

09,14

## Влияние размерности поликристаллической пленки и оптической анизотропии кристаллитов на эффективную диэлектрическую проницаемость пленки

© Е.М. Аверьянов

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,  
Красноярск, Россия

E-mail: aver@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 29 декабря 2015 г.

В окончательной редакции 2 февраля 2016 г.)

Показано сильное влияние размерности  $D$  поликристаллической пленки и анизотропии  $m = \varepsilon_z / \varepsilon_x$  одноосных кристаллитов с главными компонентами  $\varepsilon_x = \varepsilon_y$ ,  $\varepsilon_z$  тензора диэлектрической проницаемости на эффективную диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon_D^*$  и показатель преломления  $n_D^* = (\varepsilon_D^*)^{1/2}$  пленки в оптической области прозрачности, а также на границы интервалов  $B_{Dl} \leq \varepsilon_D^* \leq B_{Du}$ . Интервалы  $\Delta_2(m) = B_{2l} - B_{2u}$  и  $\Delta_3(m) = B_{3l} - B_{3u}$  разделены щелью при  $1 < m < 2$ , а теоретическая зависимость  $\varepsilon_2^*(m)$  отделена щелью от интервала  $\Delta_3(m)$  при  $1 < m < 4$ . Это подтверждено сравнением экспериментальных ( $n_{op}$ ) и теоретических ( $n_2^*$ ) значений обыкновенного показателя преломления для одноосных поликристаллических пленок сопряженного полимера PPV с одноосными кристаллитами и подходящими значениями  $m$ . В видимой области прозрачности пленок PPV при изменении  $m(\lambda)$  в интервале  $2 < m(\lambda) < 3$  за счет зависимости компонент  $\varepsilon_{x,z}(\lambda)$  от длины световой волны  $\lambda$  значения  $n_{op}^2(\lambda) = \varepsilon_{op}(\lambda)$  согласуются с теоретическими  $\varepsilon_2^*(\lambda)$  и лежат вне интервала  $\Delta_3(m)$ . При  $m(\lambda) > 3$  вблизи полосы электронного поглощения кристаллитов значения  $\varepsilon_{op}(\lambda)$  лежат в области перекрытия интервалов  $\Delta_2(m)$  и  $\Delta_3(m)$ . Установлены границы  $m_c$  областей  $1 < m < m_c$ , для которых интервал  $\Delta_2(m)$  отделен щелью от зависимостей  $\varepsilon_3^*(m)$ , отвечающих теории эффективной среды со сферическими кристаллитами и иерархическим моделям поликристалла, а также от предложенной новой зависимости  $\varepsilon_3^*(m)$ .

### 1. Введение

В современных устройствах оптоэлектроники используются оптические свойства тонких пленок органических молекулярных полупроводников [1,2], сопряженных полимеров [3–5], сегнетоэлектрических полимеров [6] и других соединений на изотропных подложках. Такие пленки состоят из кристаллитов (доменов), средний размер которых  $a$  варьируется от нескольких десятков [1–4] до сотен нанометров и долей микрометра [5,6] в зависимости от технологии получения пленок. Для световой волны с длиной  $\lambda \gg a$  пленка является композитной средой ( $D$ -мерным поликристаллом) с тензором эффективной диэлектрической проницаемости  $\hat{\varepsilon}_D^*$ . Значение  $D$  равно числу одинаковых главных компонент тензора  $\hat{\varepsilon}_D^*$  и зависит от характера ориентационного распределения осей  $i(x, y, z)$  эллипсоидов рефракции кристаллитов относительно нормали  $\mathbf{X}$  к подложке. Из-за наличия физически выделенной оси аксиальной симметрии  $\mathbf{X}$  поликристаллические (полидоменные) пленки толщиной  $d \ll \lambda$  на изотропной подложке обычно являются одноосными средами с оптической осью  $\mathbf{X}$  [1–8], которая параллельна осям  $x$  кристаллитов (доменов) при хаотичном распределении осей  $y, z$  в плоскости пленки. Для световых волн с  $\lambda \gg a$  и волновым вектором  $\mathbf{k} \perp \mathbf{X}$  пленке соответствует одноосный тензор  $\hat{\varepsilon}_2^*$  с диагональными компонентами  $\varepsilon_x^*$  и  $\varepsilon_y^* = \varepsilon_z^* = \varepsilon_2^*$  для поляризаций электрического вектора световой волны

$\mathbf{E} \parallel \mathbf{X}$  и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{X}$ . В области прозрачности пленка характеризуется эффективными значениями обыкновенного ( $n_{op} = (\varepsilon_2^*)^{1/2} = n_2^*$ ) и необыкновенного ( $n_{ep} = (\varepsilon_x^*)^{1/2}$ ) показателей преломления. При хаотичной ориентации осей  $i$  кристаллитов относительно  $\mathbf{X}$  изотропная пленка характеризуется величиной  $\varepsilon_3^*$  и показателем преломления  $n_3^*$  в области прозрачности.

В обоих типах пленок значения  $n_{jp}$  ( $j = o, e$ ) и  $n_3^*$ , измеряемые методами эллипсометрии [1,2,6,7] и интегральной оптики [8], важны для контроля морфологии, локальной структуры и физических свойств пленок [1,2,6–8], оптимизации их технологических параметров [7–9], исследования анизотропии межчастичных взаимодействий [10–12] и понимания микроскопической природы данных объектов. Для разных веществ величина  $\Delta n_p = n_{ep} - n_{op}$  изменяется в широких пределах и для прогноза оптических свойств пленок [13] необходимы оценки значений  $n_D^*$  с использованием показателей преломления  $n_i$  (компонент  $\varepsilon_i$  диэлектрической проницаемости) кристаллитов. В связи с этим актуальны следующие задачи: проверка известных соотношений  $n_D^*(n_i)$ ,  $\varepsilon_D^*(\varepsilon_i)$  в видимой области прозрачности при изменении величины  $\Delta n_p$  в пределах, отвечающих поликристаллам известных веществ [1–9,13]; исследование влияния анизотропии  $m = \varepsilon_z / \varepsilon_x$  одноосных кристаллитов с главными компонентами  $\varepsilon_x = \varepsilon_y$ ,  $\varepsilon_z$  на значения  $\varepsilon_D^*$  и границы интервалов  $B_{Dl} \leq \varepsilon_D^* \leq B_{Du}$  [14–16]; установление областей изменения  $m$ , отвечающих щелям между интервала-

ми  $\Delta_2(m) = B_{2l} - B_{2u}$  и  $\Delta_3(m) = B_{3l} - B_{3u}$ , а также щелям между зависимостями  $\varepsilon_{2(3)}^*(m)$  и интервалами  $\Delta_{3(2)}(m)$ .

