

Научная статья

УДК: 535.31:535.343.2:535.555: 539.22:539.216.2

МОЛЕКУЛЯРНО-ОПТИЧЕСКАЯ И СТРУКТУРНАЯ АНИЗОТРОПИЯ ОДНООСНЫХ  
МОНОДОМЕННЫХ/ПОЛИДОМЕННЫХ ПЛЕНОК СОПРЯЖЕННОГО ПОЛИМЕРА F8BT  
С АКСИАЛЬНОЙ/ПЛОСКОСТНОЙ ОРИЕНТАЦИЕЙ МАКРОМОЛЕКУЛ

Евгений Михайлович Аверьянов\*

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

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 1.02.2023

Одобрена 1.03.2023

Принята 14.03.2023

Ключевые слова:

тонкие полимерные пленки, двумерные поликристаллы, сопряженные полимеры, F8BT, ориентационный порядок, оптическая и спектральная анизотропия

АННОТАЦИЯ

На практике используются одноосные полимерные пленки двух типов: монодоменные пленки на ориентирующих подложках с аксиальной ориентацией макромолекул относительно оптической оси пленки  $\mathbf{n}$ , параллельной плоскости подложки (тип  $O_A$ ); полидоменные пленки на изотропных подложках с плоскостной ориентацией макромолекул и оптической осью  $\mathbf{n}$ , нормальной к подложке (тип  $O_P$ ). Молекулярно-оптическая анизотропия пленки определяется средней по ансамблю анизотропией  $\delta\gamma = \gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$  компонент поляризуемости  $\gamma_j$  мономерных звеньев полимерных цепей для поляризаций световой волны вдоль ( $j = \parallel$ ) и нормально ( $j = \perp$ ) оси  $\mathbf{n}$ . Структурную анизотропию пленки описывают параметры ориентационного порядка  $U$  дипольных моментов  $\mathbf{m}$  электронных (колебательных) переходов в мономерных звеньях макромолекул относительно оси  $\mathbf{n}$ . Для пленок одного полимера значения параметров  $R_{\delta}(\lambda) = \delta\gamma_A/\delta\gamma_P$  и  $R_U = U_A/U_P$  характеризует степень близости полидоменной пленки к идеальному двумерному поликристаллу. В данной работе исследованы зависимость  $R_{\delta}(\lambda)$  от длины световой волны  $\lambda$  в видимой области прозрачности и параметры порядка  $U_{A(P)}$  для дипольного момента длинноволнового электронного перехода в монодоменных и полидоменных пленках сопряженного полимера F8BT. Значения  $R_{\delta}(\lambda)$  получены из показателей преломления пленок  $n_j(\lambda)$  с учетом компонент  $f_j(\lambda) = 1 + L_j[n_j^2(\lambda) - 1]$  тензора локального поля. Компоненты  $L_j$  тензора Лорентца определены с использованием зависимостей  $n_j(\lambda)$ . Значения  $R_{\delta}(\lambda)$  согласуются с  $R_{\delta} = -2$  для двумерного поликристалла, состоящего из одноосных кристаллитов. Параметры  $U_{A(P)}$  определены с использованием фоновых величин  $n_{bj}$  и максимальных значений  $k_j^{max}$  компонент комплексного показателя преломления  $N_j(\lambda) = n_j(\lambda) + ik_j(\lambda)$  пленок в области длинноволновой полосы электронного поглощения при учете фоновых значений  $f_{bj} = 1 + L_j(n_{bj}^2 - 1)$ . Экспериментальное значение  $R_U$  отличается от  $R_U = -2$  для двумерного поликристалла, что показывает чувствительность параметра  $U_P$  к ориентационному беспорядку мономерных звеньев макромолекул в междоменных областях полидоменных пленок.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.1.68

Для цитирования:

Аверьянов Е. М. Молекулярно-оптическая и структурная анизотропия одноосных монодоменных/полидоменных пленок сопряженного полимера F8BT с аксиальной/плоскостной ориентацией макромолекул // Жидк. крист. и их практич. использ. 2023. Т. 23, № 1. С. 68–77.

\*Автор для переписки: [aver@iph.krasn.ru](mailto:aver@iph.krasn.ru)

© Аверьянов Е. М., 2023

Research Article

MOLECULAR-OPTICAL AND STRUCTURAL ANISOTROPY OF UNIAXIAL SINGLE-DOMAIN/POLYDOMAIN FILMS OF CONJUGATED POLYMER F8BT WITH AXIAL/PLANAR ORIENTATION OF MACROMOLECULES

Evgeniy M. Aver'yanov\*

Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

ARTICLE INFO:

ABSTRACT

Article history:

Received 1 February 2023  
Approved 1 March 2023  
Accepted 14 March 2023

Key words:

thin polymer films,  
two-dimensional polycrystals,  
conjugated polymers, F8BT,  
orientation order,  
optical and spectral  
anisotropy

Two types of uniaxial polymer films are used in practice. The first type is single-domain film on orienting substrate with axial orientation of macromolecules with respect to the optical axis of the film  $\mathbf{n}$  which is parallel to the substrate plane (type  $O_A$ ). The second type is polydomain film on isotropic substrate with in-plane orientation of macromolecules and the optical axis of the film  $\mathbf{n}$  which is perpendicular to the substrate plane (type  $O_P$ ). The molecular-optical anisotropy of a film is defined by the ensemble-averaged anisotropy  $\delta\gamma = \gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$  of the components  $\gamma_j$  of the polarizability of the monomer units of a polymer for the light-wave polarizations along ( $j = \parallel$ ) and across ( $j = \perp$ ) the optical axis  $\mathbf{n}$ . The structural anisotropy of the film is described by the orientation order parameters  $U$  of the dipole moments  $\mathbf{m}$  of the electronic (oscillatory) transitions in monomer units of macromolecule with respect to axis  $\mathbf{n}$ . For films of the same polymer, the values of  $R_{\delta}(\lambda) = \delta\gamma_A/\delta\gamma_P$  and  $R_U = U_A/U_P$  characterize the closeness degree of the polydomain film to the ideal two-dimensional polycrystal. In this work, the dependence  $R_{\delta}(\lambda)$  on the light-wavelength  $\lambda$  in the visible range and the order parameters  $U_{A(P)}$  for the dipole moment of the long-wavelength electronic transition in single-domain and polydomain films of the conjugated polymer F8BT were studied. The values  $R_{\delta}(\lambda)$  were determined from the refractive indices  $n_j(\lambda)$  of the films with the local-field tensor components  $f_j(\lambda) = 1 + L_j[n_j^2(\lambda) - 1]$ . The Lorentz-tensor components  $L_j$  were obtained using the dependences  $n_j(\lambda)$ . The values  $R_{\delta}(\lambda)$  are in agreement with  $R_{\delta} = -2$  for two-dimensional polycrystal consisted of the uniaxial crystallites. The parameters  $U_{A(P)}$  were determined with the use of the background values  $n_{bj}$  and maximal values  $k_j^{max}$  of the components of the complex refractive indices  $N_j(\lambda) = n_j(\lambda) + ik_j(\lambda)$  of the films in the region of their long-wavelength electronic absorption band, taking into account the background values  $f_{bj} = 1 + L_j(n_{bj}^2 - 1)$ . The experimental value  $R_U$  differs from  $R_U = -2$  for two-dimensional polycrystal. This difference reveals the sensitivity of the parameter  $U_P$  to the orientation disorder of the monomer units of macromolecules in interdomain regions of polydomain films.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.1.68

For citation:

Aver'yanov E. M. Molecular-optical and structural anisotropy of uniaxial single-domain/polydomain films of conjugated polymer F8BT with axial/planar orientation of macromolecules. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2023, **23** (1), 68–77 (in Russ.).

