

УДК 535.31, 535.343.2, 535.555, 539.22, 539.216.2

Е. М. Аверьянов**КОМПЛЕКСНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК
МОЛЕКУЛ В ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ С ВАКУУМНЫМ НАПЫЛЕНИЕМ**Институт физики им. Л. В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН,
Академгородок, 50, строение № 38, 660036 Красноярск, Россия.
E-mail: aver@iph.krasn.ru

Рассмотрены компоненты $n_j(\omega)$, $k_j(\omega)$ комплексного показателя преломления $N_j(\omega) = n_j(\omega) + ik_j(\omega)$ одноосной молекулярной пленки в области изолированной полосы поглощения света с поляризацией вдоль ($j = \parallel$) и нормально ($j = \perp$) оптической оси пленки. В пределах данной полосы установлена связь экстремальных значений n_j^{\max} , n_j^{\min} , k_j^{\max} с фоновыми значениями n_{bj} и параметром ориентационного порядка S дипольных моментов молекулярных переходов. Установлена связь экстремальных значений n_j^{\max} , n_j^{\min} , k_j^{\max} в пределах данной полосы с фоновыми значениями n_{bj} и параметром S . Разработан метод определения S с использованием значений n_j^{\max} , n_j^{\min} , k_j^{\max} при учете анизотропии компонент $f_{bj} = 1 + L_j(n_{bj}^2 - 1)$ тензора локального поля и компонент L_j тензора Лоренца. Этот метод использован при определении S для ряда молекулярных пленок, полученных вакуумным напылением, и пленок сопряженных полимеров с известными зависимостями $n_j(\omega)$, $k_j(\omega)$ в области низкочастотного электронного поглощения. Экспериментальные значения L_j получены с использованием зависимостей $n_j(\omega)$ в области прозрачности пленок. Выяснена связь величин L_j и S с размерами, анизотропией и химической структурой молекул.

Ключевые слова: органические пленки с вакуумным напылением, ориентационный порядок, оптическая и спектральная анизотропия.

DOI: 10.18083/LCAppl.2021.2.82

Е. М. Aver'yanov**COMPLEX REFRACTIVE INDICES AND ORIENTATION ORDER
OF MOLECULES IN VACUUM-DEPOSITED ORGANIC FILMS**Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS,
50 Akademgorodok, building № 38, Krasnoyarsk, 660036, Russia.
E-mail: aver@iph.krasn.ru

The components $n_j(\omega)$, $k_j(\omega)$ of the complex refractive index $N_j(\omega) = n_j(\omega) + ik_j(\omega)$ of an uniaxial molecular film in the region of an isolated absorption band of light with polarization along ($j = \parallel$) and across ($j = \perp$) the optical axis of the film were considered. Within the band, the connection of the extreme values n_j^{\max} , n_j^{\min} , k_j^{\max} with the background values n_{bj} and the orientation order parameter S of the dipole moments of molecular transitions was established. A method to determine S using the values of n_j^{\max} , n_j^{\min} , k_j^{\max} and accounting the anisotropy of the local-field-tensor components $f_{bj} = 1 + L_j(n_{bj}^2 - 1)$ and the Lorentz-tensor components L_j has been developed. The method was applied to determine S for a number of molecular vacuum-deposited films. It was also used for the films of conjugated polymers with the known dependences $n_j(\omega)$, $k_j(\omega)$ in the low-frequency electron absorption region. The experimental values of L_j were determined using the dependences $n_j(\omega)$ in the transparency region of the films. The connection of L_j and S values with dimensions, anisotropy and chemical structure of molecules was clarified.

Key words: vacuum-deposited organic films, orientation order, optical and spectral anisotropy.

Введение

В современных устройствах оптоэлектроники и фотоники широко используются одноосные диэлектрические и полупроводниковые молекулярные пленки, полученные вакуумным напылением [1–6], и полимерные пленки [7, 8] на изотропных подложках. Технические характеристики пленок зависят от компонент $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$ диэлектрической проницаемости $\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_{1j}(\omega) + i\varepsilon_{2j}(\omega)$ и компонент $n_j(\omega)$, $k_j(\omega)$ комплексного показателя преломления $N_j(\omega) = n_j(\omega) + ik_j(\omega)$ в областях прозрачности и электронного или инфракрасного поглощения света с поляризацией вдоль ($j = \parallel$) и нормально ($j = \perp$) оптической оси \mathbf{n} пленки. Функции $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$, $n_j(\omega)$ и $k_j(\omega)$, измеряемые различными модификациями метода эллипсометрии [9–11], зависят от спектрального положения и интенсивностей полос поглощения. Интенсивности полос определяются параметрами ориентационного порядка $S = \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle / 2$ дипольных моментов \mathbf{d} молекулярных переходов, отвечающих этим полосам, и силами осцилляторов $F \propto |\mathbf{d}|^2$ переходов. Здесь θ – угол между \mathbf{d} и \mathbf{n} , скобки $\langle \dots \rangle$ означают статистическое усреднение по ансамблю моментов \mathbf{d} для данного перехода в единице объема пленки. Направления \mathbf{d} связаны с хромофорными группами атомов в структурных единицах пленки, что позволяет по значениям S судить об особенностях ориентационной упорядоченности хромофорных групп и структурных единиц относительно \mathbf{n} . Это обуславливает актуальность достаточно точного определения значений S по характеристикам зависимостей $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$, $n_j(\omega)$, $k_j(\omega)$ в окрестности соответствующих полос поглощения для изучения структуры пленок, понимания их оптических и спектральных свойств, оптимизации и прогноза технических параметров пленок.