Решение этих задач возможно с использованием точных выражений  $n_2^*(n_i)$ ,  $\varepsilon_2^*(\varepsilon_i)$  для кристаллитов произвольной формы [16], зависимости  $\varepsilon_{3E}^*(\varepsilon_i)$  в теории эффективной среды для поликристаллов с оптически анизотропными кристаллитами сферической формы [17–20] и связи  $\varepsilon_{3S}^*(\varepsilon_i)$  для модельных иерархически организованных изотропных поликристаллов [21–23]. Для проверки теоретических зависимостей  $n_D^*(n_i)$  целесообразно использовать значения  $n_{jP}$  для поликристаллических (полидоменных) пленок сопряженных полимеров (СП) и величины  $n_i$  для монодоменных двусосных (одноосных) пленок тех же СП с положением осей  $y$ ,  $z$  (оптической оси  $z$ ) домена в плоскости пленки. Двухлучепреломление  $\Delta n_A = n_z - n_{x(y)}$  и анизотропию  $m$  домена можно варьировать при резонансном изменении величин  $n_i(\lambda)$  и  $\varepsilon_i(\lambda)$  вблизи полос поглощения, поляризованных вдоль одной из осей  $i$  домена [16]. Связь  $n_2^*(n_i)$  была подтверждена в оптической области прозрачности пленок СП poly(9,9'-dioctylfluorene) (PFO) [16] и poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole) (F8BT) [24] с нематическими застеклованными доменами при малых (PFO) и средних (F8BT) значениях  $\Delta n_{A,P}$ . Настоящая работа посвящена решению отмеченных выше задач с привлечением зависимостей  $n_{jP}(\lambda)$  для поликристаллических одноосных пленок СП poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) [8,9] и величин  $n_i(\lambda)$  [25–27] для одноосно-растянутых пленок PPV с разной морфологией. Эти пленки имеют максимально высокие значения  $\Delta n_{A,P}(\lambda)$  в видимой области прозрачности среди известных СП [8–11,25–27], а величины  $m(\lambda)$  и  $\varepsilon_2^*(\lambda)$  изменяются в пределах, отвечающих задачам настоящей работы.

## 2. Зависимости $n_2^*(n_i)$ для пленок PPV

Макромолекулы СП состоят из совокупности линейных фрагментов — конформационных субъединиц [28], которые различаются пространственной ориентацией продольных осей  $I_k$  и числом входящих в них мономерных звеньев, связанных  $\pi$ -электронным сопряжением. Отметим особенности полимеров PFO, F8BT и PPV (рис. 1). Для жестких линейных макромолекул PFO и F8BT средняя длина конформационной субъединицы  $\xi \approx 10$  nm [29] близка к персистентной длине  $l_p = 8.6$  nm (PFO [29]) и 10 nm (F8BT [30]). В полидоменных пленках этих полимеров на изотропных подложках со средними размерами доменов  $a \approx 30$  nm (PFO [4]) и 100–150 nm (F8BT [5]) внутри домена оси  $I_k$  конформационных субъединиц имеют аксиальное (нематическое) упорядочение относительно оптической оси домена  $\mathbf{n}_d$ , а направления  $\mathbf{n}_d$  хаотично ориентированы в плоскости пленки.

В макромолекулах PPV фрагменты  $\text{CH} = \text{CH}$  допускают повороты вокруг  $\text{C} = \text{C}$ -связей и изломы полимерной цепи с разбиением макромолекулы на конформационные

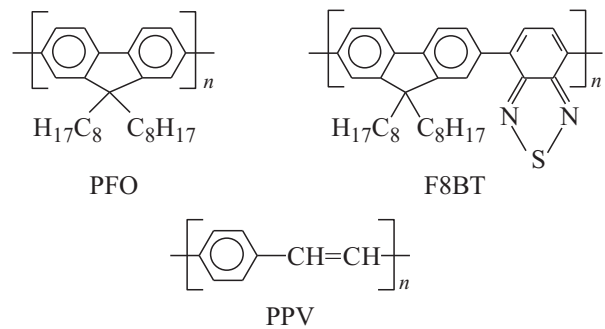


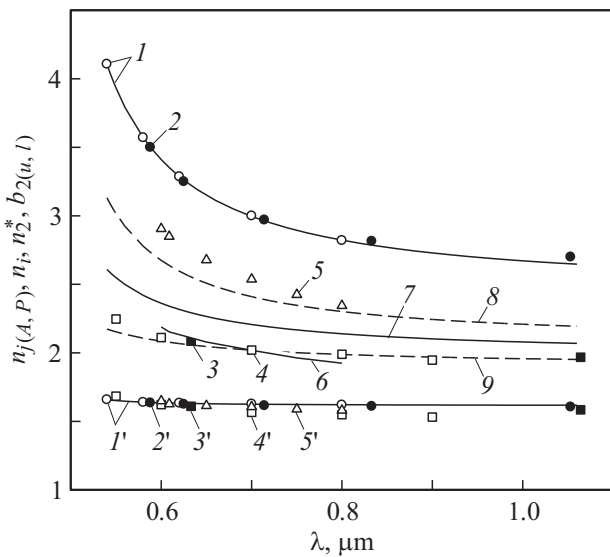
Рис. 1. Структурные формулы мономерных звеньев для исследованных полимеров.

