

## 研究報告 21

# CsCl - PbCl<sub>2</sub> 薄膜の光学的性質

### Optical properties of CsCl-PbCl<sub>2</sub> films

鈴木勝士郎, 斎藤忠昭, 近藤新一

K.suzuki, T.saito and S.kondo

福井大学遠赤外領域開発研究センター

*Research Center for Development of Far-Infrared Region,*

*Fukui University, Fukui 910-8507, Japan*

### Abstract

The complex optical constants (real and imaginary parts of refractive index) of amorphous and crystalline CsPbCl<sub>3</sub> have been determined by the method of Kramers-Kronig analyses of the absorption spectrum of film samples. The resulting values and their dispersion in the transparent region are in excellent agreement with those measured by an interference method. The fundamental optical absorption spectrum is explained in terms of Pb<sup>2+</sup>-ion excitation, similar to the case of isolated Pb<sup>2+</sup>-ions doped in fcc alkali halides. The B band in the spectrum is shown to borrow its intensity from a band lying higher in energy than the C band.

## 1. はじめに

金属や、半導体などの無機化合物には多くの種類が存在し、それらの物質を取り扱った分野には、“金属物理学”や“半導体物理学”が確立されている。しかし、金属のハロゲン化物（金属ハライド）には金属や半導体よりも種類が多く、光物性物理学において中心的な研究素材として知られているにもかかわらず、“金属ハライド物理学”というものが無い。我々は、従来アモルファスにならないとされてきた、 $\text{Pb}\cdot\text{Tl}\cdot\text{Cd}\cdot\text{Cu}$ 等を金属として含む金属ハライドについて、アモルファス薄膜の電子状態や、これに熱処理を施して生成したナノ結晶の電子状態を分光学的に研究してきた。その結果、これらの薄膜は、非常に高い光透過率を示す、光を照射すると高い光透過率を維持したまま結晶化する、各物質に特徴的な結晶化温度が存在する、結晶化したときに現われる励起子吸収に量子サイズ効果が見られる、などの様々な光学的特性を示す事がわかった。また、薄膜の干渉スペクトルから透明領域における屈折率を求め、更に Kramers-Kronig の関係式を用いて吸収領域における光学定数を求める研究も進められている。本研究では一般的にアモルファスにならないとされている  $\text{CsCl}$  と、アモルファスになるとされている  $\text{PbCl}_2$  とを、1:1、9:1 のそれぞれの比で混ぜ合わせた試料を用いて、 $\text{CsPbCl}_3$ 、 $\text{Cs}_4\text{PbCl}_6$  の薄膜を生成し、その光学的特性を調べた。

## 2. 実験方法

薄膜生成には抵抗加熱真空蒸着法を用いた。蒸着には、先端にタングステンバスケットを固定した蒸着ガンを用いた。蒸着させる試料をガンで加熱蒸発させることによって低温（77K）または高温（300K）の石英基板上に薄膜を蒸着させた。基板は、そのまま加熱、冷却などの熱処理が出来るよう、クライオスタットの銅製サンプルホルダーに直接とりつけて固定した。蒸着時間は、透過光強度や反射光強度をチャートレコーダーにモニターして、それを見ながらガンに取り付けてあるシャッターを開閉する事で調節した。スペクトルの測定は波長走査形分光器を用いて行い、光源には波長領域に応じて Xe ランプと  $\text{D}_2$  ランプを使い分けた。

## 3. 測定結果と考察

図 1 は液体窒素温度で蒸着した  $\text{Cs}_4\text{PbCl}_6$  ( $x=0.1$ ) 薄膜を、Xe ランプ光源を用いて測定した吸収スペクトルである。実線の各スペクトルに付してある記号、例えば、ann.500K.10min.77K は、次のことを意味する。すなわち、77K で蒸着した薄膜(as-deposited 77K)を 500K で 10 分間アニールした後、77K でそのスペクトルを測定した、ことを示す。これに重ねてプロットした点線のスペクトルには記号が付記されていないが、これ

