

УДК 535-4-46; 012.2

Б. М. Аюпов, С. А. Прохорова

(Новосибирск)

**ВЫЯВЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ  
В ПЛЕНКАХ МЕТАЛЛФТАЛОЦИАНИНОВ  
МЕТОДОМ НУЛЕВОЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ**

Методом нулевой эллипсометрии установлено, что пленки фталоцианинов меди и цинка, нанесенные методом термического вакуумного испарения на подложки из монокристаллического кремния, из монокристаллического кремния с подслоем аморфного диоксида кремния и из кварцевого стекла, анизотропны. В предположении одноосности пленок показано, что угол наклона оптической оси на каждом участке образца коррелирует с углом падения паров фталоцианинов на это место подложки.

Пленки металлфталоцианинов (MePc) в последнее время применялись в сенсорах [1], преобразователях энергии [2], элементах молекулярной электроники [3] и для записи оптической информации [4]. Работа таких приборов основана на изменении проводимости этих пленок при адсорбции на поверхности пленки различных газов [5] и на их способности сохранять инжектированный заряд [6]. Анализ работы устройств, использующих пленки фталоцианинов, показал, что при их конструировании и изготовлении необходимо учитывать анизотропию пленок. Следует различать анизотропию на микро- и макроуровнях. Если в первом случае она обусловлена расположением молекул [7], то во втором — ориентацией более крупных образований из молекул (агрегаты, колонны, сверхрешетки) [8].

Для изучения оптической анизотропии на макроуровне, наряду с другими методами, используется эллипсометрия [9]. Если исследуемый образец представляет собой пленку на подложке и подложка изотропна, то в случае обнаружения анизотропии образца она будет относиться к пленке. В некоторых работах при изучении пленок фталоцианинов [7] используются оптические модели пленок, в которых они считаются одноосными. Такие предположения были сделаны на основе ИК-исследований при учете поляризации падающего излучения. Отсутствие работ по изучению анизотропии пленок фталоцианинов методом эллипсометрии можно объяснить тем, что еще нет опыта использования уже описанных методик [9] для проведения подобных работ.

С другой стороны, в литературе имеется мнение, что термически напыленные пленки анизотропны и получаемый «слой следует рассматривать как одноосный кристалл, но с осью, флуктуирующей по направлению около нормали к поверхности» [10].

В данной работе решались две задачи. Первая из них состояла в классификации экспериментальных эллипсометрических методов определения оптической анизотропии пленок и применении этих методов к слоям фталоцианинов. Вторая задача по определению условий, при которых выполняется утверждение, приведенное в [10], решалась при исследовании этих пленок, получаемых вакуумным испарением практически из точечного источника.

Были использованы подложки из монокристаллического кремния, из монокристаллического кремния с подслоем из диоксида кремния и из кварцевого стекла. Предварительно все они испытывались на наличие на их поверхности

наведенной анизотропии [11]. Исходные порошки фталоцианинов меди и цинка готовились по известным методикам [12]. Нанесение пленок фталоцианинов проводилось термическим испарением в вакууме ( $\approx 10^{-3}$  Па) из кварцевого тигля, нагреваемого конической спиралью из стали ЭИ 481, на установке НВА-1 "Carl Zeiss Jena". Источники паров отличались диаметрами поверхности испарения, которые на порядок величины меньше расстояний от тигля до подложек. Температура испарения поддерживалась в интервале 500—560 °С, подложки ни охлаждению, ни нагреву не подвергались, скорость конденсации  $\approx 1$  нм/с. Расстояние от источников до подложек варьировалось от 50 до 100 мм.

Одним из главных параметров исследуемых пленок был угол падения  $\alpha$  паров фталоцианина на участок подложки. Поскольку зависимость между углами падения паров и углами ориентации полученных образований выражается в виде закона тангенсов [13], то этот параметр фигурирует в работе как  $\operatorname{tg}\alpha$ .

Для исследования анизотропии образцов использовалась одноволновая нулевая эллипсометрия, параметры поляризации отраженного от них света определялись на эллипсометре ЛЭФ-3М при конфигурации поляризующих элементов PCSA (поляризатор—компенсатор—образец—анализатор). В качестве источника света использовался одномодовый гелий-неоновый лазер с  $\lambda = 633$  нм.