субъединицы с меньшими значениями  $\xi$ , чем для PFO и F8BT. Пленки нерастворимого полимера PPV на изотропных подложках получают нанесением раствора полимера-прекурсора (PPC) на подложку (solvent-coating, drop-casting), выравниванием раствора по поверхности подложки лопаткой-скребком (blade-coating, BC [8]) или центрифугированием (spin-coating [9]) с последующим испарением растворителя и тепловой конверсией PPC в PPV. Во всех случаях макромолекулы PPV в пленке имеют плоскостную ориентацию осей  $I_k$  конформационных субъединиц параллельно подложке, как и в приповерхностных слоях аморфных несопряженных полимеров [31,32]. После термического отжига аморфные пленки PPV становятся поликристаллическими с размерами кристаллитов  $a \approx 10$ –20 nm [33–35] меньше размеров нематических доменов для пленок PFO и F8BT. В кристаллитах PPV с главными компонентами  $\varepsilon_x \approx \varepsilon_y < \varepsilon_z$  оси  $z$  параллельны продольным осям макромолекул и хаотично ориентированы в плоскости пленки [33–35], что обеспечивает одноосность поликристаллической пленки с оптической осью  $\mathbf{X}$ . Несмотря на анизотропное распределение кристаллографических осей кристаллитов  $x'$  ( $x' \perp z$ ) относительно оси  $\mathbf{X}$  [33,34], равенство  $\varepsilon_x \approx \varepsilon_y$  позволяет считать, что оси  $x$  эллипсоидов рефракции всех кристаллитов параллельны оси  $\mathbf{X}$ . При слабом влиянии межкристаллитных аморфных областей на значения  $n_{jP}$  для такой пленки должны выполняться соотношение  $n_{eP} = n_x$  и следующая связь [16]:

$$n_2^* = (n_y n_z)^{1/2} = n_{oP}. \quad (1)$$

Показатели преломления  $n_i$  кристаллитов можно определить исходя из оптических свойств пленок с оптической анизотропией в плоскости пленки. Такие пленки PPV двух типов с разной морфологией получаются разными способами. Рассмотрим отдельно соотношения  $n_2^*(n_i)$  с величинами  $n_{jP}$  для пленок PPV каждого типа.

Пленки PPV первого типа получают одноосным растяжением аморфных пленок PPC с последующей конверсией PPC в PPV. Это дает оптически двусосные поликристаллические пленки PPV [25] с ориентацией осей  $z$



**Рис. 2.** Дисперсионные зависимости показателей преломления  $n_{eA}$  (1,2),  $n_{oA}$  (1',2') для одноосных растянутых пленок PPV из работ [26] (1,1') и [27] (2,2'); значений  $n_{oP}$  (3,4),  $n_{eP}$  (3',4') для одноосных поликристаллических пленок PPV из работ [8] (3,3') и [9] (4,4'); величин  $n_Z$  (5) и  $n_Y$  (5') для двусных растянутых пленок PPV [25]; эффективных значений  $n_2^* = (n_Y n_Z)^{1/2}$  (6) и  $(n_{oA} n_{eA})^{1/2}$  (7); граничных значений  $b_{2u}$  (8) и  $b_{2l}$  (9) в формуле (5). Сплошные линии 1, 1' — аппроксимации дисперсионных зависимостей  $n_{jA}(\lambda_k)$  [26] функцией (2).

кристаллитов в направлении оси вытяжки **Z** и таким же распределением осей  $x'$  кристаллитов относительно нормали к пленке **X** [33,34], как в нерастянутых поликристаллических пленках PPV. Однако равенство  $\epsilon_x \approx \epsilon_y$  приводит к пренебрежимо малому различию показателей преломления пленки  $n_x < n_y$  [25]. При высокой степени вытяжки  $R$  и близких толщинах  $d$  двусной и одноосной поликристаллических пленок показатели преломления  $n_{Y(Z)}$  двусной пленки можно использовать вместо величин  $n_{y(z)}$  в формуле (1).

На рис. 2 приведены показатели преломления  $n_{jP}(\lambda_k)$  для поликристаллических пленок PPV с оптической осью **X**, полученных методами ВС [8] и центрифугирования [9]. При существенно разных толщинах пленок PPV ( $d = 1.5-2.8 \mu\text{m}$  [8] и  $0.16 \mu\text{m}$  [9]) величины  $n_{jP}$  для них совпадают при одинаковых значениях  $\lambda$ . Это свидетельствует о больших толщинах  $H_0 \gg 1 \mu\text{m}$  анизотропных приповерхностных слоев полимеров PPS и PPV с ориентацией осей  $\mathbf{I}_k$  их конформационных субъединиц (и осей  $z$  кристаллитов PPV [33-35]) в плоскости пленки, как и для других полимеров [31,32].

Величины  $n_{jP}(\lambda_k)$  с высокой точностью аппроксимируются функцией [36]

$$n_j(\lambda) = n_{bj} + G_j \lambda^2 \lambda_j^2 / (\lambda^2 - \lambda_j^2), \quad (2)$$

где эффективное значение  $\lambda_j$  (индекс  $P$  здесь опущен) отвечает мультиплету перекрытых полос поглощения, относящихся к длинноволновому электронному

0-0-переходу PPV и его вибранным сателлитам. Все полосы мультиплета поляризованы вдоль осей  $\mathbf{I}_k$  конформационных субъединиц макромолекул и осей  $z$  кристаллитов PPV [25,26,37]. Фоновый вклад  $n_{bj}$  обусловлен коротковолновыми электронными переходами PPV. Аппроксимация приведенных на рис. 2 величин  $n_{jP}(\lambda_k)$  [9] формулой (2) дает значения  $\lambda_{oP} = 0.456 \pm 0.023 \mu\text{m}$  и  $\lambda_{eP} = 0.437 \pm 0.013 \mu\text{m}$ , близкие к максимумам бесструктурных огибающих полос мультиплета в спектрах  $k_{jP}(\lambda)$  мнимой части комплексного показателя преломления  $N_{jP} = n_{jP} + ik_{jP}$  [9]. Значение  $\lambda_{oP}$  совпадает с длиной волны  $\lambda_{exc} = 0.458 \mu\text{m}$  лазерного излучения, используемого для эффективного возбуждения люминесценции пленок PPV в оптоэлектронных устройствах [9,37,38]. В пределе  $\lambda \rightarrow \infty$  имеем  $n_{oP}^{(\infty)} = 1.903$  и  $n_{eP}^{(\infty)} = 1.5$ .

Для растянутых пленок PPV первого типа ( $R = 6$ ,  $d = 5 \mu\text{m}$ ) [25] показатели преломления  $n_Y(\lambda_k)$  на рис. 2 совпадают с  $n_{eP}$  [8,9] при несущественном различии  $n_x$  и  $n_y$  [25]. Это свидетельствует о слабом влиянии межкристаллитных аморфных областей на значения  $n_{jP}$  [8,9] и  $n_{x,y,z}$  [25]. Аппроксимация величин  $n_Y(\lambda_k)$  функцией (2) (см. далее) дает значение  $\lambda_Y = 0.456 \pm 0.077 \mu\text{m}$ , совпадающее с  $\lambda_{oP}$ , и величину  $n_Y^{(\infty)} = 1.545$ , близкую к  $n_{eP}^{(\infty)}$ . Подстановка в формулу (1) значений  $n_{Y(Z)}$  вместо  $n_{y(z)}$  дает зависимость  $n_2^*(\lambda_k)$  на рис. 2, которая совпадает с зависимостью  $n_{oP}(\lambda_k)$  [8,9].