は 500K で 10 分アニールした後、RT(室温)で測定した (ann.500K.10min.RT) ものである。77K で蒸着した薄膜を RT でアニールすることによって第 1 吸収バンドが低エネルギー側へシフトし、アモルファス状態からより安定な別のランダムネットワークへと緩和している。この過程は不可逆変化である。また 500K でアニールすることによる吸収スペクトルの変化は薄膜が結晶化したためであり、それに伴う 4.4eV 付近の鋭い吸収は、5.7eV 付近の基礎吸収から切り離された Gauss 型の不純物吸収のように見える。しかし、これは Cs<sub>4</sub>PbCl<sub>6</sub> 結晶の局在吸

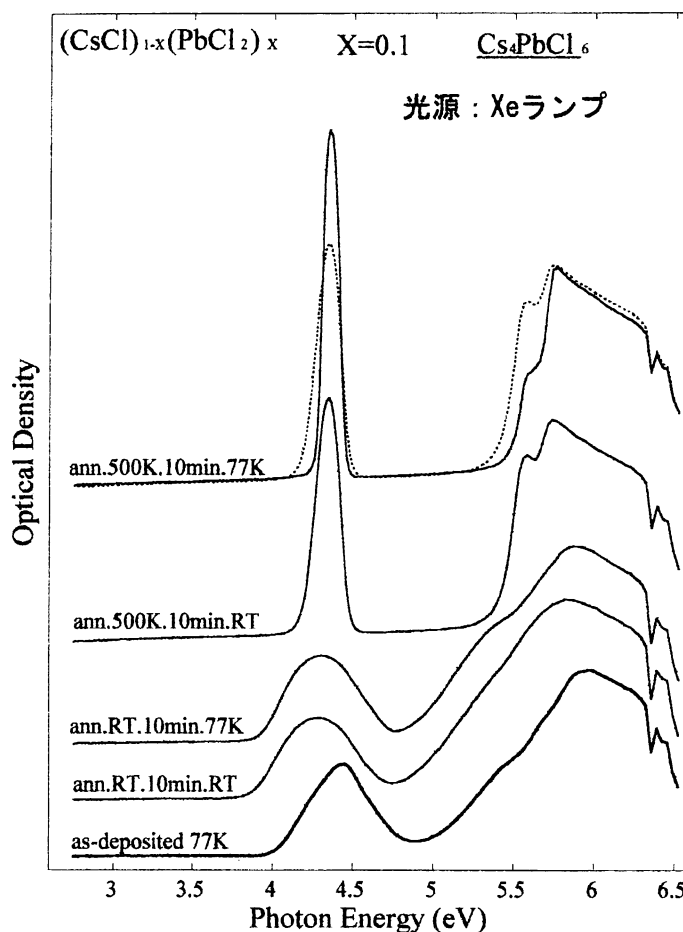


図 1 Xe ランプ光源を用いて測定した吸収スペクトル

収の現われであり、図 3 で示した Pb<sup>2+</sup> イオンによる <sup>1</sup>S<sub>0</sub> 状態から <sup>3</sup>P<sub>1</sub> 状態への電子遷移 A に基づくものである。500K でアニールした薄膜では、5.6eV 付近の吸収が、77K よりも RT における方が強くなっている。この吸収は図 3 における熱活性形の電子遷移 B に対応している。しかし、今の場合(すなわち Cs<sub>4</sub>PbCl<sub>6</sub> の場合)、この遷移強度の受け渡しは、fcc 型アルカリハライド中の Pb<sup>2+</sup> イオンの場合と異なって、より高いエネルギー側の電子によってもたらされている。

図 2 は高エネルギー側の構造を詳しく調べるため、5.7eV 付近の基礎吸収ピークの光学密度が 1.0 となるように膜厚を調節し、D<sub>2</sub> ランプ光源を用いて測定した吸収スペクトルである。点線は 470K でアニールした後、RT(室温)で測定したスペクトル (ann.470K.10min.RT) であり、77K で測定したスペクトル (ann.470K.10min.77K) と重ねてある。500K でアニールすると、薄膜の蒸発・透失現象・劣化がおこり吸収スペクトルは図のようにつぶれた。470K でアニールした薄膜では、77K で測定したときのスペクトルに、RT で測定したときと比べて 6.3eV 付近に余分な吸収バンドが現われた。したがって、上に述べた 5.6eV 付近の熱活性形の吸収は、この 6.3eV 付近の吸収に関する電子

