

吸収・反射同時測定による CdI₂ 薄膜の分光学的 キャラクタリゼーション

松岡 信志* 香川 慎一郎* 齊藤 忠昭** 近藤 新一***

Spectroscopic Characterization of CdI₂ Films by Simultaneous Measurements
of UV Absorption and Reflection

Shinji MATSUOKA, Shin-ichiro KAGAWA, Tadaaki SAITO, and Shin-ichi KONDO

(Received Aug. 31, 1994)

Spectroscopic characterization of several CdI₂ films prepared under different conditions was done by simultaneous measurements of UV absorption and reflection. The quality of the films was strongly dependent on the preparation condition. The simultaneous measurements of optical absorption and reflection upon such films were shown to be very effective for investigating the film state across the thickness.

1 はじめに

Cdハライドは、典型的なイオン結合性の層状化合物である。これまでの研究において CdI₂ 薄膜について、次のような特徴が見られる。¹⁾ CdI₂ 薄膜は石英ガラス基板上に低温蒸着することにより、共有結合からなる良質のアモルファスが得られ、昇温により共有結合を保持したまま微結晶状態を経て、サイズの大きな多結晶状態へ生長していく。さらに、温度を上げると共有結合結晶から通常のイオン結合性層状結晶へと再結晶化する。この際、厚い膜では膜の表面から再結晶化し、昇温とともに内部へ再結晶化が進行する。再結晶化した膜の c 軸は微結晶状態では、微結晶間でランダムな方向になっているが、サイズの大きな多結晶では基板に垂直である。アモルファス膜は優れた透明度を示す。しかも、この透明度は結晶化後も保持される。このように、CdI₂ 薄膜は蒸着の条件、または結晶化の条件の差異により、異なる結晶状態を取り得る。現在、我々は、吸収と反射を同時に測定するという方法を用いて、CdI₂ 薄膜の分光学的キャラクタリゼーションを行なっている。吸収、反射同時測定法は、膜の表面と膜の内部の両方の状態を調べるのに、非常に効果的である。

2 実験

今回の測定では、基板上に蒸着した CdI₂ 薄膜に入射角45° で p 偏向の光をあて、吸収と反射を同時に測定した。蒸着は、約 2×10⁻⁷ Torr の真空中でタングステンバスケットの抵抗加熱により行なった。光源には D₂ ランプを使用し、double-beam 法によりスペクトルの測定を行なった。光学密度 (OD) は

$$OD = \log (1 - R/T)$$

によって求めた。ここで R, T は同時に測定した反射率と透過率である。測定はすべて 77Kで行なっている。

3 結果と考察

図1は、石英ガラス基板にある膜厚 37nm の単結晶 CdI₂ の光学密度 (OD) と反射率 (R) を計算して求めたものである。計算に使用した光学定数は、K-K 解析により単結晶の反射率データ²⁾から得たものである。これらのスペクトルは、5.676eV の鋭い励起子ピークと 6.2eV 辺りの目立った励起子バンドを有する。挿入図は、バルク結晶 CdI₂ の反射スペクトルであり、c 軸と参照光の電場ベクトルとが平行の場合 (R_{//}) と、垂直の場合 (R_⊥) について示されている。6.2eV 辺りの励起子バンドは、両方の場合に存在するが、5.676eV の鋭い励起子ピークは、c 軸と電場ベクトルとが垂直の場合のみ観測され

