirata, K. Tamagawa, and Y. Ohki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 091102-1 (2010).
- [3-35] 黒田康裕, 森本貴明, 大木義路, *電気学会論文誌A* **136**, (2016), 掲載決定.
- [3-36] H. Nishikawa, T. Shiroyama, R. Nakamura, Y. Ohki, K. Nagasawa, and Y. Hama, *Phys. Rev. B* **45**, 586 (1992).
- [3-37] H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito, and Y. Ohki, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2101 (1994).
- [3-38] K. S. Seol, Y. Ohki, H. Nishikawa, M. Takiyama, and Y. Hama, *J. Appl. Phys.* **80**, 6444 (1996).
- [3-39] K. S. Seol, A. Ieki, Y. Ohki, H. Nishikawa, and M. Tachimori, *J. Appl. Phys.* **79**, 412 (1996).
- [3-40] M. Fujimaki, Y. Ohki, and H. Nishikawa, *J. Appl. Phys.* **81**, 1042 (1997).
- [3-41] K. S. Seol, M. Fujimaki, Y. Ohki, and H. Nishikawa, *Phys. Rev. B* **59**, 1590 (1999).
- [3-42] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 403 (1996).
- [3-43] M. Zhu, Z. Zhang, and W. Miao, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 021915 (2006).
- [3-44] H. Nishikawa, R. Nakamura, Y. Ohki, and Y. Hama, *Phys. Rev. B* **48**, 15584 (1993).
- [3-45] K. Awazu, X. Wang, M. Fujimaki, J. Tominaga, H. Aiba, Y. Ohki, and T. Komatsubara, *Phys. Rev. B* **78**, 054102 (2008).
- [3-46] M. Yamaga, H. Takeuchi, T. P. J. Han, and B. Henderson, *J. Phys. Condens. Matter* **5**, 8097 (1993).
- [3-47] D. Sugak, A. Matkovskii, D. Savitskii, A. Durygin, A. Suchocki, Y. Zhydachevskii, I. Solskii, I. Stefaniuk, and F. Wallrafen, *Phys. Status Solidi A* **184**, 239 (2001).
- [3-48] D. Yamasaka, K. Tamagawa, and Y. Ohki, *J. Appl. Phys.* **110**, 074103 (2011).
- [3-49] J. Heber, K. H. Hellwege, S. Leutloff, and W. Platz, *Z. Phys.* **246**, 261 (1971).
- [3-50] B. Champagnon and J. H. Høg, *Chem. Phys. Lett.* **51**, 429 (1977).
- [3-51] M. Harima, T. Morimoto, and Y. Ohki, *IEEJ Trans. Electr. Electron. Eng.* **11**, 5 (2016).
- [3-52] Ch. Lushchik, E. Feldbach, A. Frorip, M. Kirm, A. Lushchik, A. Maaros, and I. Martinson, *J. Phys. Condens. Matter* **6**, 11177 (1994).
- [3-53] Y. V. Zorenko, A. S. Voloshinovskii, G. M. Stryganyuk, and I. V. Konstankevych, *Opt.*

Spectrosc. **96**, 70 (2004).

[3-54] W. L. Yu and J. Z. Wang, Phys. Status Solidi **176**, 433 (1993).

[3-55] M. V. Korzhik, M. G. Livshits, B. I. Minkov, and V. B. Pavlenko, Sov. J. Quant. Electron. **22**, 24 (1992).

[3-56] C. Duan, P. A. Tanner, V. N. Makhov, and M. Kirm, Phys. Rev. B **75**, 195130 (2007).

[3-57] H.B. Premkumar, S. S.Saundalkar, B. M. Nagabhushana C.R. Girija, H. Nagabhushana, H. S. Shekar, K. Manjula, M. A. Pasha, V. P. Jayashankara, Int. J. Sci. Research **1**, 144 (2012).

[3-58] G. Murtaza and Iftikhar Ahmad, J. Appl. Phys. **111**, 123116 (2012).

[3-59] G. Gowda, J. Mater. Sci. Lett. **5**, 1029 (1986).

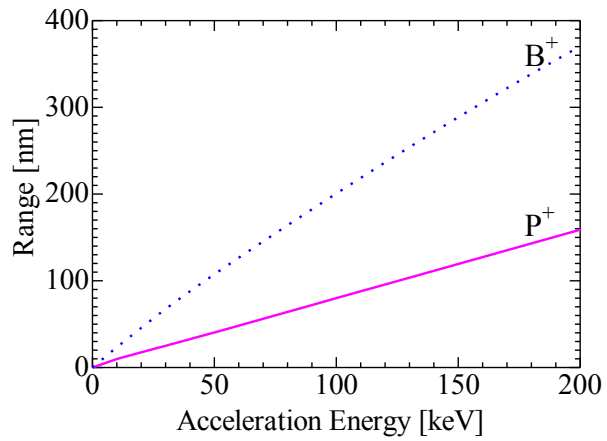
Table 3-I. Impurities in YAlO_3 and LaAlO_3 analyzed by ICP-MS and ICP-OES.

Sample	Elemental concentration (ppm)			
	Cr	Er	Nd	Fe
YAlO_3	20	51	6.1	<200*
LaAlO_3	<10*	Not measured	Not measured	20 ± 10

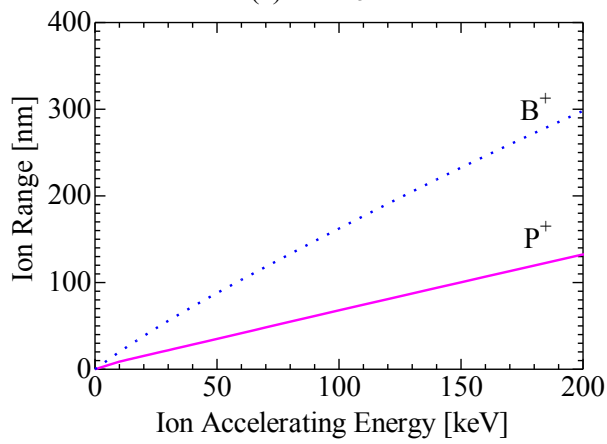
* Below a method-dependent background level.

Table 3-II. Various PLs observed in YAlO_3 , LaAlO_3 , and YSZ. Their peak energies and origins, together with the effects of ion implantation on them.

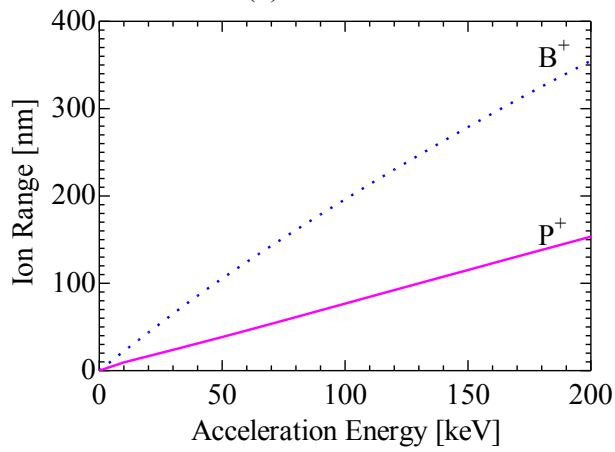
PL	Peak energy [eV]			Origin of PL	Effect of ion implantation
	YAlO_3	LaAlO_3	YSZ		
A	2.3, 2.6, 3.1	-	-	Er^{3+}	Disappears
B	1.66, 1.72	1.66, 1.69	-	Cr^{3+}	Decreases
C	2.8	2.8	2.8	Oxygen vacancy	$\text{YAlO}_3, \text{LaAlO}_3$: No change YSZ: Decreases
D	4.2	-	-	STE	Disappears
E	5.5	-	-	Antisite	Disappears



(a) YAlO₃



(b) LaAlO₃



(c) YSZ

Fig. 3-1. Projected ranges of P⁺ and B⁺ ions in YAlO₃ (a), LaAlO₃ (b), and YSZ (c).

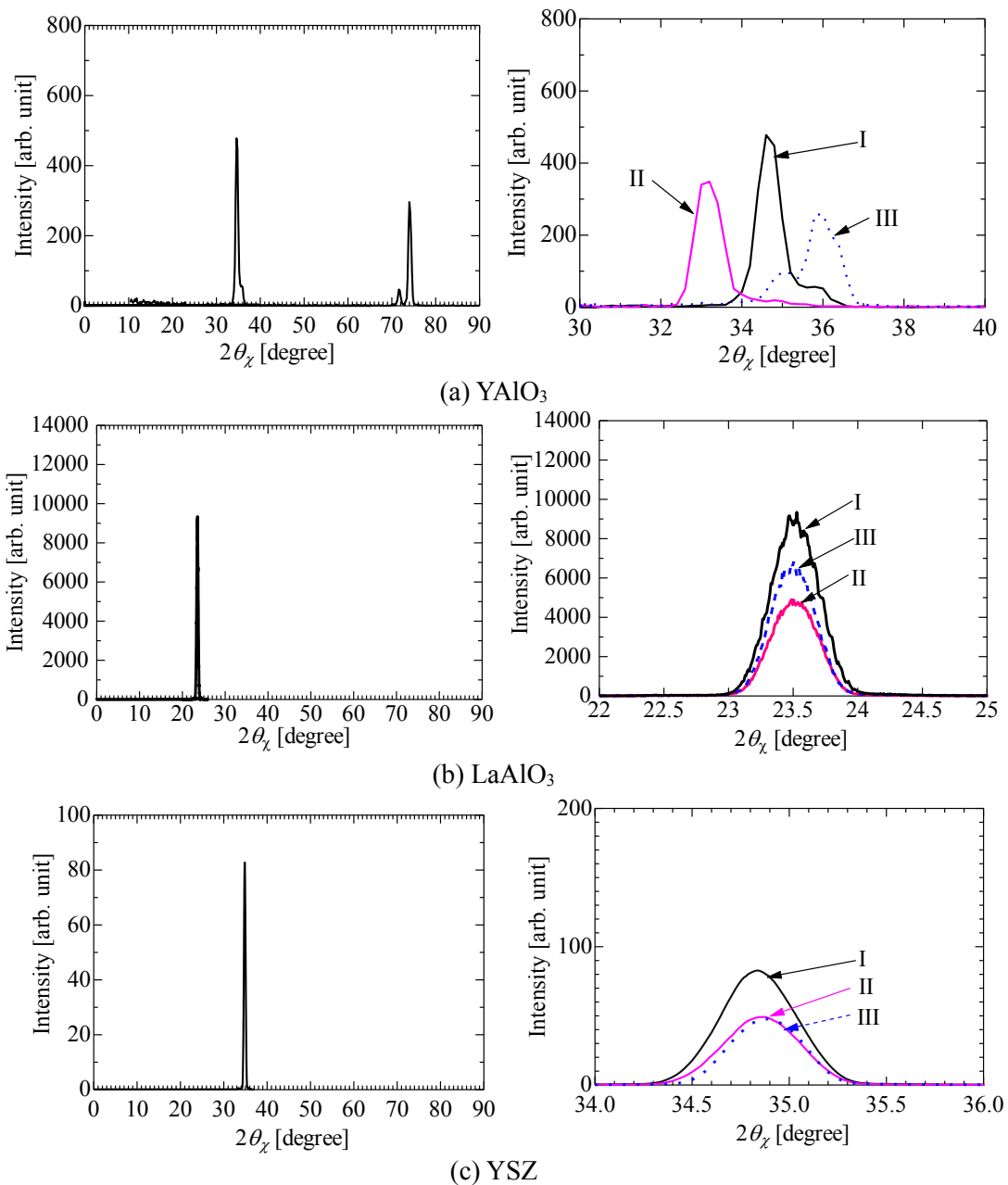
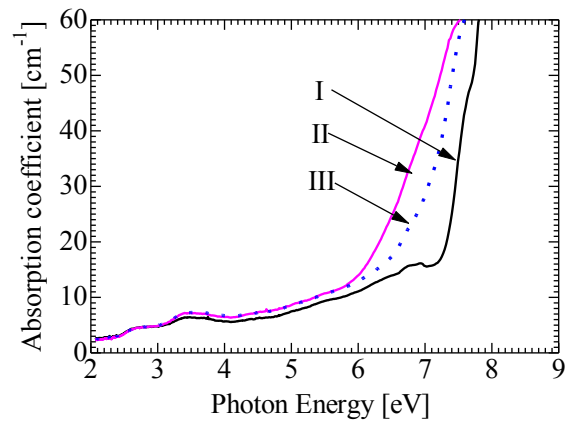
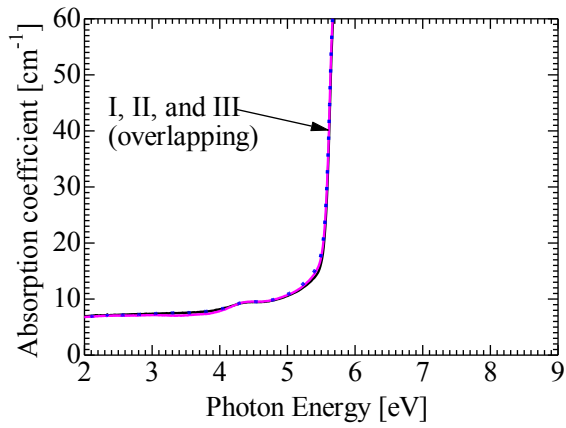


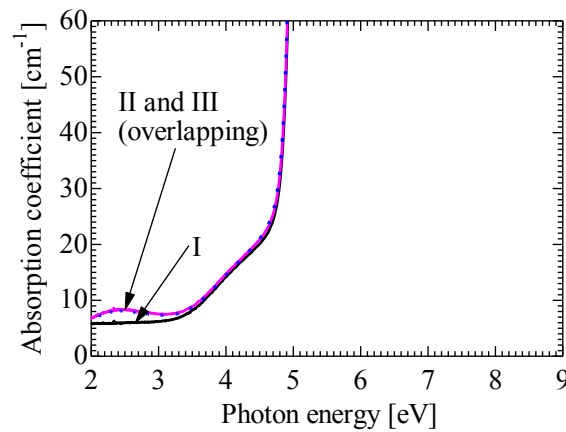
Fig. 3-2. In-plane XRD patterns observed in YAlO_3 (a), LaAlO_3 (b), and YSZ (c) crystal samples in the whole measurement angular ranges (figures on the left) and in the ranges near respective XRD peaks (figures on the right). Curve I represents the patterns observed before ion implantation, while II and III are for the samples implanted with P^+ and B^+ ions at a fluence of 10^{15} cm^{-2} , respectively.