準位から遷移強度を受けていることが結論される。

図4は液体窒素温度で蒸着した  $\text{CsPbCl}_3$  ( $x=0.5$ ) 薄膜を、 $\text{D}_2$  ランプ光源を用いて測定した吸収スペクトルである。450K でアニールする事により 3eV 付近に鋭い吸収が現われた。これは  $\text{Pb}^{2+}$  イオン副格子の上に生じる Wannier 型の励起子吸収に基づくものである。また、3eV 以下の透明領域における吸収は結晶粒界散乱による見かけの吸収である(結晶化温度は約 300K)。

図5に、高温(300K)の基板に蒸着した  $\text{CsPbCl}_3$  ( $x=0.5$ ) 薄膜の吸収スペクトルを示す。高温の基板に蒸着することで蒸着と同時に薄膜は部分的に結晶化し、蒸着直後の吸収スペクトル (as-deposited 300K) の 3eV 付近に弱い励起子吸収が現われた。その後 350K で 12 時間、24 時間アニールし続けた結果、薄膜の結晶成長が進み、3eV 付近の励起子吸収が次第に強く鋭くなった。図6は吸収スペクトルのアニール効果を示す。この図において、3eV 付近の励起子吸収強度を見ると、400K で 50 時間アニールしたところまで薄膜

