

Научная статья

УДК: 535.31:535.343.2:535.555:539.22:539.216.2

**ЭФФЕКТИВНЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И ПОКАЗАТЕЛЬ
ПРЕЛОМЛЕНИЯ КВАЗИДВУМЕРНОЙ ПОЛИДОМЕННОЙ ПЛЕНКИ СОПРЯЖЕННОГО
ПОЛИМЕРА В ОБЛАСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА**

Евгений Михайлович Аверьянов*

Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения РАН,
обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 20.04.2023

Одобрена 18.05.2023

Принята 25.05.2023

Ключевые слова:

полидоменные пленки,
сопряженные полимеры,
F8BT,
эффективная
диэлектрическая
проницаемость,
эффективный показатель
преломления

АННОТАЦИЯ

Рассматривается одноосная пленка сопряженного полимера в плоскости XU с оптической осью Z , состоящая из статистически эквивалентных одноосных доменов среднего размера a . Оптические оси доменов \mathbf{n}_d хаотично ориентированы в плоскости XU . В области поглощения света домены характеризуются диэлектрическими проницаемостями $\epsilon_j = \epsilon_{1j} + i\epsilon_{2j}$ и показателями преломления $N_j = n_j + ik_j$ для обыкновенной ($j = o$) и необыкновенной ($j = e$) световых волн. Для волн с длиной $\lambda \gg a$, волновым вектором $\mathbf{k}^* \perp Z$ и поляризацией $\mathbf{E} \perp Z$ такая пленка является двумерной композитной средой с эффективной диэлектрической проницаемостью $\epsilon^* = \epsilon_1^* + i\epsilon_2^*$ и эффективным показателем преломления $N^* = n^* + ik^*$. В данной работе получены соотношения, связывающие компоненты ϵ_1^* , ϵ_2^* , n^* , k^* с компонентами n_j , k_j . Для проверки этих соотношений и расчета компонент ϵ_1^* , ϵ_2^* , n^* , k^* вместо величин n_o , k_o (n_e , k_e) использовались экспериментальные значения n_{oA} , k_{oA} (n_{eA} , k_{eA}) в областях прозрачности и электронного поглощения для одноосных монодоменных пленок сопряженного полимера F8BT с аксиальной ориентацией (O_A) макромолекул относительно оптической оси \mathbf{n}_A в плоскости XU . Рассчитанные компоненты ϵ_1^* , ϵ_2^* , n^* , k^* сравнивались с экспериментальными значениями компонент ϵ_{1oP} , ϵ_{2oP} , n_{oP} , k_{oP} в тех же спектральных областях для обыкновенной световой волны с $\lambda \gg a$, $\mathbf{k}^* \perp Z$, $\mathbf{E} \perp Z$ в одноосных полидоменных пленках F8BT с плоскостной ориентацией (O_P) макромолекул. Соотношения $\epsilon_1^* \approx \epsilon_{1oP}$, $\epsilon_2^* \approx \epsilon_{2oP}$, $n^* \approx n_{oP}$, $k^* \approx k_{oP}$, установленные здесь с хорошей точностью, показывают близость полидоменных пленок F8BT к идеальному двумерному поликристаллу.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.2.81

Для цитирования:

Аверьянов Е. М. Эффективная диэлектрическая проницаемость и показатель преломления квазидвумерной полидоменной пленки сопряженного полимера в области поглощения света // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2023. Т. 23, № 2. С. 81–89.

*Автор для переписки: aver@iph.krasn.ru

Research Article

EFFECTIVE DIELECTRIC CONSTANT AND REFRACTIVE INDEX
OF QUASI-TWO-DIMENSIONAL POLYDOMAIN FILM OF CONJUGATED
POLYMER IN ABSORPTION REGION

Evgeniy M. Aver'yanov*

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

ARTICLE INFO:

ABSTRACT

Article history:

Received 20 April 2023

Approved 18 May 2023

Accepted 25 May 2023

Key words:

polydomain films,
conjugated polymers,
F8BT,
effective dielectric constant,
effective refractive index