\*Corresponding author: aver@iph.krasn.ru

© Aver'yanov E. M., 2023

## Введение

В исследованиях и практических применениях сопряженных полимеров используются их одноосные пленки двух типов: монодоменные пленки на ориентирующих подложках с аксиальной ориентацией макромолекул относительно оптической оси пленки  $\mathbf{n}_A$ , параллельной плоскости подложки (тип  $O_A$ ) [1, 2]; полидоменные пленки на изотропных подложках с плоскостной ориентацией макромолекул и оптической осью  $\mathbf{n}_P$ , нормальной к подложке (тип  $O_P$ ) [1, 3–5]. В устройствах фотоники рабочие параметры пленок определяются компонентами  $n_j(\omega)$ ,  $k_j(\omega)$  комплексных показателей преломления  $N_j(\omega) = n_j(\omega) + ik_j(\omega)$  в областях прозрачности и электронного (инфракрасного) поглощения света с поляризацией электрического вектора световой волны  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{n}$  ( $j = \parallel$ ) и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{n}$  ( $j = \perp$ ). Для оптимизации и прогноза рабочих параметров пленок необходимы сведения о связи зависимостей  $n_j(\omega)$ ,  $k_j(\omega)$  для пленок типа  $O_P$  с подобными зависимостями для пленок типа  $O_A$  того же полимера, а также о молекулярно-статистической природе величин  $n_j(\omega)$ ,  $k_j(\omega)$ . Такие данные можно получить при выполнении следующей программы: установление и проверка соотношений макроскопической электродинамики, связывающих зависимости  $n_j(\omega)$ ,  $k_j(\omega)$  в областях прозрачности и поглощения света для пленок типов  $O_A$  и  $O_P$ ; теоретическое и экспериментальное определение молекулярно-статистических параметров, характеризующих оптическую и структурную анизотропию пленок каждого типа  $O_{A(P)}$ ; вывод соотношений, связывающих молекулярно-статистические параметры для пленок типов  $O_A$  и  $O_P$ ; использование данных соотношений для установления микроскопических критериев близости полидоменной пленки к идеальному двумерному поликристаллу.

Первый пункт этой программы включает, в частности, связь  $n_{jP}(n_{jA})$  в области прозрачности одноосной полидоменной пленки типа  $O_P$ , состоящей из статистически эквивалентных одноосных доменов типа  $O_A$  со средним размером  $a$ , толщиной  $h$  и хаотичной ориентацией оптических осей доменов  $\mathbf{n}_A$  в плоскости пленки. Для световых волн с длиной  $\lambda \gg a, h$  и волновым вектором  $\mathbf{k} \perp \mathbf{n}_P$

выполняются равенство  $n_{\parallel P} = n_{\perp A}$  и следующая связь [6]:

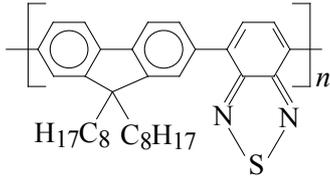
$$n_{\perp P} = (n_{\parallel A} n_{\perp A})^{1/2}. \quad (1)$$

Эта связь подтверждена в видимой области прозрачности для пленок сопряженных полимеров с малым [6], средним [7] и большим двупреломлением  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$  [8] при выполнении указанных условий.

В области прозрачности пленки значения  $n_j$  определяются средними по ансамблю компонентами  $\gamma_j$  поляризуемости мономерных звеньев макромолекул [9]. Молекулярно-статистическим параметром, характеризующим оптическую анизотропию пленки, служит величина  $\delta\gamma = \gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$  [9]. Для корректного определения значений  $\gamma_j(\lambda)$  из показателей преломления  $n_j(\lambda)$  необходим учет анизотропии компонент  $f_j(\lambda) = 1 + L_j[n_j^2(\lambda) - 1]$  тензора локального поля световой волны в пленке [9, 10]. Методы определения компонент  $L_j$  тензора Лорентца с использованием зависимостей  $n_j(\lambda)$  в области прозрачности разработаны для пленок обоих типов  $O_{A(P)}$  [11].

Молекулярно-статистическими параметрами, характеризующими структурную и спектральную анизотропию одноосной пленки, являются параметры ориентационного порядка  $U = \langle 3\cos^2\theta_{\mathbf{dn}} - 1 \rangle / 2$  дипольных моментов  $\mathbf{m} = m\mathbf{d}$  электронных (колебательных) переходов в мономерных звеньях макромолекул относительно оси  $\mathbf{n}$ . Здесь  $\theta_{\mathbf{dn}}$  – угол между направлениями  $\mathbf{d}$  и  $\mathbf{n}$ , скобки  $\langle \dots \rangle$  означают статистическое усреднение по ансамблю моментов  $\mathbf{d}$  в единице объема пленки. Направления  $\mathbf{d}$  связаны с хромофорными группами атомов в мономерном звене полимерной цепи, что позволяет по значениям  $U$  судить об ориентационной упорядоченности хромофорных групп и мономерных звеньев относительно  $\mathbf{n}$ . В работе [12] разработан метод определения параметра  $U$  с использованием максимальных значений  $k_j^{max}$  для изолированной полосы поглощения с учетом фоновых (*background*) значений  $n_{bj}$  показателей преломления и фоновых компонент  $f_{bj} = 1 + L_j(n_{bj}^2 - 1)$  тензора локального поля в пределах данной полосы.