Методы определения S с использованием зависимостей $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$ в области изолированной полосы поглощения молекулярных и полимерных пленок были развиты и реализованы ранее [12, 13]. В литературе для оценок S используется зависимость $k_j(\omega)$ в области молекулярных переходов. Для актуальных низкочастотных электронных π - π^* -переходов оценки S обычно проводятся по формуле $S^* = (D - 1)/(D + 2)$ [3–5, 7], где $D = k_{\parallel}^{\max}/k_{\perp}^{\max}$, значения k_j^{\max} отвечают максимумам полос $k_j(\omega)$. Величина S^* соответствует модели пленки как ориентированного газа структурных

единиц без учета анизотропных взаимодействий между структурными единицами и анизотропии локального поля световой волны в пленке. Это ставит новые задачи: использование обеих зависимостей $n_j(\omega)$, $k_j(\omega)$ и экстремальных величин n_j^{\max} , n_j^{\min} , k_j^{\max} в области исследуемой полосы поглощения для определения S с установлением критериев применимости этих величин; определение фоновых значений n_{bj} в пределах исследуемой полосы, необходимых для определения поправок на анизотропию локального поля к значению S ; экспериментальное выяснение особенностей локального поля в молекулярных пленках, полученных вакуумным напылением как новом объекте физических исследований [1]; установление связи S с анизотропными свойствами молекул.

Цели данной работы: развитие метода определения S с использованием величин n_j^{\max} , n_j^{\min} , k_j^{\max} ; демонстрация этого метода для ряда молекулярных пленок, полученных вакуумным напылением [2–5], и пленок сопряженных полимеров [7, 8] с известными зависимостями $n_j(\omega)$, $k_j(\omega)$ в видимой области прозрачности и низкочастотного электронного поглощения; экспериментальное определение параметров локального поля (компонент L_j тензора Лорентца) пленок по зависимостям $n_j(\omega)$ в области прозрачности; выяснение взаимосвязи величин L_j и S с размерами, анизотропией и химической структурой молекул.

Зависимости $n_j(\omega)$, $k_j(\omega)$ и параметр S

В области изолированной полосы поглощения с частотой ω_0 молекулярного перехода функция $\varepsilon_j(\omega)$ для пленки имеет вид [14]:

$$\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_{bj} + A_j/(\omega_j^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega). \quad (1)$$

Здесь фоновые компоненты ε_{bj} обусловлены другими молекулярными переходами, $A_j = F_j(\omega_p f_{bj})^2$, $F_{\parallel} = F(1 + 2S)/3$, $F_{\perp} = F(1 - S)/3$, F – сила осциллятора перехода, $\omega_p = (4\pi Ne^2/m)^{1/2}$, N – число молекул в единице объема, e и m – заряд и масса электрона, $f_{bj} = 1 + L_j(\varepsilon_{bj} - 1)$ – фоновые компоненты тензора локального поля для данной полосы поглощения, L_j – компоненты тензора Лорентца, $\omega_j^2 = \omega_0^2 - \omega_p^2 f_{bj} L_j F_j$. Из формулы (1) следуют выражения

$$\begin{aligned} \varepsilon_{1j}(\omega) &= \varepsilon_{bj} + A_j(\omega_j^2 - \omega^2)/[(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2], \\ \varepsilon_{2j}(\omega) &= A_j\Gamma\omega/[(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2]. \end{aligned} \quad (2)$$

Введем параметры $a_j = A_j/(4\Gamma\omega_j\epsilon_{bj}) = \epsilon_{2j}(\omega_j)/(4\epsilon_{bj})$ и $\kappa_j = \Gamma/2\omega_j$. Параметр a_j характеризует интенсивность полос поглощения [12], а связь $a_j \propto A_j \propto F_j(S)$ позволяет для определения S использовать измеряемые величины, пропорциональные величине a_j . При типичных для молекулярных и полимерных пленок соотношениях $\omega_0 \gg (\omega_0 - \omega_j)$, $\omega_0 \gg \Gamma$ и $\kappa_j \ll 1$ [12, 13] с использованием переменной $x = 2(\omega - \omega_j)/\Gamma$ можно формулы (2) представить в виде [14]

$$\epsilon_{1j}(x) = \epsilon_{bj} - x\epsilon_{2j}(x), \quad \epsilon_{2j}(x) = 4a_j\epsilon_{bj}/(1+x^2). \quad (3)$$

Зависимости $n_j(x)$, $k_j(x)$ даются выражениями

$$2n_j^2(x) = [\epsilon_{1j}^2(x) + \epsilon_{2j}^2(x)]^{1/2} + \epsilon_{1j}(x), \quad (4)$$

$$2k_j^2(x) = [\epsilon_{1j}^2(x) + \epsilon_{2j}^2(x)]^{1/2} - \epsilon_{1j}(x). \quad (5)$$

Для определения $n_{bj} = (\epsilon_{bj})^{1/2}$, a_j , S представляют интерес следующие величины: корни x_{nj} уравнения $dn_j(x)/dx = n_j'(x) = 0$ и значения $n_j(x_{nj})$; корень x_{kj} уравнения $k_j'(x) = 0$ и значения $k_j(x_{kj}) = k_j^{\max}$, $n_j(x_{kj})$; корень x_{bj} уравнения $n_j(x) = n_{bj}$ и значение $k_j(x_{bj})$. Оба уравнения $n_j'(x) = 0$ и $k_j'(x) = 0$ сводятся к следующему

$$x^3 - 3ax^2 - x + a = 0. \quad (6)$$

Оно имеет корни

$$x_{nj}^+ = a_j + (2/h_j)\cos[(1/3)\arccos(3ha_j^3)], \quad (7)$$

$$x_{nj}^- = a_j - (2/h_j)\cos[(1/3)\arccos(3ha_j^3) - \pi/3], \quad (8)$$

$$x_{kj} = a_j - (2/h_j)\cos[(1/3)\arccos(3ha_j^3) + \pi/3]. \quad (9)$$

Здесь $h_j = [3/(1 + 3a_j^2)]^{1/2}$. Уравнение $n_j(x) = n_{bj}$ приводится к виду

$$x^3 + x - a_j = 0 \quad (10)$$

и имеет физический корень

$$x_{bj} = \{a_j/2 + [(27a_j^2 + 4)/108]^{1/2}\}^{1/3} + \{a_j/2 - [(27a_j^2 + 4)/108]^{1/2}\}^{1/3}. \quad (11)$$

Зависимости корней (7)–(9), (11) от параметра a_j представлены на рис. 1.

