

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 $\varepsilon_x = \varepsilon_y$, ε_z тензора диэлектрической проницаемости на эффективную диэлектрическую проницаемость ε_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 λ 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 ε_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 ε_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 ε_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 Δn_p в пределах, отвечающих поликристаллам известных веществ [1–9,13]; исследование влияния анизотропии $m = \varepsilon_z / \varepsilon_x$ одноосных кристаллитов с главными компонентами $\varepsilon_x = \varepsilon_y$, ε_z на значения ε_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 π -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

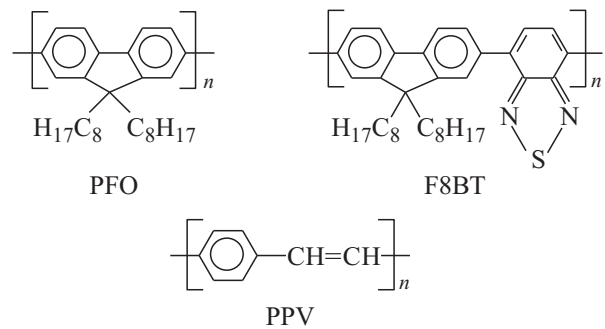


Рис. 1. Структурные формулы мономерных звеньев для исследованных полимеров.

субъединицы с меньшими значениями ξ , 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 X . Несмотря на анизотропное распределение кристаллографических осей кристаллитов x' ($x' \perp z$) относительно оси X [33,34], равенство $\varepsilon_x \approx \varepsilon_y$ позволяет считать, что оси x эллипсоидов рефракции всех кристаллитов параллельны оси 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

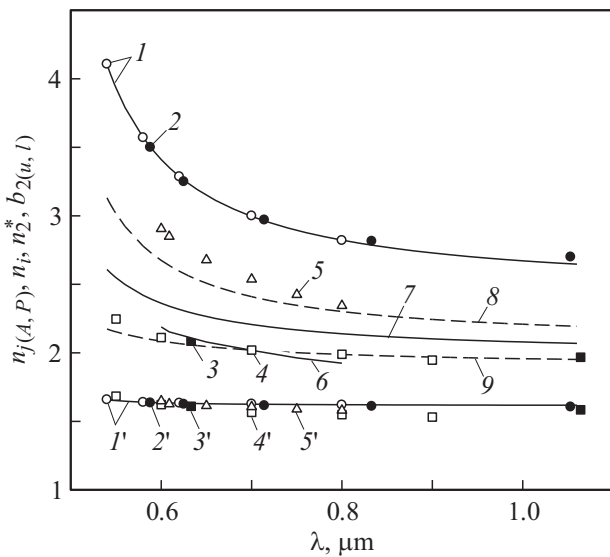


Рис. 2. Дисперсионные зависимости показателей преломления n_{eA} (1,2), n_{oA} (1',2') для одноосных растянутых пленок PPV из работ [26] (1,1') и [27] (2,2'); значений n_{oP} (3,4), n_{eP} (3',4') для одноосных поликристаллических пленок PPV из работ [8] (3,3') и [9] (4,4'); величин n_Z (5) и n_Y (5') 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 ($d = 1.5-2.8 \mu m$ [8] и $0.16 \mu m$ [9]) величины n_{jP} для них совпадают при одинаковых значениях λ . Это свидетельствует о больших толщинах $H_0 \gg 1 \mu m$ анизотропных приповерхностных слоев полимеров PPS и PPV с ориентацией осей 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 λ_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 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 $\lambda_{oP} = 0.456 \pm 0.023 \mu m$ и $\lambda_{eP} = 0.437 \pm 0.013 \mu m$, 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 λ_{oP} совпадает с длиной волны $\lambda_{exc} = 0.458 \mu m$ 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 ($R = 6$, $d = 5 \mu m$) [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 $\lambda_Y = 0.456 \pm 0.077 \mu m$, совпадающее с λ_{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 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 ϵ_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 ($R = 5$, $d = 15 \mu m$) [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 \mathbf{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 γ_i тензора поляризуемости $\hat{\gamma}$ макромолекул в кристаллитах и компонент $\gamma_i^{(k)}$ тензоров поляризуемости $\hat{\gamma}_k$ конформационных субъединиц в межкристаллитных областях. Величины γ_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 \mathbf{I}_k конформационных субъединиц в межкристаллитных областях вдоль оптической оси пленки \mathbf{Z} сопровождается ростом длин ξ_k конформационных субъединиц [34,35] и усилением π -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 γ_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 \mathbf{Z} . Для пленок PPV [8,9,26,27] с ростом λ 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 ε_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 Δn_A кристаллитов из-за особенностей химической структуры и конформации молекул. Это имеет место для молекул PPV с