Это позволяет перейти к выполнению остальных пунктов изложенной выше программы относительно величин  $\delta\gamma_{A(P)}$  и  $U_{A(P)}$  для пленок типов  $O_{A(P)}$ . Подходящими объектами исследования являются пленки типов  $O_{A(P)}$  сопряженного полимера *poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)* (F8BT):



и известными зависимостями  $n_j(\lambda)$ ,  $k_j(\lambda)$  в областях видимого диапазона и длинноволнового электронного поглощения [1–5]. Выполнение равенства  $n_{\parallel P} = n_{\perp A}$  и связи (1) с высокой точностью в области прозрачности F8BT [7] эквивалентно выполнению макроскопического критерия близости полидоменных пленок этого полимера к идеальному двумерному поликристаллу. Цели данной работы: определение значений  $\delta\gamma_{A(P)}$  в области прозрачности и параметров порядка  $U_{A(P)}$  для дипольных моментов длинноволнового электронного перехода в пленках F8BT; вывод соотношений для параметров  $R_\delta(\lambda) = \delta\gamma_A/\delta\gamma_P$ ,  $R_U = U_A/U_P$  и использование их экспериментальных значений для проверки микроскопических критериев близости полидоменных пленок F8BT к двумерному поликристаллу.

### Связь параметров $\delta\gamma_A$ и $\delta\gamma_P$

В качестве системы координат мономерного звена полимерной цепи выберем собственную систему координат тензора поляризуемости  $\gamma$  мономерного звена с компонентами  $\gamma_{ii}$  ( $i = x, y, z$ ). Ось  $z$  образует меньший угол с осью, связывающей центры тяжести соседних звеньев цепи. В этой системе анизотропия тензора  $\gamma$  характеризуется параметрами

$$\Delta\gamma = \gamma_{zz} - (\gamma_{xx} + \gamma_{yy}), \quad \Delta\gamma' = \gamma_{xx} - \gamma_{yy}. \quad (2)$$

Пленка типа  $O_A$  представляет фазу с одноосным порядком дуосных мономерных звеньев макромолекул. Ориентационный порядок мономерных звеньев относительно оптической оси  $\mathbf{n}_A$  характеризуется компонентами матрицы Заупе

$$S_{ik} = \langle 3\cos\theta_{iA}\cos\theta_{kA} - \delta_{ik} \rangle / 2, \quad (i, k = x, y, z), \quad (3)$$

где  $\theta_{iA}$  – угол между осями  $i$  и  $\mathbf{n}_A$ , скобки  $\langle \dots \rangle$  означают усреднение по ансамблю мономерных звеньев в единице объема пленки. Величина  $\delta\gamma_A$  дается выражением [9, 10]

$$\delta\gamma_A = S\Delta\gamma + G\Delta\gamma'/2 \quad (4)$$

с независимыми параметрами ориентационного порядка  $S = S_{zz}$ ,  $G = S_{xx} - S_{yy}$ .

Рассмотрим одноосную полидоменную пленку типа  $O_C$  в плоскости подложки  $XY$  с оптической осью  $Z$ . Пленка состоит из статистически эквивалентных одноосных доменов типа  $O_A$  со средним размером  $a$ , у которых оптические оси  $\mathbf{n}_A$  составляют углы  $\theta_{AZ}$  с осью  $Z$  при хаотичной ориентации проекций  $\mathbf{n}_A$  на плоскость  $XY$ . Ориентационный порядок осей  $\mathbf{n}_A$  относительно  $Z$  характеризуется параметром порядка  $S_Z = \langle 3\cos^2\theta_{AZ} - 1 \rangle / 2$ . Для поляризаций электрического вектора  $\mathbf{E} \parallel Z$  и  $\mathbf{E} \perp Z$  световой волны с длиной  $\lambda \gg a$  величина  $\delta\gamma_C = \gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$  дается выражением

$$\delta\gamma_C = S_Z\delta\gamma_A. \quad (5)$$

При  $\theta_{AZ} = \pi/2$  пленка типа  $O_C$  эквивалентна пленке типа  $O_P$ , для которой выполняется соотношение

$$R_\delta = \delta\gamma_A/\delta\gamma_P = -2. \quad (6)$$

Это один из микроскопических (молекулярно-статистических) критериев близости полидоменной пленки к идеальному двумерному поликристаллу. Наличие менее упорядоченных мономерных звеньев в междоменных областях реальных пленок [6, 13] может привести к отличию  $R_\delta$  от (6).

В области прозрачности пленки с компонентами  $\epsilon_j$  тензора диэлектрической проницаемости введем параметры  $\epsilon_m = (\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp})/3$ ,  $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ ,  $Q = \Delta\epsilon/(\epsilon_m - 1)$  и  $\gamma_m = (\gamma_{\parallel} + 2\gamma_{\perp})/3$ , которые определяют связь [10]

$$\delta\gamma/\gamma_m = Q(1 + \sigma). \quad (7)$$

Здесь  $\sigma$  – поправка на анизотропию  $\Delta f = f_{\parallel} - f_{\perp}$ . При малой объемной доли междоменных областей можно пренебречь слабым различием величин  $\gamma_m$  для пленок типов  $O_A$  и  $O_P$ . Тогда из (7) следует выражение

$$R_\delta = R_Q R_\sigma. \quad (8)$$

Здесь  $R_Q = Q_A/Q_P$ ,  $R_\sigma = (1 + \sigma_A)/(1 + \sigma_P)$ ,  $\sigma_{A(P)}$  – поправки на анизотропию  $\Delta f_{A(P)}$  в пленках типов  $O_{A(P)}$ . При  $\epsilon_j = n_j^2$  соотношению (1) отвечают выражения [6]

$$\varepsilon_{P\perp} = (\varepsilon_{A\parallel}\varepsilon_{A\perp})^{1/2} < (\varepsilon_{A\parallel} + \varepsilon_{A\perp})/2, \quad (9)$$

Приближению  $\varepsilon_{P\parallel} = \varepsilon_{A\perp}$ ,  $\varepsilon_{P\perp} = (\varepsilon_{A\parallel} + \varepsilon_{A\perp})/2$  соответствуют равенства  $\varepsilon_{Pm} = \varepsilon_{Am}$ ,  $\Delta\varepsilon_P = -\Delta\varepsilon_A/2$ ,  $R_Q = -2$ . Сравнение последнего с (6), (8) дает  $R_\sigma = 1$ .

Для пленок полимера F8BT типов  $O_{A(p)}$  с толщиной  $h = 100 - 130$  нм графические зависимости  $n_j(\lambda)$  измерены методами эллипсометрии в работах, указанных в табл. 1. Из этих зависимостей получены величины  $n_j(\lambda_q)$  при реперных значениях  $\lambda_q$ . Значения  $n_j(\lambda_q)$  использованы здесь для определения компонент  $L_\perp$ ,  $L_\parallel = 1 - 2L_\perp$  и поправок  $\sigma(\lambda_q)$  в рамках процедур [11], зависящих от знака  $\Delta\varepsilon$ .