При $3ha_j^3 \ll 1$, или $a_j \leq 0,25$, имеем $\arccos(3ha_j^3) \approx \pi/2 - 3ha_j^3$ и следующие выражения

$$x_{nj}^+ \approx a_j + (1 + 3a_j^2)^{1/2} + a_j^3, \\ x_{nj}^- \approx a_j - (1 + 3a_j^2)^{1/2} + a_j^3. \quad (12)$$

Для корней (9), (11) выполняются зависимости

$$x_{kj} \approx a_j - 2a_j^3, \quad x_{bj} \approx a_j - a_j^3. \quad (13)$$

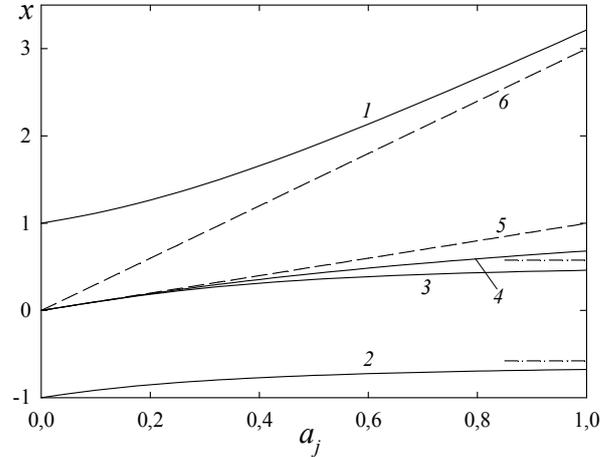


Рис. 1. Зависимости корней x_{nj}^+ (1), x_{nj}^- (2), x_{kj} (3) и x_{bj} (4) от параметра a_j . Штриховые линии – графики $x = a_j$ (5) и $x = 3a_j$ (6). Штрихпунктирные линии – значения $x = \pm 1/\sqrt{3}$

Fig. 1. Dependences of the roots x_{nj}^+ (1), x_{nj}^- (2), x_{kj} (3) and x_{bj} (4) on the parameter a_j . The dashed lines are plots $x = a_j$ (5) and $x = 3a_j$ (6). Dashed-dotted lines represent $x = \pm 1/\sqrt{3}$

Рост $a_j > 1$ сопровождается асимптотическим стремлением $x_{nj}^+ \rightarrow 3a_j$, $x_{nj}^- \rightarrow -1/\sqrt{3}$, $x_{kj} \rightarrow 1/\sqrt{3}$ и изменением $x_{bj} \approx a_j^{1/3} - 1/(3a_j^{1/3}) + 1/(81a_j^{5/3})$. Зависимости величин k_j^{\max} , $n_j(x_{kj})$ от параметра a_j имеют вид

$$n_j(x_{kj}) = n_{bj} \left[\frac{a_j(1-x_{kj}^2)}{x_{kj}(1+x_{kj}^2)} \right]^{1/2}, \\ k_j^{\max} = 2n_{bj} \left[\frac{a_j x_{kj}}{1-x_{kj}^4} \right]^{1/2} \quad (14)$$

с функцией $x_{kj}(a_j)$ в форме (9). Отсюда с учетом (13) при $a_j \leq 0,25$ получаем выражения

$$n_j(x_{kj}) \approx n_{bj}, \quad k_j^{\max} \approx 2n_{bj}a_j. \quad (15)$$

Тождество $2n_{bj}k_j(x_{bj}) \equiv 4a_j\epsilon_{bj}/(1+x_{bj}^2)$ и равенство $a_j/(1+x_{bj}^2) = x_{bj}$, следующее из уравнения (10), дают $k_j(x_{bj}) = 2n_{bj}x_{bj}$. С учетом (13), (15) при $a_j \leq 0,25$ имеем

$k_j(x_{bj}) \approx k_j^{\max}$. Соотношение $k_j^{\max} \propto a_j$ (15) позволяет использовать величину $D = k_{\parallel}^{\max} / k_{\perp}^{\max}$ для определения S . С учетом (15) получаем выражения

$$S = \frac{Dg - 1}{Dg + 2}, \quad g = \frac{\omega_{\parallel} n_{b\parallel} f_{b\perp}^2}{\omega_{\perp} n_{b\perp} f_{b\parallel}^2}. \quad (16)$$

Здесь g – поправка на анизотропию локального поля к величине S и при $g = 1$ имеем $S = S^*$. На рисунке 2 приведены зависимости значений $n_j(x_{nj}^-) = n_j^{\max}$, $n_j(x_{nj}^+) = n_j^{\min}$ и их комбинаций, а также величин (14) от параметра a_j .

Во всей области изменения a_j справедливы неравенства $n_j(x_{kj}) > (n_j^{\max} + n_j^{\min})/2 > n_{bj}$ и $(n_j^{\max} - n_j^{\min}) > k_j^{\max}$. Однако при $a_j < 0,4$ выполняется соотношение

$$k_j^{\max} \approx n_j^{\max} - n_j^{\min}, \quad (17)$$

а при $a_j < 0,5$ справедливо выражение

$$n_{bj} \approx (n_j^{\max} + n_j^{\min})/2. \quad (18)$$

Приведенные на рис. 2 зависимости и ограничения на a_j для формул (15)–(18) относятся к высокому значению $n_{bj} = 5^{1/2} \approx 2,236$. Поскольку из формул (3)–(5) следуют соотношения $n_j(x) \propto n_{bj}$ и $k_j(x) \propto n_{bj}$, то для анизотропных пленок с меньшими значениями n_{bj} область применимости формул (15)–(18) шире.