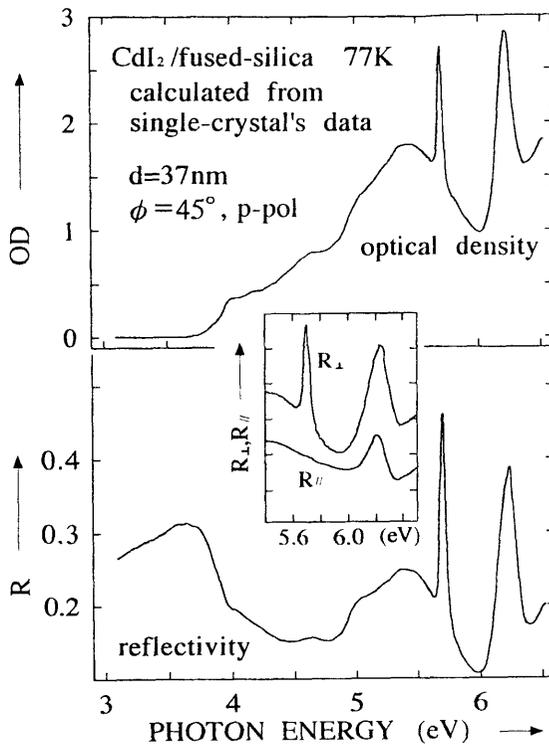


図1 コンピューターシミュレーションによる CdI₂ 薄膜の吸収 (OD)、反射 (R) スペクトル

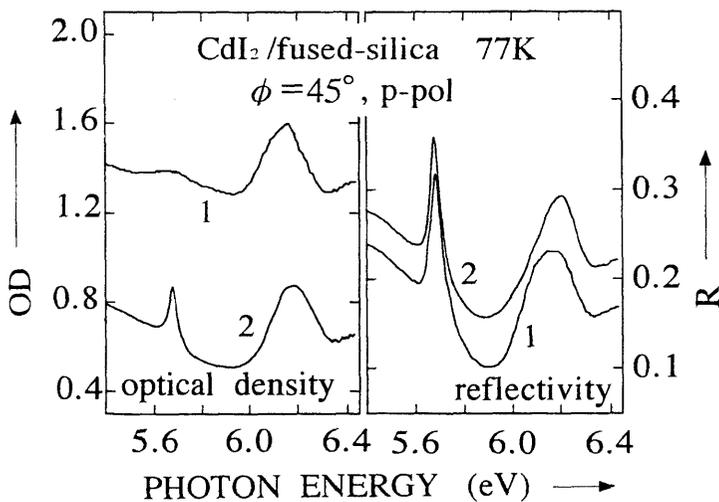


図2 石英ガラス基板上に低温蒸着した後、結晶化させた CdI₂ 薄膜の吸収、反射スペクトル

る。

CdI_2 を石英ガラス基板の上に 77K で蒸着した時は、アモルファス状態である。¹⁾ 図2は石英ガラス基板の上に CdI_2 を 77K で蒸着し、ある温度でアニールした時の光学密度 (OD) と反射率 (R) である。膜の厚さは、アモルファス状態で約 35nm である。曲線1は 340K で 10 分間アニールした時のスペクトルである。曲線2は、さらにその後 380K で 10 分間アニールした時のスペクトルである。ここでアニールする事により膜が薄くなり、光学密度が減少し、反射率が増加している。曲線2では、OD スペクトルと R スペクトルの両方に 5.676eV の励起子ピークがみられ、同様に、6.2eV 辺りの励起子バンドもみられる。この事は、多結晶膜の c 軸が基板に対して垂直である事を示している。しかし曲線1を見ると、R スペクトルには 5.676eV の励起子ピークが存在するが、OD スペクトルにはこれに対応する構造がみあたらない。反射率は膜の表面近辺、光学密度は膜の表面と内部にわたる全体の情報を伝えているが、この事から膜の表面と内部とでは結晶状態が異なり、膜の表面から結晶化していることがわかる。

図3は、石英ガラス基板の上に 373K で蒸着した約 37nm の CdI_2 薄膜の OD スペクトルと R スペクトルである。OD スペクトルと R スペクトルの両方に、5.676eV の鋭い励起子ピークが現れている。さらに図1と比較すると、スペクトルの構造が非常に似ているのがわかる。よって、薄膜を構成する結晶片の c 軸が基板に対して垂直であると思われる。