(a) YAlO_3

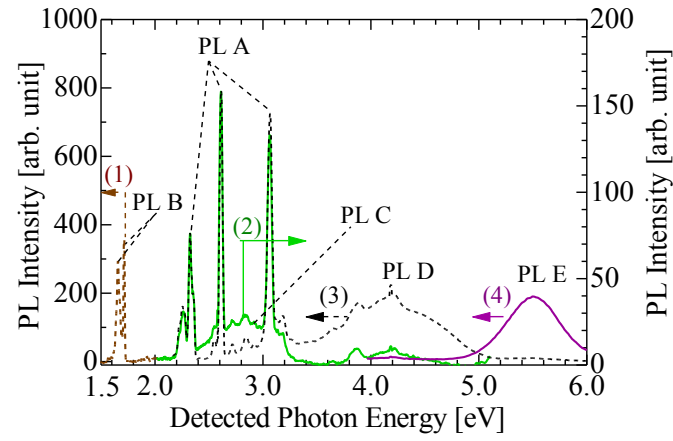


(b) LaAlO_3

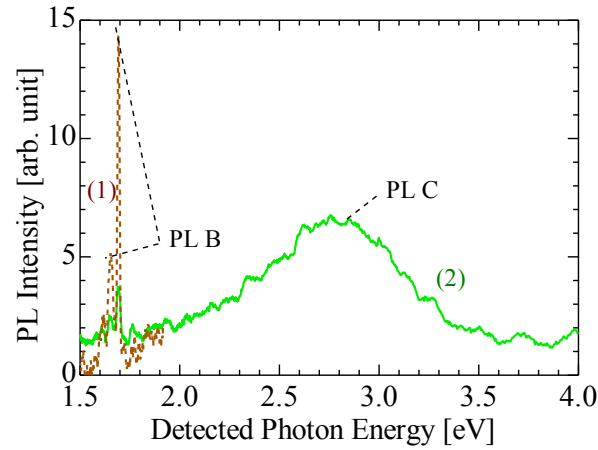


(c) YSZ

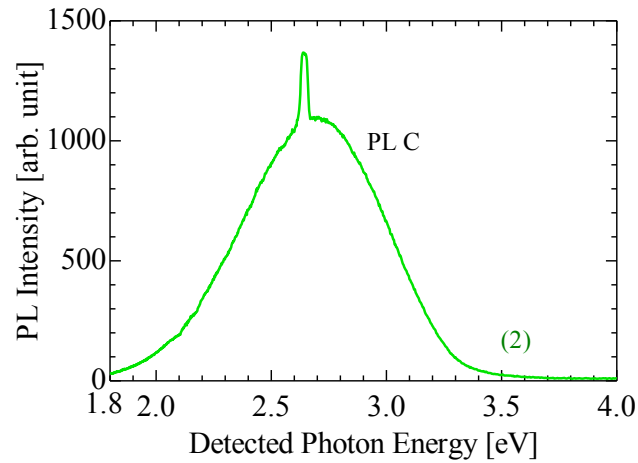
Fig. 3-3. Optical absorption spectra observed in YAlO_3 (a), LaAlO_3 (b), and YSZ (c) crystal samples at 10 K. Curve I represents the absorption observed before ion implantation, while II and III are for the samples implanted with P^+ and B^+ ions at a fluence of 10^{15} cm^{-2} , respectively.



(a) YAlO_3

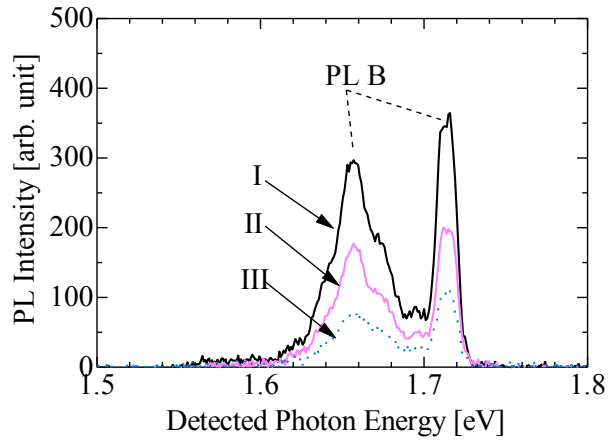


(b) LaAlO_3

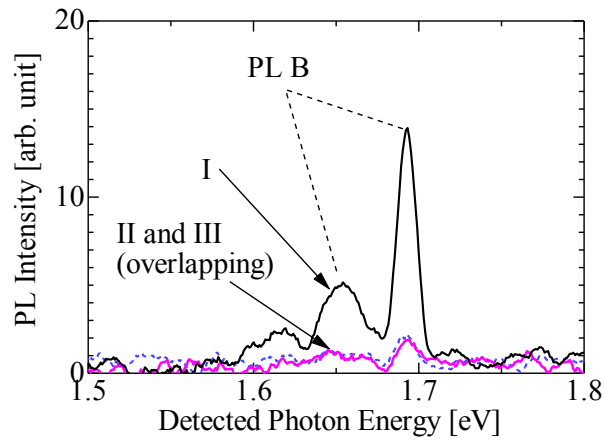


(c) YSZ

Fig. 3-4. PL emission spectra observed in YAlO_3 (a), LaAlO_3 (b), and YSZ (c) crystal samples at 10 K before the ion implantation in the whole photon-energy ranges measured in this research. Here, solid green, dashed brown, dashed black, and solid violet curves represent PL emission spectra induced by 5.2, 6.7, 7.7, and 8.0 eV photons, respectively.

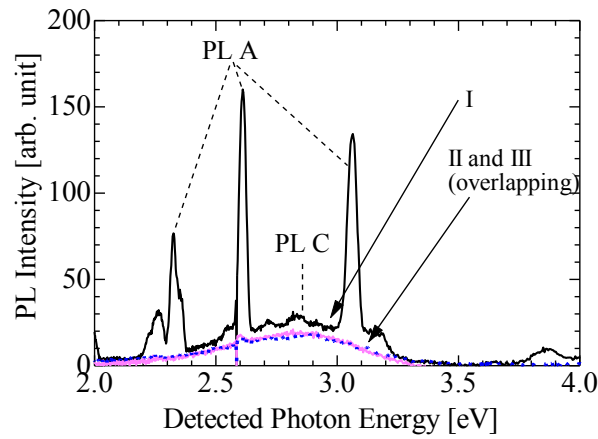


(a) YAIO₃

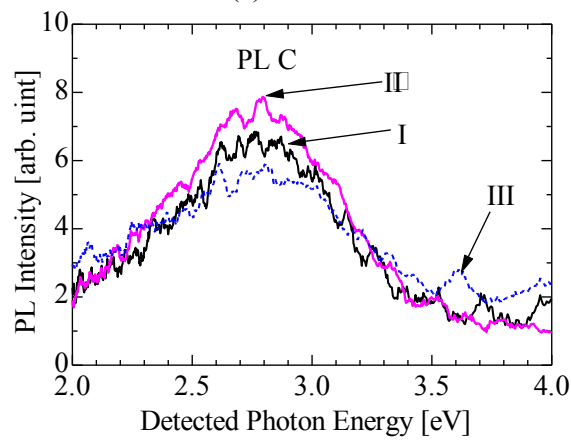


(b) LaAlO₃

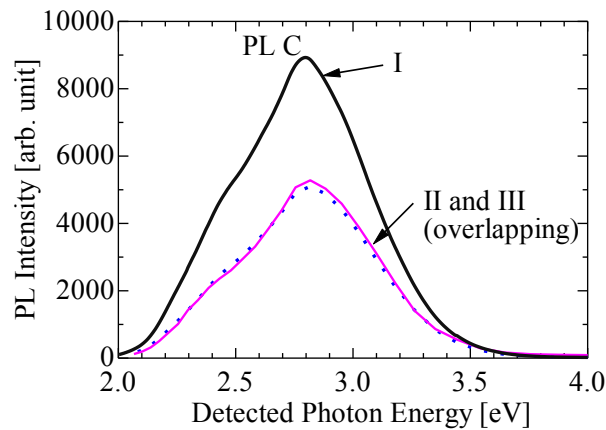
Fig. 3-5. Enlarged emission spectra of PL B due to Cr³⁺ observed in YAIO₃ (a) and LaAlO₃ (b) crystal samples at 10 K before and after they had been implanted with P⁺ or B⁺ ions at a fluence of 10¹⁵ cm⁻². For all the spectra, black curves (I) are for the unimplanted samples and pink ones (II) are for the P⁺-implanted samples, whereas blue ones (III) are for the B⁺-implanted samples.



(a) YAlO_3



(b) LaAlO_3



(c) YSZ

Fig. 3-6. Enlarged emission spectra of PL C due to oxygen vacancies observed in YAlO_3 (a), LaAlO_3 (b), and YSZ (c) crystal samples before and after they had been implanted with P^+ or B^+ ions at a fluence of 10^{15} cm^{-2} . The notations of curves are the same as those in Fig. 3-5. Here, spectra in (a) and (b) were measured at 10 K using UVSOR photons as the excitation source, while those in (c) were measured at 77 K using the FP-8500 spectrometer.

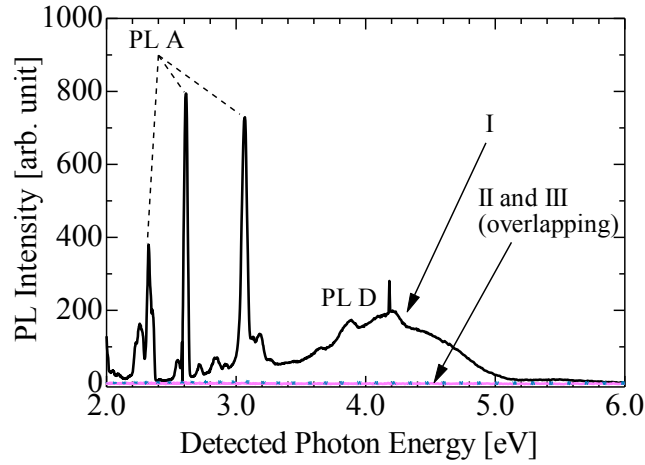


Fig. 3-7. Enlarged emission spectra of PL A due to Er^{3+} and PL D due to STE observed in YAIO_3 crystal samples at 10 K before and after they had been implanted with P^+ or B^+ ions at a fluence of 10^{15} cm^{-2} . The notations of curves are the same as those in Figs. 3-5 and 3-6. Note that curves II and II are overlapping completely.

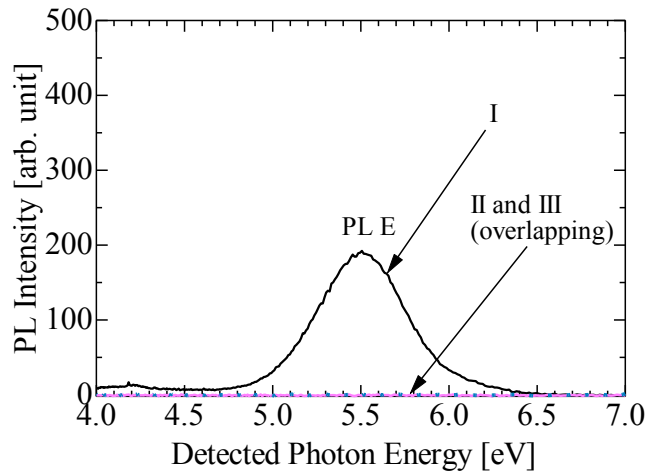


Fig. 3-8. Enlarged emission spectra of PL E due to antisites observed in YAIO_3 crystal samples at 10 K before and after they had been implanted with P^+ or B^+ ions at a fluence of 10^{15} cm^{-2} . The notations of curves are the same as those in Figs. 3-5 to 3-7. Note that curves II and II are overlapping completely.

