

CsCl 結晶基板に蒸着した PbCl₂ 薄膜における アニール効果の分光法学的その場観測

天谷 和広* 樋口 聖* 斎藤 忠昭**
近藤 新一*** 浅田 拓志**** 石金 益夫****

Spectroscopic *in situ* Observation of Annealing Behaviors of PbCl₂ Films Evaporated onto CsCl Crystal Substrate Studied by Optical Absorption Measurements

Kazuhiro AMAYA, Satoshi HIGUCHI, Tadaaki SAITO,
Sin-ichi KONDO, Hiroshi ASADA and Masuo ISHIKANE

(Received Feb. 29, 2000)

Effects of annealing on PbCl₂ films vacuum-evaporated onto 77K CsCl crystals have been observed *in situ* by optical absorption measurements. The as-deposited films are in the amorphous state exhibiting the first absorption band around 4.3eV due to localized 6s → 6p transitions within Pb²⁺ ions. On annealing the films at 280K, they crystallize showing exciton peak around 4.6eV. Annealing at the temperature range 340-430K yields CsPbCl₃ crystallites characterized by the 3.0eV exciton. Further annealing at 500K results in the decomposition of the crystallites, with individual Pb²⁺ ions dispersed in the CsCl crystal matrix. Thus-dispersed Pb²⁺ ions have the same absorption bands as those of Pb²⁺-doped CsCl crystals. The present experiments provide a new method for preparing heavily Pb²⁺-doped CsCl crystals and also for *in situ* observation of solid state reaction.

Key Words : PbCl₂, CsCl, Doping, Amorphous, Crystallization

1. はじめに

Gottwald らは、AgCl, ¹⁾ CuCl, ²⁾ TiCl₂ を 10K の石英基板上に非常に遅い速さ(0.3nm/min)で蒸着する

* 大学院工学研究科応用物理学専攻 ** 技術部 *** 遠赤外領域開発研究センター

**** 物理工学科

ことによりアモルファス薄膜を得ている。しかし、我々は以前に、77Kの石英基板上に比較的速い速度(20nm/min)で蒸着することにより、より透明度の高い良質のアモルファス TlCl 薄膜が得られることを見出した³⁾。その後も、各種の金属ハライドについてアモルファス薄膜が得られ、半導体の場合と違って、大変高い透過率を示す、明確な結晶化温度をもつ、また結晶化の過程においては微結晶状態が現れる、励起子スペクトルに量子サイズ効果が観測される、等の結果を得た。次いでその後、一般にアモルファスにならないといわれる CsX ($X=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)と、一般にアモルファスになるといわれる PbX_2 ($X=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)とを混合した $(\text{CsX})_{1-x}(\text{PbX}_2)_x$ 固溶体薄膜の作製を試み、その1つの方法として石英管内で CsX 、 PbX_2 の各試料を融解し、混ぜ合わせるにより固溶体を作製し、これを真空中で抵抗過熱により低温(77K)の石英基板上に蒸着させて薄膜を作製した。この薄膜のスペクトルには、 Pb^{2+} イオンの局在イオン内遷移によると考えられる構造が現れた。しかし、この薄膜をアニールすると、用いた試料が一定の固溶比の固溶体とは考えられないようなスペクトル変化が観測された。これは、アニールによって薄膜内で固体化学反応が生じたためと思われる。このことを確認するため、最初に石英基板上に CsX を蒸着させ、次にその上から PbX_2 を重ねて蒸着させた薄膜を作製し、この薄膜について、スペクトル構造がアニール温度とともにどう変化するかを観測した。その結果、先に述べた固溶体の固溶比 x が1から0へと変わるときのスペクトル変化と似た変化が見られ、 CsX と PbX_2 は固体化学反応を起こしやすい関係にあるという確証が得られた。また、この固体化学反応を用い、 CsX 結晶に PbX_2 を蒸着させることにより、結晶内への鉛のドーピングを行うことができる可

能性が見出された。本研究では $X=\text{Cl}$ について結晶内への鉛のドーピングを試みた。

2. 実験方法

スペクトルの測定方法を、図1にしたがって説明する。まず、光源としてキセノンランプ(Xe Lamp)を用い、光源からでた光はシリンドリカルレンズ(CL)で水平方向と垂直方向に集光され、レンズ1(L1)を使いモノクロメーターのスリット1(SL1)の上に集められる。モノク