При изучении анизотропии методом эллипсометрии работа проводится, как правило, в одной измерительной зоне эллипсометра, поэтому особые требования предъявляются к стабильности параметров компенсатора. Компенсатор может быть описан комплексным параметром, основанным на двух вещественных величинах [14]:

$$\rho_c = T \exp(-i\Delta_c). \quad (1)$$

Здесь  $T$  является отношением пропускания света вдоль быстрой оси компенсатора к пропусканию вдоль медленной оси, а  $\Delta_c$  — разность фаз, которую он создает. Для стабилизации параметров обе стороны компенсатора просветлены [15] для  $\lambda = 633$  нм, а сам компенсатор термоизолирован от корпуса эллипсометра (для предотвращения попадания тепла, генерируемого мотором модулятора).

Первоначальная оценка толщины пленок проводилась на основе учета взаимного положения интерференционных экстремумов на спектрах отражения и пропускания, получаемых на спектрофотометрах СФ-18 ( $\lambda = 400$ —750 нм) и 61 NIR "Carl Zeiss Jena" ( $\lambda = 770$ —3300 нм) в областях прозрачности пленок. Для определения толщины пленок использовалось решение обратной задачи в одноволновой эллипсометрии по многоугловым измерениям [16]. Параметры поляризации (углы  $\Psi$  и  $\Delta$ ) отраженного света определялись усреднением в третьей и четвертой измерительных зонах эллипсометра [17] в диапазоне углов падения света на образец  $\varphi = 50$ —80° с шагом 5° для тех углов вращения образца вокруг оси, перпендикулярной его поверхности, при которых плоскость падения совпадает с главной плоскостью падения. (Главной плоскостью падения называется плоскость, образованная оптической осью и перпендикуляром к поверхности образца.) Для расчетов использовалась модель однослойной сплошной изотропной пленки с гладкими границами раздела. Толщина всех изученных пленок находилась в пределах 230—360 нм.

Для анизотропного образца амплитуды падающего и отраженного света связаны соотношением

$$\begin{pmatrix} E_p^{(1)} \\ E_s^{(1)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{pp} & R_{ps} \\ R_{sp} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_p^{(0)} \\ E_s^{(0)} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где  $E_p^{(0)}, E_s^{(0)}, E_p^{(1)}, E_s^{(1)}$  — амплитуды падающего и отраженного света, лежащие в плоскости падения и перпендикулярно ей;  $R_{pp}, R_{ps}, R_{sp}$  — элементы приведенной матрицы отражения, два последних из них называются недиагональными. Для изотропных образцов и некоторых положений анизотропных  $R_{ps} = R_{sp} = 0$ , и тогда (2) переходит в уравнение

$$\frac{E_p^{(1)}}{E_s^{(1)}} = R_{pp} \frac{E_p^{(0)}}{E_s^{(0)}} = \operatorname{tg} \Psi e^{i\Delta} \frac{E_p^{(0)}}{E_s^{(0)}}. \quad (3)$$

Для изучения анизотропии поверхностей имеется, по крайней мере, три способа.

Первым способом является определение коэффициентов анизотропии по результатам четырехзонных измерений [17]. Так, для конфигурации поляризующих элементов PCSA и при  $C = \pm 45^\circ$ , если коэффициенты  $\alpha_{jl}$  и  $\beta_{jl}$  не равны нулю, образец должен быть анизотропным. Коэффициенты определяются по уравнениям (VII.3.29) и (VII.3.30) из [17]:

$$\alpha_{jl} = \operatorname{tg}(\gamma_p^{(j)} + \gamma_p^{(l)}), \quad (4)$$

$$\beta_{jl} = \operatorname{tg} \Psi^{(j)} - \operatorname{tg} \Psi^{(l)}, \quad jl = 14, 23, \quad (5)$$

при сочетании данных из первой и четвертой и второй и третьей измерительных зон эллипсометра. Здесь  $\gamma_p^{(j)}$  — отклонение положений поляризатора от нулевого, полученного при установлении азимутальных шкал поляризующих элементов эллипсометра [11]. При малой анизотропии для конфигурации PCSA (VII.4.32) из [17]

$$\gamma_A^{(3)} - \gamma_A^{(4)} \neq \pi/2 + l\pi. \quad (6)$$

Знак равенства отвечает изотропному случаю. Для конфигурации PCSA аналогично (6) можно написать:

$$\gamma_p^{(3)} - \gamma_p^{(4)} \neq \pi/2 + l\pi. \quad (7)$$

Для изотропного образца имеем знак равенства, при исследовании анизотропного — равенство уже не выполняется. В нашей работе соотношение (7) использовалось для обнаружения анизотропии.