Пленки PPV второго типа получают одноосным растяжением поликристаллической пленки PPV, что сопровождается аксиальным упорядочением осей  $z$  кристаллитов и осей  $\mathbf{I}_k$  конформационных субъединиц макромолекул в аморфных межкристаллитных областях относительно оси вытяжки **Z** [35,37]. В зависимости от значения  $R$  одноосная симметрия распределения осей  $x$  кристаллитов в плоскости  $XY$  может быть цилиндрической или гексагональной [34,35]. Это обуславливает одноосность растянутых пленок с оптической осью **Z** [26,27,37] и показателями преломления  $n_x = n_y = n_{oA}$ ,  $n_z = n_{eA}$ . При слабом влиянии межкристаллитных областей на значения  $n_{jA(P)}$  для исходной и растянутой пленок должны выполняться равенство  $n_{eP} = n_{oA}$  и следующее соотношение [16]:

$$n_2^* = (n_{oA} n_{eA})^{1/2} = n_{oP}. \quad (3)$$

Значения  $\epsilon_2^*$  заключены в интервале [16]

$$B_{2l} = \frac{2\epsilon_{oA}\epsilon_{eA}}{\epsilon_{oA} + \epsilon_{eA}} \leq \epsilon_2^* \leq \frac{\epsilon_{oA} + \epsilon_{eA}}{2} = B_{2u}, \quad (4)$$

где  $\epsilon_{jA} = n_{jA}^2$ . Величины  $n_2^* = (\epsilon_2^*)^{1/2}$  ограничены интервалом

$$b_{2l} \leq n_2^* \leq b_{2u}, \quad (5)$$

где  $b_{2l(u)} = (B_{2l(u)})^{1/2}$ , и в формуле (3) имеем  $n_2^* = (b_{2l} b_{2u})^{1/2}$ .

Для растянутых пленок PPV второго типа ( $R = 5$ ,  $d = 15 \mu\text{m}$ ) [26,27] значения  $n_{oA}$  на рис. 2 практически

совпадают с  $n_{eP}$  [8,9] и  $n_Y$  [25], а  $n_{eA}$  значительно выше, чем  $n_Z$  [25]. Это показывает слабое (существенное) влияние анизотропных межкристаллитных аморфных областей [34,35] на показатели преломления  $n_{eP}$  и  $n_{oA}$  ( $n_{eA}$ ), что возможно только при плоскостной ориентации осей  $I_k$  конформационных субъединиц макромолекул в межкристаллитных областях исходной поликристаллической пленки. В этом случае величины  $n_{eP}$  и  $n_{oA}$  определяются в основном вкладом поперечных компонент  $\gamma_i$  тензора поляризуемости  $\hat{\gamma}$  макромолекул в кристаллитах и компонент  $\gamma_i^{(k)}$  тензоров поляризуемости  $\hat{\gamma}_k$  конформационных субъединиц в межкристаллитных областях. Величины  $\gamma_i$ ,  $\gamma_i^{(k)}$  слабо зависят от степени продольного сопряжения звеньев полимерной цепи и близки между собой, что обуславливает близость значений  $n_{eP}$  и  $n_{oA}$ . При одноосном растяжении поликристаллической пленки ориентационное упорядочение осей  $z$  кристаллитов и осей  $I_k$  конформационных субъединиц в межкристаллитных областях вдоль оптической оси пленки  $Z$  сопровождается ростом длин  $\xi_k$  конформационных субъединиц [34,35] и усилением  $\pi$ -сопряжения звеньев полимерной цепи, входящих в конформационную субъединицу. Последнее обуславливает рост продольных компонент  $\gamma_i^{(k)}$  тензоров  $\hat{\gamma}_k$ . Для растянутой пленки значения  $n_{eA}$  определяются в основном продольными компонентами  $\gamma_i$  и  $\gamma_i^{(k)}$ . Вклад компонент  $\gamma_i^{(k)}$  в значение  $n_{eA}$  может быть причиной различия  $n_{eA} > n_Z$ .

Аппроксимация зависимостей  $n_{jA}(\lambda_k)$  [26] функцией (2) дает  $\lambda_{eA} = 0.448 \pm 0.002 \mu\text{m}$  и  $\lambda_{oA} = 0.476 \pm 0.018 \mu\text{m}$  с предельными значениями  $n_{eA}^{(\infty)} = 2.488$  и  $n_{oA}^{(\infty)} = 1.65 > n_{eP}^{(\infty)}$ . Функции (2) для величин  $n_{jA}(\lambda_k)$  использовались в формулах (3)–(5) для расчета зависимостей  $n_2^*(\lambda)$  и  $b_{2l,u}(\lambda)$ . Как видно из рис. 2, во всей области прозрачности PPV значения  $n_2^*(\lambda)$  выше величин  $n_{oP}(\lambda)$  [8,9], которые лежат вблизи нижней границы интервала  $\Delta b = b_{2u} - b_{2l}$ . Спектральные зависимости величины  $n_2^*$  и интервала

$$\Delta b = \frac{(n_{eA} - n_{oA})^2}{\sqrt{2}(n_{eA}^2 + n_{oA}^2)^{1/2}} \quad (6)$$

обусловлены резонансной дисперсией  $n_{eA}(\lambda)$  вблизи мультиплета длинноволновых полос поглощения пленки, поляризованных вдоль оптической оси пленки  $Z$ . Для пленок PPV [8,9,26,27] с ростом  $\lambda$  разность  $n_2^* - n_{oP}$  уменьшается и  $(n_{eA}^{(\infty)} n_{oA}^{(\infty)})^{1/2} \approx n_{oP}^{(\infty)}$ . Таким образом, для  $D$ -мерного поликристалла близость теоретических и экспериментальных статических значений  $\varepsilon_{D,st}^*$  (в пределе  $\lambda \rightarrow \infty$ ) не гарантирует близости аналогичных величин  $\varepsilon_D^*$  в оптической области прозрачности в окрестности полос поглощения, поляризованных вдоль одной из осей  $i$  эллипсоида рефракции кристаллита.