Параметры  $L_\perp$ ,  $\sigma_A$  для пленок типа  $O_A$ . При  $\Delta\varepsilon > 0$  используются параметры [11]

$$r_0 = 1 - \frac{2Q^2(\varepsilon_m - 1)}{3(3+Q)(\varepsilon_m + 2)}, \quad b = \frac{3(\varepsilon_m - 1)}{4\pi N\gamma_m(\varepsilon_m + 2)} - r_0,$$

$$b_1 = \frac{2r_0Q^2}{(3-Q)(3+2Q)}, \quad b_2 = b_1[(6+Q)/Q]^2. \quad (10)$$

Здесь  $N$  – число мономерных звеньев в единице объема пленки. Величина  $L_\perp$  дается выражением [11]

$$L_\perp = L_{\perp k} - [(\varepsilon_m + 2)/12(\varepsilon_m - 1)] \times \{ (b_1 b_2)^{1/2} - b - [(b_1 - b)(b_2 - b)]^{1/2} \}. \quad (11)$$

Значение  $L_{\perp k} = (3 + 2Q)/[3(3 + Q)]$  отвечает условию  $\Delta f = 0$ . При заданном состоянии пленки, помеченном индексом  $T$ , в формулы (10) входит функция  $b(\lambda, T)$ , зависящая от неизвестной функции  $\gamma_m(\lambda, T)$ . Без априорных предположений о свойствах этой функции можно определить величину  $L_\perp$  следующим образом [11]. При известных значениях  $\varepsilon_j(\lambda_q, T) = n_j^2(\lambda_q, T)$  для реперов  $\lambda_q$  ( $q = 1 - p$ ) функция  $b(\lambda, T)$  в интервале  $\lambda_1 - \lambda_p$  аппроксимируется полиномом

$$b(\lambda, T) = a_0(T) + a_1(T)\lambda + \dots + a_m(T)\lambda^m. \quad (12)$$

Величина  $L_\perp(T)$  не зависит от  $\lambda$ , и при заданном  $\lambda$  состоянию пленки  $T$  в (11) отвечают  $m + 2$  неизвестных  $\{L_\perp^{(m)}, a_0 - a_m\}$ . Они находятся из системы  $m + 2 = p$  уравнений (11), каждое из которых соответствует одному из реперов  $\lambda_q$ . Критерием адекватности используемого в (12) приближения служит согласие значений  $L_\perp^{(m)}$  с величинами  $\langle L_\perp^{(m-1)} \rangle$ , усредненными по значениям  $L_\perp^{(m-1)}$ , которые отвечают возможным сочетаниям  $p - 1$  реперов  $\lambda_q$  из

набора  $\lambda_1 - \lambda_p$  [11]. Полученные таким образом величины  $L_\perp$  для пленок F8BT типа  $O_A$  приведены в табл. 1. Отметим, что для набора  $A_1$  значений  $n_j(\lambda_q)$  [1] величина  $L_\perp^{(3)}$  в пределах ошибки согласуется с  $L_\perp^{(2)} = 0,452 \pm 0,020$ , а также с величиной  $L_\perp^{(2)}$  для набора  $A_2$  значений  $n_j(\lambda_q)$  [2], которые отличаются от  $n_j(\lambda_q)$  [1] при  $\lambda_q = 0,55$  и  $0,65$  мкм. Для набора  $A_2$  система пяти уравнений (11) не имеет физических решений для неизвестных  $\{L_\perp^{(3)}, a_0 - a_3\}$ .

Величина  $\sigma_A$  дается выражением [11]

$$\sigma_A = - \frac{\Delta f_A(3+2Q)(9-Q^2)}{Q[3(3+Q)(\varepsilon_m + 2)r_0 + \Delta f_A(3-Q)(3+2Q)]}. \quad (13)$$

С использованием параметра  $A = (L_\perp - 1/3)/(L_{\perp k} - 1/3)$  анизотропию  $\Delta f_A$  можно представить в виде [11]

$$\Delta f_A = Q(\varepsilon_m - 1)(1 - A)/3. \quad (14)$$

Для пленок типа  $O_A$  в видимой области прозрачности имеем  $L_\perp > L_{\perp k} > 1/3$ ,  $A > 1$ ,  $\Delta f_A < 0$  и  $\sigma_A > 0$ . Приведенные в табл. 1 значения  $\sigma_A(\lambda_q)$  не малы и возрастают с ростом  $\lambda_q$ .

Параметры  $L_\perp$ ,  $\sigma_P$  для пленок типа  $O_P$ . При  $\Delta\varepsilon < 0$  используются параметры  $Q_d = -Q$  и величины [11]

$$r_{0d} = 1 - \frac{2Q_d^2(\varepsilon_m - 1)}{3(3-Q_d)(\varepsilon_m + 2)}, \quad d = \frac{3(\varepsilon_m - 1)}{4\pi N\gamma_m(\varepsilon_m + 2)} - r_{0d},$$

$$d_1 = \frac{2r_{0d}Q_d^2}{(3+Q_d)(3-2Q_d)}, \quad d_2 = d_1[(6-Q_d)/Q_d]^2. \quad (15)$$

Величина  $L_\perp$  дается выражением [11]

$$L_\perp = L_{\perp k} + [(\varepsilon_m + 2)/12(\varepsilon_m - 1)] \times \{ (d_1 d_2)^{1/2} + d - [(d_1 - d)(d_2 - d)]^{1/2} \}, \quad (16)$$

где теперь  $L_{\perp k} = (3 - 2Q_d)/[3(3 - Q_d)]$ . Для функции  $d(\lambda, T)$  используется аппроксимация (12). Значения  $\{L_\perp^{(m)}, a_0 - a_m\}$  находятся аналогично изложенному выше по известным значениям  $n_j(\lambda_q, T)$  для набора реперов  $\lambda_q$  ( $q = 1 - p$ ) из системы уравнений (16), каждое из которых соответствует одному из реперов  $\lambda_q$ . Величины  $L_\perp$  для пленок F8BT типа  $O_P$  приведены в табл. 1. Для наборов  $P_{1-4}$  значений  $n_j(\lambda_q)$  по данным разных авторов [3–5] величины  $L_\perp^{(m)}$  согласуются между собой в пределах ошибок их определения, несмотря на различие реперов  $\{\lambda_q\}$  и значений  $n_j(\lambda_q)$  при одинаковых  $\lambda_q$ .