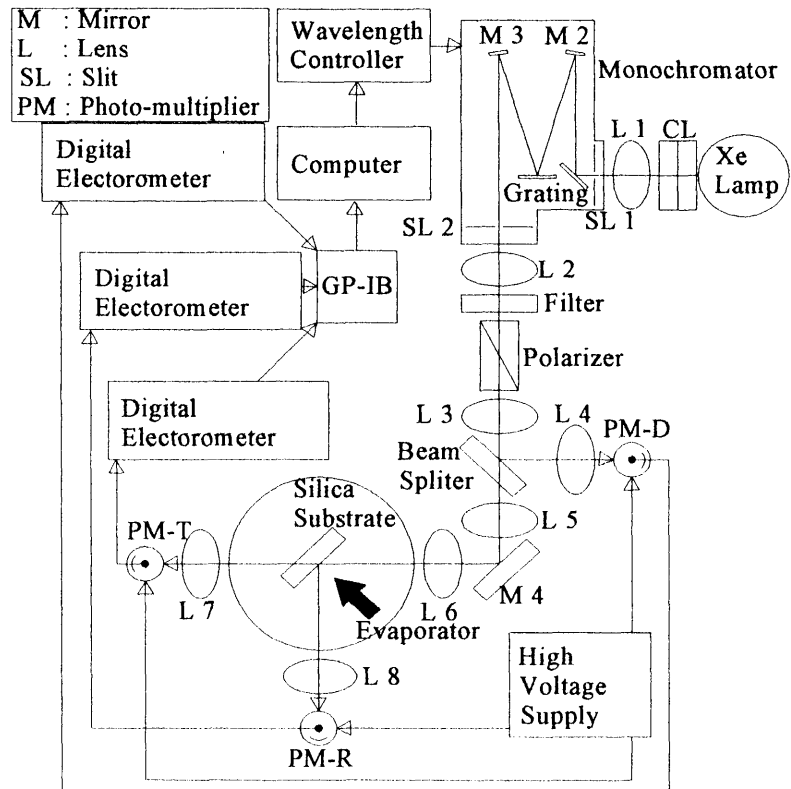


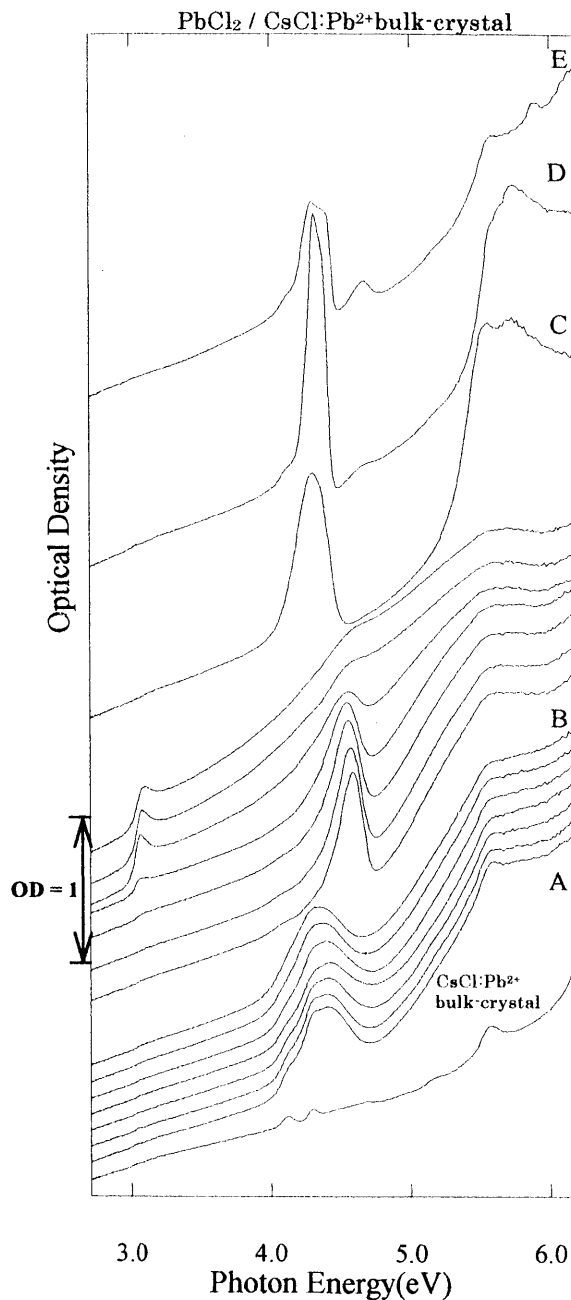
図1 吸収スペクトル測定系のブロック図

ロメーターから出てきた単色光はレンズ 2 (L2)で平行光にされ、フィルターを通り、偏光子（ローションプリズム）により常光線と異常光線にわけられた後、レンズ 3 (L3)でビームスプリッターに集光する、ビームスプリッター内で、常光線はまっすぐに進み、異常光線は角度を変えレンズ 4 (L4)で光電子増倍管 D (PM-D)に集められる。常光線はレンズ 5 (L5)でミラー 4 (M4)で反射した後レンズ 6 (L6)で集光され、プローブ光としてバキュームチャンパー内の試料に入射される。薄膜及び基板からの反射光はレンズ 8 (L8)で光電子増倍管 R (PM-R)に、透過光はレンズ 7 (L7)で光電子増倍管 T (PM-T)に集光される。各光電子増倍管からの光電流は、個別のデジタルエレクトロメーターで読み取られた後 GP-IB ボードを介し、全て同時にコンピュータ(NEC 社製 PC-9801RA)に入力される。またこの時、モノクロメーターはコンピュータでパルス制御されている。測定データは、ディスプレイ上にグラフとして出力されるが、測定後はフロッピーディスクに記憶保存されるようになっている。

3. 測定結果と考察