An uniaxial film of a conjugated polymer consisting of statistically equivalent uniaxial domains of the average dimension a is considered in the plane XY with the optical axis Z . The optical axes \mathbf{n}_d of domains are randomly oriented in the plane XY . In the region of light absorption, the domains are characterized by the dielectric constants $\varepsilon_j = \varepsilon_{1j} + i\varepsilon_{2j}$ and the refractive indices $N_j = n_j + ik_j$ for an ordinary ($j = o$) and extraordinary ($j = e$) light waves. For the waves with wavelength $\lambda \gg a$, wave vector $\mathbf{k}^* \perp Z$ and polarization $\mathbf{E} \perp Z$, such polydomain film is two-dimensional composite medium with effective dielectric constant $\varepsilon^* = \varepsilon_1^* + i\varepsilon_2^*$ and effective refractive index $N^* = n^* + ik^*$. In this work, the relations which connect the components ε_1^* , ε_2^* , n^* , k^* with the components n_j , k_j were established. For testing the relations and calculating the components ε_1^* , ε_2^* , n^* , k^* , the experimental values n_{oA} , k_{oA} (n_{eA} , k_{eA}) were used instead of values n_o , k_o (n_e , k_e) in the transparency and electronic absorption regions for the uniaxial monodomain films of the conjugated polymer F8BT with axial orientation (O_A) of macromolecules with respect to the optical axis \mathbf{n}_A in the XY plane. The calculated components ε_1^* , ε_2^* , n^* , k^* were compared with the experimental components ε_{1oP} , ε_{2oP} , n_{oP} , k_{oP} in the same spectral regions for an ordinary light wave with $\lambda \gg a$, $\mathbf{k}^* \perp Z$, $\mathbf{E} \perp Z$ in the uniaxial polydomain F8BT films with in-plane orientation (O_P) of macromolecules. The relations $\varepsilon_1^* \approx \varepsilon_{1oP}$, $\varepsilon_2^* \approx \varepsilon_{2oP}$, $n^* \approx n_{oP}$, $k^* \approx k_{oP}$ established here with good precision show that the polydomain F8BT films are close to the ideal two-dimensional polycrystal.

DOI:

10.18083/LCApl.2023.2.81

For citation:

Aver'yanov E. M. Effective dielectric constant and refractive index of quasi-two-dimensional polydomain film of conjugated polymer in absorption region. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2023, **23** (2), 81–89 (in Russ.).

*Corresponding author: aver@iph.krasn.ru

© Aver'yanov E. M., 2023

Введение

В оптоэлектронике используются одноосные тонкие пленки сопряженных полимеров с ориентацией оптической оси в плоскости пленки XU или вдоль Z . Жесткоцепные макромолекулы сопряженных полимеров состоят из совокупности линейных фрагментов – конформационных субъединиц [1], которые отличаются пространственной ориентацией своих продольных осей I_i и числом входящих в них мономерных звеньев, связанных π -электронным сопряжением. Монодоменные пленки сопряженных полимеров с аксиальной ориентацией (O_A) осей I_i конформационных субъединиц относительно оптической оси \mathbf{n}_A в плоскости XU получают на одноосно-ориентирующих подложках в высокотемпературной нематической фазе с последующим переводом в стеклообразное нематическое состояние при быстром охлаждении [2, 3]. В области поглощения света такая пленка характеризуется диэлектрическими проницаемостями $\varepsilon_{jA} = \varepsilon_{1jA} + i\varepsilon_{2jA}$ и показателями преломления $N_{jA} = n_{jA} + ik_{jA}$ для обыкновенной ($j = o$) и необыкновенной ($j = e$) световых волн с поляризацией электрического вектора $\mathbf{E} \perp \mathbf{n}_A$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{n}_A$.

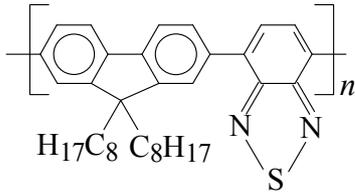
Полидоменные пленки сопряженных полимеров на изотропных подложках с плоскостной ориентацией (O_P) осей I_i конформационных субъединиц и оптической осью $\mathbf{n}_P \parallel Z$ обычно получают методом центрифугирования (*spin-coating*) [4–7]. Такие пленки состоят из совокупности застеклованных нематических доменов, у которых оптические оси \mathbf{n}_d хаотично ориентированы в плоскости XU . В зависимости от технологии получения пленок средний размер доменов a варьируется от десятков нанометров до долей микрометра. В области поглощения света домен характеризуется показателями преломления $N_j = n_j + ik_j$ для обыкновенной ($j = o$, $\mathbf{E} \perp \mathbf{n}_d$) и необыкновенной ($j = e$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{n}_d$) световых волн внутри домена. Полидоменной пленке соответствуют диэлектрические проницаемости $\varepsilon_{jP} = \varepsilon_{1jP} + i\varepsilon_{2jP}$ и показатели преломления $N_{jP} = n_{jP} + ik_{jP}$ для обыкновенной ($j = o$, $\mathbf{E} \perp \mathbf{n}_P$) и необыкновенной ($j = e$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{n}_P$) световых волн. Для моно- и полидоменных пленок компоненты комплексных величин $\varepsilon_{j(A,P)}$ и $N_{j(A,P)}$ измеряются методами эллипсометрии [2–7].