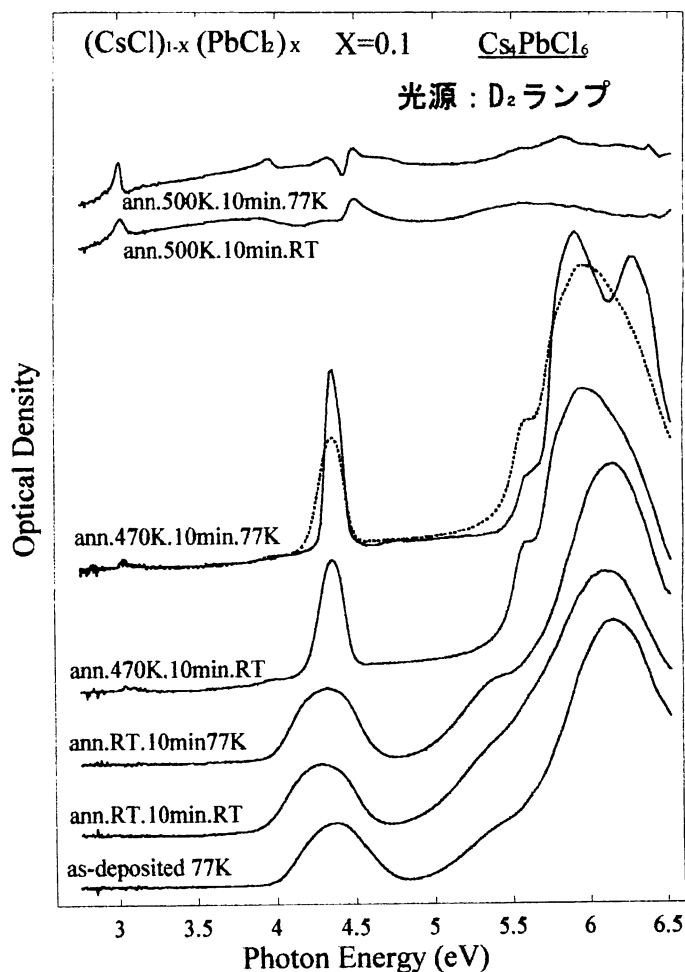


図2  $\text{D}_2$  ランプ光源を用いて測定した吸収スペクトル

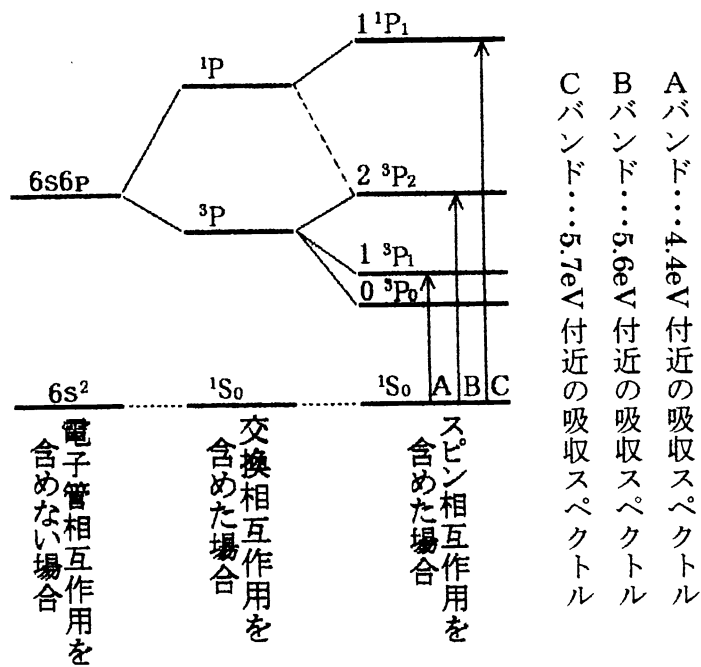


図3  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの電子遷移

の結晶が成長したことがわかる。その後 500K で 12 時間アニールすると 4eV 以上の高エネルギー側で吸収強度が弱くなった。これは薄膜の内部で何らかの構造変化が生じたことを意味する。また、このスペクトルは 3eV 付近の吸収ピークが低エネルギー側へシフトしている。これは量子サイズ効果(の緩和)によるものである。また、3.9eV 付近の吸収ピークも同様にシフトしている事から、このピークも励起子吸収に基づくものであることがわかる。