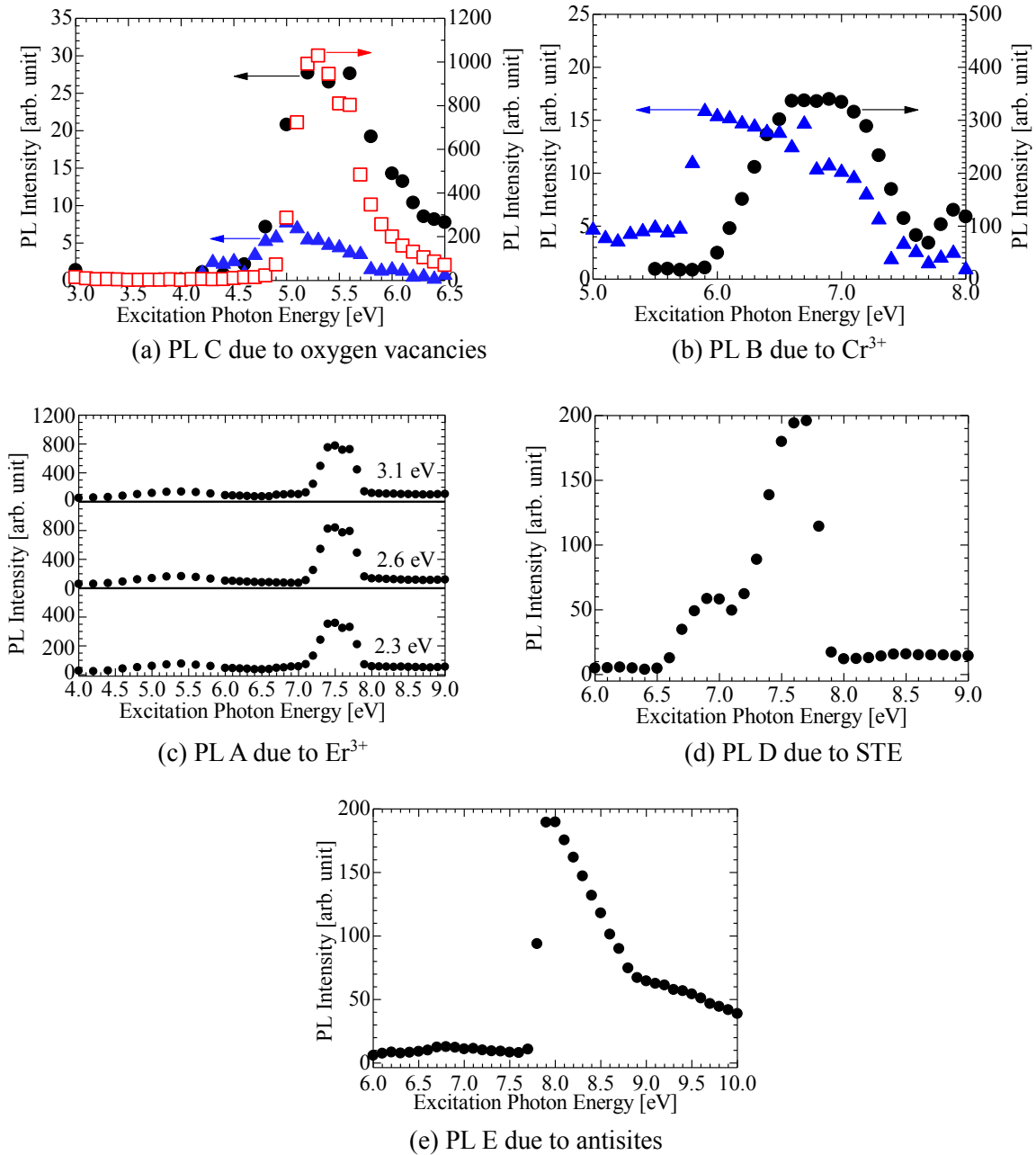


Fig. 3-9. Excitation spectra of PL C due to oxygen vacancies (a), PL B due to Cr^{3+} (b), PL A due to Er^{3+} (c), PL D due to STE (d), and PL E due to antisites (e), measured in unimplanted crystal samples at 10 K. Solid black circles are for YAIO_3 and solid blue triangles are for LaAlO_3 , while open red squares are for YSZ.

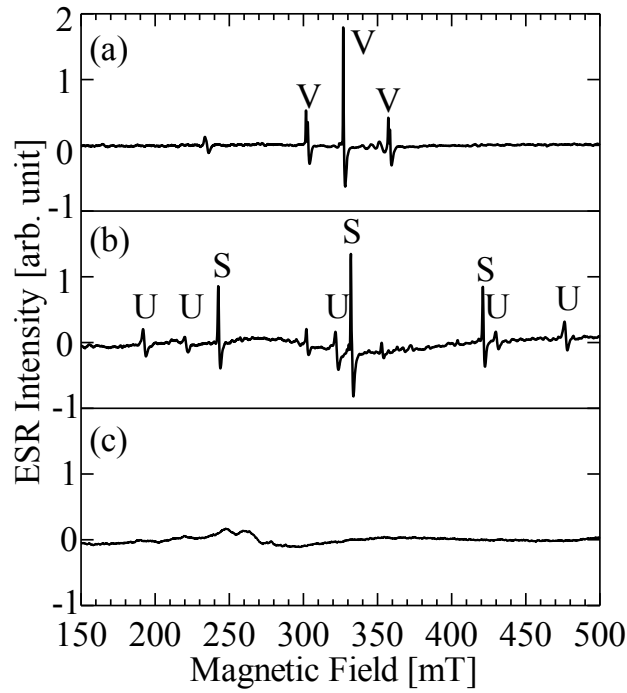


Fig. 3-10. ESR spectra observed in unimplanted YAlO_3 (a), LaAlO_3 (b), and YSZ (c) crystal samples at room temperature.

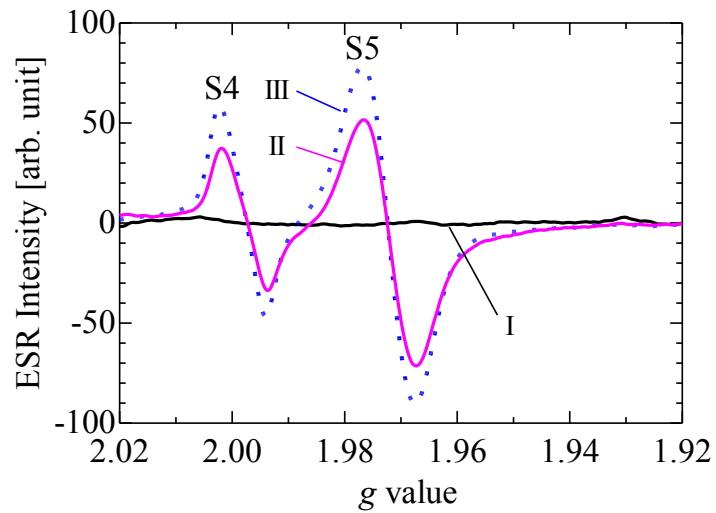


Fig. 3-11. ESR spectra observed in YSZ crystal samples at room temperature. Black curve (I) is for the unimplanted sample and pink one (II) is for the P^+ -implanted sample, whereas blue one (III) is for the B^+ -implanted sample.

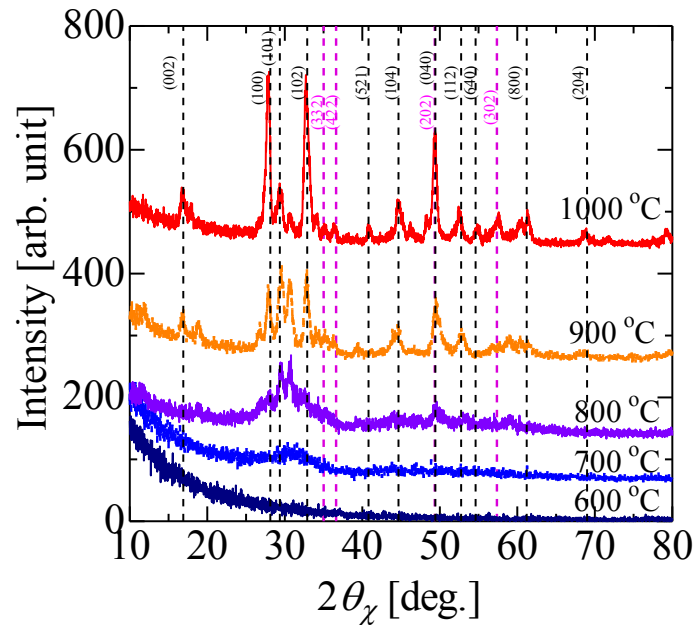


Fig. 3-12. Effects of thermal annealing on the in-plane XRD patterns of YAlO₃ film samples deposited on Si substrates. Broken black and pink vertical lines represent the characteristic diffraction positions of YAlO₃ and Y₃Al₅O₁₂, respectively.

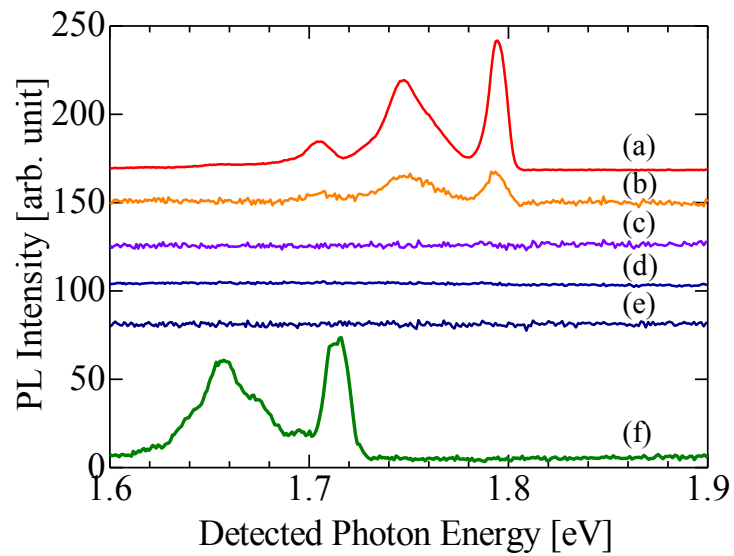


Fig. 3-13. Comparison among emission spectra of PL B due to Cr^{3+} obtained at 10 K for the unimplanted YAlO_3 film samples annealed at 1000 (a), 900 (b), 800 (c), 700 (d) and 600 °C (e) after having been deposited on Si substrates, and the spectrum obtained for the unimplanted single crystal plate sample (f).

第4章 YAlO_3 、 LaAlO_3 の点欠陥に及ぼす熱処理の影響

抄録

熱処理が YAlO_3 および LaAlO_3 に与える影響を、紫外・可視光吸収スペクトルや電子スピン共鳴(ESR)スペクトルにより明らかにした。 LaAlO_3 単結晶には、不純物として含まれる Fe^{3+} によるESRシグナルが見られ、その強度は、 500°C 以上の酸素中での熱処理により大きく減少する。これは、不純物の Fe^{3+} が電子を捕獲し Fe^{2+} に還元されることを示す。また、 Fe^{3+} のESRシグナル強度の減少と同時に、2.7, 3.5, 4.0, 4.8eVの光吸収帯が出現する。このうち、2.7と3.5 eVの光吸収帯は、等価的に-3価の陽イオン空孔が正孔を捕獲することで生じる、等価的に-2価のホールセンターに起因する。以上から、 LaAlO_3 では 500°C 以上で電子と正孔が生成し、 Fe^{3+} と陽イオン空孔の価数変化が起きると考えられる。また、酸素中熱処理によるこれらの価数変化は、 500°C 以上の窒素中熱処理によって元に戻ることから、酸素空孔の拡散に起因することが確認できる。

一方、 YAlO_3 単結晶では Cr^{3+} に起因するESRシグナルが見られるものの、その強度は、熱処理により殆ど変化しない。また、 YAlO_3 を 500°C 以上の酸素中で熱処理すると4.6、5.5eVの吸収帯が生じるものの、その強度は、熱処理温度 1000°C 以下では LaAlO_3 より小さい。以上のように、 YAlO_3 は 1000°C 以下では光吸収、ESRシグナル強度はともに大きく変化せず、 500°C から点欠陥の価数変化による種々の変化が起きる LaAlO_3 と比べ、熱に対して安定である。

4.1. 背景

序論に記した通り、 YAlO_3 はレーザー、シンチレーターの材料として用いられる。例えば、 Tm^{3+} のドーピングにより生じる $2\mu\text{m}$ の発光はレーザー^[4-1-4-3]、 Ce^{3+} のドーピングで生じる350nm付近の発光はシンチレーターに用いられる^[4-4-4-6]。また、 LaAlO_3 は、半導体のHigh-kゲート絶縁膜材料として、特に、 HfO_2 、 ZrO_2 を用いたHigh-k材料と比べて誘電率が高く、さらに熱的に安定で、Si基板内に拡散してシリケートを形成しにくいという利点があると言われている。

これらの材料は様々な理由により熱を受ける。例えば、SiやSiC等の半導体ウェハーにドナーやアクセプターを導入するために注入したP、Bイオン等を、結晶を構成する原子と結合させるために、 1000°C 以上での熱処理が行われるが^[4-7-4-8]、ゲート絶縁膜として用いる YAlO_3 、