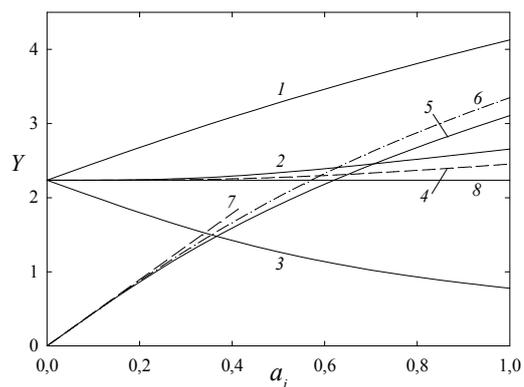


Рис. 2. Зависимости следующих величин Y от параметра a_j при $\epsilon_{bj} = 5$: n_j^{\max} (1), $n_j(x_{kj})$ (2), n_j^{\min} (3), $[n_j^{\max} + n_j^{\min}]/2$ (4), $k_j(x_{kj}) = k_j^{\max}$ (5), $[n_j^{\max} - n_j^{\min}]$ (6), $2n_{bj}a_j$ (7) и n_{bj} (8)

Fig. 2. Dependences of the following Y values on the parameter a_j for $\epsilon_{bj} = 5$: n_j^{\max} (1), $n_j(x_{kj})$ (2), n_j^{\min} (3), $[n_j^{\max} + n_j^{\min}]/2$ (4), $k_j(x_{kj}) = k_j^{\max}$ (5), $[n_j^{\max} - n_j^{\min}]$ (6), $2n_{bj}a_j$ (7) and n_{bj} (8)

Объекты исследования, результаты и обсуждение

Для исследования были выбраны одноосные аморфные пленки соединений, представленных на рис. 3 с принятой в литературе аббревиацией их названий.

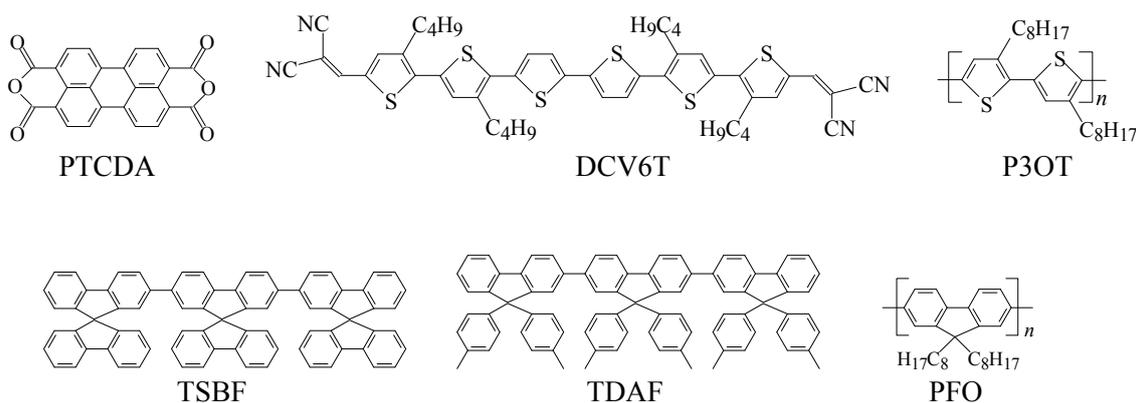


Рис. 3. Структурные формулы исследованных молекул и мономеров сопряженных полимеров

Fig. 3. Structural formulas of the studied molecules and monomers of conjugated polymers

Эти объекты включают молекулы PTCDA, DCV6T, TSBF, TDAF и сопряженные полимеры P3OT и PFO, близкие по химической структуре мономеров к молекулам DCV6T и TDAF. Вакуумным напылением получены пленки: молекул PTCDA на подложках из Si (PTCDA/Si) [2], GaAs (PTCDA/GaAs) [2] и SiO₂ (PTCDA/SiO₂) [3]; молекул TSBF и TDAF на подложках из Si [4]; молекул DCV6T на подложке из SiO₂ [5]. Для отожженной пленки DCV6T [5] принята аббревиатура DCV6T*. Пленки полимеров PFO [7] и P3OT [8] получены методом центрифугирования растворов этих полимеров на подложках SiO₂ и Si. Для пленок PTCDA/Si и PTCDA/GaAs ([2], Fig. 2, 3), TDAF и TSBF ([4], Fig. 1, 2), DCV6T и DCV6T* ([5], Fig. 4) и PFO ([7], Fig. 6) известны зависимости $n_j(\lambda)$ и $k_j(\lambda)$, измеренные методом эллипсометрии в области длинноволновых полос электронного поглощения и в видимой области прозрачности.

Определение компонент L_j . Для пленок PTCDA/SiO₂ [3] и P3OT [8] компоненты L_{\perp} , $L_{\parallel} = 1 - 2L_{\perp}$ были определены ранее [12, 13] методом [15] по зависимостям $\varepsilon_{ij}(E) = \varepsilon_j(E)$ от энергии $E = \hbar\omega$ фотона в видимой области прозрачности. Для остальных пленок с оптической осью \mathbf{n} , перпендикулярной подложке, и $\varepsilon_{\perp} > \varepsilon_{\parallel}$ ниже использованы параметры $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_{\perp})/3$, $Q = (\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel})/(\bar{\varepsilon} - 1)$ и величины

$$r = 1 - \frac{2Q^2(\bar{\varepsilon} - 1)}{3(3 - Q)(\bar{\varepsilon} + 2)}, \quad d = \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1)}{4\pi N\bar{\gamma}(\bar{\varepsilon} + 2)} - r, \\ d_1 = \frac{2rQ^2}{(3 + Q)(3 - 2Q)}, \quad d_2 = d_1[(6 - Q)/Q]^2. \quad (19)$$

Здесь $\bar{\gamma}$ – средняя поляризуемость молекул (номеров) в пленке. Величина L_{\perp} дается выражением [15]

$$L_{\perp} = L_{\perp k} + [(\bar{\varepsilon} + 2)/12(\bar{\varepsilon} - 1)] \times \{ (d_1 d_2)^{1/2} + d - [(d_1 - d)(d_2 - d)]^{1/2} \}. \quad (20)$$