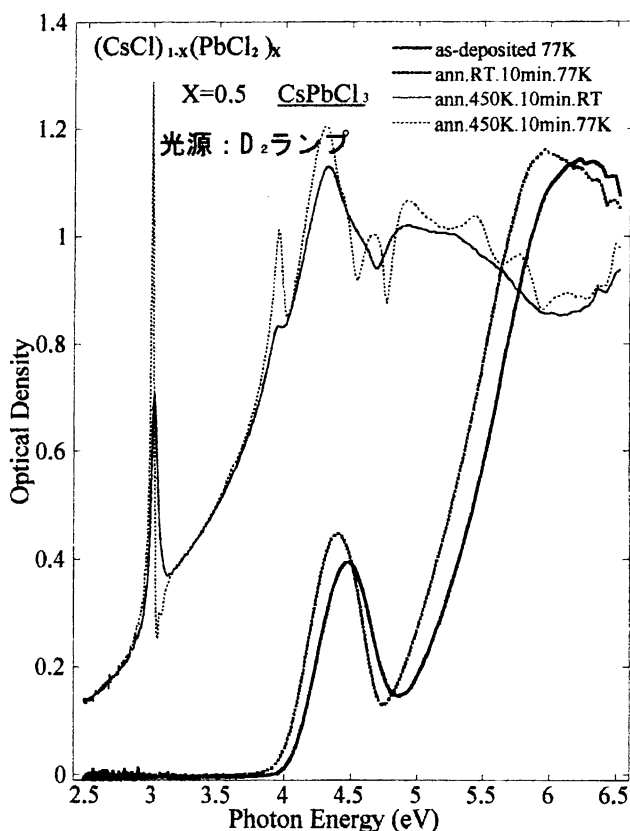


図4 D<sub>2</sub>ランプ光源を用いて測定した吸収スペクトル

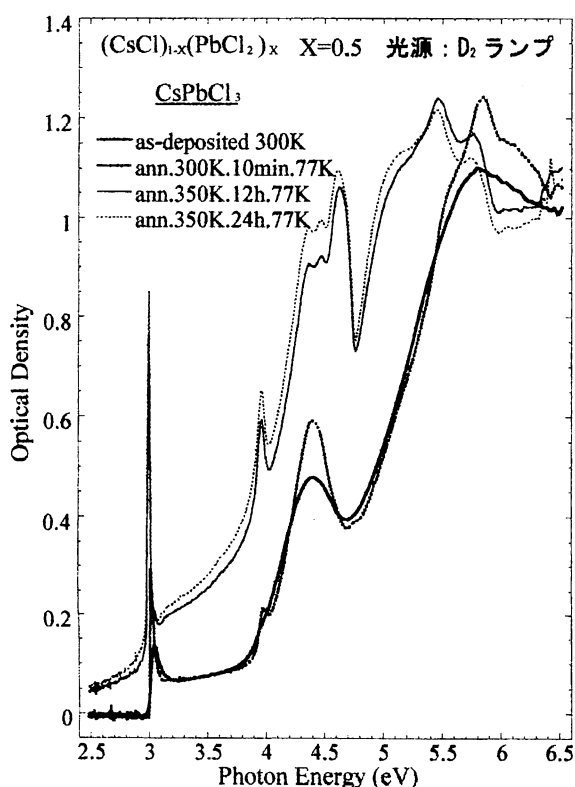


図5 D<sub>2</sub>ランプ光源を用いて測定した吸収スペクトル

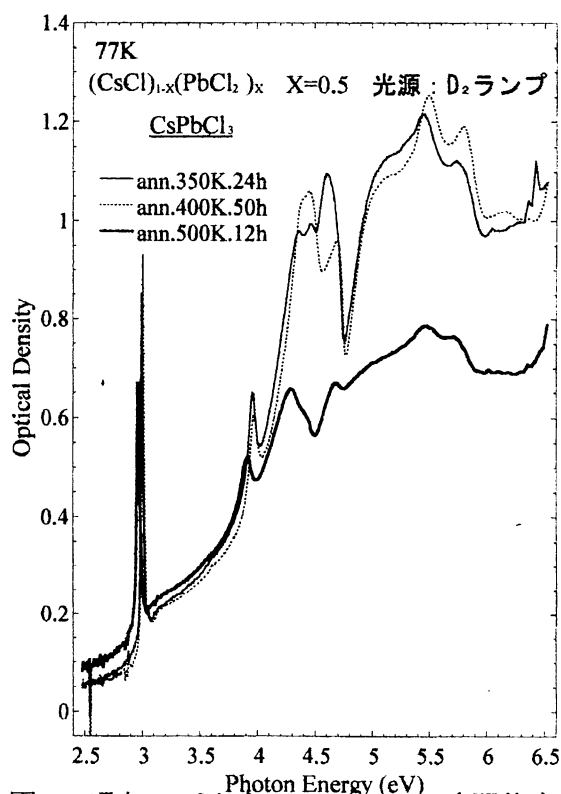


図6 吸収スペクトルのアニール時間依存およびアニール温度依存

本研究では、以上の測定のほか、Kramers-Kronig 解析による光学定数の決定もあわせて行った。解析を行うために、先ず各物質を厚く蒸着した薄膜の干渉スペクトルからピーク・バレー法を用いて屈折率と膜厚を求め、この薄膜と薄く蒸着した薄膜との光学密度比から、薄く蒸着した薄膜の膜厚を求めた。それらの値を用いて解析した結果を図7、8で示した。図からわかるように、いずれの物質も、Kramers-Kronig 解析より求めた屈折率と、ピーク・バレー法より求めた屈折率とがほぼ一致した。また、消衰係数が0の透明領域において、屈折率は光子エネルギーの増加とともに大きくなり、正の分散を示している。また、吸収領域では、消衰係数がピークになるエネルギー領域での屈折率が逆分散を示すという、よくある通常の結果が得られた。