図4は、KCl 基板の上に CdI_2 を 373K で蒸着した時の OD スペクトルと R スペクトル

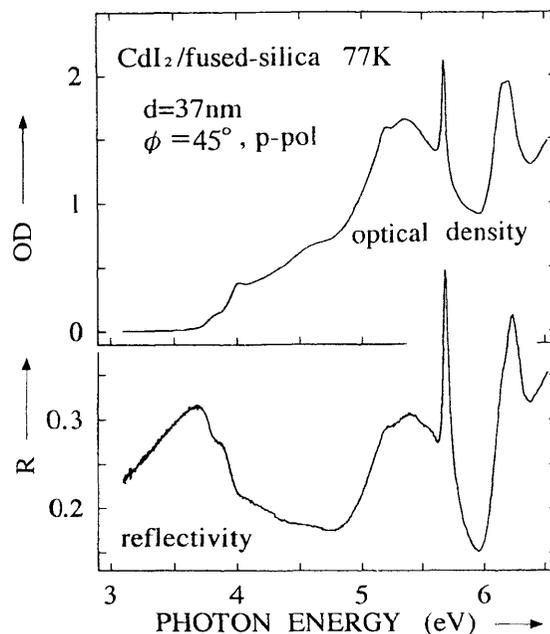


図3 石英ガラス基板の上に高温蒸着した CdI_2 薄膜の吸収、反射スペクトル

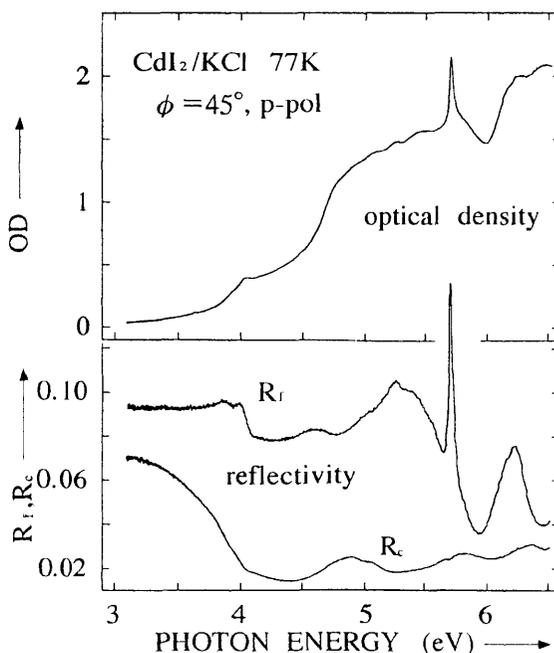


図4 KCl 基板の上に高温蒸着した CdI_2 薄膜の吸収、反射スペクトル

ルである。Rスペクトルでは膜の表面での反射 (R_r) と、膜と基板との接触面での反射 (R_c) の両方を測定した。2つの反射スペクトルを比較すると、構造が全く異なっているのがわかる。特に、 R_r には、5.676eV の鋭い励起子ピークと 6.2eVの励起子バンドがみられるが、 R_c に対応する構造がみられない。この事は、膜と基板との接触面では、基板表面の K^+ と Cl^- の強いイオンポテンシャルの影響のため違った結晶構造になっていることを示している。ODスペクトルでは、両方の反射スペクトルの特徴を持ち合わせているのがわかる。この事から、ODスペクトルだけでは膜の正確な情報を得られないことがわかる。

以上のように、 CdI_2 蒸着膜の分光学的性質は、膜の作製条件により大きく変わることが示された。吸収と反射を同時に測定するという方法は、薄膜の深さ方向の光学的性質を正しく理解するのに効果的であるといえる。

参考文献

- (1) S.KONDO, S.KAGAWA and T.SAITO: Jpn J. Appl. Phys. 32, 5596 (1993).
- (2) S.KONDO, T.MITSUNARI and T.MATSUMOTO: Mem. Fac. Eng. Fukui Univ. 28, 15 (1980).