3.1 $\text{PbCl}_2 / \text{CsCl} : \text{Pb}^{2+}$ bulk-crystal

図 2,3 は、 PbCl_2 薄膜を 77K で低温蒸着した $\text{CsCl} : \text{Pb}^{2+}$ バルク結晶 (Pb^{2+} を 1/10000 質量%含む) ($\text{PbCl}_2 / \text{CsCl} : \text{Pb}^{2+}$ bulk-crystal)の吸収スペクトルのアニール効果を測定した結果である。横軸に光子エネルギー、縦軸に光学密度 OD がとってある。 PbCl_2 薄膜を $\text{CsCl} : \text{Pb}^{2+}$ バルク結晶



| | T_a | T_m | D_a |
|-----|-----------|-----------|---------|
| A~B | 77K~250K | 77K~250K | 1min |
| B~C | 280K~500K | 280K~500K | 1min |
| D | 500K | 77K | 10min |
| E | 300K | 77K | 500hour |

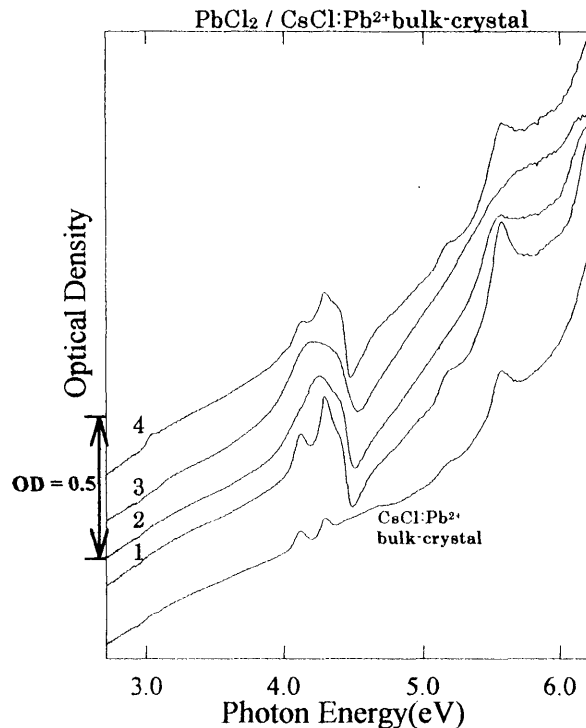
図 2 低温蒸着 $\text{PbCl}_2 / \text{CsCl} : \text{Pb}^{2+}$ bulk-crystal における吸収スペクトルのアニール効果 I