Ко второму способу можно отнести измерения положений двух поляризующих элементов эллипсометра (при фиксации третьего) от угла вращения образца вокруг оси, перпендикулярной его поверхности. Например, в работе [9] при изучении поверхности среза двухосного кристалла фиксировалось положение компенсатора при  $C = 45^\circ$ , а положение поляризатора и анализатора изучалось в зависимости от угла вращения образца. В данной работе приведена оптимизация этой методики и показаны некоторые ее потенциальные возможности уже в оптимизированном варианте.

Наиболее информативен третий способ, в котором определяются все элементы матрицы отражения [18] в зависимости от угла вращения вокруг оси, перпендикулярной поверхности образца, и решается обратная задача в эллипсометрии анизотропных сред. Метод очень трудоемок, требует большой предварительной работы. Для одноосных пленок имеются примеры решения подобных задач [19], для двухосных — в обзорной статье [20] таких сведений нет.

В таблице приведены характеристики всех изученных пленок на разных подложках. Закономерности, установленные в работе, выполнялись на всех

Номер образца	Подложка	Пленка	Толщина пленки, нм	Максимальное значение $\text{tg}\alpha$
1	Si с подслоем $\text{SiO}_2$ , $d = 300$ нм	CuPc	350	0,3
2	Si	CuPc	360	0,3
3	$\text{SiO}_2$	CuPc	250	0,15
4	$\text{SiO}_2$	ZnPc	230	0,20

этих образцах, однако результаты даны в основном для образцов 1 и 2, поскольку они наиболее представительны.

На рис. 1, *a*, *b* приведены значения углов  $\Psi$  и  $\Delta$ , полученные путем усреднения в двух измерительных зонах эллипсометра, для двух образцов в зависимости от  $\text{tg}\alpha$  при угле падения света на образец  $50^\circ$ . Этот угол падения был выбран вследствие того, что при нем пятно света на образце минимально и на результаты исследования клиновидность пленки MePc будет влиять очень мало. Из рисунка видно, что все экспериментальные значения углов  $\Psi$  и  $\Delta$  ложатся на плавные линии, имеющие минимумы в области перпендикулярного направления к потоку пара. Разброс значений углов  $\Psi$  на обоих образцах не превышает  $1^\circ$ , для угла  $\Delta$  этот разброс равен лишь  $10^\circ$ . Решение обратных задач показало, что толщина пленок MePc по всей поверхности этих образцов изменяется не более чем на 3,0 нм.

Анализ данных, полученных при сканировании образцов (см. рис. 1, *a*, *b*), показал, что разница положений поляризатора в двух измерительных зонах эллипсометра ( $P_3 - P_4$ ) изменяется плавно и близка к  $90^\circ$  в тех местах образцов, где наблюдается минимум значений углов  $\Psi$  и  $\Delta$  при угле падения света на образец  $50^\circ$  (рис. 2). Согласно формуле (7), такая разница положений поляризатора свидетельствует о наличии анизотропии, которая, как видно из рис. 2, зависит от  $\text{tg}\alpha$ . Такие эксперименты лишь свидетельствуют о наличии анизотропии, но из них невозможно выяснить причину ее возникновения.

В работе [21] предложен способ вычисления недиагональных элементов матрицы отражения (2) в случае слабой анизотропии. Так, для определения  $R_{sp}$  анализатор (для конфигурации эллипсометра PCSA) устанавливается пер-

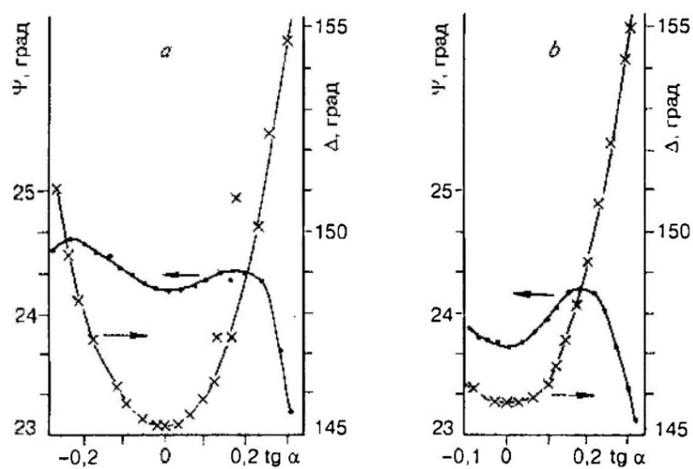


Рис. 1. Изменение углов  $\Psi$  и  $\Delta$  ( $\varphi = 50^\circ$ ) для образца 1 (*a*) и образца 2 (*b*) в зависимости от тангенса угла падения паров фталоцианина меди