Большие значения  $\Delta b \sim (\Delta n_A)^2$  в нерезонансной области прозрачности могут также быть обусловлены высокой оптической анизотропией  $\Delta n_A$  кристаллитов из-за особенностей химической структуры и конформации молекул. Это имеет место для молекул PPV с

сильным  $\pi$ -сопряжением фенильных колец и мостиков  $\text{CH} = \text{CH}$ , которые копланарны между собой в кристаллитах PPV [33,34], в отличие от молекул PFO с некопланарными плоскостями соседних флуореновых фрагментов [4,29,30], а также молекул F8BT с некопланарными плоскостями флуорена и бензотиадиазола [5]. В результате во всей видимой области прозрачности для пленок PPV значения  $\Delta b(\lambda)$  значительно больше, чем для пленок PFO [16] и F8BT [24].

### 3. Зависимость $\varepsilon_D^*$ от оптической анизотропии кристаллитов

В отличие от точного выражения для  $\varepsilon_2^*$  [16] для кристаллитов произвольной формы подобное выражение для  $\varepsilon_3^*$  неизвестно. Выражения для  $\varepsilon_2^*$  [39,40] в оптической области прозрачности получены в приближении  $(m-1) \ll 1$ , которое для поликристаллов СП неприменимо. Для кристаллитов с главными компонентами  $\varepsilon_i$  ( $i = x, y, z$ ) тензора  $\hat{\varepsilon}$  функция  $\varepsilon_3^*(\varepsilon_i)$  должна удовлетворять требованиям однородности первого порядка:  $\varepsilon_3^*(a\varepsilon_x, a\varepsilon_y, a\varepsilon_z) = a\varepsilon_3^*(\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z)$ ; инвариантности относительно перестановок компонент  $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$ ; совместимости:  $\varepsilon_3^*(a, a, a) = a$ . Таким образом, функция  $\varepsilon_3^*(\varepsilon_i)$  является симметрической функцией компонент  $\varepsilon_i$ , или функцией  $\varepsilon_3^*(I_p)$  симметрических многочленов:  $I_1 = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$ ,  $I_2 = \varepsilon_x\varepsilon_y + \varepsilon_x\varepsilon_z + \varepsilon_y\varepsilon_z$ ,  $I_3 = \varepsilon_x\varepsilon_y\varepsilon_z$ . С использованием функций  $I_p$  известные ограничения на  $\varepsilon_3^*$  [15] удобно представить в виде

$$B_{3l} = \frac{3I_3}{I_2} \leq \varepsilon_3^* \leq \frac{I_1}{3} = B_{3u}. \quad (7)$$

Экспериментальные значения  $\varepsilon_{oP}$  для пленок PPV (PFO [16], F8BT [24]) с оптически одноосными кристаллитами (нематическими доменами) распределены по всему интервалу  $\Delta_2 = B_{2l} - B_{2u}$ . Это коррелирует с тем, что для поликристаллов с одноосным тензором  $\hat{\varepsilon}_{st}$  кристаллитов экспериментальные значения  $\varepsilon_{3,st}^*$  заполняют весь интервал  $\Delta_3 = B_{3l} - B_{3u}$  [21]. Тогда по аналогии с точным значением  $\varepsilon_2^* = (B_{2l}B_{2u})^{1/2}$  в (4) естественно предположить, что точное значение  $\varepsilon_3^*$  в (7) хорошо аппроксимируется функцией

$$\varepsilon_{3A}^* = (B_{3l}B_{3u})^{1/2} = \left( \frac{I_1 I_3}{I_2} \right)^{1/2}, \quad (8)$$

которая удовлетворяет указанным выше требованиям и ограничениям (7). Установим более узкие границы для  $\varepsilon_{3A}^*$  с учетом  $\varepsilon_i > 0$ ,  $I_p > 0$  и известных неравенств [41] для функций от  $I_p$ . Использование неравенств  $I_1 \geq 3I_3^{1/3}$  и  $3I_1 I_3 \leq I_2^2$  в (8) дает соотношения

$$B_{3l}^{(A)} = \left( \frac{3I_3^{4/3}}{I_2} \right)^{1/2} \leq \varepsilon_{3A}^* \leq \left( \frac{I_2}{3} \right)^{1/2} = B_{3u}^{(A)}. \quad (9)$$

Связь функций  $F_q(m)$  с указанными величинами для поликристаллов с оптически одноосными кристаллитами при  $\epsilon_x = \epsilon_y$  и  $m = \epsilon_z/\epsilon_x$

	$q = 1$	$q = 2$	$q = 3$	$q = 4$	$q = 5$	$q = 6$	$q = 7$	$q = 8$	$q = 9$	$q = 10$	$q = 11$	$q = 12$
$F_q \epsilon_x$	$B_{2u}$	$\epsilon_2^*$	$B_{2l}$	$B_{3u}$	$B_{3u}^{(HS)}$	$B_{3u}^{(A)}$	$\epsilon_{3E}^*$	$\epsilon_{3A}^*$	$\epsilon_{3S}^*$	$B_{3l}^{(HS)}$	$B_{3l}^{(A)}$	$B_{3l}$
$F_q$	$\frac{m+1}{2}$	$m^{1/2}$	$\frac{2m}{m+1}$	$\frac{m+2}{3}$	$\frac{2m^2+7m}{8m+1}$	$\left(\frac{1+2m}{3}\right)^{1/2}$	$\frac{1+(1+8m)^{1/2}}{4}$	$\left(\frac{m^2+2m}{2m+1}\right)^{1/2}$	$m^{1/3}$	$\frac{5m+4}{2m+7}$	$\left(\frac{3m^4/3}{2m+1}\right)^{1/2}$	$\frac{3m}{2m+1}$

Из неравенства  $3I_3^{2/3} \leq I_2$  ( $3I_2 \leq I_1^2$ ) следует, что  $B_{3l} \leq B_{3l}^{(A)}$  ( $B_{3u}^{(A)} \leq B_{3u}$ ) и интервал (9) уже интервала (7). Для модельных иерархически организованных изотропных поликристаллов с оптически анизотропными кристаллитами эффективное значение  $\epsilon_{3S}^* = I_3^{1/3}$  [21–23] выражается в виде  $\epsilon_{3S}^* = (B_{3l}^{(A)} B_{3u}^{(A)})^{1/2}$  и ограничено интервалом (9). Отношение  $\epsilon_{3A}^*/\epsilon_{3S}^* = (I_1 I_3^{1/3}/I_2)^{1/2}$  определяется соотношением компонент  $\epsilon_i$ .