Величина  $\sigma_P$  дается выражением [11]

$$\sigma_P = \frac{\Delta f_P(3-2Q_d)(9-Q_d^2)}{Q_d[3(3-Q_d)(\epsilon_m+2)r_{0d} + \Delta f_P(3+Q_d)(3-2Q_d)]} \quad (17)$$

Знак  $\sigma_P$  совпадает со знаком анизотропии

$$\Delta f_P = Q_d(\epsilon_m - 1)(A - 1)/3. \quad (18)$$

Для пленок типа  $O_P$  в видимой области прозрачности имеем  $L_{\perp} < L_{\perp k} < 1/3$ ,  $A > 1$  и  $\Delta f_P$ ,  $\sigma_P > 0$ . Приведенные в табл. 1 значения  $\sigma_P(\lambda_q)$  не малы, возрастают с ростом  $\lambda_q$ , а при одинаковых  $\lambda_q$  выполняется соотношение  $\sigma_P > \sigma_A$ . Табличные величины  $\delta\gamma/\gamma_m$  для пленок обоих типов  $O_{A(P)}$  закономерно и монотонно снижаются с ростом  $\lambda_q$ .

Таблица 1. Значения  $n_j$ ,  $Q$ ,  $\sigma$ ,  $\delta\gamma/\gamma_m$  при реперах  $\lambda_q$  (мкм) и компоненты  $L_{\perp}$  для пленок полимера F8BT с аксиальной ( $O_A$ ) и плоскостной ( $O_P$ ,  $O_P^*$ )# ориентациями макромолекул

Table 1. The values  $n_j$ ,  $Q$ ,  $\sigma$ ,  $\delta\gamma/\gamma_m$  at reference points  $\lambda_q$  ( $\mu\text{m}$ ) and components  $L_{\perp}$  for the films of polymer F8BT with axial ( $O_A$ ) and in-plane ( $O_P$ ,  $O_P^*$ )# orientations of macromolecules

Ориентация	Набор (Литер.)	$\lambda_q$	0,550	0,576	0,650	0,750	0,850	$L_{\perp}$
$O_A$	$A_1$ ([1], Рис. 11)	$n_{\parallel}$	2,250	2,100	1,970	1,890	1,860	$L_{\perp}^{(3)} = 0,470$ $\pm 0,020$
		$n_{\perp}$	1,600	1,590	1,585	1,580	1,575	
		$Q$	1,045	0,873	0,695	0,580	0,542	
		$\sigma$	0,341	0,447	0,606	0,752	0,808	
		$\delta\gamma/\gamma_m$	1,401	1,264	1,117	1,016	0,980	
	$A_2$ ([2], Рис. 3, b)	$\lambda_q$	0,550	0,600	0,650	0,700	0,780	$L_{\perp}^{(2)} = 0,475$ $\pm 0,023$
		$n_{\parallel}$	2,181	2,059	1,989	1,956	1,919	
		$n_{\perp}$	1,619	1,609	1,600	1,595	1,586	
		$Q$	0,915	0,772	0,689	0,650	0,613	
		$\sigma$	0,474	0,591	0,674	0,718	0,760	
$O_P^*$	$P_1$ ([3], Рис. 3)	$\lambda_q$	0,532	0,615	0,696	0,777	0,858	$L_{\perp}^{(3)} = 0,186$ $\pm 0,010$
		$n_{\parallel}$	1,600	1,586	1,583	1,580	1,577	
		$n_{\perp}$	1,940	1,786	1,743	1,718	1,710	
		$-Q$	0,510	0,343	0,286	0,253	0,246	
		$\sigma$	0,376	0,752	0,980	1,155	1,195	
		$-\delta\gamma/\gamma_m$	0,701	0,601	0,566	0,545	0,540	
$O_P$	$P_2$ ([4], Рис. 2, a)	$\lambda_q$	0,565	0,646	0,727	0,808	0,889	$L_{\perp}^{(3)} = 0,183$ $\pm 0,008$
		$n_{\parallel}$	1,595	1,587	1,572	1,564	1,554	
		$n_{\perp}$	1,848	1,765	1,729	1,708	1,693	
		$-Q$	0,410	0,311	0,285	0,268	0,263	
		$\sigma$	0,585	0,893	0,994	1,074	1,086	
		$-\delta\gamma/\gamma_m$	0,650	0,589	0,569	0,555	0,549	
$O_P^*$	$P_3$ ([4], Рис. 3, a)	$\lambda_q$	0,565	0,646	0,727	0,808	0,889	$L_{\perp}^{(2)} = 0,200$ $\pm 0,007$
		$n_{\parallel}$	1,602	1,592	1,582	1,567	1,561	
		$n_{\perp}$	1,866	1,781	1,751	1,728	1,715	
		$-Q$	0,421	0,325	0,300	0,293	0,285	
		$\sigma$	0,472	0,723	0,809	0,821	0,852	
		$-\delta\gamma/\gamma_m$	0,619	0,561	0,543	0,534	0,527	
$O_P$	$P_4$ ([5], Рис. 1, c)	$\lambda_q$	0,530	0,550	0,600	0,650	0,700	$L_{\perp}^{(2)} = 0,187$ $\pm 0,023$
		$n_{\parallel}$	1,664	1,648	1,622	1,611	1,608	
		$n_{\perp}$	1,984	1,904	1,813	1,779	1,760	
		$-Q$	0,458	0,392	0,317	0,288	0,266	
		$\sigma$	0,493	0,645	0,874	0,992	1,107	
		$-\delta\gamma/\gamma_m$	0,684	0,644	0,594	0,574	0,560	

#  $O_P$  – неотожженные (unannealed),  $O_P^*$  – отожженные (annealed) пленки

В таблице 2 приведены величины  $R_\delta$ ,  $R_Q$ ,  $R_\sigma$  для 11 наборов одинаковых или близких значений  $\lambda_q$ . Величины  $|R_\delta(\lambda_q)|$  снижаются с ростом  $\lambda_q$ , флуктуируя относительно среднего по этим наборам значения  $\langle R_\delta \rangle_\lambda = 2,015 \pm 0,075$ , которое

согласуется с ожидаемой величиной (6) для идеального двумерного поликристалла. Это соответствует выполнению равенства  $n_{||P} = n_{\perp A}$  и связи (1) с высокой точностью для пленок F8BT [7].