に蒸着し、スペクトルのアニール効果(図2)を測定した後、 $\text{PbCl}_2/\text{CsCl}:\text{Pb}^{2+}$ を真空中から取り出し室内(約300K)で500時間放置後、空气中で673Kで15分間焼鈍し、その後室温の銅ブロック上でquenchingを行った後、2度目の測定(図3)を行った。これらの測定は、それぞれのアニール温度(T_a)で一定時間(D_a)アニール後、冷却し又は温度を一定に保ち測定温度(T_m)で測定した。図2,3の一番下のスペクトルは比較のための $\text{CsCl}:\text{Pb}^{2+}$ バルク結晶(Pb^{2+} を1/10000質量%含む)の吸収スペクトルであり、4.1eV, 4.3eV, 5.6eV付近に3箇所のピークが存在し、4.1eV, 4.3eV付近の2つのピークはAバンド、5.6eV付近のピークはBバンドによる吸収と思われる。

図2では蒸着直後のスペクトルには主なピークが2つ見られ、これらのピーク(Aバンド)については、非晶質 PbCl_2 中の Pb^{2+} イオンにおける局在イオン内遷移による吸収と考えられている⁴⁾。また、この構造は蒸着直後からほとんど変わらず、4.6eV付近に PbCl_2 の励起子吸収によるピークが現れるアニール温度付近で、 PbCl_2 がアモルファスから結晶に急激に変化した。その後、スペクトルには主なピークが3.0eV, 4.3eV,

4.6eV付近の3箇所にある。アニール温度(T_a)の上昇とともに、まずスペクトルの変化A→Bに引き続いて見ると4.6eV付近に PbCl_2 の励起子吸収によるピークが現れ、次に3.0eV付近に CsPbCl_3 結晶の励起子吸収によるピーク現れる。また、4.6eV付近のピークがなくなるにつれ3.0eV付近のピークが大きくなる。その後、3.0eVのピークが消失すると共に、4.3eV付近に大きなピークが現れる。また、4.3eV付近のピークは蒸着直後に見られる孤立 Pb^{2+} イオンにおけるイオン内遷移による吸収とほぼ同じ遷移エネルギーで起こることから、孤立 Pb^{2+} イオンの吸収と考えられる。室温(約300K)で500時間アニールした薄膜のスペクトルEでは4.3eV付近のピークは1つのピークではなく幾つかのピークが重なったピークであり、それ以前の4.3eV付近のピークが結晶場による分裂が原因で幾つかのピークに分れた結果であると考えられる。アニール温度(T_a)によるスペクトルの構造変化は石英基板上に最初にCsClを蒸着させ、次にその上に PbCl_2

を重ねて蒸着した薄膜の場合($\text{PbCl}_2/\text{CsCl}/\text{silica-glass}$)とほぼ同様の変化を示しており、 $(\text{CsCl})_{1-x}$



| | T_a | T_m | D_a |
|---|-------|-------|-------|
| 1 | 77K | 77K | 1min |
| 2 | 280K | 280K | 1min |
| 3 | 500K | 500K | 1min |
| 4 | 500K | 77K | 10min |