В рамках теории эффективной среды для поликристалла с кристаллитами сферической формы величина  $\epsilon_3^*$  является решением уравнения [17–20]

$$\sum_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_3^*}{\epsilon_i + 2\epsilon_3^*} = 0, \tag{10}$$

которое сводится к следующему:

$$(\epsilon_3^*)^3 - \epsilon_3^* I_2/4 - I_3/4 = 0. \tag{11}$$

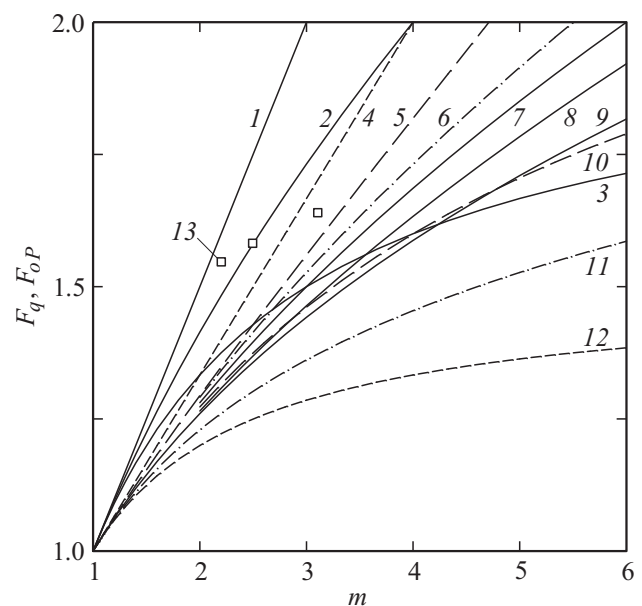
Вследствие неравенства  $I_2^3 \geq 27I_3^2$  дискриминант этого уравнения отрицательный и оно имеет три действительных корня, из которых искомым положительный корень дается выражением

$$\epsilon_{3E}^* = \left(\frac{I_2}{3}\right)^{1/2} \cos\left[\frac{1}{3} \arccos\left(\frac{I_3 \sqrt{27}}{I_2^{3/2}}\right)\right]. \tag{12}$$

Полагая здесь  $\arccos(\dots) = A$  и учитывая неравенства  $\cos[A] \leq \cos[A/3] \leq 1$ , получаем ограничения  $B_{3l} \leq \epsilon_{3E}^* \leq B_{3u}^{(A)}$ . Из (11) следует тождество  $4(\epsilon_{3E}^*)^3 = \epsilon_{3E}^* I_2 + I_3$ . Замена значения  $\epsilon_{3E}^*$  в правой части этого тождества меньшей величиной  $B_{3l}$  преобразует тождество в неравенство  $(\epsilon_{3E}^*)^3 \geq I_3$ , или  $\epsilon_{3E}^* \geq \epsilon_{3S}^*$ .

Перейдем к случаю одноосных кристаллитов. В таблице приведены выражения  $F_q(m)$  для величин, фигурирующих в формулах (4), (7)–(9), (12) и нормированных на значение  $\epsilon_x$ , а также формулы для нижней ( $B_{3l}^{(HS)}$ ) и верхней ( $B_{3u}^{(HS)}$ ) границ для  $\epsilon_3^*$  [14,15] при  $m > 1$ . На рис. 3 представлены зависимости  $F_q(m)$  вместе с величинами  $F_{oP}(\lambda_k) = (n_{oP}/n_Y)^2$  для пленок PPV [9,25] при соответствующих значениях  $m(\lambda_k) = (n_Z/n_Y)^2$ . При  $m \rightarrow 1$  функции  $F_{2,3}(m)$  и  $F_{5-12}(m)$  асимптотически приближаются к функциям  $F_1(m)$  и  $F_4(m)$ , а при  $m = 1$  они имеют производные  $F'_{1-3} = 1/2$  и  $F'_{4-12} = 1/3$ . При  $(m - 1) \ll 1$  функция  $F_7(m) = F_4(m) - 2(m - 1)^2/27$  соответствует известным выражениям для  $\epsilon_3^*$  [39,40].

При  $m > 1$  имеем  $\epsilon_2^* > \epsilon_3^*$  независимо от метода расчета  $\epsilon_3^*$ . При  $m \neq 1$  выполняется неравенство  $\epsilon_{3E}^* > \epsilon_{3A}^*$ , но эти величины различаются слабо и с ростом  $m$  стремятся к одному пределу  $\epsilon_x(m/2)^{1/2}$ . Значениям  $m > 1$  ( $m < 1$ ) отвечает соотношение  $\epsilon_{3A}^* > \epsilon_{3S}^*$  ( $\epsilon_{3A}^* < \epsilon_{3S}^*$ ). Интервалы  $\Delta_2(m)$  и  $\Delta_3(m)$  разделены щелью, а экспериментальные значения  $\epsilon_2^*$  и  $\epsilon_3^*$  определены различимы при  $1 < m < 2$ . Это отвечает видимой области прозрачности для полидоменных пленок PFO ( $m = 1.3-1.9$ ) [16] и F8BT ( $m = 1.4-2.0$ ) [24]. Значения  $\epsilon_2^*(m)$  отделены щелью от интервала  $\Delta_3(m)$  при  $1 < m < 4$ . Это соответствует поликристаллическим пленкам PPV при  $2 < m < 3$ , когда близкие к  $\epsilon_2^*(m)$  значения  $\epsilon_{oP}(m)$  лежат вне интервала  $\Delta_3(m)$ . По мере снижения  $\lambda < 0.6 \mu\text{m}$  и приближения к длинноволновой полосе электронного поглощения кристаллита резонансный рост  $m(\lambda) > 3$  сопровождается смещением  $\epsilon_{oP}(m)$  в область перекрытия интервалов  $\Delta_2(m)$  и  $\Delta_3(m)$ . Для пленки PPV смещение  $\epsilon_{oP}(m)$  от верхней к нижней границе интервала  $\Delta_2(m)$  с ростом  $m(\lambda)$  аналогично тому же для пленок PFO [16] и F8BT [24].



**Рис. 3.** Табличные функции  $F_q(m)$  (числа 1–12 отвечают номерам  $q$ ) и корреляция экспериментальных значений  $F_{oP}(\lambda_k) = (n_{oP}/n_Y)^2$  с величинами  $m(\lambda_k) = (n_Z/n_Y)^2$  (13) для пленок PPV с показателями преломления  $n_{oP}$  [9] и  $n_{Y,Z}$  [25] при  $\lambda_k = 0.6, 0.7$  и  $0.8 \mu\text{m}$ .