В научном и практическом отношении представляет интерес связь компонент ε_{1oP} , ε_{2oP} , n_{oP} , k_{oP} с компонентами ε_{1jA} , ε_{2jA} , n_{jA} , k_{jA} . Предпосылками установления такой связи являются следующие факты. Во-первых, при доминирующем влиянии анизотропных взаимодействий между конформационными субъединицами на локальную структуру и оптические свойства одноосных нематических доменов по сравнению с влиянием ориентирующей подложки можно предполагать тождественность компонент n_{jA} , k_{jA} для монодоменной пленки с компонентами n_j , k_j для доменов в полидоменной пленке. Это предположение поддерживается тем, что в термотропных нематиках тепловые локальные (поперечные) флуктуации директора пренебрежимо слабо влияют на измеряемые показатели преломления для одноосного монодоменного образца с планарной или гомеотропной ориентацией оптической оси образца [8]. Во-вторых, в области поглощения световых волн с длиной $\lambda \gg a$, волновым вектором $\mathbf{k}^* \perp \mathbf{n}_P$ и поляризацией $\mathbf{E} \perp \mathbf{n}_P$ полидоменная пленка толщиной $d \ll \lambda$ является композитной средой с эффективной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon^* = \varepsilon_1^* + i\varepsilon_2^*$ и эффективным показателем преломления $N^* = n^* + ik^*$. В-третьих, при выполнении указанных условий для полидоменных пленок с одноосными доменами в области их прозрачности были установлены равенство $n_{eP} = n_{oA}$ и следующая связь [9]

$$n^* = (n_{oA}n_{eA})^{1/2} = n_{oP}, \quad (1)$$

подтвержденная для сопряженных полимеров с малым [9], средним [10] и большим двупреломлением $\Delta n = n_{eA} - n_{oA}$ [11]. Развитием исследований взаимосвязи между оптическими свойствами моно- и полидоменных пленок [9–12] является переход к области поглощения света.

Цели данной работы: установление соотношений, связывающих компоненты ε_1^* , ε_2^* , n^* , k^* для полидоменной пленки с компонентами n_j , k_j для образующих ее доменов; расчет зависимостей $\varepsilon_1^*(\lambda)$, $\varepsilon_2^*(\lambda)$, $n^*(\lambda)$, $k^*(\lambda)$ с использованием экспериментальных зависимостей $n_{jA}(\lambda)$, $k_{jA}(\lambda)$ вместо $n_j(\lambda)$, $k_j(\lambda)$; сравнение зависимостей $\varepsilon_1^*(\lambda)$, $\varepsilon_2^*(\lambda)$, $n^*(\lambda)$, $k^*(\lambda)$ с экспериментальными зависимостями $\varepsilon_{1oP}(\lambda)$, $\varepsilon_{2oP}(\lambda)$, $n_{oP}(\lambda)$, $k_{oP}(\lambda)$. Подходящими объектами реализации этих целей являются пленки сопряженного полимера *poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)* (F8BT):



с известными зависимостями $n_{jA}(\lambda)$, $k_{jA}(\lambda)$ [2, 3] и $n_{oP}(\lambda)$, $k_{oP}(\lambda)$ [4–6] в областях видимого диапазона прозрачности и электронного поглощения. По молекулярно-оптическим свойствам в видимой области и ориентационной упорядоченности доменов [10, 12] полидоменные пленки F8BT наиболее близки к идеальному двумерному поликристаллу среди исследованных сопряженных полимеров [9–12].

Связь компонент ε_1^* , ε_2^* , n^* , k^* и n_j , k_j

Рассмотрим полидоменную пленку в плоскости XU , состоящую из статистически эквивалентных доменов со средним размером a и одинаковой в среднем площадью. Ориентация домена в этой плоскости фиксируется углом θ между оптической осью домена \mathbf{n}_d и направлением волнового вектора $\mathbf{k}^* \perp Z$ поперечной световой волны с длиной $\lambda \gg a$ и поляризацией $\mathbf{E} \perp Z$. При изотропной функции распределения $\rho(\theta)$ доменов в рамках подхода [9] для эффективной

диэлектрической проницаемости пленки $\varepsilon^* = \varepsilon_1^* + i\varepsilon_2^*$ в области поглощения света можно получить соотношение

$$\varepsilon^* = \langle \varepsilon_e(\theta) \rangle \equiv (2/\pi) \int_0^{\pi/2} \varepsilon_e(\theta) d\theta. \quad (2)$$

Здесь $\varepsilon_e(\theta) = \varepsilon_{1e}(\theta) + i\varepsilon_{2e}(\theta)$ – диэлектрическая проницаемость домена для необыкновенной световой волны с волновым вектором $\mathbf{k}_d \parallel \mathbf{k}^*$ внутри домена, а скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по площади пленки, или по ориентационному распределению осей \mathbf{n}_d доменов. Для компонент $\varepsilon_{1,2}^*$ из (2) следует

$$\varepsilon_1^* = \langle \varepsilon_{1e}(\theta) \rangle, \quad \varepsilon_2^* = \langle \varepsilon_{2e}(\theta) \rangle. \quad (3)$$