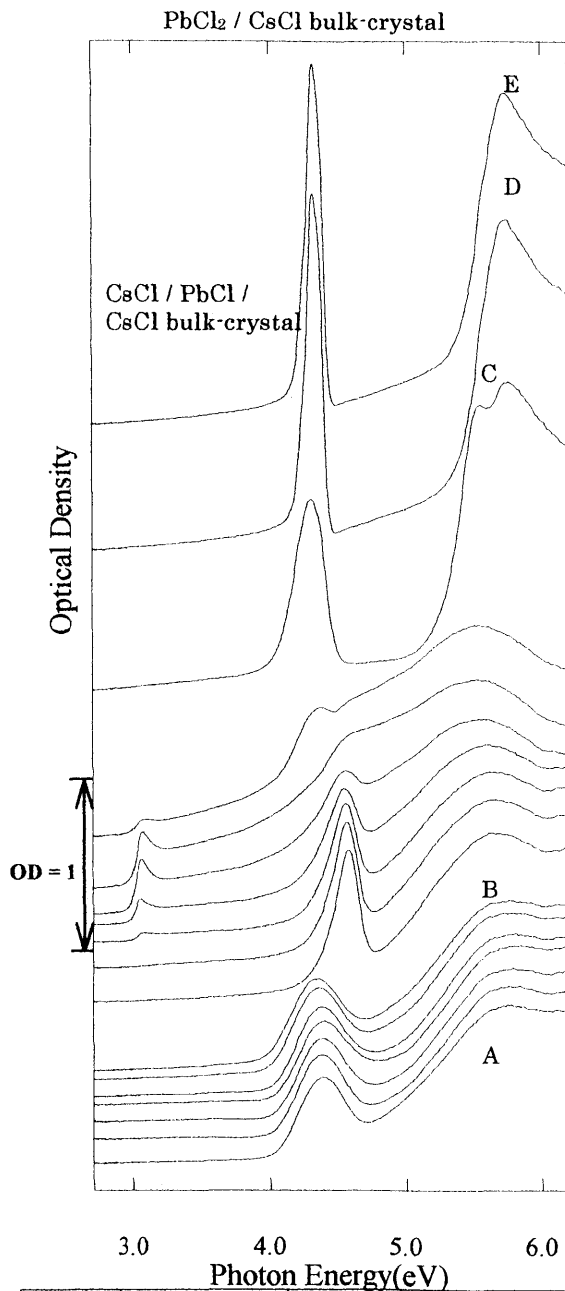
図3 低温蒸着 $\text{PbCl}_2/\text{CsCl}:\text{Pb}^{2+}$ bulk-crystal における吸収スペクトルのアニール効果 II

(PbCl₂)_x 固溶体の固溶比 x が $1 \Rightarrow 0$ へと変わっていく様子と非常によく似ている⁵⁾。これは薄膜作製直後は CsCl:Pb²⁺ バルク結晶と PbCl₂ 薄膜は別々に分離して存在していたが、温度を上昇させるとまず PbCl₂ が結晶化して、次に CsCl と固体化学反応し、CsPbCl₃ 結晶となり、その後 CsPbCl₃ 結晶は分解し不純物性 Pb²⁺ として存在する。

図 3 の焼鈍後のスペクトルでは、図 2 における焼鈍前のスペクトルに比べ 4.3eV 付近の 3 つのピークが更にはっきり確認できる。これは焼鈍によって結晶の対称性がよくなったためと考えられる。また、4.3eV 付近に存在する 3 つのピークのうち低エネルギー側の 2 つのピークは、薄膜作製前の CsCl:Pb²⁺ バルク結晶のスペクトルに見られる 4.1eV, 4.3eV 付近のピークと起源が同じで、Pb²⁺ イオンのドーピングが行なわれたために成長したと考えられ、さらにその 2 つのピークより少し高エネルギー側に新たなピークが存在していることが分る。また 500K で 10 分間アニールした PbCl₂/CsCl:Pb²⁺ の吸収スペクトル 4 には、3eV 付近 CsPbCl₃ の励起子吸収によるピークが存在することがわかる。しかし、焼鈍する前に比べ、全測定領域において吸収強度の総面積が減少しており、これは焼鈍により結晶に混じりきっていない PbCl₂ 薄膜が飛散してしまったためと思われる。

3.2 PbCl₂/CsCl bulk-crystal

図 4,5,6,7,8,9 は、CsCl バルク結晶基板上に 77K で低温蒸着した PbCl₂ 薄膜 (PbCl₂/CsCl bulk-crystal) の吸収 (図 4,5,6)、反射 (図 7,8,9) スペクトルのアニール効果を測定した結果である。図 4



| | T _a | T _m | D _a |
|-----|----------------|----------------|----------------|
| A~B | 77K~250K | 77K~250K | 1min |
| B~C | 280K~500K | 280K~500K | 1min |
| D | 500K | 77K | 10min |
| E | 300K | 77K | 500hour |