LaAlO₃もまた熱処理に晒される。また、SiCパワー半導体の場合、SiC半導体は従来のSiより高い200°C以上で動作可能であるため、ゲート絶縁膜も動作時に高温に晒されると考えられる。一方、YAlO₃、LaAlO₃を光学材料として用いる場合、発光中心となる不純物をイオン注入などで導入した後も、半導体の場合と同様に1000°C程度の熱処理が必要となる^[4-9]。さらに、レーザー結晶は、動作中にも瞬間的に高温になる事があり、それによって材料が劣化する課題が報告されている^[4-10]。以上の理由から、これらの材料が熱により受ける影響を調べることは非常に重要である。ここで、第3章で触れたとおり、これらの材料はさまざまな点欠陥を含んでおり、それが材料の耐熱性を低下させる可能性がある。そこで本章では、熱処理によってこれらの材料が含む点欠陥が受ける影響を、光吸収、ESR測定などを用いて解明する。

4.2. 実験試料と方法

本実験には、CZ法で成長したLaAlO₃(111)結晶とYAlO₃(100)結晶をドイツ、クリスタル社から購入して用いた。試料の形状は、厚さ0.5mm、あるいは1mmの板状である。高速熱処理(RTA)装置 (Ulvac Mila-3000) を用いて、1気圧の大気または酸素、あるいは窒素中で、試料を20分間で300 – 1300°Cに昇温して9時間熱処理を行い、その後、20分間掛けて室温に戻した。熱処理前後において、可視・紫外域光吸収スペクトルを、ダブルビーム方式の分光光度計 (UV-3100PC)を用いて測定した。また、ESRスペクトルを、JEOL JES-FA300を用いて測定した。このとき、測定温度は室温、マイクロ波周波数は9.20GHzのXバンド、マイクロ波出力は2.00mWとした。

4.3. 実験結果

4.3.1. YAlO₃への大気中熱処理とLaAlO₃への酸素中熱処理が光吸収とESRスペクトルに与える影響

図4-1に、熱処理によるLaAlO₃とYAlO₃の光吸収スペクトルの変化の一例を示す。図4-1(a)は、1000°Cの大気中での熱処理前後のYAlO₃、図4-1(b)は700°Cの酸素中での熱処理前後のLaAlO₃のスペクトルである。図4-1(a)の曲線Iに示す、未処理のYAlO₃には、2~6eVの幅広いエネルギー域に吸収が見られる。この吸収は、禁制帯中に存在する局在準位によるのであろう。なお、一般に、ここで論じているようなエネルギーの光が吸収されると、物質内で電子の励起が生じる。一方、図4-1(b)の曲線Iに示す、未処理のLaAlO₃においては、 $E_g(=5.6\text{eV})$ より

1.1eVほど小さい4.5eV付近に無視できない吸収が見られる。おそらく、価電子帯あるいは伝導帯、もしくは両者の裾に局在準位が存在し、その準位間のエネルギー差が4.5eVと思われる。また、この図より、 YAlO_3 、 LaAlO_3 ともに、大気あるいは酸素中熱処理により光吸収が増加し、窒素中熱処理によりそれが減少することが分かる。

次に、図4-2(a)、(b)に、 YAlO_3 、 LaAlO_3 のそれぞれにおいて、熱処理後の曲線から熱処理前の曲線を差し引いた差分スペクトルを示す。ここで、筆者の所属する研究室におけるこれまでの研究により、光子エネルギー4.5eV以上の紫外光の照射でも、 LaAlO_3 の光吸収が増加し、その光吸収は2.7, 3.5, 4.0, 4.5 eVの4成分にガウス分離できる^[4-11]。この報告に基づいて、前述の LaAlO_3 への酸素中熱処理による光吸収増加を、2.7, 3.5, 4.0, 4.8eVの4成分にガウス分離した。一方、 YAlO_3 にガウスフィッティングを行った結果、前述した2-6eVの光吸収に対応する局在準位からの（または局在準位への）電子の励起によると考えられる光吸収帯が4.6、5.5eVに生じるものの、その強度は LaAlO_3 に比べてはるかに小さい。なお、図4-2(a)によると、 YAlO_3 では3.0~3.9eV付近にも光吸収帯が存在するように見えるが、その強度が小さく、原因についての報告も見つからないために、ここでは議論しない。

さらに、図4-3に、400~1300°Cの大気中で熱処理する前後の YAlO_3 と、300~800°Cの酸素中で熱処理する前後の LaAlO_3 の光吸収差分スペクトルに対し、上記と同様の方法でフィッティングを行い、熱処理による吸収係数の変化を調べた結果を示す。なお、この際、1枚の試料を様々な温度で続けて熱処理するのではなく、熱処理温度毎に、未処理の試料を用意して熱処理した。 LaAlO_3 の場合、試料を500°C以上で熱処理すると各光吸収ピークが出現する。一方、 YAlO_3 に大気中での熱処理を行うと、前述の強度が小さい4.6、5.5eVの吸収帯が500°C付近で生じるものの、大きな強度上昇は、熱処理温度1000°C以上で観測される。

図4-4(a)、(b)に、 YAlO_3 、 LaAlO_3 のそれぞれについて、熱処理によるESRスペクトルの変化を示す。曲線Iは、熱処理前の両試料のスペクトルを示し、曲線IIは、図4-4(a)では大気中熱処理後の YAlO_3 、図4-4(b)では酸素中熱処理後の LaAlO_3 のスペクトルを示す。また、曲線IIIは大気中熱処理後の YAlO_3 と酸素中熱処理後の LaAlO_3 に対して、さらに窒素中熱処理後を行った場合のスペクトルである。熱処理温度は、大気あるいは酸素中、窒素中ともに、 LaAlO_3 では700°C、 YAlO_3 では1000°Cとした。なお、 LaAlO_3 は、室温では<111>方向を主軸とする菱面体晶をとる^[4-12]ため、ESR測定時には磁場を[111]方向に印加した。

一方、 YAlO_3 は $\langle 100 \rangle$ 方向を主軸とする斜方晶をとる^[4-13]ため、ESR測定時に磁場を $[100]$ 方向に印加した。熱処理前の LaAlO_3 のESRスペクトルにおいて、195、220、325、431、478mTに5つの成分が見られる。これらの成分からなるESRシグナルは、筆者の所属研究室の過去の論文において、 Fe^{3+} に起因することが報告されている^[4-11,4-14]。図4-4(b)によると、 LaAlO_3 において、 Fe^{3+} に起因する全ての成分の強度は、酸素中熱処理により減少し、その後の窒素中熱処理によって元に戻る。一方、図4-4(a)によると、 YAlO_3 において297, 320, 352 mTに見られる、 Cr^{3+} に起因する3成分のESRシグナルの強度は、大気中、窒素中熱処理で少し変化するものの、その変化量は LaAlO_3 と比較すると小さい。

図4-5には、 YAlO_3 への大気中熱処理、あるいは LaAlO_3 への酸素中熱処理によるESRシグナル強度変化を、横軸を熱処理温度として示す。ここで、 LaAlO_3 で見られる Fe^{3+} のESRシグナル強度は、熱処理前の325mTの成分の強度により規格化した。 YAlO_3 中の Cr^{3+} からのESRシグナルに関しても同様に、熱処理前の320mTの成分の強度で規格化した。なお、シグナル強度はESRシグナルを2回積分して求めたが、その際の積分範囲の設定等において多少の誤差が生じる。 LaAlO_3 では、500°C以上の酸素中での熱処理により Fe^{3+} によるESRシグナルの強度が減少するのに対し、 YAlO_3 を熱処理しても、それによる Cr^{3+} のESRシグナル強度変化率は LaAlO_3 と比較すると小さい。

4.3.2. LaAlO_3 への酸素中熱処理に続く窒素中熱処理の影響

次に、図4-6に、熱処理による変化がはっきりと現れた LaAlO_3 について、700°Cの酸素中で9時間熱処理した後、300~700°Cの窒素中で熱処理を行った後における、2.7, 3.5 eVの光吸収帯と Fe^{3+} のESRシグナルUの強度の熱処理温度依存性を示す。この際、1枚の試料を様々な温度で続けて熱処理するのではなく、熱処理温度毎に、未処理の試料を用意して熱処理した。なお、 YAlO_3 では熱処理による光吸収増加量やESRシグナル強度変化が小さく定量化は難しいために、この実験は行っていない。図4-6に示すように、 LaAlO_3 に500°C以上の窒素中熱処理を行うと、酸素中熱処理によって起きる現象と反応と全く逆の現象が起こる。すなわち、酸素中熱処理で増加した光吸収帯強度は、窒素中熱処理により再び減少し、未処理試料と同様の値にまで低下する。一方、酸素中熱処理で減少したESRシグナル強度は、再び増加し、熱処理前の強度に戻る。

ここで、酸素中での熱処理を先に行い、その後に窒素中での熱処理を行った場合のみ、光

吸収とESRシグナルが上記の通り変化することを確認するために、未処理の LaAlO_3 試料を 800°C の窒素中で9時間熱処理する前後における光吸収スペクトルを図4-7に、図4-4(b)と同様、磁場を $[1\ 1\ 1]$ 方向に印加したときのESRスペクトルを図4-8にそれぞれ示す。これらの図において、窒素中での熱処理のみを行った場合には、熱処理が光吸収スペクトルとESRスペクトルに与える影響は殆ど見られない。

4.4. 考察

4.4.1. LaAlO_3 への酸素中熱処理、およびそれに続く窒素中熱処理の影響

まず、 LaAlO_3 への熱処理により起こる欠陥の価数変化の機構について述べる。所属研究室の過去の論文において、 LaAlO_3 に紫外光照射を行うと、 Cr^{3+} と Fe^{3+} のESRシグナル強度と2.7と3.5 eVの光吸収係数が本章で論じている酸素中熱処理の場合と同様に変化し、その原因は、 LaAlO_3 中に存在する不純物と空孔の間での電子と正孔の移動であると報告した^[4-11]。本実験においても、同様の現象が起きていると仮定すれば、以下の機構が考えられる。まず、 LaAlO_3 には、少なくとも二種類の点欠陥が存在すると仮定する。一つは LaAlO_3 中の La^{3+} 空孔または Al^{3+} 空孔に関連する欠陥である。これらのサイトは、元々 La^{3+} または Al^{3+} が存在して電気的に中性であるので、それらの空孔は等価的に負の3価(-3価)に帯電しているとみなせる。よって、空孔は、そのままの状態では勿論、正の+1価または+2価のイオンにより占有されたとしても、まだ負に帯電している。このため、陽イオン空孔は、ホールを引きよせる。陽イオン空孔が正孔を捕獲すると、このホールセンター、すなわち陽イオン空孔と正孔のペアが生じる。前述の筆者の所属研究室の論文では、 LaAlO_3 に紫外光を照射すると生じる2.7と3.5 eVの光吸収帯はホールセンターに起因するとした^[4-11]。よって、酸素中熱処理を行うと生じる2.7、3.5eVの光吸収帯も同様にホールセンターに起因すると考えられる。

2つ目の欠陥は、不純物である。図4-4(b)に示すESRシグナルから分かるとおり、本研究に用いた LaAlO_3 には、不純物として Fe^{3+} が含まれる。これらの不純物はアルミニウム鉱石に含まれるCrやFeなどの遷移金属不純物が LaAlO_3 に残ったものである可能性が高い^[4-14-4-16]。図4-4(b)及び図4-5に示すように、約 500°C よりも高い温度の酸素中での熱処理により Fe^{3+} のシグナルが消えることは、 Fe^{3+} が電子を捕獲し Fe^{2+} に還元されることを示す。

以上の通り、 LaAlO_3 における2.7、3.5eVの光吸収帯は陽イオン空孔による正孔の捕獲を示し、 Fe^{3+} のESRシグナルの減少は Fe^{3+} による電子の捕獲を示す。これらの変化は、高温での酸

素中熱処理により、熱による電離、言い換えれば、電子と正孔対の生成が起きるとすれば自然に説明できる。LaAlO₃を高誘電率材料として用いる場合、このような電子・正孔対の生成とそれに続く点欠陥の価数変化は、MOSFETの電気的特性に大きな影響を与える可能性があるため、上記の知見は重要となる。

酸化雰囲気中での熱処理の後に500°C以上の還元雰囲気中での熱処理を行うと、図4-6に示すように、酸化雰囲気中と逆の反応、すなわち、光吸収の減少とESRシグナル強度の増加が起こる。これは、Fe³⁺イオンに捕獲された電子と、陽イオン空孔に捕獲された正孔が、それぞれ脱離して再結合する事を示す。また、図4-7及び図4-8に示すように、LaAlO₃に還元性雰囲気中の熱処理のみ行くと、光吸収スペクトルやESRスペクトルにおいて有意な変化は起こらない。ここで、 α -Al₂O₃結晶においては、還元処理は光学特性に影響を与えない。この理由は、 α -Al₂O₃結晶においては、最初から陰イオンが不足しているためであると報告されている^[4-17]。もしLaAlO₃でも同様であると仮定すれば、本研究で用いた未処理のLaAlO₃結晶は、酸素(O²⁻)が欠損している状態であると言える。酸素が欠損している結晶に対し、還元熱処理が影響を与えないことは当然である。また、LaAlO₃では、約460°C以上の温度において、酸素空孔の拡散が起こることが報告されている^[4-18,4-19]。さらに、ペロブスカイト型酸化物結晶への酸素の混入は、酸素空孔の拡散により酸素の侵入経路が出来るためであることも報告されている^[4-20,4-21]。よって、約500°C以上で起こる酸素空孔の拡散は、間違いなく熱処理による電子と正孔の生成、およびそれによるFe³⁺と陽イオン空孔の価数変化と関係していると考えられる。