Выражение для $\varepsilon_e(\theta)$ имеет вид [13]

$$\varepsilon_e(\theta) = \varepsilon_o \varepsilon_e (\varepsilon_o \sin^2 \theta + \varepsilon_e \cos^2 \theta)^{-1} \quad (4)$$

с комплексными величинами

$$\varepsilon_o = \varepsilon_{1o} + i\varepsilon_{2o}, \quad \varepsilon_e = \varepsilon_{1e} + i\varepsilon_{2e}. \quad (5)$$

Их компоненты связаны с компонентами главных показателей преломления $N_j = n_j + ik_j$ домена следующим образом:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{1o} &= n_o^2 - k_o^2, & \varepsilon_{2o} &= 2n_o k_o, \\ \varepsilon_{1e} &= n_e^2 - k_e^2, & \varepsilon_{2e} &= 2n_e k_e. \end{aligned} \quad (6)$$

Подстановка (5) в (4) дает соотношения

$$\varepsilon_{1e}(\theta) = \frac{\varepsilon_{1o}(\varepsilon_{1e}^2 + \varepsilon_{2e}^2) \cos^2 \theta + \varepsilon_{1e}(\varepsilon_{1o}^2 + \varepsilon_{2o}^2) \sin^2 \theta}{(\varepsilon_{1e} \cos^2 \theta + \varepsilon_{1o} \sin^2 \theta)^2 + (\varepsilon_{2e} \cos^2 \theta + \varepsilon_{2o} \sin^2 \theta)^2}, \quad (7)$$

$$\varepsilon_{2e}(\theta) = \frac{\varepsilon_{2o}(\varepsilon_{1e}^2 + \varepsilon_{2e}^2) \cos^2 \theta + \varepsilon_{2e}(\varepsilon_{1o}^2 + \varepsilon_{2o}^2) \sin^2 \theta}{(\varepsilon_{1e} \cos^2 \theta + \varepsilon_{1o} \sin^2 \theta)^2 + (\varepsilon_{2e} \cos^2 \theta + \varepsilon_{2o} \sin^2 \theta)^2}. \quad (8)$$

Здесь $\varepsilon_{1e}(\theta) = [n_e(\theta)]^2 - [k_e(\theta)]^2$, $\varepsilon_{2e}(\theta) = 2n_e(\theta)k_e(\theta)$. При слабом поглощении света и выполнении соотношений $k_j/n_j = \xi_j \ll 1$, $k_e(\theta)/n_e(\theta) = \xi_e(\theta) \ll 1$ для показателей затухания ξ_j , $\xi_e(\theta)$ световых волн можно в (6) – (8) ограничиться линейными по k_j и $k_e(\theta)$ членами. Тогда из (7), (8) следуют известные выражения для функций $n_e(\theta)$ и $\xi_e(\theta)$ [13]. Для электронного поглощения пленок сопряженных полимеров такого приближения недостаточно и необходимо использовать полные соотношения (7), (8). Их подстановка в (3) и учет (6) дают выражения

$$\varepsilon_1^* = n_o n_e - k_o k_e, \quad \varepsilon_2^* = n_o k_e + n_e k_o. \quad (9)$$

К этому же результату приводит подстановка комплексных величин ε_j (5) или N_j в формулу

$$\varepsilon^* = (\varepsilon_o \varepsilon_e)^{1/2} = N_o N_e. \quad (10)$$

Из равенства $\varepsilon^* = (N^*)^2$ следуют соотношения

$$\varepsilon_1^* = (n^*)^2 - (k^*)^2, \quad \varepsilon_2^* = 2n^* k^*, \quad (11)$$

подобные (6). Отсюда получаем

$$2(n^*)^2 = [(\varepsilon_1^*)^2 + (\varepsilon_2^*)^2]^{1/2} + \varepsilon_1^*, \quad (12)$$

$$2(k^*)^2 = [(\varepsilon_1^*)^2 + (\varepsilon_2^*)^2]^{1/2} - \varepsilon_1^*. \quad (13)$$

Подстановка сюда выражений (9) дает связь компонент n^* , k^* с компонентами n_j , k_j :

$$2(n^*)^2 = [(n_o^2 + k_o^2)(n_e^2 + k_e^2)]^{1/2} + n_o n_e - k_o k_e, \quad (14)$$

$$2(k^*)^2 = [(n_o^2 + k_o^2)(n_e^2 + k_e^2)]^{1/2} - n_o n_e + k_o k_e. \quad (15)$$