Таблица 2. Величины  $R_\delta$ ,  $R_Q$  и  $R_\sigma$  (8) при значениях  $\lambda_q$  (мкм) для пленок полимера F8BT

Table 2. The values  $R_\delta$ ,  $R_Q$  and  $R_\sigma$  (8) at wavelengths  $\lambda_q$  ( $\mu\text{m}$ ) for the films of polymer F8BT

$\lambda_q$	0,550		0,600	0,650		0,700
Наборы	$A_1, P_4$	$A_2, P_4$		$A_1, P_4$	$A_2, P_4$	
$-R_\delta$	2,175	2,096	2,067	1,946	2,010	1,995
$-R_Q$	2,666	2,334	2,435	2,413	2,392	2,444
$R_\sigma$	0,815	0,896	0,849	0,806	0,840	0,815
$\lambda_q$	0,650; 0,646				0,700; 0,696	
Наборы	$A_1, P_2$	$A_1, P_3$	$A_2, P_2$	$A_2, P_3$	$A_2, P_1$	
$-R_\delta$	1,896	1,991	1,960	2,057	1,973	
$-R_Q$	2,235	2,138	2,215	2,120	2,273	
$R_\sigma$	0,848	0,932	0,884	0,971	0,867	

Значения  $R_Q \neq -2$  и  $R_\sigma \neq 1$  показывают некорректность приближения  $\varepsilon_{P\perp} = (\varepsilon_{A\parallel} + \varepsilon_{A\perp})/2$  в (9). Если в (9) положить  $\varepsilon_{P\perp} = (\varepsilon_{A\parallel} + \varepsilon_{A\perp} - \xi)/2$ , то  $\varepsilon_{Pm} = \varepsilon_{Am} - \xi/3$  и выполняется соотношение

$$R_Q = -2 \frac{1 - \xi / [3(\varepsilon_{Am} - 1)]}{1 - \xi / \Delta\varepsilon_A}. \quad (19)$$

В силу неравенств  $\varepsilon_{A\perp} > 1$ ,  $3(\varepsilon_{Am} - 1) > \Delta\varepsilon_A$  имеем  $|R_Q| > 2$  в согласии с табл. 2. Тогда для выполнения (6) должно быть  $R_\sigma < 1$ , что отвечает табличным экспериментальным данным. В большинстве случаев при изменении  $\lambda_q$  положительному отклонению величины  $|R_Q|$  от среднего значения  $\langle |R_Q| \rangle_\lambda = 2,331 \pm 0,152$  соответствует отрицательное отклонение величины  $R_\sigma$  от среднего значения  $\langle R_\sigma \rangle_\lambda = 0,866 \pm 0,049$ , а произведение  $\langle |R_Q| \rangle_\lambda \langle R_\sigma \rangle_\lambda = 2,019$  совпадает с  $\langle |R_\delta| \rangle_\lambda$ . Различия значений  $n_j$ ,  $Q$ ,  $R_Q$  при одинаковых  $\lambda_q$  по данным разных авторов для пленок типа  $O_A$  [1, 2] или  $O_P$  [3–5] не критичны для выполнения критерия (6), поскольку сглаживаются поправками  $R_\sigma$ .

### Связь параметров $U_A$ и $U_P$

Направление дипольного момента перехода  $\mathbf{m} = \mathbf{m}\mathbf{d}$  в системе координат мономерного звена полимерной цепи определяется единичным вектором  $\mathbf{d}$ , ориентацию которого задают полярный

угол  $\beta$  между осью  $z$  и  $\mathbf{d}$  и азимутальный угол  $\varphi$  между осью  $x$  и проекцией  $\mathbf{d}$  на плоскость  $xу$ . Для спектральных исследований важен симметричный тензор  $\mathbf{d}\mathbf{d}$  (диада) с компонентами  $d_{ik} = d_i d_k$  ( $i, k = x, y, z$ ). Аналогично выражениям (2) анизотропия тензора  $d_{ik}$  характеризуется параметрами  $\Delta d = d_{zz} - (d_{xx} + d_{yy})/2$ ,  $\Delta d' = d_{xx} - d_{yy}$ , которые связаны с углами  $\beta$ ,  $\varphi$  соотношениями [10]

$$S_\beta = (3\cos^2\beta - 1)/2 = \Delta d,$$

$$G_{\beta\varphi} = (3/2)\sin^2\beta\cos 2\varphi = (3/2)\Delta d'. \quad (20)$$

Для пленки типа  $O_A$  параметр ориентационного порядка  $U_A = \langle 3\cos^2\theta_{dA} - 1 \rangle / 2$  направлений  $\mathbf{d}$  относительно оптической оси  $\mathbf{n}_A$  можно представить в виде [10]

$$U_A = SS_\beta + GG_{\beta\varphi}/3 \equiv S\Delta d + G\Delta d'/2 \quad (21)$$

подобно выражению (4) для  $\delta\gamma_A$ . Для полидоменной пленки типа  $O_C$  с оптической осью  $Z$  параметр порядка  $U_C = \langle 3\cos^2\theta_{dZ} - 1 \rangle / 2$  направлений  $\mathbf{d}$  относительно оси  $Z$  дается выражением

$$U_C = S_Z U_A. \quad (22)$$

При  $S_Z = -1/2$  пленка типа  $O_C$  эквивалентна пленке типа  $O_P$ , для которой имеем

$$R_U = U_A/U_P = -2. \quad (23)$$

Это дополнительный к (6) микроскопический критерий близости полидоменной пленки к двумерному поликристаллу. Наличие менее упорядоченных (по параметрам  $S$ ,  $G$ ) мономерных звеньев полимерных цепей в междоменных областях реальных пленок типа  $O_P$  может привести к отличию  $R_U$  от (23).

Выразим  $U$  через измеряемые величины. Для одноосных сред в области поглощения света комплексному показателю преломления  $N_j(\omega) = n_j(\omega) + ik_j(\omega)$  соответствует функция  $\varepsilon_j(\omega) = [N_j(\omega)]^2 = \varepsilon_{1j}(\omega) + i\varepsilon_{2j}(\omega)$ . В окрестности изолированного перехода с частотой  $\omega_0$  функция  $\varepsilon_j(\omega)$  имеет вид [10]

$$\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_{bj} + A_j/(\omega_j^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega). \quad (24)$$

Здесь фоновые компоненты  $\varepsilon_{bj}$  обусловлены другими переходами,  $A_j = F_j(\omega_j f_{bj})^2$ ,  $F_{\parallel} = F(1 + 2U)/3$ ,  $F_{\perp} = F(1 - U)/3$ ,  $F$  – сила осциллятора перехода,  $\omega_p = (4\pi Ne^2/m)^{1/2}$ ,  $N$  – число структурных единиц среды (мономерных звеньев – для полимерной пленки) 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,  $\omega_j^2 = \omega_0^2 - \omega_p^2 f_{bj} L_j F_j$ . При значении  $k_j^{\max} < 1,5$  в максимуме функции  $k_j(\omega)$  для рассматриваемой полосы поглощения использование дихроизма  $D = k_{\parallel}^{\max}/k_{\perp}^{\max}$  позволяет записать [12]

$$U = \frac{Dg - 1}{Dg + 2}, \quad g = \frac{\omega_{\parallel} n_{b\parallel} f_{b\perp}^2}{\omega_{\perp} n_{b\perp} f_{b\parallel}^2}. \quad (25)$$