4.4.2. LaAlO₃への酸素中熱処理とYAlO₃への大気中熱処理の影響の比較

前述の通り、LaAlO₃に500°C以上の酸素中熱処理を行うと、光照射^[4-11]と同様の電子と正孔の生成が起き、電子がFe³⁺と結合してFe²⁺に価数変化し、正孔が等価的に-3価の陽イオン空孔に捕獲されてホールセンターが生じる。4.0、4.5eV吸収帯についても、その原因が原子空孔であるにせよ、不純物であるにせよ、価数変化により吸収が増加したと考えられる。

一方、前述のYAlO₃についての結果を纏めると、1000°C以下では光吸収、ESRシグナル強度はともに大きく変化せず、1000°C以上になると4.6、5.5eVでの光吸収帯が増加する。この光吸収帯は酸素空孔(FとF⁺中心)が原因とされている^[4-22,4-23]ことから、1000°C以上で酸素空孔の価数変化が起こることが示唆される。価数変化の詳しい機構は不明であるものの、1160°C以上で見られる結晶表面の凹凸の出現と結晶構造変化^[4-24]と何らかの関連を有する事も考え

られる。このように、 YAlO_3 は、 1000°C 以上で吸収増加と表面の凹凸が生じるのみであり、 500°C 付近から前記の種々の変化がみられる LaAlO_3 とは対照的である。すなわち、 YAlO_3 の方が LaAlO_3 より熱に対して安定であることが分かる。

なお、 YAlO_3 の融点は 1870°C ^[4-25]であるのに対し、 LaAlO_3 の融点は 2100°C と YAlO_3 よりも高い^[4-26]。それにも関わらず、前述の通り、 LaAlO_3 の方が熱に対する安定性が低い。 LaAlO_3 の結晶構造は、室温では立方晶系から僅かに歪んだペロブスカイト構造となっているが、 $500\sim 550^\circ\text{C}$ 付近において立方晶ペロブスカイトへと変化すると報告されている^[4-27]。一方、 YAlO_3 では、このような温度上昇に伴う結晶形の変化は、知りうる限りでは報告されていない。確証はないが、 LaAlO_3 においては、融点は高いものの、 500°C 付近で結晶形の変化が生じることが、酸素空孔の拡散とそれによる点欠陥の価数変化を起こしている可能性が考えられる。

4.5. 結論

YAlO_3 および LaAlO_3 単結晶板に、大気あるいは酸素中熱処理、および窒素中熱処理を行い、それによる変化を、光吸収スペクトルやESRスペクトルから分析した。この研究で得られた重要な知見を以下にまとめる。

- (1) LaAlO_3 を 500°C 以上の酸素中で熱処理すると、陽イオン空孔による正孔の捕獲を示す2.7、3.5eVの光吸収帯の出現と、 Fe^{3+} による電子の捕獲を示す Fe^{3+} のESRシグナル強度の減少が起こる。
- (2) LaAlO_3 では、約 500°C 以上での熱処理により酸素空孔が拡散する結果、電子と正孔が生成し、それにより Fe^{3+} と陽イオン空孔の価数変化が起きると考えられる。
- (3) YAlO_3 の光吸収とESRシグナルの強度は、 1000°C 以下では大きく変化せず、 500°C から点欠陥の価数変化による種々の変化が起きる LaAlO_3 と対照的である。

参考文献

- [4-1] I. F. Elder and M. J. P. Payne, Optics. Comm. **148**, 265 (1998).
- [4-2] H. Y. Shen, Y. P. Zhou, R. R. Zeng, G. F. Yu, C. H. Huang, Z. D. Zeng, W. J. Zhang, W. X. Lin, and Q. J. Ye, J. Appl. Phys. **70**, 3373 (1991).
- [4-3] X. M. Duan, B. Q. Yao, G. Li, T. H. Wang, X. T. Yang, Y. Z. Wang, G. J. Zhao, and Q. Dong,

Laser Phys. Lett. **6**, 279 (2009).

[4-4] M. Moszyński, M. Kapusta, D. Wolski, W. Klamra, and B. Cederwall, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **404**, 157 (1998).

[4-5] M. Tardocchi, G. Gorini, A. Pietropaolo, C. Andreani, R. Senesi, N. Rhodes, and E. M. Schooneveld, Rev. Sci. Instrum. **75**, 4880 (2004).

[4-6] K. Yasuda, S. Usuda, and H. Gunji, Appl. Radiat. Isot. **52**, 365 (2000).

[4-7] 松本 良輔, 加藤 博久, 富士時報, **77**, 326 (2004).

[4-8] M. Miura: U.S. Patent 7510986 B2 (2009).

[4-9] G. N. van den Hoven, E. Snoeks, and A. Polman, Appl. Phys. Lett. **62**, 14 (1993).

[4-10] J.T. Walsh, Jr., T.J. Flotte, and T.F. Deutsch, Lasers in Surgery and Medicine **9**, 314 (1989).

[4-11] D. Yamasaka, K. Tamagawa, and Y. Ohki, J. Appl. Phys. **110** 074103-1 (2011).

[4-12] C. H. Kim, J. W. Jang, S. Y. Cho, I. T. Kim, and K. S. Hong, Physica B **262**, 438 (1999).

[4-13] B. Basavalingu, H.N. Girish, K. Byrappa, and Kohei Soga, Mater. Chem. Phys. **112**, 723 (2008).

[4-14] D. Yamasaka, Y. Horii, T. Morimoto, and Y. Ohki, Jpn. J. Appl. Phys., **52**, 071501, (2013).

[4-15] T. P. Lee, C. Jang, B. Haselden, M. Dong, S. Park, L. Bartholomew, H. Chatham, and Y. Senzaki, J. Vac. Sci. Technol. **B 22**, 2295 (2004).

[4-16] E. Gaudry, D. Cabaret, P. Saintavit, C. Brouder, F. Mauri, J. Goulon, and A. Rogalev, J. Phys., Condens. Matter **17**, 5467 (2005).

[4-17] G. Molnár, J. Borossay, M. Benabdesselam, P. Iacconi, D. Lapraz, K. Süvegh, and A. Vértes, Phys. Status Solidi A **179**, 249 (2000).

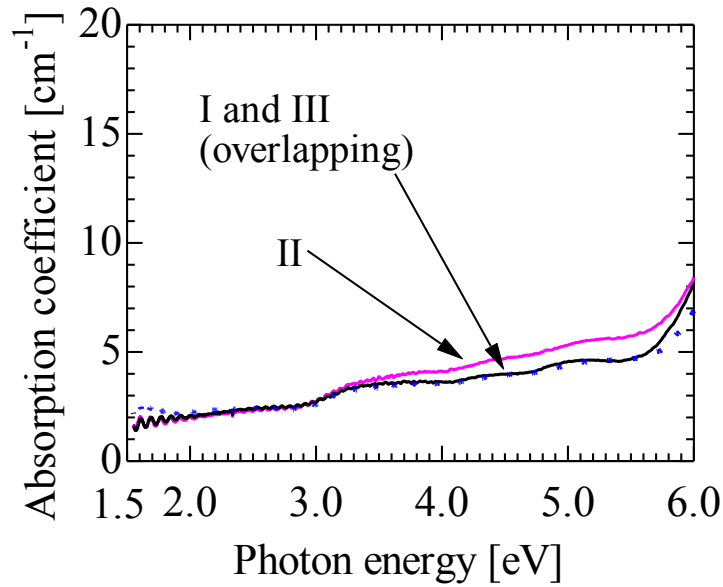
[4-18] K. Nomura, S. Okami, X. Xie, M. Mizuno, K. Fukunaga, and Y. Ohki, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 021502 (2011).

[4-19] S. A. Hayward, F. D. Morrison, S. A. T. Redfern, E. K. H. Salje, J. F. Scott, K. S. Knight, S. Tarantino, A. M. Glazer, V. Shuvaeva, P. Daniel, M. Zhang, and M. A. Carpenter, Phys. Rev. B **72**, 054110 (2005).

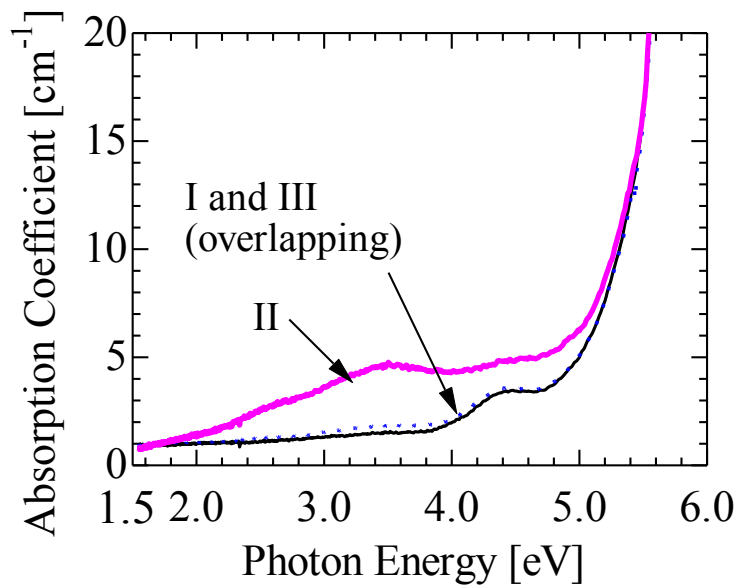
[4-20] M. Saiful Islam, Solid State Ionics **154–155**, 75 (2002).

[4-21] O. Buryy, Ya. Zhydachevskii, L. Vasylechko, D. Sugak, N. Martynyuk, S. Ubizskii, and K. D. Becker: J. Phys., Condens. Matter **22**, 055902 (2010).

- [4-22] Y. V. Zorenko, A. S. Voloshinovskii, and I. V. Konstankevych, *Opt. Spectrosc.*, **96** 532 (2004).
- [4-23] J. Chen, G. Zhao, D. Cao, H. Li, and S. Zhou, *Comput. Mater. Sci.* **46**, 225 (2009).
- [4-24] T. Inoue, T. Morimoto, and Y. Ohki, *Appl. Phys. A* **119**, 1423 (2015).
- [4-25] J.L. Caslavsky and D.J. Viechnicki, *J. Mater. Sci.* **15**, 1709 (1980).
- [4-26] M.R.B. Andreetta, E.R.M. Andreetta, and A.C. Hernandes, *J. Cryst. Growth* **275**, e757 (2005).
- [4-27] J. Mizusaki, I. Yasuda, J. Shimoyama, S. Yamauchi, and K. Fueki, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 467 (1993).

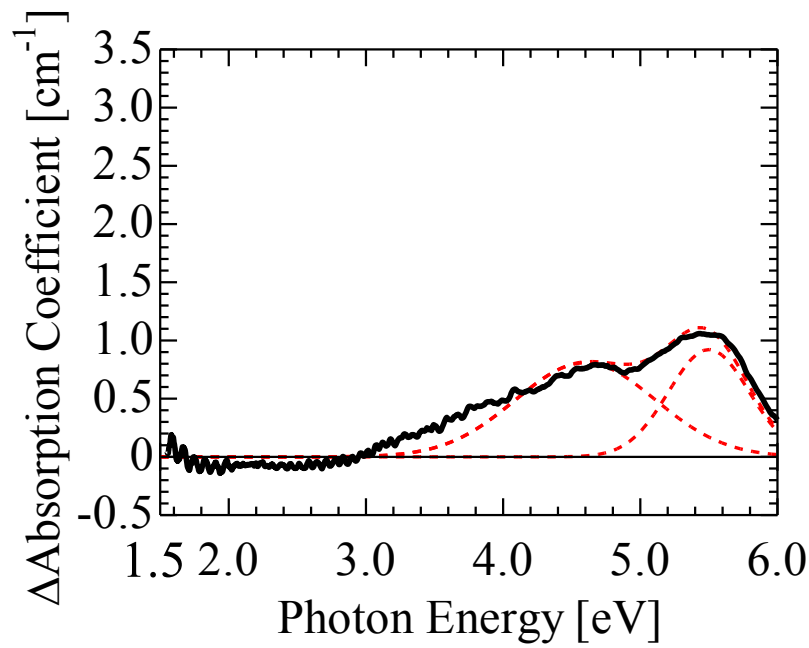


(a) YAlO_3

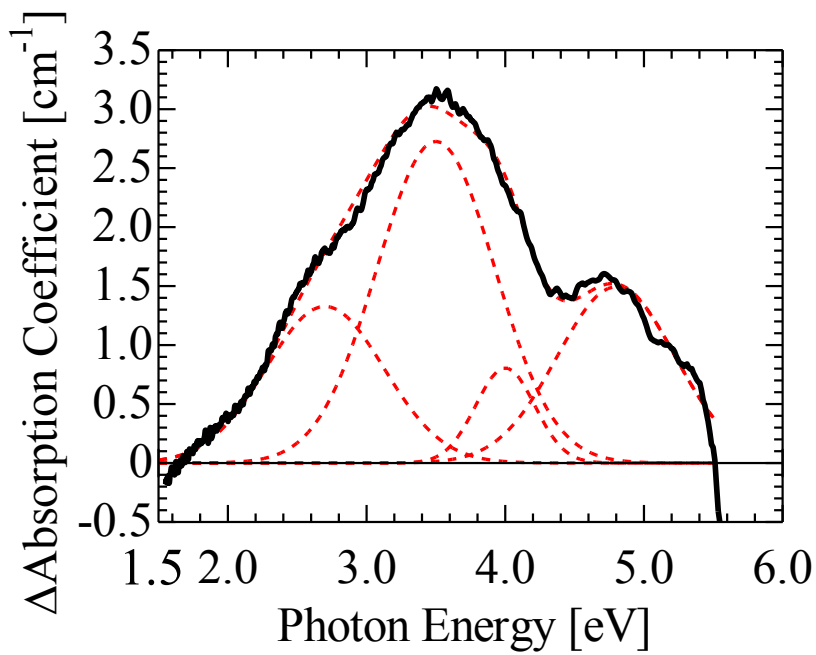


(b) LaAlO_3

Fig. 4-1. Optical absorption spectra observed in YAlO_3 (a) and LaAlO_3 (b) before and after the thermal annealing. Annealing temperature is 1000 °C for YAlO_3 and 700 °C for LaAlO_3 . Black curves (I) represent the coefficients observed in YAlO_3 and LaAlO_3 before the annealing, while pink curves (II) represent those observed in YAlO_3 after the annealing in air and in LaAlO_3 after the annealing in O_2 . Dotted blue curves (III) represent the coefficients observed in YAlO_3 and LaAlO_3 after the succeeding annealing in N_2 following the annealing in air or in O_2 . Note that curves I and III almost overlap each other.