Отметим другие точки  $m_{k-q}$  пересечения графиков  $F_k(m)$  и  $F_q(m)$ . Величины  $m_{3-q}$  отвечают верхним границам щелей между минимальными значениями  $\varepsilon_2^*$  в интервале  $\Delta_2(m)$  и максимальными теоретическими значениями  $\varepsilon_3^*(m) = \varepsilon_x F_q(m)$  при данном  $m$ . С использованием табличных функций получаем  $m_{3-5} = 2.5$ ,  $m_{3-6} \approx 2.686$ ,  $m_{3-7} = 3$ ,  $m_{3-8} \approx 3.562$ ,  $m_{3-10} = 4$ ,  $m_{3-9} \approx 4.236$ . Неравенство  $F_5(m) < F_6(m)$  имеет место в интервале  $1 < m < m_{5-6} \approx 1.715$  при максимальной разности  $F_6 - F_5 \approx 0.0009$ , т.е. для  $\varepsilon_{3E}^*$  верхняя граница  $B_{3u}^{(A)}$  лучше, чем  $B_{3u}^{(HS)}$ , а для  $\varepsilon_{3(A,S)}^*$  верхняя граница  $\varepsilon_{3E}^*$  лучше, чем  $B_{3u}^{(A)}$ . Соотношение  $F_8(m) < F_{10}(m)$  выполняется в интервале  $1 < m < m_{8-10} \approx 2.886$  при максимальной разности  $F_{10} - F_8 \approx 0.007$ . При  $m > m_{8-10}$  для  $\varepsilon_{3E}^*$  нижняя граница  $\varepsilon_{3A}^*$  лучше, чем  $B_{3l}^{(HS)}$ . Соотношение  $F_{10}(m) > F_9(m)$  имеет место в интервале  $1 < m < m_{9-10} \approx 4.794$ . Неравенство  $F_{10}(m) > F_{11}(m)$  справедливо в интервале  $1 < m < m_{10-11} \approx 56.3$ , и при  $m \approx 11.9$  разность  $F_{10} - F_{11} \approx 0.249$  максимальна. Таким образом, в интервалах  $1 < m < m_{8-10}$  и  $m > m_{9-10}$  ( $m_{8-10} < m < m_{9-10}$ ) для величины  $\varepsilon_{3A}^*$  лучшей нижней границей является  $\varepsilon_{3S}^*$  ( $B_{3l}^{(HS)}$ ).

#### 4. Заключение

Результаты настоящей и недавних работ [16,24] показывают важность систематической экспериментальной проверки известных соотношений ( $n_D^*(n_i)$ ,  $\varepsilon_D^*(\varepsilon_i)$ ) в видимой области прозрачности поликристаллов сопряженных полимеров на фоне большого числа теоретических расчетов статических значений  $\varepsilon_{3,st}^*$  [14,15,17–23] при дефиците экспериментальных данных [21]. Для оптически одноосных поликристаллических пленок сопряженного полимера PPV с двуосными кристаллитами дисперсионные зависимости экспериментального ( $n_{op}$  [8,9]) и теоретического ( $n_2^*$ ) эффективных показателей преломления согласуются между собой в видимой области прозрачности независимо от способа приготовления пленок (методом ВС [8] или центрифугированием [9]) и их толщин, изменяющихся от  $0.16 \mu\text{m}$  [9] до  $5 \mu\text{m}$  [8,23]. Равенство  $n_{eP} = n_{oA}$  и завышенные значения  $n_2^* > n_{op}$ , рассчитанные с использованием показателей преломления  $n_{jA}$  [26,27] для одноосно растянутых пленок PPV с одноосными кристаллитами, соответствуют плоскостной ориентации продольных осей  $I_k$  конформационных субъединиц полимерной цепи в междолинных областях нерастянутой поликристаллической пленки. Это различие морфологии и оптических свойств одноосных пленок PPV, полученных растяжением полимера-прекурсора с его последующей тепловой конверсией в PPV [25] либо растяжением поликристаллических пленок PPV [26,27,34,35,37], важно для технологии оптоэлектронных устройств на основе СП.

Использованное здесь варьирование параметра  $m(\lambda) = \varepsilon_z/\varepsilon_x$  оптической анизотропии кристаллитов PPV в области прозрачности за счет резонансного изменения компонент  $\varepsilon_{x,z}(\lambda)$  вблизи поляризованной полосы электронного поглощения кристаллитов показывает преимущество оптических методов исследования значений  $\varepsilon_D^*(m)$  по сравнению с измерениями статических значений  $\varepsilon_{3,st}^*(m)$  [21] с фиксированной величиной  $m$  для конкретного вещества. Кроме того, как показано выше, близость теоретических и экспериментальных значений  $\varepsilon_{D,st}^*$  для конкретного поликристалла не гарантирует близости аналогичных величин  $\varepsilon_D^*(\lambda)$  в оптической области прозрачности в окрестности поляризованных полос поглощения кристаллитов.

Для пленок PPV с одноосными кристаллитами, как и для пленок PFO [16] и F8BT [24] с одноосными доменами и меньшими значениями  $m$ , экспериментальные величины  $\varepsilon_{op}^*(m)$  заполняют интервал  $\Delta_2(m)$  допустимых значений  $\varepsilon_2^*(m)$  при изменении  $m(\lambda)$  в видимой области прозрачности пленок. Это показывает важность зависимостей  $\varepsilon_D^*$  и  $\Delta_D$  от значений  $D$  и  $m$ . С ростом  $m$  быстрое увеличение интервалов  $\Delta_2(m)$  и  $\Delta_3(m)$  сопровождается их перекрытием при  $m > 2$ . Экспериментальные величины  $\varepsilon_2^*(m)$  и  $\varepsilon_3^*(m)$  надежно различимы при  $m < 2$  для полидоменных пленок PFO [16] и F8BT [24]. Теоретическая зависимость  $\varepsilon_2^*(m)$  отделена щелью от интервала  $\Delta_3(m)$  при  $1 < m < 4$ . Это актуально в видимой области прозрачности пленок PPV, для которых при  $2 < m(\lambda) < 3$  значения  $\varepsilon_{op}^*(m)$  близки к теоретическим  $\varepsilon_2^*(m)$  и лежат вне интервала  $\Delta_3(m)$ , а при  $m(\lambda) > 3$  вблизи полосы электронного поглощения кристаллитов величины  $\varepsilon_{op}^*(m)$  находятся в области перекрытия интервалов  $\Delta_2(m)$  и  $\Delta_3(m)$ .