сильным π -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 ε_D^* от оптической анизотропии кристаллитов

В отличие от точного выражения для ε_2^* [16] для кристаллитов произвольной формы подобное выражение для ε_3^* неизвестно. Выражения для ε_2^* [39,40] в оптической области прозрачности получены в приближении $(m-1) \ll 1$, которое для поликристаллов СП неприменимо. Для кристаллитов с главными компонентами ε_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 ε_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 ε_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 ε_{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 ε_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 ε_{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}	ϵ_2^*	B_{2l}	B_{3u}	$B_{3u}^{(HS)}$	$B_{3u}^{(A)}$	ϵ_{3E}^*	ϵ_{3A}^*	ϵ_{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 ϵ_i .

В рамках теории эффективной среды для поликристалла с кристаллитами сферической формы величина ϵ_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 ϵ_{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 ϵ_x , а также формулы для нижней ($B_{3l}^{(HS)}$) и верхней ($B_{3u}^{(HS)}$) границ для ϵ_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 ϵ_3^* [39,40].

При $m > 1$ имеем $\epsilon_2^* > \epsilon_3^*$ независимо от метода расчета ϵ_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 ϵ_2^* и ϵ_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].

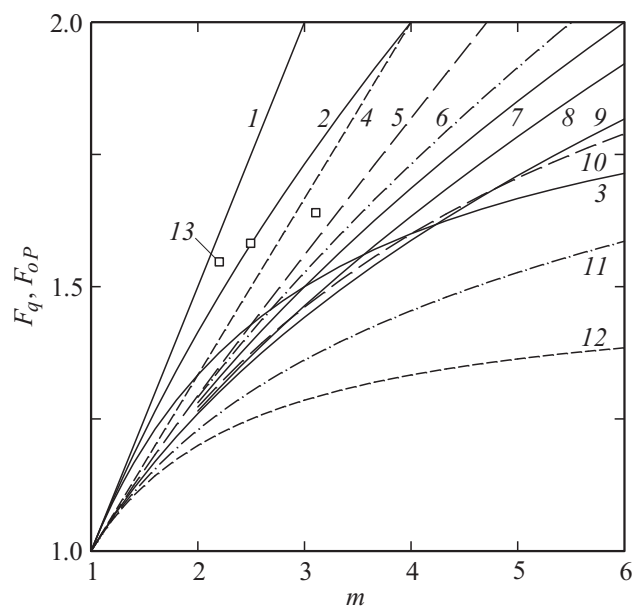


Рис. 3. Табличные функции $F_q(m)$ (числа 1–12 отвечают номерам q) и корреляция экспериментальных значений $F_{oP}(\lambda_k) = (n_{oP}/n_Y)^2$ с величинами $m(\lambda_k) = (n_Z/n_Y)^2$ (13) для пленок PPV с показателями преломления n_{oP} [9] и $n_{Y,Z}$ [25] при $\lambda_k = 0.6, 0.7$ и $0.8 \mu\text{m}$.

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 ε_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 ε_{3E}^* верхняя граница $B_{3u}^{(A)}$ лучше, чем $B_{3u}^{(HS)}$, а для $\varepsilon_{3(A,S)}^*$ верхняя граница ε_{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 ε_{3E}^* нижняя граница ε_{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 ε_{3A}^* лучшей нижней границей является ε_{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 ε_D^* и Δ_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.