図 4 低温蒸着 PbCl₂ / CsCl bulk-crystal における吸収スペクトルのアニール効果 I

では PbCl_2 薄膜を CsCl バルク結晶に蒸着し T_a (アニール温度) = 500K までアニール効果を測定した後、焼鈍による PbCl_2 薄膜の飛散を防ぐため、77K で更に CsCl 薄膜を蒸着 ($\text{CsCl} / \text{PbCl}_2 / \text{CsCl}$ bulk-crystal) した。図 5 ではこの試料を真空中から取り出し、空气中で 673K で 30 分間焼鈍した後、室温の銅ブロック上で quenching し、真空中でアニール効果を測定した。その後、この試料を空气中に室温 ($T_a = 300\text{K}$) で 120 時間放置 (アニール) した後、再び (空气中で) 673K で 1 時間焼鈍し、室温の銅ブロック上で quenching 後、アニール効果を測定した吸収スペクトルが図 6 である。それぞれのアニール温度 (T_a) で一定時間 (D_a) アニール後、冷却し又は温度を一定に保ち測定温度 (T_m) で測定した。

図 4 では吸収スペクトルには、3.0eV 付近の CsPbCl_3 結晶の励起子吸収によるピーク、4.3eV 付近の孤立鉛イオンの吸収によるピーク、および 4.6eV 付近の PbCl_2 の励起子吸収によるピークが存在し、図 2 (焼鈍前の $\text{PbCl}_2 / \text{CsCl} : \text{Pb}^{2+}$ bulk-crystal) のスペクトルとほとんど同じ構造を示していることが分る。また、500K で 10 分間アニール後の $\text{PbCl}_2 / \text{CsCl}$ bulk-crystal に低温で CsCl 薄膜を更に蒸着 ($\text{CsCl} / \text{PbCl}_2 / \text{CsCl}$ bulk-crystal) (スペクトル E) しても吸収、反射スペクトルに影響を及ぼしていないことが分る。図 5 [$\text{CsCl} / \text{PbCl}_2 / \text{CsCl}$ を焼鈍 (1 回目) した後の吸収スペクトル (図 4) と比べると、4.3eV 付近の孤立鉛イオンの吸収は、結晶の対称性がよくなり 3 つに分離して観測される。また、焼鈍前に比べ、全測定領域における吸収強度は減少しておらず、焼鈍によ