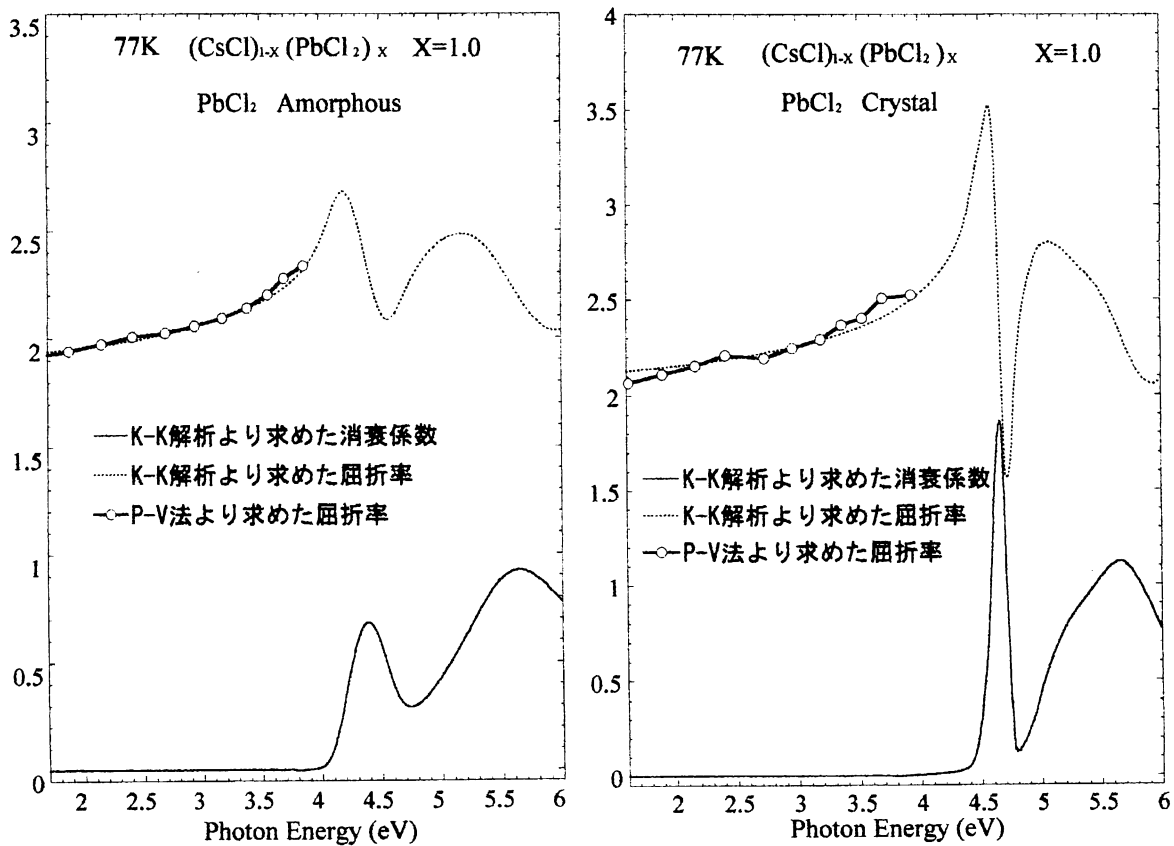


図7 PbCl<sub>2</sub>における光学定数 (左：アモルファス 右：結晶)