Значение $L_{\perp k} = (3 - 2Q)/[3(3 - Q)]$ отвечает равенству $f_{\parallel} = f_{\perp}$ компонент $f_j = 1 + L_j(\varepsilon_j - 1)$. При заданном состоянии пленки, помеченном индексом T , в формулы (19) входит неизвестная функция $d(\lambda, T)$, зависящая от неизвестной функции $\bar{\gamma}(\lambda, T)$, где λ – длина световой волны. При известных значениях $\varepsilon_j(\lambda_i, T) = n_j^2(\lambda_i, T)$ для реперов λ_i ($i = 1 - p$) в видимой области прозрачности функция $d(\lambda, T)$ в интервале $\lambda_1 - \lambda_p$ аппроксимируется полиномом

$$d(\lambda, T) = a_0(T) + a_1(T)\lambda + \dots + a_m(T)\lambda^m. \quad (21)$$

Величина $L_{\perp}(T)$ не зависит от λ , и состоянию пленки T отвечают $m + 2$ неизвестных $\{L_{\perp}^{(m)}, a_0 - a_m\}$. Они находятся из системы $m + 2 = p$ уравнений (20), каждое из которых соответствует одному из реперов λ_i . Критерием адекватности используемого в (21) приближения служит согласие значений $L_{\perp}^{(m)}$ с величинами $\langle L_{\perp}^{(m-1)} \rangle$, усредненными по значениям $L_{\perp}^{(m-1)}$, которые отвечают возможному сочетаниям $p - 1$ реперов λ_i из набора $\lambda_1 - \lambda_p$ [15]. Графические зависимости $n_j(\lambda)$ в области прозрачности пленок использовались для определения компоненты L_{\perp} в рамках изложенной процедуры. Реперы λ_i и величины $n_j(\lambda_i)$, полученные из зависимостей $n_j(\lambda)$, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Реперы λ_i (мкм) и значения $n_j(\lambda_i)$ для определения компоненты L_{\perp} для указанных пленок

Table 1. Reference points λ_i (μm) and values of $n_j(\lambda_i)$ for determining the component L_{\perp} of the indicated films

PTCDA/Si	λ_i	0,60	0,65	0,80	1,20	1,60	L_{\perp} 0,117 $\pm 0,014$
	n_{\parallel}	1,7556	1,6597	1,5904	1,5508	1,5342	
	n_{\perp}	2,7237	2,4196	2,2263	2,1256	2,0860	
PTCDA/GaAs	λ_i	0,60	0,65	0,80	1,20	1,60	0,120 $\pm 0,013$
	n_{\parallel}	1,6498	1,5837	1,5541	1,5210	1,5112	
	n_{\perp}	2,4196	2,1950	2,0464	1,9340	1,9141	
DCV6T*	λ_i	0,75	0,85	1,00	1,20	1,60	0,150 $\pm 0,026$
	n_{\parallel}	1,6802	1,6629	1,6511	1,6453	1,6395	
	n_{\perp}	2,1337	1,9767	1,8894	1,8489	1,8140	
DCV6T	λ_i	0,75	0,85	1,00	1,20	1,60	0,191 $\pm 0,020$
	n_{\parallel}	1,7733	1,7441	1,7210	1,7094	1,6976	
	n_{\perp}	2,1453	1,9824	1,8954	1,8489	1,8140	

Продолжение табл. 1.

TSBF	λ_i	0,40	0,45	0,51	0,57	0,63	0,238 $\pm 0,005$
	n_{\parallel}	1,8610	1,7780	1,7390	1,7220	1,7098	
	n_{\perp}	2,1586	1,8976	1,8220	1,7829	1,7610	
TDAF	λ_i	0,40	0,45	0,51	0,57	0,63	0,253 $\pm 0,016$
	n_{\parallel}	1,7819	1,7205	1,6885	1,6713	1,6615	
	n_{\perp}	2,0279	1,8387	1,7648	1,7352	1,7180	
PFO	λ_i	0,466	0,50	0,60	0,70	0,85	0,274 $\pm 0,007$
	n_{\parallel}	1,70	1,68	1,65	1,64	1,63	
	n_{\perp}	1,84	1,77	1,71	1,68	1,66	

Для пленки PFO при $\lambda_1 = 0,466$ и $\lambda_5 = 0,85$ μm приняты авторские значения $n_f(\lambda_i)$ [7], для остальных величин λ_i значения $n_f(\lambda_i)$ даны с той же точностью. Для каждой пленки система пяти уравнений (20) для пяти реперов λ_i имеет одно физическое решение $L_{\perp}^{(3)}$. Пять возможных сочетаний по четыре репера из набора λ_1 – λ_5 дают пять физических решений $L_{\perp}^{(2)}$ и усредненное по ним значение $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$. Дисперсия величин $L_{\perp}^{(2)}$ относительно $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$ характеризует точность значения $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$. В пределах этой точности значения $L_{\perp}^{(3)}$ и $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$ согласуются между собой. Например, для TSBF получено $L_{\perp}^{(3)} = 0,235$ и $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle = 0,238 \pm 0,005$, для PFO имеем $L_{\perp}^{(3)} = 0,267$ и $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle = 0,274 \pm 0,007$. Для учета реальной ошибки компонент L_j приняты указанные в таблице значения $L_{\perp} = \langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$.

Рассмотрим связь компонент L_j с параметрами, отражающими структурную и молекулярно-оптическую анизотропию пленки. Величина $Q \propto |S_m| \Delta\gamma_m$ [14] характеризует степень ориентационной упорядоченности $S_m < 0$ и анизотропию поляризуемости $\Delta\gamma_m$ молекул (мономеров) в пленке. Вследствие неравенства $Q \ll 3$ параметр $L_{\perp k}(\lambda_i) = 1/3 - Q/[3(3 - Q)]$ в формуле (20) является обобщенной характеристикой ориентационного порядка структурных единиц пленки и анизотропии их поляризуемости при $\lambda = \lambda_i$. Усреднение величин $L_{\perp k}(\lambda_i)$ по пяти реперам λ_i для каждой пленки дает параметр $\eta = \langle L_{\perp k}(\lambda_i) \rangle$ [16], отражающий структурную и молекулярно-оптическую анизотропию пленки в видимой области прозрачности. Корреляция $L_{\perp}(\eta)$ позволяет упорядочить экспериментальные значения L_{\perp} для анизотропных сред различной природы [15, 16]. На рисунке 4 показана корреляция значений L_{\perp} и η для обсуждаемых пленок с учетом значений $L_{\perp}(\eta)$ для пленок PTCDA/SiO₂ и P3OT [12, 13].