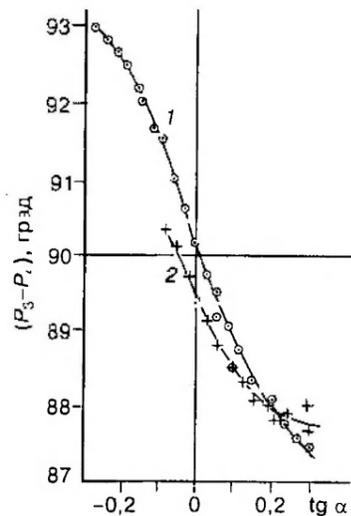


Рис. 2. Разница показаний поляризатора в двух измерительных зонах эллипсометра ( $P_3 - P_4$ ) как функция тангенса угла падения паров фталоцианина меди для образца 1 (кривая 1) и образца 2 (кривая 2)

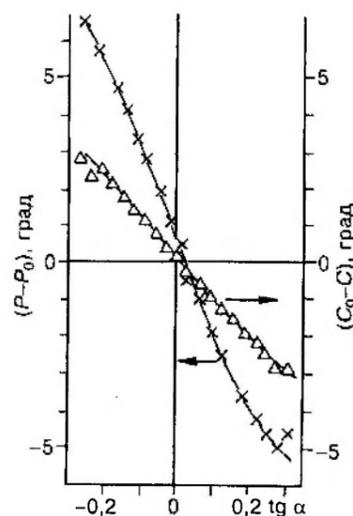


Рис. 3. Изменение поворотов в азимутальном направлении шкал поляризатора и компенсатора в зависимости от тангенса угла падения паров фталоцианина меди при положении анализатора перпендикулярно плоскости падения (образец 1,  $\varphi = 0^\circ$ ,  $\chi_{\text{пр}} = 85^\circ$ )

пендикулярно плоскости падения, а искомая величина определяется из положений поляризатора и компенсатора:

$$R_{\text{пр}} = \frac{\text{tg} C_1 + \rho_c \text{tg}(P_1 - C_1)}{\rho_c \text{tg} C_1 \text{tg}(P_1 - C_1) - 1} \quad (8)$$

Здесь  $P_1$  и  $C_1$  равны соответственно  $(P - P_0)$  и  $(C_0 - C)$ ;  $\rho_c$  — комплексный параметр компенсатора (формула (1));  $P_0$  и  $C_0$  — положения поляризатора и быстрой оси компенсатора в плоскости падения. Из формулы (8) видно, что для изотропного образца  $\text{tg} C_1 = \text{tg}(P_1 - C_1) = 0$  и  $R_{\text{пр}} = 0$ . На рис. 3 приведены графики  $(P - P_0)$  и  $(C_0 - C)$  для образца 1, из которых можно заключить, что недиагональный элемент  $k_{\text{пр}}$  плавно изменяется в зависимости от  $\text{tg} \alpha$ , проходя вблизи  $\alpha = 0$  также через нулевое значение.

Для уточнения изменения параметров анизотропии от угла падения паров MePc на подложку были проведены измерения положения поляризатора и компенсатора от угла вращения  $\chi$  образца вокруг оси, перпендикулярной его поверхности [21]. Измерения проводились как при положении анализатора точно в плоскости падения  $A_p$  и вращении азимутальных шкал компенсатора и поляризатора до получения минимума интенсивности отраженного света на его приемнике, так и при вращении компенсатора и поляризатора для положения анализатора перпендикулярно плоскости падения  $A_s$ . На рис. 4 приведены результаты таких измерений. Видно, что эти экспериментальные данные описываются плавной зависимостью, которая может быть охарактеризована четырьмя значениями угла  $\chi$ : при двух значениях имеют место экстремумы  $\chi_{\text{min}}$ ,  $\chi_{\text{max}}$ , и еще два значения, когда кривая на рис. 4 пересекает нулевую линию  $\chi_1^{(0)}$ ,  $\chi_2^{(0)}$ . При этом  $\chi_1^{(0)}$  обозначает такой угол вращения, когда значения поляризатора возрастают, т. е.  $\partial P / \partial \chi > 0$ , а  $\chi_2^{(0)}$  — когда  $\partial P / \partial \chi < 0$ . Кроме того, одной из важных характеристик экспериментальных данных на рис. 4 является разница значений углов в экстремумах  $\Delta P$ ,  $\Delta C$  (рис. 4, а, б).