Здесь  $g$  – поправка на анизотропию локального поля, частота  $\omega_j$  удовлетворяет соотношению  $\varepsilon_{1j}(\omega_j) = \varepsilon_{bj}$  и  $n_{bj} = (\varepsilon_{bj})^{1/2}$ . Для пленок сопряженных полимеров  $\omega_{\parallel}/\omega_{\perp} \approx 1$  [14]. Для пленок типов  $O_{A(P)}$  полимера F8BT в области длинноволновой полосы электронного поглощения зависимости  $n_j(\lambda)$ ,  $k_j(\lambda)$  измерены методами эллипсометрии и приведены в работах [1–5]. Полученные из этих зависимостей экстремальные значения  $n_j^{\max}$ ,  $n_j^{\min}$  и  $k_j^{\max}$  для данной полосы поглощения представлены в табл. 3. Параметры  $n_{bj}$  получены из аппроксимации значений  $n_j(\lambda_q)$  в табл. 1 выражением [6,7]

$$n_j(\lambda_q) = n_{bj} + G_j \lambda^2 \lambda_j^2 / (\lambda^2 - \lambda_j^2). \quad (26)$$

Значения  $\lambda_j$  хорошо согласуются с максимумами компонент  $k_j(\lambda)$  [6, 7]. Для зависимостей  $k_j(\lambda)$  с малыми значениями  $k_j^{\max}$  из наборов  $A_2$ ,  $P_{2,3}$  из-за слабой дисперсии  $n_j(\lambda_q)$  и невозможности использования (26) взяты величины  $n_{bj} = (n_j^{\max} + n_j^{\min})/2$  [12]. Значения  $n_{bj}$  приведены в табл. 3. Вместе с компонентами  $L_j$  из табл. 1 они использовались для определения компонент  $f_{bj}$  и приведенных там же величин  $g$ ,  $U$ .

Таблица 3. Экспериментальные значения  $n_j^{\max}$ ,  $n_j^{\min}$ ,  $k_j^{\max}$  и величины  $n_{bj}$  (26),  $g$  и  $U$  (25),  $U^* = U(g = 1)$  для пленок полимера F8BT

Table 3. Experimental values  $n_j^{\max}$ ,  $n_j^{\min}$ ,  $k_j^{\max}$  and quantities  $n_{bj}$  (26),  $g$  and  $U$  (25),  $U^* = U(g = 1)$  for the films of polymer F8BT

Набор	$n_{\parallel}^{\max}$ ( $n_{\perp}^{\max}$ )	$n_{\parallel}^{\min}$ ( $n_{\perp}^{\min}$ )	$k_{\parallel}^{\max}$ ( $k_{\perp}^{\max}$ )	$n_{b\parallel}$ ( $n_{b\perp}$ )	$g$	$U$ ( $U^*$ )
$A_1$	2,697 (1,617)	1,349 (1,526)	1,364 (0,126)	1,686 (1,562)	2,460	$0,895 \pm 0,022$ (0,766)
$A_2$	2,509 (1,652)	1,373 (1,587)	0,959 (0,070)	1,641 (1,620)	2,703	$0,923 \pm 0,020$ (0,809)
$P_1$	1,685 (2,130)	1,552 (1,459)	0,210 (0,622)	1,558 (1,585)	0,449	$-0,394 \pm 0,007$ (-0,283)
$P_2$	1,664 (2,111)	1,556 (1,456)	0,146 (0,600)	1,610 (1,490)	0,401	$-0,430 \pm 0,004$ (-0,337)
$P_3$	1,665 (2,146)	1,574 (1,470)	0,093 (0,564)	1,620 (1,549)	0,439	$-0,448 \pm 0,003$ (-0,386)
$P_4$	1,720 (2,148)	1,569 (1,474)	0,140 (0,582)	1,562 (1,638)	0,456	$-0,422 \pm 0,010$ (-0,339)

При близости компонент  $L_j$  для наборов параметров  $A_{1,2}$  ( $P_{1-4}$ ) значения  $g_A$  ( $g_P$ ) различаются из-за различия величин  $n_{bj}$ . Ошибки определения  $U$  в табл. 3 соответствуют ошибкам определения  $L_{\perp}$  в табл. 1. Для наборов  $A_{1,2}$  низкие значения  $k_{\perp}^{\max}$  определяются менее точно и гораздо сильнее различаются между собой, чем определяемые более точно высокие значения  $k_{\parallel}^{\max}$ . Для наборов  $P_{1-4}$  более точно определяемые высокие значения  $k_{\perp}^{\max}$  гораздо ближе между собой, чем определяемые менее точно низкие значения  $k_{\parallel}^{\max}$ . Это отражается на точности дихроизма  $D_{A(P)}$  и значений  $U_{A(P)}$ . Сочетания двух табличных значений  $U_A$  и четырех значений  $U_P$  дают восемь величин  $R_U = U_A/U_P$  со средним значением  $\langle R_U \rangle_8 = -2,151 \pm 0,114$ , которое более отличается от (23), чем  $\langle R_{\delta} \rangle_{\lambda}$  от (6). Средние значения  $\langle U_A \rangle_2 = 0,91 \pm 0,033$  и  $\langle U_P \rangle_4 = -0,424 \pm 0,023$  для пленок типа  $O_A$  и  $O_P$  дают отношение  $\langle U_A \rangle_2 / \langle U_P \rangle_4 = -2,146$ , которое совпадает с  $\langle R_U \rangle_8$ .

Сильное отличие  $g_{A(P)} \neq 1$  показывает некорректность приближения  $g_{A(P)} = 1$  [1]. Различие знаков  $\Delta f_b$  в формулах (14) и (18) отвечает тому, что анизотропные величины  $n_{bj}$  и компоненты  $f_{bj}$  совместно повышают (понижают) значения  $g_A$  ( $g_P$ ). Поправки  $g_{A(P)}$  повышают значения  $U_A$  и  $|U_P|$  по сравнению со значениями  $U_A^*$  и  $|U_P^*|$ , полученными в приближении  $g = 1$ . С учетом табличных данных для  $R_U^* = U_A^*/U_P^*$  имеем менее точное, чем  $\langle R_U \rangle_8$ , и более отличное от (23) значение  $\langle R_U^* \rangle_8 = -2,371 \pm 0,293$ .

Для одноосной среды с двусосными структурными единицами в окрестности изолированного перехода величина  $\delta\gamma$  связана с параметром  $U$  для этого перехода соотношением [10]

$$\delta\gamma = \delta\gamma_b + \frac{(e^2 F / m) U}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega}, \quad (27)$$

Здесь фоновое значение  $\delta\gamma_b = \gamma_{b\parallel} - \gamma_{b\perp}$  обусловлено вкладами всех других переходов. Из-за наличия  $\delta\gamma_b$  величина  $\delta\gamma$  в области прозрачности ( $\omega < \omega_0$ ) менее чувствительна, чем значение  $U$ , к изменению параметров  $S$ ,  $G$  при переходе от монодоменной к полидоменной пленке с менее упорядоченными междоменными областями. Это объясняет снижение  $|R_{\delta}(\lambda_q)|$  с ростом  $\lambda_q > \lambda_0$  в табл. 2 при снижении вклада резонансного слагаемого (27) в величину  $\delta\gamma_P(\lambda_q)$ .