Рассмотрим области сильного и слабого поглощения, используя переменные n_j , ξ_j и следующие выражения

$$\varepsilon_1^* = n_o n_e (1 - \xi_o \xi_e), \quad \varepsilon_2^* = n_o n_e (\xi_o + \xi_e). \quad (16)$$

В области сильного поглощения домена при $\xi_j > 1$ имеется спектральный интервал с $\varepsilon_{ij} < 0$. Для полидоменной пленки наличие интервала с $\varepsilon_1^* < 0$ возможно при более сильном условии $\xi_o \xi_e > 1$. В области слабого поглощения при $\xi_j \ll 1$ значение ε_1^* отличается от $n_o n_e$ поправкой второго порядка малости относительно ξ_j . В квадратичном по ξ_j приближении из (14) следует выражение

$$n^* \approx (n_o n_e)^{1/2} [1 + (\xi_o - \xi_e)^2 / 8], \quad (17)$$

и отличие n^* от $(n_o n_e)^{1/2}$ пренебрежимо мало. Учитывая это в формулах (11) и (16), получаем

$$k^* = \varepsilon_2^* / (2n^*) \approx (n_o n_e)^{1/2} (\xi_o + \xi_e) / 2. \quad (18)$$

Перейдем к экспериментальной проверке полученных соотношений.

Сравнение с экспериментом

Для полидоменных пленок с ориентацией O_P конформационных субъединиц главные показатели преломления n_j и показатели поглощения k_j доменов неизвестны, но можно учесть совокупность следующих фактов. Для моно- и полидоменных пленок полимера F8BT в видимой области прозрачности с высокой точностью выполняются равенство $n_{oA} = n_{eP}$ и связь (1) [10]. Причем совпадают между собой зависимости $n_{jA}(\lambda)$ для монодоменных пленок толщиной $d = 100$ нм, полученных на натертой полиимидной подложке [2] и на натертой подложке полимера *poly(3,4-ethylene dioxy-*

thiophene): poly(styrenesulphonate) (PEDOT:PSS) [3]. Совпадают также зависимости $n_{jP}(\lambda)$ для полидоменных пленок близкой толщины ($d = 150$ [4], 133 [5] и 90 нм [6]), полученных методом центрифугирования на изотропных кварцевых (*spectrosil B*) подложках. Отдельные образцы подвергались отжигу в вакууме в течение полутора десятков часов при температуре 115 °С [4] ниже температуры стеклования $T_g \approx 140$ °С либо двухчасовому отжигу в атмосфере азота при температуре 150 °С [5] с последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры в обоих случаях. Первой (второй) процедурам отвечают средние размеры нематических доменов $a < 100$ нм ($a \approx 100$ –150 нм) [14]. С учетом всех этих фактов равенство $n_{oA} = n_{eP}$ и связь (1) в видимой области прозрачности [10] показывают определяющее влияние межмолекулярных взаимодействий на ориентационную упорядоченность осей \mathbf{l}_i конформационных субъединиц относительно локальных направлений оптических осей $\mathbf{n}_A(\mathbf{r})$ доменов в монодоменном образце. Роль анизотропной подложки сводится к монодоменизации пленки в результате выстраивания локальных направлений $\mathbf{n}_A(\mathbf{r})$ вдоль оси натирания подложки \mathbf{n}_A . Таким образом, вместо зависимостей $n_j(\lambda)$, $k_j(\lambda)$ для доменов в полидоменных пленках F8BT [4] можно в соотношениях (9), (14), (15) использовать зависимости $n_{jA}(\lambda)$, $k_{jA}(\lambda)$ для монодоменных пленок [2]. Для проверки соотношений (9), (14), (15) рассчитанные зависимости $n^*(\lambda)$, $k^*(\lambda)$ и $\varepsilon_1^*(\lambda)$, $\varepsilon_2^*(\lambda)$ в областях видимого диапазона прозрачности и электронного поглощения следует сравнивать с экспериментальными зависимостями $n_{oP}(\lambda)$, $k_{oP}(\lambda)$ для полидоменных пленок [4] и рассчитанными по (6) зависимостями $\varepsilon_{1oP}(\lambda)$, $\varepsilon_{2oP}(\lambda)$.

Зависимости $n_{jA}(\lambda)$ и $k_{jA}(\lambda)$, измеренные методами эллипсометрии и приведенные в графической форме в работе [2], были оцифрованы нами и представлены на рис. 1. В области прозрачности при $\lambda > 0,55$ мкм наблюдаются малые фоновые (*background*) значения k_{jA} , природа которых в работе [2] не обсуждается.