В случае одноосной пленки углы  $\chi_i^{(0)}$  означают такое положение образца, когда плоскость падения совпадает с главной плоскостью падения. Как видно

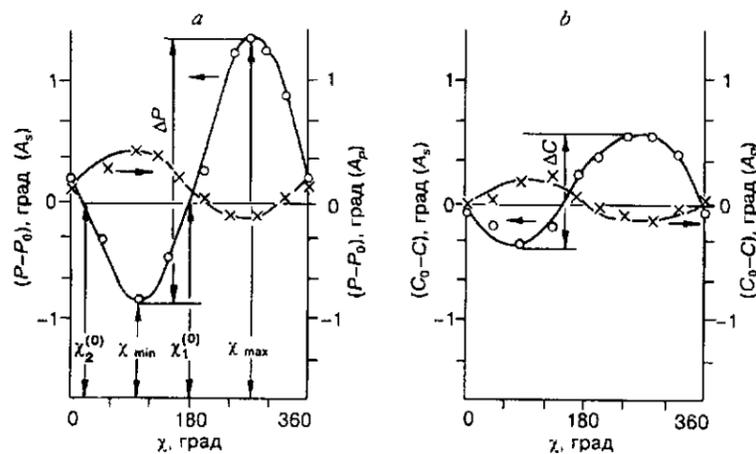


Рис. 4. Зависимость величин  $(P - P_0)$  (а) и  $(C_0 - C)$  (б) от угла вращения  $\chi$  вокруг оси, перпендикулярной поверхности подложки, для анализатора, перпендикулярного плоскости падения  $A_s$  и параллельного ей  $A_p$ .  
 Образец 1,  $\text{tg}\alpha = 0$ ,  $\varphi = 65^\circ$ ;  $P_0$  и  $C_0$  — показания поляризатора и компенсатора, полученные при калибровке с помощью изотропного образца [10]

из формулы (8), разница между значениями экстремумов должна быть симбатна (коррелирована) недиагональным элементам матрицы отражения, которые, в свою очередь, определяются углом наклона оптической оси  $\beta$ . В случае даже большой разницы между показателями преломления обыкновенной и необыкновенной волн в пленке эта разность  $(\Delta P, \Delta C)$  будет равна нулю при нормальной ориентации оптической оси к плоскости образца.

Для оптимизации методики использовался образец  $\text{CuPc}$  на кварцевом стекле. Проводились эксперименты, подобные тем, результаты которых показаны на рис. 4. Исследовалась зависимость  $\Delta P$  и  $\Delta C$  от угла падения света на образец или, точнее, от величины  $\Delta_{pp}$ , определенной по двухзонной методике [17]. Конечно, такие значения  $\Delta_{pp}$  соответствуют истинным только для малой анизотропии [21], однако в первом приближении можно вести расчет, отталкиваясь от этих  $\Delta_{pp}$ . Оказалось, что  $\Delta P$  и  $\Delta C$  увеличиваются при приближении  $\Delta_{pp}$  к  $90^\circ$  (рис. 5), при этом значения  $\Delta P$  изменяются в районе  $\Delta_{pp} \approx 90^\circ$  незначительно, а  $\Delta C$  резко увеличивается. По нашему мнению, оптимальными

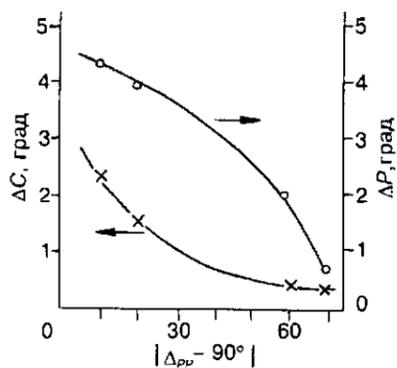


Рис. 5. Изменение величин  $\Delta P$  и  $\Delta C$  (см. рис. 4, а, б) в зависимости от угла  $\Delta_{pp}$  образца, определенного по двухзонной методике.  
 Обозначения приведены в подписи к рис. 4

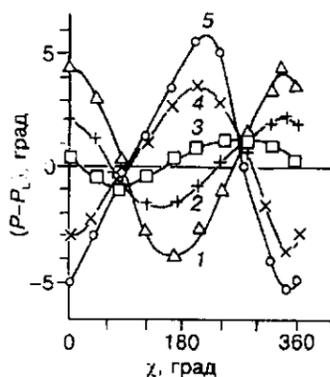


Рис. 6. Зависимость величины  $(P - P_0)$  от угла вращения при  $\varphi = 65^\circ$  и  $\Delta_{pp} = 85^\circ$  для образца 1. Кривая 1 получена при измерении на том месте подложки, которое соответствует  $\operatorname{tg}\alpha = -0,17$ ; 2 — 0,07; 3 — 0; 4 — 0,13; 5 — 0,28

для исследования анизотропии в зависимости от угла вращения  $\chi$  будут такие углы падения света на образец, когда  $\Delta_{pp}$ , определенная по двухзонной методике, будет отличаться по абсолютному значению от  $90^\circ$  на 2—5°:

$$2^\circ < |\Delta_{pp} - 90^\circ| < 5^\circ. \quad (9)$$

Этот критерий может быть еще скорректирован, но, как показывает опыт работы с двухосными поверхностями, приближаться к  $90^\circ$  очень близко не имеет смысла, потому что тогда начинают проявляться тонкие эффекты, которые здесь не рассматриваются.