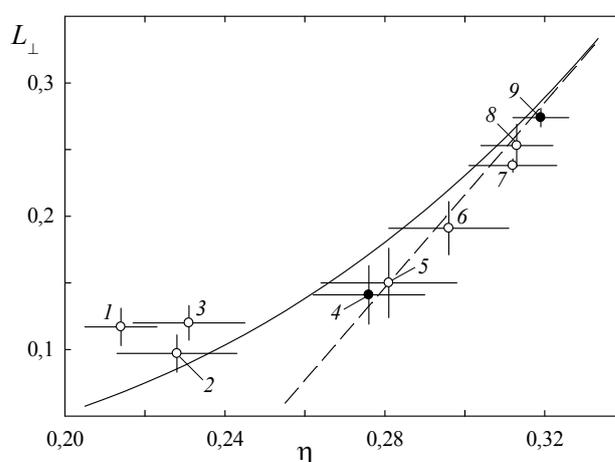


Рис. 4. Корреляция значений L_{\perp} с величинами η для анизотропных пленок PTCDA/Si (1), PTCDA/SiO₂ (2) [12], PTCDA/GaAs (3), P3OT (4) [13], DCV6T* (5), DCV6T (6), TSBF (7), TDAF (8) и PFO (9). Сплошная и штриховая линии – зависимости (22) и (23)

Fig. 4. Correlation of L_{\perp} values with η values for the anisotropic films PTCDA/Si (1), PTCDA/SiO₂ (2) [12], PTCDA/GaAs (3), P3OT (4) [13], DCV6T* (5), DCV6T (6), TSBF (7), TDAF (8) and PFO (9). Solid and dashed lines represent the dependences (22) and (23)

Общей тенденцией является рост L_{\perp} с ростом η и снижением Q . При $Q \rightarrow 0$ имеем $\eta, L_{\perp} \rightarrow 1/3$, что соответствует изотропизации тензора L в оптически изотропной среде. Для пленок сопряженных полимеров с плоскостной ориентацией достаточно гибких макромолекул, имеющих фрагменты $-\text{CH}=\text{CH}-$ в основной цепи и достаточно плотно заполняющих плоскость подложки, значения η лежат в интервале $0,25 \leq \eta < 1/3$ [16], а корреляция $L_{\perp}(\eta)$ хорошо аппроксимируется полиномом [16]

$$P_1(\eta) = \eta + \eta(\eta - 1/3)(2,724 + 14,085\eta). \quad (22)$$

Для пленок с малыми плоскими молекулами PTCDA, достаточно плотно заполняющими плоскость подложки, характерны значения $\eta < 0,25$. Для этих пленок величины $L_{\perp}(\eta)$ близки к линии $P_1(\eta)$, как и значения $L_{\perp}(\eta)$ для пленок колоночных фаз дискотических ЖК [16] с гексагональной упаковкой дискообразных молекул в плоскости подложки.

Для пленок сопряженных полимеров с жесткими стержнеобразными макромолекулами без фрагментов $-\text{CH}=\text{CH}-$ в основной цепи корреляция $L_{\perp}(\eta)$ хорошо аппроксимируется линейной функцией [16]

$$P_1^*(\eta) = 1/3 + 3,473(\eta - 1/3). \quad (23)$$

Таблица 2. Экспериментальные значения n_j^{\max} , n_j^{\min} , k_j^{\max} и величины n_{bj} (18), a_j (15), g и S (16), $S^* = S(g = 1)$ для указанных пленок

Table 2. Experimental values n_j^{\max} , n_j^{\min} , k_j^{\max} and quantities n_{bj} (18), a_j (15), g and S (16), and $S^* = S(g = 1)$ for the indicated films

Film	n_{\parallel}^{\max} (n_{\perp}^{\max})	n_{\parallel}^{\min} (n_{\perp}^{\min})	k_{\parallel}^{\max} (k_{\perp}^{\max})	$n_{b\parallel}$ ($n_{b\perp}$)	a_{\parallel} (a_{\perp})	g	$-S$ ($-S^*$)
PTCDA/Si	1,670 (2,720)	1,415 (1,224)	0,2 (1,4)	1,543 (1,972)	0,065 (0,355)	0,331	0,465 (0,400)
PTCDA/GaAs	1,567 (2,297)	1,435 (1,224)	0,2 (1,0)	1,501 (1,761)	0,067 (0,284)	0,351	0,449 (0,364)
DCV6T*	1,738 (2,401)	1,640 (1,355)	0,102 (0,903)	1,689 (1,878)	0,030 (0,240)	0,324	0,473 (0,420)
DCV6T	1,901 (2,401)	1,686 (1,366)	0,211 (0,867)	1,794 (1,884)	0,059 (0,230)	0,375	0,434 (0,337)
TSBF	1,902 (2,234)	1,873 (1,595)	0,138 (0,662)	1,888 (1,915)	0,037 (0,173)	0,480	0,431 (0,364)
TDAF	1,829 (2,119)	1,782 (1,519)	0,136 (0,597)	1,791 (1,819)	0,038 (0,165)	0,565	0,409 (0,347)
PFO	1,872 (2,243)	1,498 (1,249)	0,306 (0,750)	1,685 (1,746)	0,091 (0,215)	0,702	0,312 (0,246)

Для пленок PTCDA/Si и PTCDA/GaAs [2], DC6VT и DC6VT* [5] в табл. 2 даны авторские значения k_j^{\max} . Для всех пленок выполняются соотношения $a_{\parallel} < a_{\perp} < 0,4$, а величины n_{bj} существенно ниже тех, которые использованы для расчета графиков на рис. 2. Это обосновывает применимость формул (15), (16), (18) для исследованных пленок. Табличные данные показывают, что соотношение (17) достаточно хорошо выполняется для всех пленок за исключением поляризации $j = \parallel$ для пле-

Для пленок DCV6T*, DCV6T, TSBF, TDAF с жесткими и достаточно длинными линейными молекулами значения $L_{\perp}(\eta)$ лежат вблизи прямой (23), как для полимерных пленок P3OT и PFO с жесткими линейными макромолекулами. Значения $L_{\perp}(\eta)$ близки для пленок DCV6T* и P3OT (TSBF, TDAF и PFO) с близкой химической структурой молекул и мономеров. Отжиг пленки DCV6T после напыления приводит к росту Q и снижению величин η , L_{\perp} .