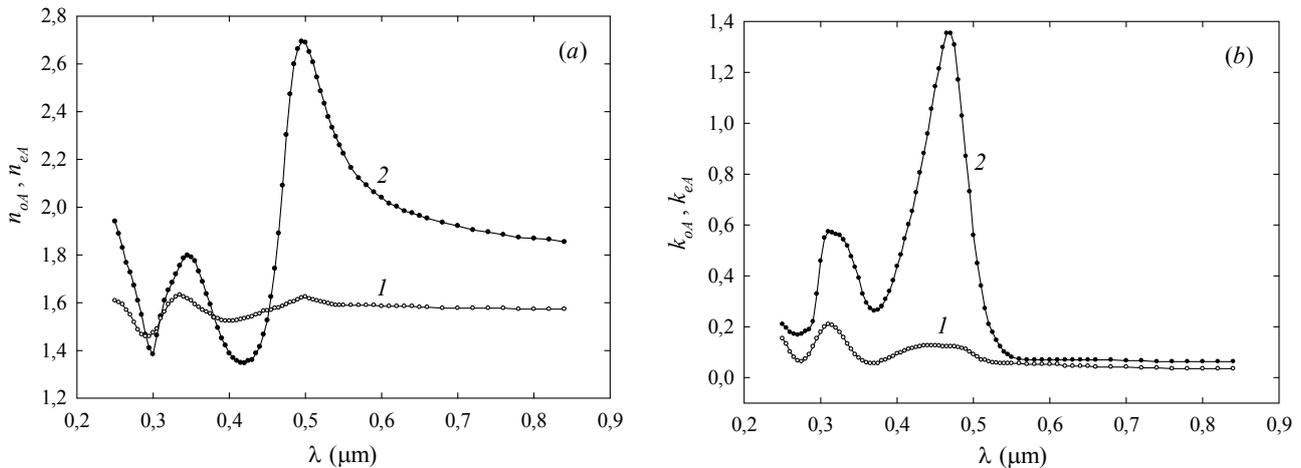


Рис. 1. Спектральные зависимости показателей преломления n_{jA} (a) и показателей поглощения k_{jA} (b) для обыкновенной ($j = o, 1$) и необыкновенной ($j = e, 2$) световых волн в монодоменной пленке F8BT [2]

Fig. 1. Spectral dependences of the refractive indices n_{jA} (a) and absorption indices k_{jA} (b) for the ordinary ($j = o, 1$) and extraordinary ($j = e, 2$) light waves in the monodomain F8BT film [2]

Длинноволновая полоса $k(\lambda)$ с максимумом $\lambda_e \approx 0,467$ мкм является огибающей двух перекрытых полос близкой интенсивности, которым отвечают близкие значения углов $\theta_{1(2)}$ между дипольными моментами $\mathbf{m}_{1(2)}$ электронных переходов и оптической осью \mathbf{n}_A образца. Величина $k_e^{\max} \approx 1,36$ для огибающей близка к разности $n_e^{\max} - n_e^{\min} \approx 1,35$, что характерно для одиночных полос поглощения [15]. Для этой огибающей с дихроизмом $D = k_e^{\max}/k_o^{\max} \approx 10,8$ [2, 12] параметр ориентационного порядка $U = \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle / 2 = 0,895 \pm 0,022$ моментов $\mathbf{m}_{1(2)}$ относительно направления \mathbf{n}_A [12] дает эффективное значение $\theta = \arccos\langle \cos^2\theta \rangle^{1/2} = 15,3 \pm 1,6^\circ$. В окрестности максимума λ_e значения $\xi_e = k_e/n_e$ не малы, тогда как во всей рассматриваемой области спектра выполняется $\xi_o = k_o/n_o \ll 1$. Минимальное по спектру значение $\varepsilon_{1e} = 1,021$ для этой поляризации света локализовано в области данной полосы $k_e(\lambda)$ при $\lambda = 0,45$ мкм.

Более коротковолновая полоса $k(\lambda)$ с максимумом $\lambda_o \approx 0,31$ мкм и дихроизмом $D \approx 2,8$ [2] также является огибающей двух перекрытых полос близкой интенсивности, которым отвечают близкие значения углов $\theta_{3(4)}$ с ограничениями $\theta_{1(2)} < \theta_{3(4)} < \theta_M$, где угол $\theta_M \approx 54,7^\circ$ отвечает значению $\cos^2\theta_M = 1/3$. Минимальное по спектру значение $\varepsilon_{1o} = 2,106$ для этой поляризации света наблюдается в области данной полосы $k_o(\lambda)$ при $\lambda = 0,295$ мкм.