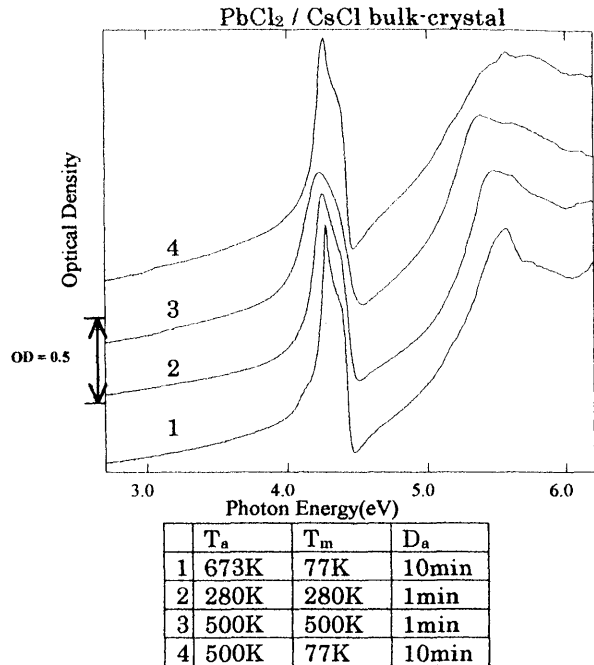


図 5 低温蒸着 $\text{PbCl}_2 / \text{CsCl}$ bulk-crystal における吸収スペクトルのアニール効果 II

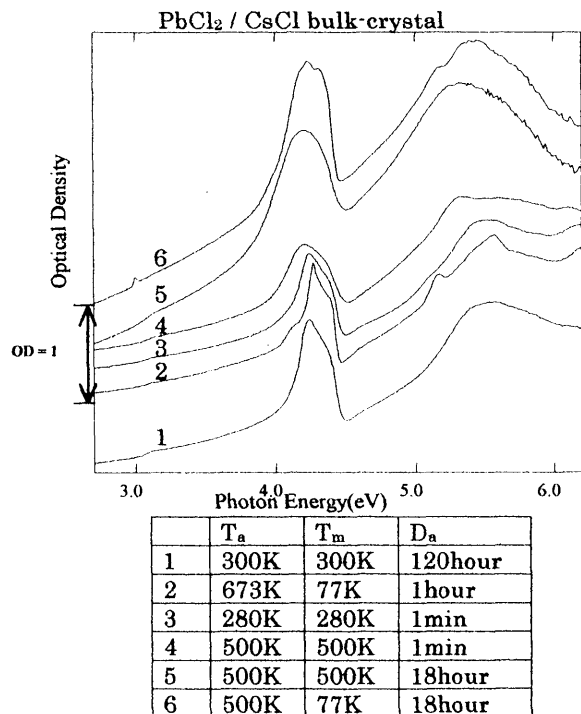


図 6 低温蒸着 $\text{PbCl}_2 / \text{CsCl}$ bulk-crystal における吸収スペクトルのアニール効果 III

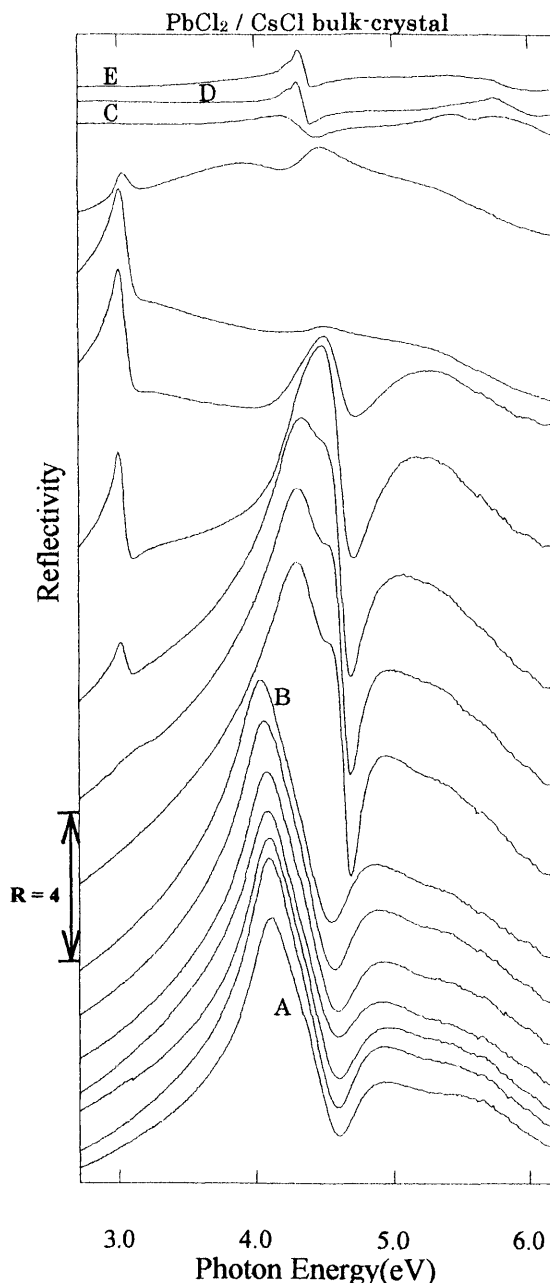
る PbCl_2 薄膜の飛散は生じていない。

図6(2度目の焼鈍後)では、500Kで10分間アニールし、77Kで測定した薄膜のスペクトル6はアニール前に77Kで測定した薄膜のスペクトル2に比べると、3eV付近の CsPbCl_3 の励起子ピークがわずかに確認できる。また、4.1eV, 4.2eV, 4.3eV付近の3箇所のピークは互いに重なりあって存在している。