На рис. 6 приведены значения  $P - P_0$  для анализатора, расположенного перпендикулярно плоскости падения, полученные в пяти точках образца 1, при условии

$$\Delta_{pp} = \text{const}. \quad (10)$$

Видно, что в середине образца (при  $\alpha \approx 0$ )  $\Delta P$  мало, при увеличении  $\operatorname{tg}\alpha$   $\Delta P$  возрастает по абсолютному значению. Если взять эту разницу при  $\chi \approx 180 \pm 30^\circ$ , то  $\Delta P$  ложатся на прямую линию (рис. 7). Значения  $\Delta P$  при  $\operatorname{tg}\alpha \approx 0$  на этом рисунке не приведены, так как экстремумы для этих значений  $\alpha$  существенно смещены от  $\chi \approx 180^\circ$ . На рис. 8 приведены значения  $\chi_1^{(0)}$  и  $\chi_2^{(0)}$  в зависимости от  $\operatorname{tg}\alpha$ . Видно, что главные плоскости падения изменяют свое положение от одного края образца до другого практически на  $180^\circ$ .

В начале статьи дан обзор способов, которыми можно изучать анизотропию образцов. В данной работе испытаны два из них и показаны их потенциальные возможности. Например, видно, что условие (7) (см. рис. 2) достаточно чувствительно к анизотропии образцов и отклонение от равенства условия (7) сразу же за пределами случайной ошибки измерений указывает на отсутствие изотропности.

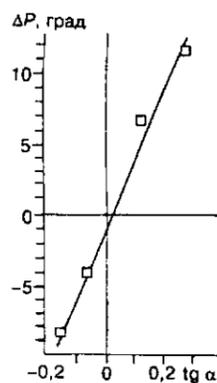


Рис. 7. Величины  $\Delta P$  в зависимости от  $\operatorname{tg}\alpha$ , полученные на рис. 6 по схеме, представленной на рис. 4, а

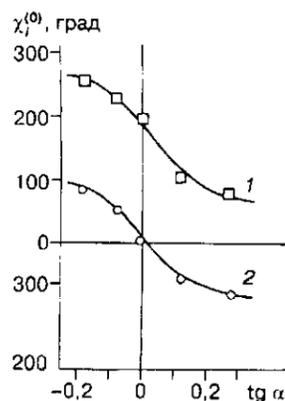


Рис. 8. Зависимость положений главной плоскости падения от  $\operatorname{tg} \alpha$  как результат измерений на графиках, представленных на рис. 4, а.  
Кривая 1 соответствует  $\partial P / \partial \chi > 0$ , кривая 2 —  $\partial P / \partial \chi < 0$

Что касается условий (4) и (5), то они нами проверены на анизотропной поверхности калий-гадолиниевого вольфрамата [22]. Эта поверхность при некотором  $\chi_A$  имела  $\Delta P \approx 35^\circ$  при  $\Delta_{pp} \approx 96^\circ$ , т. е. была анизотропна. Проведены измерения в четырех зонах эллипсометра именно при данном угле вращения в зависимости от угла падения света на образец  $\varphi$ , и на основании значений азимутальных шкал поляризатора и анализатора вычислены значения  $\alpha_j$  и  $\beta_j$  при изменении угла  $\Delta_{pp}$ . Оказалось, что при большой разнице  $|\Delta_{pp} - 90^\circ|$  эти коэффициенты очень малы, затем они возрастают, и при  $|\Delta_{pp} - 90^\circ| < 70^\circ$  все коэффициенты становятся постоянными. Для испытанной анизотропной поверхности коэффициенты по условиям (4) и (5) имеют следующие постоянные значения:  $\alpha_{23} = 0,004$ ;  $\alpha_{14} = 0,018$ ;  $\beta_{23} = 0,014$  и  $\beta_{14} = 0,015$ . Представляется, что эти критерии неудобны для изучения анизотропии даже по сравнению с (7). Их чувствительность к анизотропии образцов мала, на значения этих коэффициентов, возможно, большое влияние оказывают несовершенства поляризующих элементов эллипсометра, неточность установки азимутальных шкал этих элементов. Видно, что положение компенсатора при  $C = \pm 45^\circ$  не является оптимальным для изучения анизотропии образцов, хотя эти положения рекомендуются некоторыми авторами [9, 17].