Зависимости $n_{jP}(\lambda)$ и $k_{jP}(\lambda)$, измеренные методами эллипсометрии и приведенные в графической форме в работе [4], были оцифрованы нами и представлены на рис. 2. В области прозрачности при $\lambda > 0,55$ мкм фоновые значения $k_{bjP}(\lambda)$ отсутствуют, хотя в работе [5] тех же авторов для полидоменных пленок F8BT в этой области при $k_{beP} = 0$ присутствуют малые значения $k_{boP}(\lambda)$, которые возрастают с ростом λ . Наличие и изменение $k_{boP}(\lambda)$ в этой области в работах [5, 7] не обсуждаются.

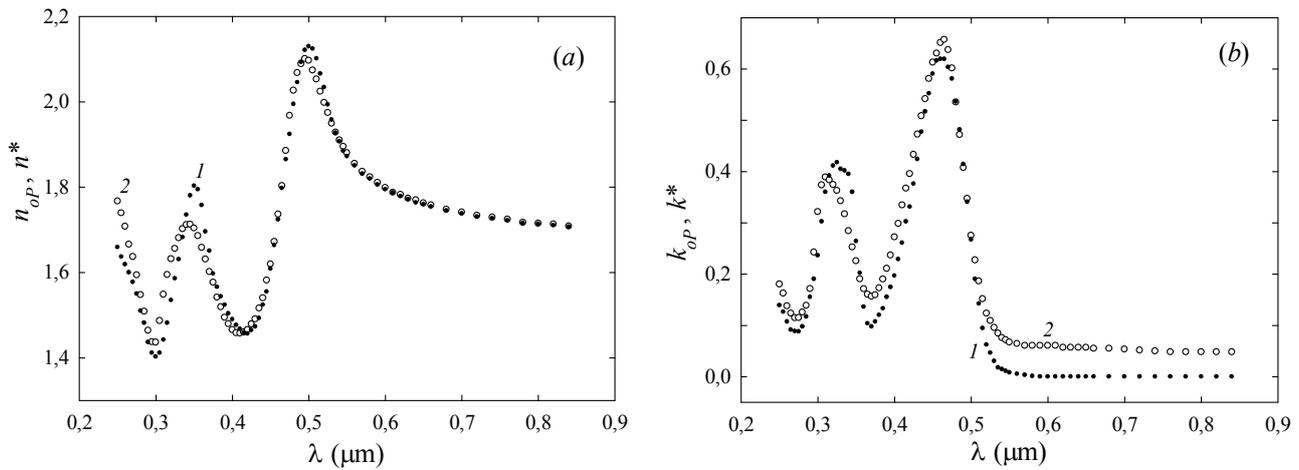


Рис. 2. Спектральные зависимости показателей преломления n_{OP} , n^* (a) и показателей поглощения k_{OP} , k^* (b), полученные экспериментально (1) [4] и рассчитанные по формулам (14), (15) для полидоменной пленки F8BT (2)

Fig. 2. Spectral dependences of the refractive indices n_{OP} , n^* (a) and absorption indices k_{OP} , k^* (b) obtained experimentally (1) [4] and calculated using equations (14), (15) for the polydomain F8BT film (2)

Зависимость $n^*(\lambda)$, рассчитанная по (14) с использованием экспериментальных зависимостей $n_{jA}(\lambda)$ и $k_{jA}(\lambda)$ (рис. 1) вместо $n_j(\lambda)$ и $k_j(\lambda)$, практически полностью совпадает с экспериментальной зависимостью $n_{OP}(\lambda)$ [4] в области 0,37–0,85 мкм. Наличие $k_{bjA} \neq 0$ при $\lambda > 0,55$ мкм пренебрежимо слабо влияет на значения $n^*(\lambda)$, которые превышают величину $(n_{oA}n_{eA})^{1/2}$ на $2 \cdot 10^{-7}$ и $3 \cdot 10^{-5}$ при $\lambda = 0,55$ и $0,84$ мкм. Это соответствует выражению (17) и объясняет равенства $n_{eP} = n_{oA}$ и $n^* = (n_{oA}n_{eA})^{1/2} = n_{OP}$, установленные ранее в области $\lambda > 0,55$ мкм [10] без учета $k_{bjA} \neq 0$. Небольшие различия зависимостей $n^*(\lambda)$ и $n_{OP}(\lambda)$ [4] при $\lambda < 0,37$ мкм не превышают различий между зависимостями $n_{OP}(\lambda)$ по данным разных авторов [4–6]. К тому же, в коротковолновой области условие $\lambda \gg a$ применимости формул (9) – (15) может нарушаться.

Зависимость $k^*(\lambda)$ в области $\lambda = 0,37$ – $0,85$ мкм совпадает по форме с зависимостью $k_{OP}(\lambda)$ [4] и смещена относительно нее на величину $\delta k(\lambda) = k^*(\lambda) - k_{OP}(\lambda)$, слабо зависящую от λ . С учетом (18), последнее обстоятельство указывает на то, что смещение $\delta k(\lambda)$ может быть обусловлено фоновыми добавками $k_{bjA} \propto \delta \xi_{bj}$, включенными в зависимости $k_{jA}(\lambda) \propto \xi_{jA}(\lambda)$. При

$\lambda < 0,37$ мкм небольшие различия зависимостей $k^*(\lambda)$ и $k_{OP}(\lambda)$ [4] не превышают различий между зависимостями $k_{OP}(\lambda)$ по данным разных авторов [4–6].