Для трехмерных поликристаллов с оптически двуосными и одноосными кристаллитами здесь получена связь  $\varepsilon_{3A}^*(\varepsilon_i)$ , не зависящая от формы кристаллитов. Установлены соотношения между функцией  $\varepsilon_{3A}^*(\varepsilon_i)$ , функцией  $\varepsilon_{3E}^*(\varepsilon_i)$  в теории эффективной среды со сферическими кристаллитами [17–20] и функцией  $\varepsilon_{3S}^*(\varepsilon_i)$  для иерархических моделей поликристалла [21–23]. Получены ограничения на величины  $\varepsilon_{3(A,E,S)}^*$ . В случае одноосных кристаллитов даны границы  $m_c$  областей  $1 < m < m_c$ , которые соответствуют щелям между зависимостями  $\varepsilon_{3(A,E,S)}^*(m)$  и нижней границей интервала  $\Delta_2(m)$ .

Результаты данной работы расширяют возможности прогноза и оптимизации технологических параметров поликристаллических пленок в оптоэлектронике без ограничений на параметр  $m$  анизотропии кристаллитов.

#### Список литературы

- [1] M.K. Debe. J. Vac. Technol. A **10**, 2816 (1992).
- [2] M.I. Alonso, M. Garriga, J.O. Osso, F. Schreiber, E. Barrena, H. Dosch. J. Chem. Phys. **119**, 6335 (2003).
- [3] S.Y. Yang, F. Hide, M.A. Diaz-Garcia, A.J. Heeger, Y. Cao. Polymer **39**, 2299 (1998).

- [4] M. Knaapila, R. Stepanyan, B.P. Lyons, M. Torkkelli, A.P. Monkman. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 599 (2006).
- [5] B. Watts, T. Schuettfort, C.R. Mac Neil. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 1122 (2011).
- [6] M. Bai, A.V. Sorokin, D.W. Tompson, M. Poulsen, S. Ducharme, C.M. Herzinger, S. Palto, V.M. Fridkin, S.G. Yudin, V.E. Savchenko, L.K. Gribova. *J. Appl. Phys.* **95**, 3372 (2004).
- [7] M. Campoy-Quiles, M.I. Alonso, D.D.C. Bradley, L.J. Richter. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 2116 (2014).
- [8] R. Burzynski, P.N. Prasad, F.E. Karasz. *Polymer* **31**, 627 (1990).
- [9] W.M.V. Wan, N.C. Greenham, R.H. Friend. *J. Appl. Phys.* **87**, 2542 (2000).
- [10] Е.М. Аверьянов. Письма в ЖЭТФ **91**, 501 (2010).
- [11] Е.М. Аверьянов. ФТТ **53**, 1832 (2011).
- [12] Е.М. Аверьянов. Письма в ЖЭТФ **99**, 679 (2014).
- [13] M. Campoy-Quiles, P.G. Etchegoin, D.D.C. Bradley. *Phys. Rev. B* **72**, 045 209 (2005).
- [14] Z. Hashin, S. Shtrikman. *Phys. Rev.* **130**, 129 (1963).
- [15] A. Sihvola. *Electromagnetic mixing formulas and applications. The institution of engineering and applications. London* (2008). 284 p.
- [16] Е.М. Аверьянов. Письма в ЖЭТФ **101**, 761 (2015).
- [17] В.И. Оделевский. ЖТФ **21**, 1379 (1951).
- [18] D. Stroud. *Phys. Rev. B* **12**, 3368 (1975).
- [19] M.W.M. Willemsse, W.J. Caspers. *J. Math. Phys.* **20**, 1824 (1979).
- [20] J. Helsing, A. Helte. *J. Appl. Phys.* **69**, 3583 (1991).
- [21] K. Schulgasser. *J. Appl. Phys.* **47**, 1880 (1976).
- [22] K. Schulgasser. *J. Phys. C* **10**, 407 (1977).
- [23] А.Е. Морозовский, А.А. Снарский. УФЖ **28**, 1203 (1983).
- [24] Е.М. Аверьянов. ФТТ **58**, 154 (2016).
- [25] J. Swiatkiewicz, P.N. Prasad, F.E. Karasz. *J. Appl. Phys.* **74**, 525 (1993).
- [26] C. Soci, D. Comoretto, F. Marabelli, D. Moses. *Phys. Rev. B* **75**, 075 204 (2007).
- [27] M. Galli, F. Marabelli, D. Comoretto. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 201 119 (2005).
- [28] G.D. Scholes, G. Rumbles. *Nature Mater.* **5**, 683 (2006).
- [29] M. Grell, D.D.C. Bradley, G. Ungar, J. Hill, K. Whitehead. *Macromolecules* **32**, 5810 (1999).
- [30] M. Grell, D.D.C. Bradley, X. Long, T. Chamberlain, M. Imbasekaran, E.P. Woo, M. Soliman, *Acta Polym.* **49**, 439 (1998).
- [31] А.Е. Грищенко, Е.И. Ржумтсев, В.К. Турков. *J. Opt. Technol.* **64**, 424 (1997).
- [32] А.Е. Грищенко, А.Н. Черкасов. УФН **167**, 269 (1997).
- [33] D. Chen, M.J. Vinokur, M.A. Masse, F. Karasz. *Polymer* **33**, 3116 (1992).
- [34] H.V. Shah, J.I. Scheinbeim, G.A. Arbuckle. *J. Polym. Sci. B* **37**, 605 (1999).
- [35] C.Y. Yang, K. Lee, A.J. Heeger. *J. Mol. Struct.* **521**, 315 (2000).
- [36] Е.М. Аверьянов. *J. Opt. Technol.* **64**, 417 (1997).
- [37] C. Soci, D. Comoretto, F. Marabelli, D. Moses. *Proc. SPIE.* **5517**, 98 (2004).
- [38] W.M.V. Wan, R.H. Friend, N.C. Greenham, *Thin Solid Films* **363**, 310 (2000).
- [39] И.М. Лифшиц, М.И. Каганов, В.М. Цукерник. Уч. зап. ХГУ **2**, 41 (1950).
- [40] Ю.А. Рыжов, В.В. Тамойкин. Изв. вузов. Радиофизика **13**, 356 (1970).
- [41] В.Г. Болтянский, Н.Я. Виленкин. Симметрия в алгебре. Наука, М. (1967). 284 с.