Более чувствительным и информативным экспериментом является изучение зависимости положений компенсатора и поляризатора (для конфигурации PCSA) от угла  $\chi$  при установке анализатора перпендикулярно плоскости падения, как это показано на рис. 4, а. При положении анализатора параллельно плоскости падения чувствительность измерений падает (см. рис. 4, б). Очевидно, должен быть накоплен опыт интерпретации подобных экспериментальных зависимостей [20]. Например, для одноосной пленки число экстремумов на рис. 4 свидетельствует, что оптическая ось отклоняется от перпендикуляра к поверхности не более чем на  $45^\circ$  [20].

Действительно, если считать пленки фталоцианинов одноосными, то тогда экспериментальные данные на рис. 4, б—8 легко интерпретируемы. Соотношение углов падения пара MePc и оптических осей пленки схематически показано на рис. 9. Из рисунка видно, что углы  $\beta$  для образцов 1 и 2 должны менять свой знак, что и наблюдается на рис. 7, при этом и угол наклона с увеличением  $\operatorname{tg} \alpha$  также возрастает. Это отражается на рисунке в абсолютном значении  $\Delta P$ . Образец 1 вырезан не из той части пластины, которая находилась точно над источником пара MePc. Поэтому и при  $\alpha \approx 0$  экстремумы существенно смещаются от  $\chi = 180^\circ$  (при этом угле вычисляется разница между значениями поляризатора в экстремумах, данные на рис. 7) и  $\Delta P$  не равно нулю. На образце 1 нет места, где бы оптическая ось была перпендикулярна поверхности образца. В месте ( $\alpha \approx 0$ ), где по результатам измерений, пред-

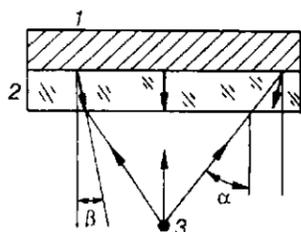


Рис. 9. Схематическое изображение образцов, направлений пара MePc и оптических осей: 1 — подложка, 2 — пленка, 3 — источник пара, направление оптических осей показано в поле пленки жирными стрелками, направление пара из источника 3 — тонкими стрелками,  $\alpha$  — угол падения пара,  $\beta$  — отклонение положения оптической оси от нормали к плоскости подложки

ставленных на рис. 6, должно быть  $\Delta P = 0$  и  $\Delta C = 0$  (см. рис. 7), на самом деле этого не происходит (см. рис. 4). Для измерений, представленных на рис. 2, при  $\alpha \approx 0$  плоскость падения совпадает с главной плоскостью падения, поэтому и  $(P_3 - P_4) = 0$ . Отсюда следует, что выполнение равенства в критерий (7) автоматически не означает наличия изотропного образца.

Таким образом, в работе приведена классификация эллипсометрических методов определения оптической анизотропии образцов, проведена оценка методик измерений, описанных в литературе. При использовании метода вычисления коэффициентов анизотропии показано, что разница измерений углов поляризатора (для конфигурации эллипсометра PCSA) в двух измерительных зонах эллипсометра может служить критерием наличия оптической анизотропии в образце. В то же время равенство этой разницы измерений точно  $90^\circ$  еще не свидетельствует об изотропности образца. Исследование оптической анизотропии заведомо анизотропного образца с помощью критериев (4) и (5) не дало положительного результата. Измерениями, проведенными при вращении образца и фиксированном положении анализатора, найдено, что угол наклона оптической оси пленок, если считать слои фталоцианинов одноосными кристаллами, закономерным образом изменяется в зависимости от угла падения пара фталоцианина на подложку из точечного источника. Это показывает, что условия, при которых оптическая ось кристалла будет «флуктуировать по направлению около нормали к поверхности», выполняются только при очень малых углах падения пара MePc на подложку (см. рис. 9) и только при использовании нескольких точечных или одного протяженного источника. Найдены оптимальные условия обнаружения оптической анизотропии при вращении образца и фиксации одного из трех поляризирующих элементов эллипсометра. Сведения по определению оптической анизотропии методом решения обратной задачи в этой работе не приводятся, но представляется, что получение экспериментальных данных для такого решения должно предваряться измерениями по двум предыдущим методам.