(a) YAlO_3



(b) LaAlO_3

Fig. 4-2. Increments of absorption coefficients observed in YAlO_3 after the thermal annealing in air at 1000 °C (a) and LaAlO_3 after the thermal annealing in O_2 at 700 °C (b). Black curves represent the increments in coefficient by subtracting curves I in Fig. 4-1 from curves II, while red dashed curves represent the Gaussian fitting components.

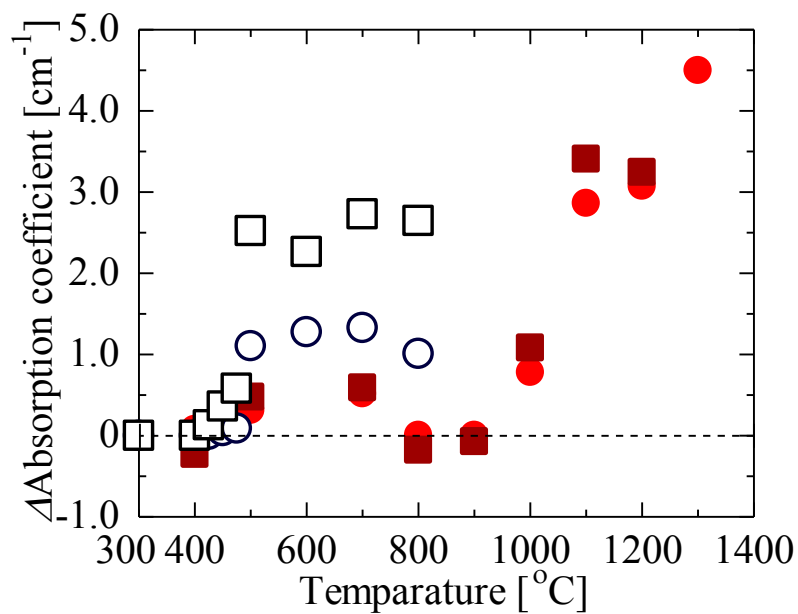
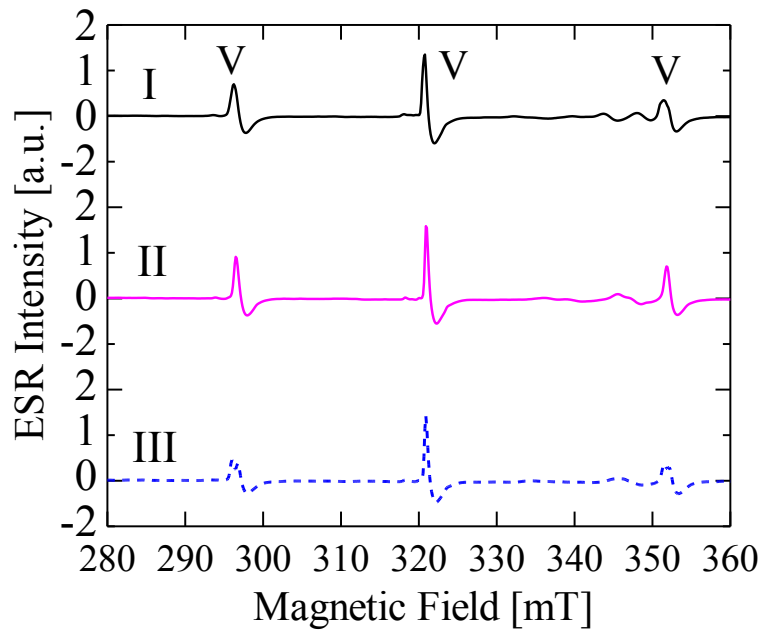
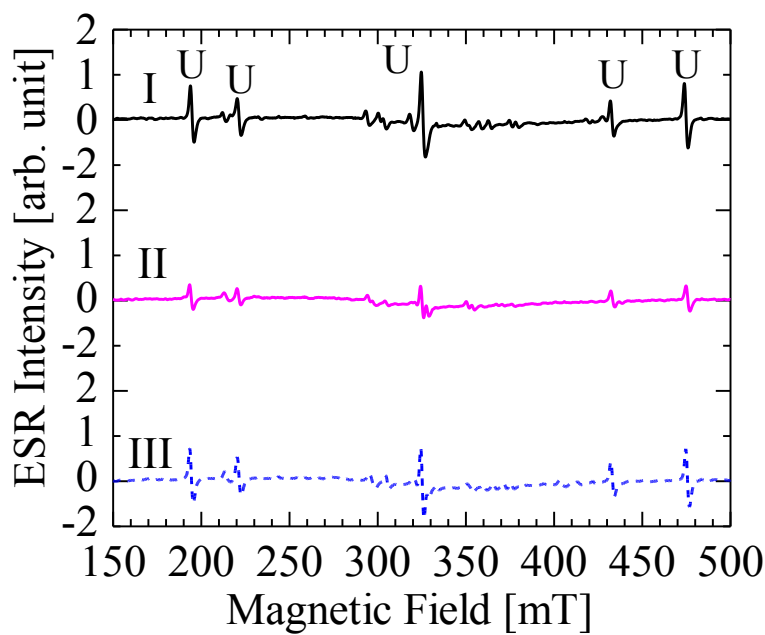


Fig. 4-3. Intensity changes of absorption components observed in YAIO₃ after the annealing in air and in LaAlO₃ after the annealing in O₂, as a function of annealing temperature. Open black circles and open black squares represent absorption components at 2.7 and 3.5 eV observed in LaAlO₃, respectively, while solid red circles and solid brown squares represent absorption components at 4.6 and 5.4 eV observed in YAIO₃, respectively.



(a) YAlO_3



(b) LaAlO_3

Fig. 4-4. ESR spectra observed in YAlO_3 (a) and LaAlO_3 (b) at room temperature before and after the annealing. Black curves (I) represent the spectra observed in YAlO_3 and LaAlO_3 before the annealing, while pink curves (II) represent those observed in YAlO_3 after the annealing at 1000 °C in air and in LaAlO_3 after the annealing at 700 °C in O_2 . Broken blue curves (III) represent the spectra observed in YAlO_3 and LaAlO_3 after the succeeding annealing in N_2 following the annealing in air or in O_2 .

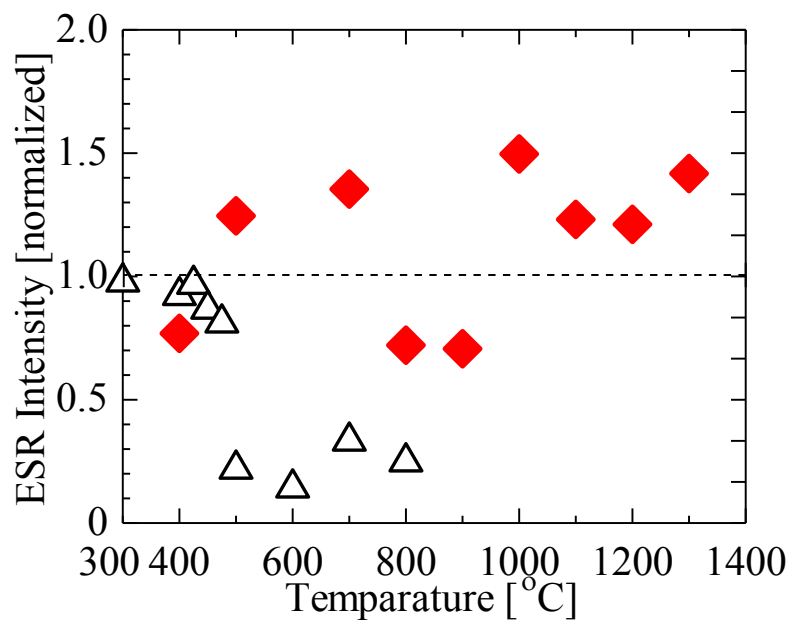


Fig. 4-5. Intensity change of ESR signal U due to Fe³⁺ in LaAlO₃ (open black triangles) induced by the thermal annealing in O₂ and that of ESR signal V due to Cr³⁺ in YAlO₃ (solid red diamonds) induced by the thermal annealing in air, as a function of annealing temperature.

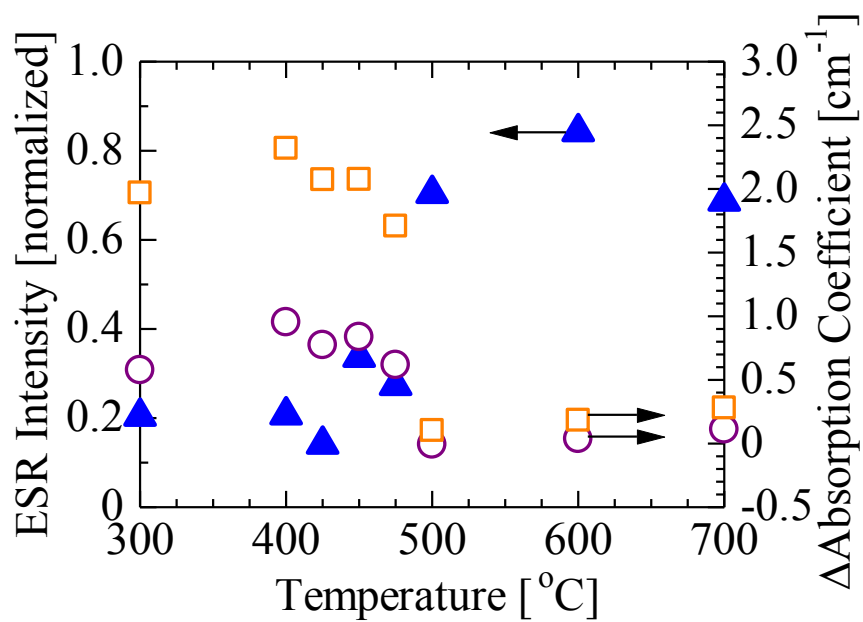


Fig. 4-6. Intensity changes of absorption components at 2.7 (open purple circles) and 3.5 (open orange squares) eV and those of ESR signals of Fe^{3+} (solid blue triangles) in LaAlO_3 , induced by the annealing in N_2 given after the preceding O_2 annealing at 700 °C, as a function of the N_2 annealing temperature.

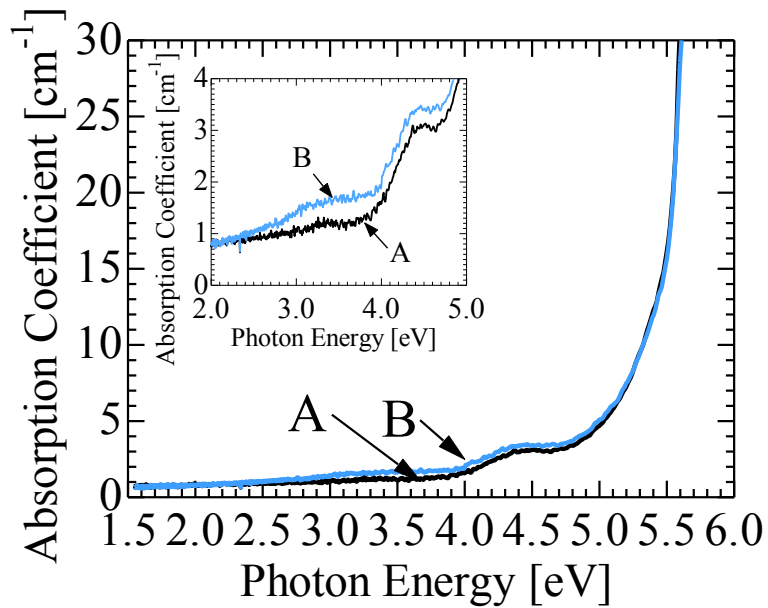


Fig. 4-7. Absorption coefficients before (curve A) and after (B) the annealing in N_2 at $800\text{ }^\circ\text{C}$, observed for the as-received $LaAlO_3$.