Определение параметра S . Графические зависимости $n_j(\lambda)$, $k_j(\lambda)$ в области длинноволновых полос электронного поглощения пленок использовались для определения величин n_j^{\max} , n_j^{\min} и k_j^{\max} , приведенных в табл. 2. Там же представлены значения n_{bj} и a_j , полученные по формулам (18) и (15).

нок PTCDA/GaAs, TSBF и TDAF с искаженными зависимостями $n_{\parallel}(\lambda)$ в области перекрытия близких длинноволновых полос поглощения.

Значения n_{bj} и компоненты L_j (табл. 1) использовались для расчета приведенных в табл. 2 поправок g (с учетом $\omega_{\parallel}/\omega_{\perp} \approx 1$ [12, 13]) и величин S (16), $S^* = S(g = 1)$ для указанных пленок. Для всех пленок значения g значительно меньше единицы, особенно для пленок PTCDA/Si, PTCDA/GaAs, DC6VT и DC6VT*.

Значения g возрастают с ростом η и определяются в основном величиной $(f_{b\perp}/f_{b\parallel})^2$, или анизотропией компонент f_{bj} , которая существенно зависит от анизотропии компонент L_j . Это показывает важность экспериментального определения компонент L_j , f_{bj} и учета поправок g . Например, для пленок DC6VT и TSBF соотношение величин $|S|$ противоположно соотношению величин $|S^*|$. Значения $|S|$ убывают с ростом η , а разность $\delta S = S - S^*$ дается выражением

$$\delta S = \frac{3D(g-1)}{(D+2)(Dg+2)}. \quad (24)$$

Для сильно поляризованных длинноволновых полос электронного поглощения обсуждаемых пленок со значениями $D \ll 2$ величина $\delta S \approx 3D(g-1)/4$ возрастает с ростом D и снижением g . Для пленок DCV6T и PFO соотношение величин D противоположно соотношению значений g . В результате для пленки DCV6T различие между S и S^* (29 %) близко к тому же для пленки PFO (27 %). Для изолированных слабо поляризованных полос поглощения с $D \approx 1$ из выражения (24) следует $\delta S \approx (g-1)/(g+2)$. Учет реальных поправок $g \neq 1$ может качественно изменить интерпретацию природы таких полос по сравнению с интерпретацией в рамках приближения $g = 1$.

Исследуемым полосам поглощения $\epsilon_{2j}(E)$ пленок PTCDA на разных подложках с максимумами $E_{2\parallel} = E_{2\perp} \approx 2,6$ эВ [2, 3, 12] отвечает направление дипольного момента \mathbf{d} вибронного перехода вдоль продольной оси симметрии C_2 молекулы PTCDA. Для пленки PTCDA/SiO₂ значения $|S| = 0,458 \div 0,452$, полученные разными методами [12], лежат между значениями $|S|$ для пленок PTCDA/Si и PTCDA/GaAs, как и значение η на рис. 4. Для линейных молекул DCV6T, TSBF, TDAF (полимеров P3OT, PFO) дипольный момент \mathbf{d} длинноволнового электронного перехода направлен вдоль их длинных осей, совпадающих с цепью сопряжения молекулярных фрагментов (мономеров). Сравнение значений η на рис. 4 и значений $|S|$ в табл. 2 показывает, что для пленок этих соединений монотонному снижению η соответствует монотонный рост $|S|$, как и для пленок PTCDA на разных подложках. Молекулам DCV6T более анизотропной формы, чем TSBF и TDAF, соответствуют более высокие значения $|S|$. Отжиг пленки DCV6T после напыления приводит к заметному росту $|S|$. Срав-

нение величин $|S|$ для пленок TSBF и TDAF показывает, что в пленке более анизотропна форма молекул TSBF, чем молекул TDAF.

Выводы

В литературе накоплен богатый материал по зависимостям $n_j(\omega)$, $k_j(\omega)$ для анизотропных молекулярных и полимерных пленок в областях прозрачности и электронного или инфракрасного поглощения. До сих пор количественная интерпретация зависимости $k_j(\omega)$ ограничивалась рамками грубых приближений. Результаты настоящей работы выходят за рамки этих приближений и позволяют использовать обе зависимости $n_j(\omega)$, $k_j(\omega)$ для получения новой информации о параметрах анизотропных диполь-дипольных взаимодействий между структурными единицами пленки (компонентах L_j и f_j), параметрах ориентационной упорядоченности (S) структурных единиц, силах осцилляторов переходов (F) и интенсивностях полос поглощения (a_j).

Для области изолированной полосы поглощения с использованием переменной $x = 2(\omega - \omega_j)/\Gamma$ здесь установлены:

- ◆ аналитические зависимости корней x_{nj}^+ и x_{nj}^- уравнения $dn_j(x)/dx = 0$, корня x_{kj} уравнения $dk_j(x)/dx = 0$ и корня x_{bj} уравнения $n_j(x) = n_{bj}$ от параметра a_j , характеризующего интенсивность этой полосы, даны асимптотики этих зависимостей при $a_j \ll 1$ и $a_j > 1$;
- ◆ зависимости величин $n_j(x_{nj}^-) = n_j^{\max}$, $n_j(x_{nj}^+) = n_j^{\min}$ и $k_j(x_{kj}) = k_j^{\max}$ от параметра a_j ;
- ◆ соотношения между величинами $(n_j^{\max} - n_j^{\min})$ и k_j^{\max} , $(n_j^{\max} + n_j^{\min})/2$ и n_{bj} ;
- ◆ ограничения на величину a_j для использования соотношений $k_j^{\max} \approx 2n_{bj}a_j$ и $n_{bj} \approx (n_j^{\max} + n_j^{\min})/2$.

С учетом этих результатов для ряда молекулярных пленок с вакуумным напылением и двух пленок сопряженных полимеров с известными зависимостями $n_j(\omega)$, $k_j(\omega)$ здесь получены:

- ✓ экспериментальные значения компонент L_{\perp} ($L_{\parallel} = 1 - 2L_{\perp}$) с использованием зависимостей $n_j(\omega)$ в видимой области прозрачности;
- ✓ значения параметров порядка S для дипольных моментов длинноволновых электронных

переходов молекул (мономеров) с учетом поправок на анизотропию локального поля в исследуемой полосе поглощения.