В заключение следует подчеркнуть, что оптическая анизотропия разных пленок должна коррелировать с анизотропиями электросопротивления, диэлектрической проницаемости и т. д., поэтому для улучшения воспроизводимости последних измерений им могут предшествовать эллипсометрические исследования по методикам, приведенным в данной статье.

Авторы выражают благодарность А. А. Павлюку за предоставление образца калий-гадолиниевого вольфрамата, Т. В. Басовой и В. В. Шелковникову за предоставление порошков фталоцианинов меди и цинка.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Masui M., Sasahara M., Wada T., Takencki M. Gas sensitive properties of cooperphthalocyanine thin films // Appl. Surf. Sci. 1996. 92, N 1—4. P. 643.
2. Симон Ж., Андре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы. М.: Мир, 1988.

3. Кригер Ю. Г. Молекулярная электроника. Состояние и пути развития // ЖСХ. 1993. 34, № 6. С. 75.
4. Герасимова Т. Н., Шелковников В. В. Органические красители для оптических дисков постоянной памяти // Успехи химии. 1992. 61, вып. 1. С. 102.
5. Пахомов Л. Г., Пахомов Г. Л. Сорбция диоксида азота на тонких пленках фталоцианина цинка // ЖФХ. 1995. 69, № 5. С. 957.
6. Мамедов А. К. Определение плотности локализованных состояний в пленке фталоцианина меди // Электронная техника. Сер. 3. Микроэлектроника. 1992. Вып. 4(149). С. 73.
7. Debe M. K., Field D. R. Variable angle spectroscopic ellipsometric studies of oriented phthalocyanine films // J. Vac. Sci. Technol. A. 1991. 9, N 3. P. 1265.
8. Warman J. M., Schouten P. G., Gelinck G. H., De Haas M. P. The disperse kinetics of inter-columnar charge recombination in pulse-irradiated mesomorphic phthalocyanine // Chem. Phys. 1996. 212, N 1. P. 183.
9. De Smet D. J. Ellipsometry of a biaxial surface // JOSA. 1975. 65, N 5. P. 542.
10. Несмелов Е. А., Борисов А. Н., Никитин А. С., Гайнутдинов И. С. Влияние структуры слоев интерференционного покрытия на его оптические свойства // Оптический журн. 1996. № 11. С. 29.
11. Аюпов Б. М. Установление анизотропии при калибровке лимбов азимутальных шкал эллипсометров // Автометрия. 1997. № 1. С. 95.
12. Barrett P. A., Dent C. E., Linstead R. P. Phthalocyanines. P VII. Phthalocyanine as a co-ordinating group. A general investigation of the metallic derivatives // J. Chem. Soc. 1936. P. 1719.
13. Popescu M. Defect formation in amorphous structures as revealed by computer simulation // Thin Solid Films. 1984. 121, N 4. P. 317.
14. McCrackin F. L. Analyses and corrections of instrumental errors in ellipsometry // JOSA. 1970. 60, N 1. P. 57.
15. Рылицкий С. В., Свиташев К. К., Соколов В. К., Хасанов Т. О влиянии многократного отражения на работу фазовой кварцевой пластинки // Оптика и спектроскопия. 1987. 63, вып. 5. С. 1092.
16. Аюпов Б. М., Титова Е. Ф., Сысоева Н. П. Программное обеспечение эллипсометрических исследований в системе пленка — подложка // Электрон. техника. Сер. Микроэлектроника. 1985. Вып. 3(115). С. 126.
17. Ржанов А. В., Свиташев К. К., Семенов А. И. и др. Основы эллипсометрии. Новосибирск: Наука, 1979.
18. Тронин А. Ю. Оптимизация методики эллипсометрического определения матрицы отражения анизотропной среды // Кристаллография. 1989. 34, вып. 2. С. 383.
19. Tronin A. Y., Konstantinova A. F. Ellipsometric study of the optical anisotropy of lead arachidate Langmuir films // Thin Solid Films. 1989. 177. P. 305.
20. Филиппов В. В., Тронин А. Ю., Константинова А. Ф. Эллипсометрия анизотропных сред // Кристаллография. 1994. 39, № 2. С. 360.
21. Тронин А. Ю. Эллипсометрическая методика измерения матрицы отражения слабоанизотропной среды // ПТЭ. 1989. № 6. С. 123.
22. Ананьева Г. В., Афанасьев И. И., Васильева В. И. и др. Структурные, морфологические и оптические характеристики кристаллов калий-гадолиниевого вольфрамата // Опт.-мех. пром-сть. 1983. № 8. С. 35.

Поступила в редакцию 6 июня 1997 г.