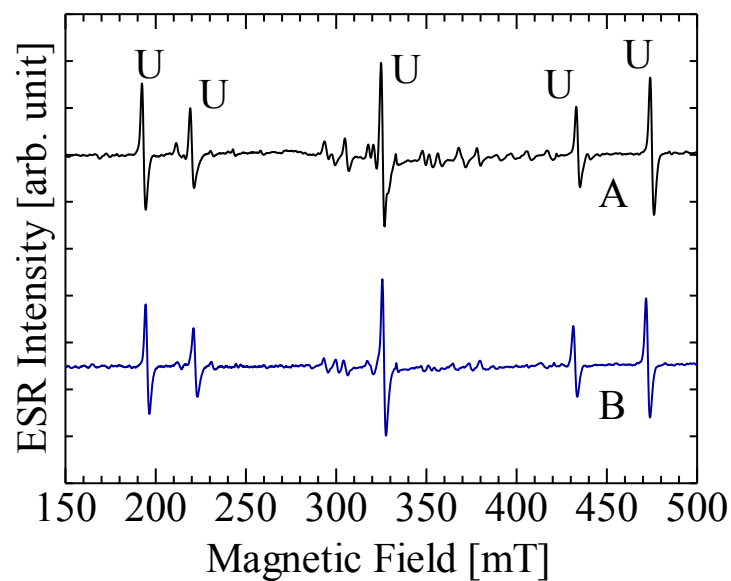


Fig. 4-8. ESR spectra observed at room temperature before (curve A) and after (B) the annealing in N_2 at $800\text{ }^\circ\text{C}$. The magnetic field was applied parallel to the principal axis.

第5章 まとめ

ここまでの2～4章において得られた知見を、以下の通りに纏める。

5.1. 第2章

YSZ中の酸素空孔の存在形態とその電子励起および緩和の過程を実験的に解明した。まず、PL測定により、YSZ結晶には、0.5mmの厚い試料であれ、160nm程度の薄い試料であれ、 Y_2O_3 の添加量に比例する量の酸素空孔が結晶構造の一部として本質的に存在することが分かった。さらに、電子を2つ捕獲した酸素空孔(F中心)によるとされるミリ秒オーダーの時定数を持つPLと、電子を1つ捕獲した酸素空孔(F^+ 中心)によるとされるナノ秒オーダーの時定数を持つPLが2.8eVにおいて観測されることを見出した。また、約5.0eVの光を照射すると F^+ 中心に起因するESRシグナルが出現し、その後、光照射を止めると、このESRシグナルは10分ほどで消滅することを明らかにした。ここで、価数の異なるF中心と F^+ 中心が、ともに2.8eVで発光する点に疑問を持ち、酸素空孔について以下の励起、緩和過程を提唱した。すなわち、YSZの酸素空孔は、最も安定な状態では、2つの電子を捕獲し電氣的に中性となるF中心の形を取り、紫外光の照射により1つの電子を放出し F^+ 中心となるが、約10分でF中心に戻る。これを基に、 F^+ 中心が直接励起されるとナノ秒オーダーの時定数を持つPLが出現する一方、励起されたF中心が電子を放出した後に基底状態に緩和するときに生じるPLは、結果としてミリ秒オーダーの時定数として観測されるとする、励起緩和過程のダイアグラムを呈示した。

5.2. 第3章

$YAlO_3$ 、 $LaAlO_3$ 、YSZ単結晶板に P^+ または B^+ イオンを注入する前後で、光吸収スペクトルやin-plane XRDパターン、PL励起および発光スペクトルを測定することにより、イオン注入による結晶性の低下が材料内の点欠陥とその発光に与える影響を解明した。まず、PL測定により、 $YAlO_3$ 、 $LaAlO_3$ 、YSZ全てにおいて酸素空孔のPLが見られること、ペロブスカイト構造による八面体配位子場を持つ $YAlO_3$ 、 $LaAlO_3$ では Cr^{3+} のPLが見られること、直接遷移型の $YAlO_3$ ではさらに、自己束縛励起子(STE)とアンチサイト欠陥のPLが見られることを見出した。つぎに、イオン注入後、全ての材料でX線回折ピーク強度の減少から結晶性低下を確認した上で、 $YAlO_3$ ではバンドギャップエネルギーよりわずかに低いエネルギーでの電子局在準位の生成を示す光吸収増加が見られると同時に、STE、アンチサイト欠陥、 Er^{3+} のPLが消滅すること、

YAlO₃とLaAlO₃ではCr³⁺のPL強度が低下することを見出した。さらに、3つの全ての材料で見られる酸素空孔のPL強度は、YSZでのみ減少し、YAlO₃、LaAlO₃では変化しないことを見出した。

上述のように、YAlO₃、LaAlO₃、YSZにおいて見られる各PLに与えるイオン注入の影響が、材料にもPLにも依存して異なる理由を、以下の通り考察した。まず、Cr³⁺はペロブスカイト構造の八面体型配位子場に入るとPLを生じるため、いずれの材料でも結晶性低下によりその配位子場が崩れるとPL強度が低下する。また、YAlO₃で見られるSTE、アンチサイトのPLは、伝導帯あるいはその裾準位への電子励起に起因するため、その電子準位がイオン注入により生成した局在準位に覆われることによりPLが生じなくなる。さらに、YAlO₃で見られるEr³⁺のPLはSTEからエネルギーを受け取り発光するために、STEのPLの消滅に伴い消滅する。一方、YAlO₃とLaAlO₃中の酸素空孔は、結晶性に依存しない点欠陥として存在するため、PLの強度は、イオン注入で変化しない。しかし、YSZ中の酸素空孔は結晶構造の一部として存在するため、イオン注入による結晶性低下とともに、そのPL強度は減少する。以上の通り、いずれのPLでも、その原因の欠陥が結晶構造やバンド構造に依存して存在する場合のみ、結晶性低下により強度減少、もしくは消滅することが明らかになった。

5.3. 第4章

熱、あるいはそれによる結晶構造変化が、点欠陥の構造や価数に与える影響を解明するために、YAlO₃、LaAlO₃単結晶板を大気あるいは酸素中で熱処理した後に、続けて窒素中で熱処理し、それぞれの熱処理が光吸収スペクトルやESRスペクトルに与える影響を調べた。その結果、YAlO₃では1000°C以下では光吸収、ESRシグナル強度はともに大きく変化せず、熱に対して安定であることが分かった。これに対して、LaAlO₃を500°C以上の酸素中で熱処理すると、等価的に3価の陽イオン空孔が正孔を捕獲して生じるホールセンターによる2.7、3.5eVの光吸収帯が出現するとともに、Fe³⁺が電子を捕獲してFe²⁺に価数変化することにより、Fe³⁺のESRシグナル強度が減少することを見出した。さらに、酸素中の熱処理に続き500°C以上の窒素中での熱処理を行うと、酸素中熱処理で増加した光吸収と、減少したESRシグナル強度が、ともに酸素中熱処理前の値に戻ることを見出した。以上より、酸素中での熱処理により生成する電子と正孔によってFe³⁺と陽イオン空孔がそれぞれ還元、酸化され、それが、窒素中熱処理

によって元に戻る反応が起こることが分かった。LaAlO₃では460°C以上において酸素空孔が拡散するとされており、この拡散が電子と正孔の生成に関わっていると考えられる。

5.4. 各工業的応用に際しての課題や改善策

上記第2～4章に纏めた、本研究において明らかとなった各材料の利点、および課題と改善策を以下に纏める。まず、第2章より、YSZが結晶構造の一部として含む酸素空孔は、紫外光によって価数変化する。密封されたSOFCの固体電解質に用いられる場合、YSZが紫外光に晒される事は考えにくいだが、高電界の印加や動作中の高温環境下で価数変化が起こるか否かを調べることは、SOFCの特性向上にとって重要と考えられる。また、YSZが半導体ゲート絶縁膜に用いられる場合には、製造工程の一つであるエッチングにおいて紫外光が用いられるため、そのときにYSZが紫外光に晒されない工夫が必要と考えられる。さらに、今後実用化が進むであろう、透明高分子基板上に電気回路を構成可能なフレキシブル半導体にYSZを用いる場合は、絶縁膜が紫外光を含む太陽光に晒されるため、特に注意を要する。対策としては、酸素空孔が生じる原因となるY₂O₃の添加量を調整することや、誘電率が下がることと引き換えに、結晶化させずにアモルファスの状態で用いること等が考えられる。

次に、第3章より、YAlO₃、LaAlO₃、YSZにおいて、結晶構造やバンド構造に依存して存在する欠陥のPLのみ、結晶性低下によりその強度が減少する。特に、YAlO₃に見られるEr³⁺とSTE、アンチサイトのPLは、結晶性低下により完全に消滅するため、これらのPLを実用化する際には、母体結晶の結晶性の低下には細心の注意を払う必要がある。また、Cr³⁺のPLも、前記のEr³⁺とSTE、アンチサイトのPLほどでは無いものの結晶性低下による強度低下が見られるために、このPLを利用する際には注意が必要である。一方、酸素空孔のPLを用いる場合は、材料により特性が異なる。すなわち、YAlO₃、LaAlO₃では、酸素空孔のPL強度は結晶性の影響を受けないのに対し、YSZでは結晶性低下によりPL強度が低下するため、結晶性を高く維持する必要がある。なお、一般にイオン注入などで無機結晶の結晶性が低下した場合、その熱処理により、結晶性を回復出来ることが知られている。各PLへの熱処理の効果の検証は、今後詳しく行う予定であるものの、現時点では、少なくともYAlO₃のCr³⁺によるPLは800～900°C以上、YSZの酸素空孔によるPLは300°C以上の熱処理によって回復することが分かっている。

第4章では、熱処理がYAlO₃とLaAlO₃中の欠陥に与える影響を比較した結果、YAlO₃では1000°C以上で酸素空孔が価数変化し、LaAlO₃では500°C以上で陽イオン空孔とFe³⁺が価数

変化することを示した。よって、イオン注入などにより低下した結晶性を熱処理によって回復させるときは、上記の原子空孔や不純物の価数変化を避けるために、これらの温度より低い温度で熱処理する必要がある。

謝辞

まず、この学位論文に関わる、全ての研究テーマの立ち上げを始めとし、研究方針や論文投稿、博士学位審査に至る全ての過程を通じてご助言とご指導を頂いた、指導教授の大木義路教授に対して、心から感謝の意を申し上げます。

また、とくに第 2 章の内容に関して、数多くのご議論、ならびにご指導を頂いた、大木研究室の先輩である加藤宙光様、伊藤俊秀様、高瀬雅之様に、多大な感謝を申し上げます。さらに、学位審査において副査をお引き受け頂いた宗田孝之教授、牧本俊樹教授、小林正和教授、ならびに公聴会にご参加頂いた武田京三郎教授、柳谷隆彦准教授には、貴重なご助言やコメントを頂いたことについて大変深く感謝申し上げます。

UVSOR におけるシンクロトロン放射光の利用に際し、度々サポートして頂いた蓮本正美様、また、UVSOR シンポジウムにお誘い頂いた上、貴重なご助言を頂いた山形大学の北浦守教授に、深く御礼申し上げます。

また、度々私を励まし、またご相談に乗って頂いた、産業技術総合研究所の野村健一様、大木研究室において本学位論文のテーマを共に研究し、多大なお力添えを頂いた、山坂大樹君、堀井陽介君、井上貴博君、金子昇司君、針間正幸君、黒田康裕君に深く感謝いたします。また、大木研究室の全てのメンバーに対しても、楽しく充実した時間を過ごすことが出来たことを大変感謝しております。