## Выводы

Для формирования технологической базы микроэлектроники и фотоники на основе анизотропных, статистически упорядоченных и иерархически организованных молекулярных и полимерных пленок нанометровой толщины необходимо развитие количественных методов исследования структурных элементов (молекул, мономеров полимерных цепей) и их ориентационной упорядоченности с использованием компонент комплексных показателей преломления  $N_j(\lambda) = n_j(\lambda) + ik_j(\lambda)$ , измеряемых бесконтактными методами эллипсометрии в областях прозрачности и электронного (инфракрасного) поглощения пленок.

Для решения этой задачи в данной работе сформулирована и для одноосных монодоменных (тип  $O_A$ ) и полидоменных (тип  $O_P$ ) пленок полимера F8BT экспериментально реализована следующая программа:

- введены молекулярно-статистические параметры  $\delta\gamma_{A(P)}$  и  $U_{A(P)}$ , характеризующие оптическую и структурную анизотропию пленок типов  $O_{A(P)}$  с учетом анизотропии локального поля световой волны;
- значения  $\delta\gamma_{A(P)}$  и параметры локального поля (компоненты тензора Лорентца) определены из зависимостей  $n_j(\lambda)$  в области прозрачности пленок;
- значения  $U_{A(P)}$  получены из зависимостей  $n_j(\lambda)$ ,  $k_j(\lambda)$  в области длинноволновой полосы электронного поглощения пленок с учетом поправок на анизотропию локального поля;
- введены параметры  $R_{\delta}(\lambda) = \delta\gamma_A/\delta\gamma_P$  и  $R_U = U_A/U_P$ , установлены их предельные значения  $R_{\delta} = -2$  и  $R_U = -2$  для полидоменной пленки в виде идеального двумерного поликристалла;
- экспериментальные значения  $R_{\delta}(\lambda)$ ,  $R_U$  использованы в качестве микроскопических критериев близости пленок типа  $O_P$  к двумерному поликристаллу;
- для пленок полимера F8BT обнаружены следующие эффекты:  $|R_U| > |R_{\delta}(\lambda)|$ , снижение  $|R_{\delta}(\lambda)|$  с ростом  $\lambda$ , близость  $\langle |R_{\delta}| \rangle_{\lambda} \approx 2$ ;
- установлена связь параметров  $\delta\gamma$  и  $U$ , объясняющая эти эффекты.

Эти результаты могут служить методической основой получения новой информации о молекулярно-статистических характеристиках упорядоченности структурных элементов в одноосных

молекулярных и полимерных пленках с использованием зависимостей  $n_i(\lambda)$ ,  $k_j(\lambda)$  в областях прозрачности и электронного (инфракрасного) поглощения.

#### Список литературы / References

1. 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.
2. Zhu D.-X., Shen W.-D., Zhen H.-Y. Anisotropic optical constants of in-plane oriented polyfluorene thin films on rubbed substrate. *Appl. Phys.* 2009, **106** (8), 084504. DOI: 10.1063/1.3245328.
3. Ramsdale C.M., Greenham N.C. Ellipsometric determination of anisotropic optical constants in electroluminescent conjugated polymers. *Adv. Mater.* 2002, **14** (3), 212. DOI: 10.1002/1521-4095(20020205)14:3<212::AID-ADMA212>3.0.CO;2-V.
4. Ramsdale C.M., Greenham N.C. The optical constants of emitter and electrode materials in polymer light-emitting diodes. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003, **36** (1), L29. DOI: 10.1088/0022-3727/36/4/101.
5. Winfield J.M., Donley C.L., Kim J.-S. Anisotropic optical constants of electroluminescent conjugated polymer thin films determined by variable-angle spectroscopic ellipsometry. *Appl. Phys.* 2007, **102** (6), 063505. DOI: 10.1063/1.2778744.
6. Аверьянов Е. М. Эффективный показатель преломления двумерного поликристалла // *Письма в ЖЭТФ*. 2015. Т. 101, № 10. С. 761–765. [Aver'yanov E.M. Effective refractive index of a two-dimensional polycrystal. *JETP Letters*. 2015, **101** (10), 685–689. DOI: 10.1134/S0021364015100033].
7. Аверьянов Е. М. Эффективный показатель преломления квазидвумерной полидоменной пленки сопряженного полимера // *ФТТ*. 2016. Т. 58, № 1. С. 154–157. [Aver'yanov E.M. Effective refractive index of a quasi-two-dimensional polydomain film of a conjugated polymer. *Phys. Sol. St.* 2016, **58** (1), 160–163. DOI: 10.1134/S1063783416010042].
8. Аверьянов Е. М. Влияние размерности поликристаллической пленки и оптической анизотропии кристаллитов на эффективную диэлектрическую проницаемость пленки // *ФТТ*. 2016. Т. 58, № 8. С. 1580–1586. [Aver'yanov E.M. Influence of the dimension of a polycrystalline film and the optical anisotropy of crystallites on the effective dielectric constant of the film. *Phys. Sol. St.* 2016, **58** (8), 1634–1641. DOI: 10.1134/S1063783416080035].
9. Аверьянов Е. М. Молекулярно-оптическая анизотропия тонких пленок полифенил-хиноксалинов с плоскостной ориентацией макромолекул // *Жидк. крист. и их практич. использ.*, 2018. Т. 18, № 4. С. 48–56. [Aver'yanov E.M. Molecular-optical anisotropy of poly(phenylquinoxaline) thin films with in-plane orientation of macromolecules. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2018, **18** (4), 48–56 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2018.4.48].
10. 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].
11. 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].
12. Аверьянов Е. М. Комплексные показатели преломления и ориентационный порядок молекул в органических пленках с вакуумным напылением // *Жидк. крист. и их практич. использ.*, 2021. Т. 21, № 2. С. 82–91. [Aver'yanov E.M. Complex refractive indices and orientation order of molecules in vacuum-deposited organic films. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2021, **21** (2), 82–91 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2021.2.82].
13. Liu Y., Goa S., Zhang X., Xin J.H., Zhang S. Probing the nature of charge carriers in one-dimensional conjugated polymers: a review of the theoretical models, experimental trends, and thermoelectric applications. *Mater. Chem. C* 2023, **11** (1), 12–47. DOI: 10.1039/d2tc03574j.
14. 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].

Аверьянов Е. М. – <https://orcid.org/0000-0002-8245-8589>

Поступила 1.02.2023, одобрена 1.03.2023, принят а 14.03.2023  
Received 1.02.2023, approved 1.03.2023, accepted 14.03.2023