Для изученных пленок с плоскостной ориентацией молекул (мономеров) и $S < 0$ выяснена взаимосвязь величин L_{\perp} и S с размерами, анизотропией формы и химической структурой молекул (мономеров):

- пленки с малыми плоскими молекулами PTCA, более плотно заполняющими плоскость подложки, характеризуются меньшими значениями L_{\perp} и более высокими значениями $|S|$;
- для пленок с вытянутыми жесткими молекулами рост анизотропии молекулярной формы сопровождается снижением L_{\perp} и ростом $|S|$;
- термический отжиг пленки после напыления приводит к снижению L_{\perp} и росту $|S|$, что отвечает более плотной упаковке молекул в плоскости пленки;
- для напыленных пленок с жесткими линейными молекулами зависимость $L_{\perp}(\eta)$ совпадает с той же для пленок сопряженных полимеров с жесткими стержнеобразными макромолекулами.

Полученные результаты расширяют возможности исследования, количественной интерпретации свойств молекулярных (полимерных) пленок, оптимизации и прогноза их технических параметров.

Список литературы / References

1. Gujral A., Yu L., Ediger M.D. Anisotropic organic glasses. *Curr. Opin. Sol. St. Mater. Sci.*, 2018, **22** (1), 49–57. DOI: 10.1016/j.cossms.2017.11.001.
2. Friedrich M., Wagner Th., Salvan G., Park S., Kampen T.U., Zahn D.R.T. Optical constants of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride films on silicon and gallium arsenide studied by spectroscopic ellipsometry. *Appl. Phys. A*. 2002, **75** (2), 501–506. DOI: 10.1007/s003390101001.
3. Gordan O.D., Sakurai T., Friedrich M., Akimoto K., Zahn D.R.T. Ellipsometric study of an organic template effect: H₂Pc/PTCA. *Org. Electron*. 2006, **7** (2), 521–527. DOI: 10.1016/j.orgel.2006.07.008.
4. Lin H.-W., Lin C.-L., Chang H.-H., Lin Y.-T., Wu C.-C., Chen Y.-M., Chen R.-T., Chien Y.-Y., Wong C.-C. Anisotropic optical properties and molecular orientation in vacuum-deposited ter(9,9-diarylfuorene)s thin films using spectroscopic ellipsometry. *J. Appl. Phys.*, 2004, **95** (3), 881–886. DOI: 10.1063/1.1635991.
5. Wynands D., Erber M., Rentenberger R., Levichkova M., Walzer K., Eichhorn K.-J., Stamm M. Spectroscopic ellipsometry characterization of vacuum-deposited organic films for the application in organic solar cells. *Org. Electron*. 2012, **13** (4) 885–893. DOI: 10.1016/j.orgel.2012.01.036.
6. Yokoyama D. Molecular orientation in small-molecule organic light-emitting diodes. *J. Mater. Chem.* 2011, **21** (48), 19187–19202. DOI: 10.1039/c1jm13417e.
7. Zhokhavets U., Goldhahn R., Gobsch G., Schlierfke W. Dielectric function and one-dimensional description of the absorption of poly(3-octylthiophene). *Synth. Met.* 2003, **138** (3), 491–495. DOI: 10.1016/S0379-6779(02)00502-7.
8. Campoy-Quiles M., Etchegoin P.G., Bradley D.D.C. On the optical anisotropy of conjugated polymer thin films. *Phys. Rev. B*. 2005, **72** (4), 045209. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.045209.
9. Handbook of Ellipsometry / Eds. H.G. Tompkins, E.A. Irene. Norwich: William Andrew Publ., 2005, 870 p.
10. Fujiwara H. Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2007, 369 p.
11. Ellipsometry of Functional Organic Surfaces and Films (2nd Ed.) / Eds. K. Henrichs, K.-J. Eichhorn. Springer Series in Surface Sciences 52, Cham: Springer Intern. Publ. AG, 2018, 547 p.
12. Аверьянов Е. М. Новые методы исследования ориентационного порядка одноосных молекулярных пленок на основе оптических данных // *Жидк. крист. и их практич. использ.*, 2020. Т. 20, № 1. С. 41–46. [Aver'yanov E.M. New methods for studying the orientation order of uniaxial molecular films on the base of optical data. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2020, **20** (1), 41–46. DOI: 10.18083/LCAppl.2020.1.41].
13. Аверьянов Е. М. Оптическая анизотропия и ориентационный порядок одноосных пленок сопряженных полимеров // *Жидк. крист. и их практич. использ.*, 2020. Т. 20, № 1. С. 53–63. [Aver'yanov E.M. Optical anisotropy and orientation order of uniaxial films of conjugated polymers. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2020, **20** (1), 53–63. (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2020.1.53].
14. Аверьянов Е. М. Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. Новосибирск : Наука, 1999. 552 с. [Aver'yanov E.M. Effects of local field in optics of liquid crystals. Novosibirsk : Nauka, 1999, 552 p. (in Russ.). DOI: 10.13140/RG.2.1.4720.6882].

15. Аверьянов Е. М. Анизотропия локального поля световой волны в квазидвумерных объектах «мягкой материи» // *ЖЭТФ*. 2010. Т. 137, № 4. С. 705–720. [Aver'yanov E.M. Local-field anisotropy of a light wave in quasi-two-dimensional soft-matter objects. *JETP*, 2010, **110** (4), 622–636. DOI: 10.1134/S1063776110040102].
16. Аверьянов Е. М. Анизотропия локального поля в анизотропных пленках сопряженных полимеров // *ФТТ*. 2011. Т. 53, № 9. С. 1832–1840. [Aver'ya-

nov E.M. Anisotropy of the local field in anisotropic films of conjugated polymers. *Phys. Sol. St.*, 2011, **53** (9), 1933–1942. DOI: 10.1134/S1063783411090046].

Поступила 22.04.2021 г.

Received 22.04.2021

Принята 17.05.2021 г.

Accepted 17.05.2021