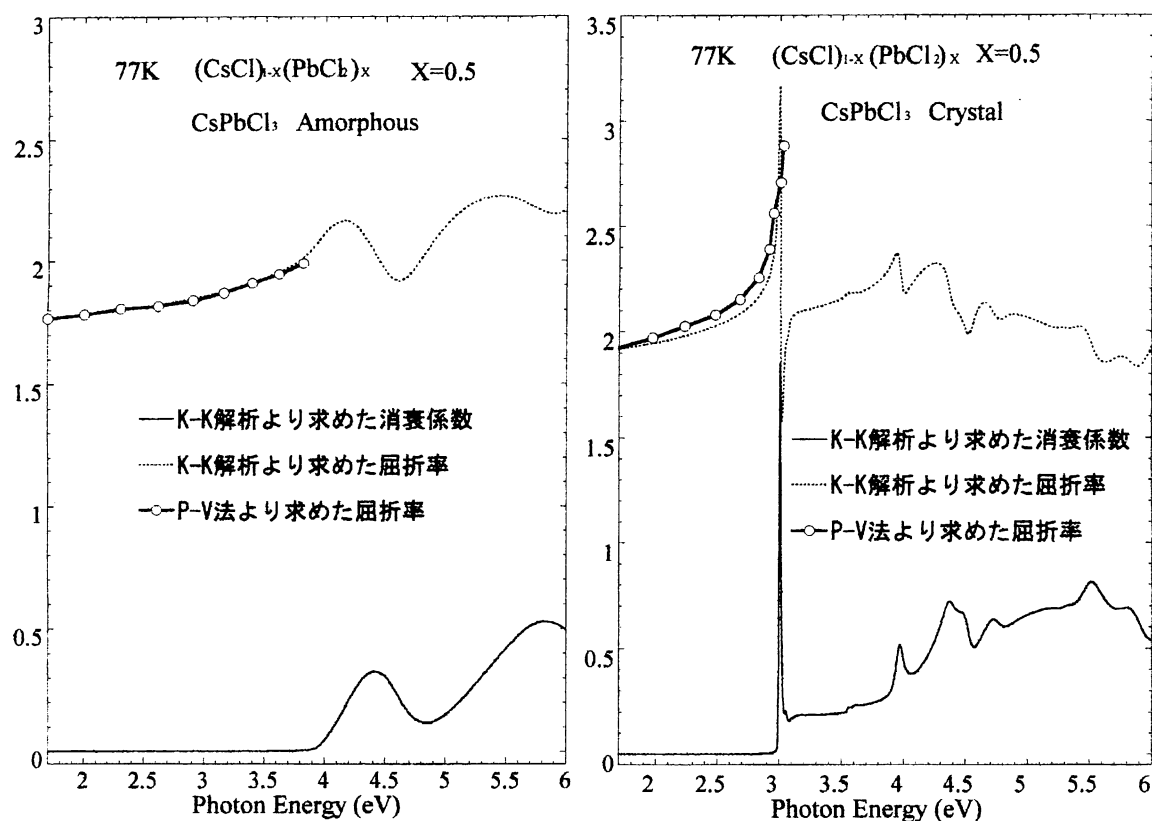


図 8 CsPbCl<sub>3</sub>における光学定数 (左: アモルファス 右: 結晶)

#### 4. 結論

CsPbCl<sub>3</sub>や、特に Cs<sub>4</sub>PbCl<sub>6</sub>の基礎吸収領域における光学的性質の研究はあまり報告されていない。本研究ではこれらの物質について、数多くの新しい事実を見出した。その主なものを箇条書きにしてまとめると次のようである：

1. (CsCl)<sub>1-x</sub>(PbCl<sub>2</sub>)<sub>x</sub>における Cs<sub>4</sub>PbCl<sub>6</sub>の化学量論値は X=0.2 であるが、この値に対するスペクトル形状は化学量論値 X=0.5 の CsPbCl<sub>3</sub> によるスペクトル形状に近くなり、X=0.1 だと Cs<sub>4</sub>PbCl<sub>6</sub>のスペクトル形状に近くなる。
2. Cs<sub>4</sub>PbCl<sub>6</sub>の薄膜を 470K でアニールする事により 4.4eV、5.6eV、5.7eV 付近に現われる吸収は、それぞれ Pb<sup>2+</sup>イオンによる <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>3</sup>P<sub>1</sub>、<sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>3</sup>P<sub>2</sub>、<sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>1</sup>P<sub>1</sub> への電子遷移に基づいている。また、5.6eV 付

近の吸収は 6.3eV 付近の吸収に関する電子準位から遷移強度を受けている。

3. CsPbCl<sub>3</sub> の薄膜を 450K でアニールする事でアモルファス状態から結晶状態へ変化する。また、薄膜温度を 77K にする事で 3.0eV 付近の励起子吸収スペクトルの線幅が RT と比べて著しく狭くなる (約 15meV)。
4. CsPbCl<sub>3</sub> を温度の高い基板に蒸着することで蒸着と同時に薄膜が部分的に結晶化する。また、400K で長時間アニールする事で薄膜の結晶成長が進み励起子吸収強度が強く、かつ鋭くなる。
5. CsPbCl<sub>3</sub> および Cs<sub>4</sub>PbCl<sub>6</sub> の光学定数スペクトルを広い光子エネルギー領域にわたって決定した。

## 6. 参考文献

- 1) S.Kondo,K.Amaya,T.Saito: Mater Sci. Eng., **B,88** (2002) 85-90
- 2) S.Kondo,K.Amaya,S.Higuchi,T.Saito,H.Asada,M.Isikane: Solid State Commum., **120** (2001) 141-144