最後に、度々私を励まし、見守って頂いた家族と友人に心から感謝の意を表します。

研究業績

種 類 別	著者、題名、学会名・掲載誌名、掲載頁、発表・発行年月
1. 原著論文	<p>○1-1. 黒田康裕, 森本貴明, 大木義路, “YSZの酸素空孔に与えるイオン注入の影響”, 電気学会論文誌A, Vol. 136, No. 9, pp. 592-593, [DOI: 10.1541/ieejfms.136.592], 2016.9.</p> <p>○1-2. <u>Takaaki Morimoto</u>, Yasuhiro Kuroda, and Yoshimichi Ohki, “Electronic Excitation and Relaxation Processes of Oxygen Vacancies in YSZ and Their Involvement in Photoluminescence”, Applied Physics A, Vol. 122, pp. 790(1)-790(8), [DOI: 10.1007/s00339-016-0327-x], 2016.8.</p> <p>○1-3. <u>Takaaki Morimoto</u>, Masayuki Harima, Yosuke Horii, and Yoshimichi Ohki, “Involvement of Crystallinity in Various Luminescent Bands in Yttrium Aluminate”, Nucl. Instrum. Meth. B, Vol. 366, pp. 198-205, [DOI: 10.1016/j.nimb.2015.10.072], 2016.1.</p> <p>○1-4. Masayuki Harima, <u>Takaaki Morimoto</u>, and Yoshimichi Ohki, “Structural Change Induced in LaAlO₃ by Ion Implantation,” IEEJ Trans. Electr. Electron. Eng., Vol. 11, No. 1, pp. 5-9, [DOI: 10.1109/ISEIM.2014.6870748], 2016.1.</p> <p>○1-5. Shoji Kaneko, <u>Takaaki Morimoto</u>, and Yoshimichi Ohki, “Cause of the Appearance of Oxygen Vacancies in Yttria-stabilized Zirconia and Its Relation to 2.8-eV Photoluminescence,” Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 54, pp. 06GC03(1)-06GC03(8), [DOI: 10.7567/JJAP.54.06GC03], 2015.6.</p> <p>1-6. 森本貴明, 堀井陽介, 井上貴博, 金子昇司, 針間正幸, 大木義路, “半導体高誘電率材料LaAlO₃とYAlO₃中の点欠陥 ～その種類と構造、光・熱・イオンの影響～”, 放電研究 Vol. 57, No. 2, pp. 3-12, 2014.7.</p> <p>○1-7. Daiki Yamasaka, Yosuke Horii, <u>Takaaki Morimoto</u>, and Yoshimichi Ohki, “Roles of Point Defects in Thermally Enhanced Generation and Transfer of Electrons and Holes in LaAlO₃”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 52, pp. 071501(1)-071501(5), [DOI: 10.7567/JJAP.52.071501], 2013.6.</p> <p>○1-8. <u>Takaaki Morimoto</u>, Masayuki Takase, Toshihide Ito, Hiromitsu Kato, and Yoshimichi Ohki, “Defects in Yttria-Stabilized Zirconia Induced by Irradiation of Ultraviolet Photons”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 47, No. 8, pp. 6858-6862, [DOI: 10.1143/JJAP.47.6858], 2008.8.</p>

種 類 別	著者、題名、学会名・掲載誌名、掲載頁、発表・発行年月
2. 招待講演 (国内)	2-1. 森本貴明, 大木義路, “ YAlO_3 中の点欠陥よりのフォトルミネセンス(講演奨励賞受賞記念講演)”, 第76回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, 13p-2L-7, 名古屋, 2015.9.
3. 国際会議	<p>3-1. Shoji Kaneko, <u>Takaaki Morimoto</u>, and Yoshimichi Ohki, “Ion-Induced Deformation of the Crystal Structure of Yttria-Stabilized Zirconia and Its Thermal Recovery”, 36th International Symposium on Dry Process (DPS2014), P-23, Yokohama, Japan, 2014.11.</p> <p>3-2. Masayuki Harima, Yosuke Horii, <u>Takaaki Morimoto</u>, and Yoshimichi Ohki, “Structural Change Induced in LaAlO_3 by Ion Implantation”, Conference Proceedings of ISEIM 2014, pp. 180–183, Niigata, Japan, 2014.6.</p> <p>3-3. Daiki Yamasaka, Yosuke Horii, <u>Takaaki Morimoto</u>, Yoshimichi Ohki, “Thermally Enhanced Electron and Hole Transfers to Point Defects in LaAlO_3 Single Crystal”, 2012 Materials Research Society (MRS) Fall Meeting, Boston, USA, TT5.04, 2012.11.</p> <p>3-4. <u>Takaaki Morimoto</u>, Masayuki Takase, Toshihide Ito, Hiromitsu Kato, Yoshimichi Ohki, “Defects in Yttria-Stabilized Zirconia Induced by Irradiation of Ultraviolet Photons”, 29th International Symposium on Dry Process (DPS2007), P2-08, Yokohama, Japan, 2007.11.</p>
4. 国内発表	<p>4-1. 黒田康裕, <u>森本貴明</u>, 大木義路, “フォトルミネセンスによる無機固体におけるイオン注入で誘起された構造変化の分析”, 第25回日本MRS年次大会, E3-O8-007, 横浜, 2015.12.</p> <p>4-2. 黒田康裕, <u>森本貴明</u>, 大木義路, “YSZの酸素空孔に起因するフォトルミネセンスの減衰特性”, 平成27年電気学会基礎・材料・共通部門大会講演予稿集, 17-P-47, 金沢, 2015.9.</p> <p>4-3. 針間正幸, <u>森本貴明</u>, 大木 義路, “LaAlO_3 の発光に与えるイオン照射と熱処理の影響”, 第46回電気電子絶縁材料システムシンポジウム講演予稿集, MVP-12, pp. 225-228, 北九州, 2015.9.</p> <p>4-4. 黒田康裕, <u>森本貴明</u>, 大木義路, “YSZにおける酸素空孔に起因するフォトルミネセンスの2種の時定数の原因”, 第46回電気電子絶縁材料システムシンポジウム予稿集, MVP-25, 北九州, 2015.9.</p>

種 類 別	著者、題名、学会名・掲載誌名、掲載頁、発表・発行年月
	<p>4-5. 針間正幸, <u>森本貴明</u>, 大木義路, “LaAlO₃ のフォトルミネセンスに与える熱処理の影響”, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 平塚, 2015.3.</p> <p>4-6. <u>森本貴明</u>, 金子昇司, 大木義路, “YSZ 中の酸素空孔による発光の励起・緩和機構”, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 平塚, 2015.3.</p> <p>4-7. 黒田康裕, 金子昇司, <u>森本貴明</u>, 大木義路, “YSZ における酸素空孔に起因するフォトルミネセンス”, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 平塚, 2015.3.</p> <p>4-8. 黒田康裕, 金子昇司, <u>森本貴明</u>, 大木義路, “高誘電率絶縁体 YSZ における酸素空孔に起因するフォトルミネセンス”, 2014 年度放電学会年次大会講演論文集, pp. 72-73, 東京, 2014.12.</p> <p>4-9. 飯川翔太, 井上貴博, 針間正幸, <u>森本貴明</u>, 大木義路, “高誘電率ゲート絶縁膜材料 YAIO₃ 中での Cr³⁺, Er³⁺, Eu³⁺ 起因のフォトルミネッセンスの発現機構”, 2014 年度放電学会年次大会講演論文集, pp. 82-83, 東京, 2014.12.</p> <p>4-10. 大木義路, <u>森本貴明</u>, “シングルバンチ利用による誘電体からの発光の時間分解測定”, UVSOR シンポジウム 2014, 岡崎, 2014.11.</p> <p>4-11. <u>森本貴明</u>, 井上貴博, 金子昇司, 針間正幸, 大木義路, “イオン照射で YAIO₃ に生じる損傷に熱処理が与える影響”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, 19a-A9-5, 札幌, 2014.9.</p> <p>4-12. 金子昇司, 井上貴博, 針間正幸, <u>森本貴明</u>, 大木義路, “YSZ 単結晶に与えるイオン照射と光照射の影響の比較”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, 19a-A9-4, 札幌, 2014.9.</p> <p>4-13. 金子昇司, 井上貴博, 針間正幸, <u>森本貴明</u>, 大木義路, “高誘電率材料 YSZ, LaAlO₃, YAIO₃ 中に存在する酸素空孔の比較”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, 19a-A9-3, 札幌, 2014.9.</p> <p>4-14. 針間正幸, <u>森本貴明</u>, 井上貴博, 金子昇司, 大木義路, “LaAlO₃ 単結晶へのイオン照射による La および酸素空孔の生成”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, 19a-A9-2, 札幌, 2014.9.</p> <p>4-15. 金子昇司, 堀井陽介, <u>森本貴明</u>, 大木義路, “イオン照射による YSZ の結晶崩壊と熱処理による回復”, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 20a-F11-8, 東京, 2014.3.</p>

種 類 別	著者、題名、学会名・掲載誌名、掲載頁、発表・発行年月
	<p>4-16. <u>森本貴明</u>, 金子昇司, 大木義路, “高誘電率材料 LaAlO₃ と YAlO₃ の安定性 (III) ～熱の影響～”, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 20a-F11-11, 東京, 2014.3.</p> <p>4-17. <u>森本貴明</u>, 堀井陽介, 針間正幸, 大木義路, “高誘電率材料 LaAlO₃ と YAlO₃ の安定性 (I) ～イオン照射の影響～”, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 20a-F11-9, 東京, 2014.3.</p> <p>4-18. 針間正幸, 堀井陽介, <u>森本貴明</u>, 大木義路, “イオン照射による LaAlO₃ の結晶性の低下”, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 20a-F11-6, 2014.3.</p> <p>4-19. 針間正幸, 堀井陽介, <u>森本貴明</u>, 大木義路, “半導体高誘電率材料 YAlO₃ 中における Cr³⁺および Er³⁺起因のフォトルミネセンスの発現機構”, 2013 年放電学会年次大会 予稿集, pp. 63-64, 東京, 2013.11.</p> <p>4-20. <u>森本貴明</u>, 堀井陽介, 井上貴博, 金子昇司, 大木義路, “半導体高誘電率材料 LaAlO₃・YAlO₃ 中の点欠陥 ～その種類と構造, 光・熱・イオンの影響～”, 2013 年 放電学会 年次大会 予稿集, pp. 39-47, 東京, 2013.11.</p> <p>4-21. 堀井陽介, <u>森本貴明</u>, 大木義路, “YAlO₃ 単結晶に与えるイオン照射およびその後の熱処理の影響”, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, 19a-C11-5, 京都, 2013.9.</p> <p>4-22. <u>森本貴明</u>, 山坂大樹, 堀井陽介, 井上貴博, 大木義路, “YAlO₃ 中の点欠陥(VI) ～LaAlO₃ との比較～”, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 29p-A9-4, 厚木, 2013.3.</p> <p>4-23. <u>森本貴明</u>, 高瀬雅之, 伊藤俊秀, 加藤宙光, 大木義路, “イットリア安定化ジルコニアへの紫外光照射による欠陥生成とその熱アニーリング”, 第 53 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 23p-V-11, 東京, 2006.3.</p>
5. 刊行物への掲載	<p>5-1. Masayuki Harima, <u>Takaaki Morimoto</u>, and Yoshimichi Ohki, “Effects of Ion Implantation and Thermal Annealing on PL Due to Cr³⁺ in LaAlO₃”, UVSOR Activity Report 2015, p. 119, 2016.8.</p> <p>5-2. Shoji Kaneko, <u>Takaaki Morimoto</u>, and Yoshimichi Ohki, “Charging States of Oxygen Vacancies in Ytria-stabilized Zirconia Analyzed by the Decay of Photoluminescence”, UVSOR Activity Report 2014, p. 59, 2015.7.</p>

種 類 別	著者、題名、学会名・掲載誌名、掲載頁、発表・発行年月
<p>6.その他 (本研究とは直接関係のない業績) (原著論文)</p> <p>(国際会議)</p> <p>(国内発表)</p>	<p>5-3. Masayuki Harima, Yosuke Horii, <u>Takaaki Morimoto</u>, and Yoshimichi Ohki, “Photo-luminescence Study on Structural Deformation of LaAlO₃ Induced by Ion Implantation”, UVSOR Activity Report 2013, p. 65, 2014.7.</p> <p>5-4. Yosuke Horii, <u>Takaaki Morimoto</u> and Yoshimichi Ohki, “Effect of Ion Implantation on the Crystallinity of YAlO₃ Single Crystal”, UVSOR Activity Report 2012, p. 131, 2013.8.</p> <p>6-1. Takahiro Inoue, <u>Takaaki Morimoto</u>, and Yoshimichi Ohki, “Experimental Observations on the Crystalline Structures of YAlO₃ Single Crystal at High Temperatures,” Applied Physics A Vol. 119 Issue 4, pp. 1423-1429, [DOI: 10.1007/s00339-015-9115-2], 2015.6.</p> <p>6-2. Takahiro Inoue, <u>Takaaki Morimoto</u>, Shoji Kaneko, Yosuke Horii, and Yoshimichi Ohki, “Crystalline Structures of YAlO₃ Single Crystal at High Temperatures,” Conference Proceedings of ISEIM 2014, pp. 208–211, Niigata, Japan, 2014.6.</p> <p>6-3. <u>森本貴明</u>, 大木義路, “熱処理によるペロブスカイトイットリウムアルミネートの構造変化がフォトルミネセンスに与える影響”, 第63回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 20a-W833-3, 東京, 2016.3.</p> <p>6-4. 黒田康裕, <u>森本貴明</u>, 大木義路, “YAlO₃のテラヘルツ周波数帯における吸収スペクトル”, 第63回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 19p-W833-3, 東京, 2016.3.</p> <p>6-5. 井上貴博, 金子昇司, 針間正幸, <u>森本貴明</u>, 大木義路, 水野麻弥, 福永香, “熱処理が YAlO₃ 単結晶のテラヘルツ吸収に与える影響”, 第75回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集, 19a-A9-1, 札幌, 2014.9.</p> <p>6-6. 針間正幸, <u>森本貴明</u>, 大木義路, “フォトルミネセンスによる高誘電率誘電体 LaAlO₃ 中の La 空孔検出の可能性”, 平成 26 年電気学会基礎・材料・共通部門大会講演論文集, 21-F-pP-11, 長野, 2014.8.</p> <p>6-7. <u>森本貴明</u>, 井上貴博, 大木義路, “高誘電率材料 LaAlO₃ と YAlO₃ の安定性 (II) ～光照射の影響～”, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 相模原, 20a-F11-10, 2014.3.</p> <p>以上の他に 17 件の国内発表あり。</p>