図7の反射スペクトルでは、温度を上昇させアニールするにつれ、反射率が大きく減少していることがわかる。減少してしまった反射率は、1回目(図8)、2回目(図9)の焼鈍後もそのまま、再び増大するということはない。反射率が減少した後でも、スペクトルの構造ははっきりと現れているので、反射率の減少は、薄膜の表面が乱れて起こったのではない。薄膜作製直後は、表面付近に鉛の分布が多く、鉛に基づく反射が大きく現れるが、アニールを行うことにより固体化学反応が起こり、鉛が分散することにより、反射を測定する表面付近における鉛の分布が少なくなり、鉛の量に関する反射が減少したと考えられる。

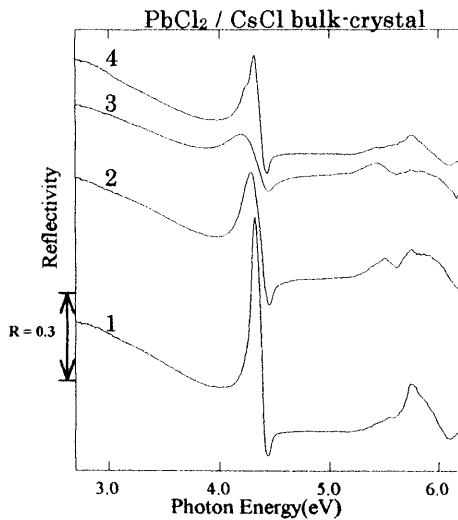
4. まとめ

以上のように、CsCl結晶に PbCl_2 薄膜を蒸着させ、これを熱処理することにより、CsCl結晶に鉛をドーピングすることができた。また、薄膜を長時間アニールすることによって、孤立鉛イオンを囲う結晶の対称性をよくすることができた。



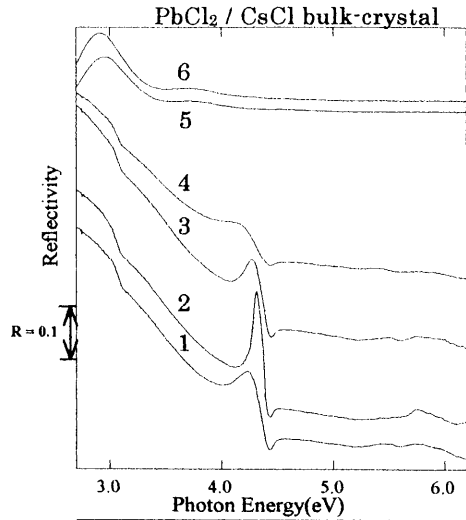
| | T_a | T_m | D_a |
|-----|-----------|-----------|---------|
| A~B | 77K~250K | 77K~250K | 1min |
| B~C | 280K~500K | 280K~500K | 1min |
| D | 500K | 77K | 10min |
| E | 300K | 77K | 500hour |

図7 低温蒸着 PbCl_2 / CsCl bulk-crystal における反射スペクトルのアニール効果 I



| | T_a | T_m | D_a |
|---|-------|-------|-------|
| 1 | 673K | 77K | 10min |
| 2 | 280K | 280K | 1min |
| 3 | 500K | 500K | 1min |
| 4 | 500K | 77K | 10min |

図8 低温蒸着 PbCl₂ / CsCl bulk-crystal における反射スペクトルのアニール効果 II



| | T_a | T_m | D_a |
|---|-------|-------|---------|
| 1 | 300K | 300K | 120hour |
| 2 | 673K | 77K | 1hour |
| 3 | 280K | 280K | 1min |
| 4 | 500K | 500K | 1min |
| 5 | 500K | 500K | 18hour |
| 6 | 500K | 77K | 18hour |

図9 低温蒸着 PbCl₂ / CsCl bulk-crystal における反射スペクトルのアニール効果 III

参考文献

1. H.Gottwald, T.Lieser, K. G. Weil and A. weiss: Z. Naturforsch, A40(1985)677.
2. H.Gottwald and K. G. Weil: Phys. Chem, 92(1988)60.
3. S.Kondo, T.Itoh, T.saito and M.Mekata: Solid state Commum, 78(1991)557.
4. S. Kondo: Solid State Physics, 31(1996) 467.