На рисунке 3 приведены зависимости $\varepsilon_{1OP}(\lambda)$ и $\varepsilon_{2OP}(\lambda)$, рассчитанные по формулам (6) с экспериментальными значениями $n_{OP}(\lambda)$ и $k_{OP}(\lambda)$ (рис. 2). Там же показаны зависимости $\varepsilon_1^*(\lambda)$ и $\varepsilon_2^*(\lambda)$, рассчитанные по формулам (9) с экспериментальными значениями $n_{jA}(\lambda)$ и $k_{jA}(\lambda)$ (рис. 1) вместо $n_j(\lambda)$ и $k_j(\lambda)$. По своей форме функции $\varepsilon_1^*(\lambda)$ и $\varepsilon_{1OP}(\lambda)$ близки, соответственно, к функциям $n^*(\lambda)$ и $n_{OP}(\lambda)$, а функции $\varepsilon_2^*(\lambda)$ и $\varepsilon_{2OP}(\lambda)$ близки, соответственно, к функциям $k^*(\lambda)$ и $k_{OP}(\lambda)$ при незначительном различии в спектральном положении экстремумов этих функций. Зависимость $\varepsilon_1^*(\lambda)$ практически полностью совпадает с экспериментальной зависимостью $\varepsilon_{1OP}(\lambda)$ в области 0,37–0,85 мкм. Наличие $k_{bjA} \neq 0$ при $\lambda > 0,55$ мкм практически не влияет на значения $\varepsilon_1^*(\lambda)$, что соответствует следствиям выражения (16) для ε_1^* . Небольшие отличия зависимостей $\varepsilon_1^*(\lambda)$ и $\varepsilon_{1OP}(\lambda)$ при $\lambda < 0,37$ мкм могут быть связаны как с неточностями экспериментальных значений $n_{jA}(\lambda)$, $k_{jA}(\lambda)$ [2] и $n_{OP}(\lambda)$, $k_{OP}(\lambda)$ [4], так и с нарушением условия $\lambda \gg a$ применимости формул (9) – (15) в этой коротковолновой области.

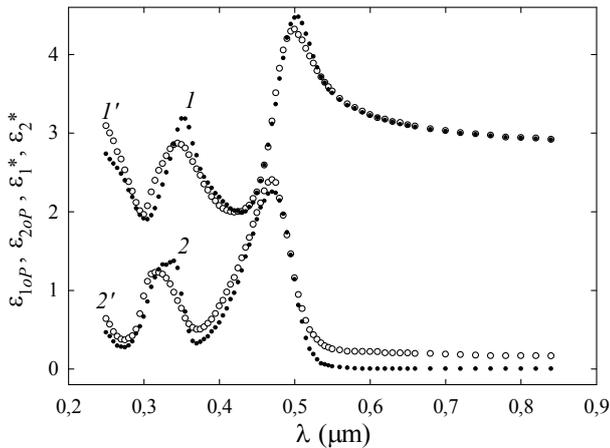


Рис. 3. Спектральные зависимости величин ϵ_{1OP} (1), ϵ_{2OP} (2), ϵ_1^* (1') и ϵ_2^* (2'), рассчитанных по формулам (6) (1, 2) и (9) (1', 2') для полидоменной пленки F8BT

Fig. 3. Spectral dependences of the values ϵ_{1OP} (1), ϵ_{2OP} (2), ϵ_1^* (1') and ϵ_2^* (2') calculated using equations (6) (1, 2) and (9) (1', 2') for the polydomain F8BT film

Зависимость $\epsilon_2^*(\lambda)$ в области $\lambda = 0,37\text{--}0,85$ мкм смещена относительно $\epsilon_{2OP}(\lambda)$ на величину $\delta\epsilon_2(\lambda) = \epsilon_2^*(\lambda) - \epsilon_{2OP}(\lambda)$, слабо зависящую от λ . С учетом (16), последнее обстоятельство указывает на то, что смещение $\delta\epsilon_2(\lambda)$ может быть обусловлено фоновыми добавками $k_{bjA} \propto \delta\xi_{bj}$, включенными в зависимости $k_{jA}(\lambda) \propto \xi_{jA}^*(\lambda)$. При $\lambda < 0,37$ мкм небольшие отличия зависимостей $\epsilon_2^*(\lambda)$ и $\epsilon_{2OP}(\lambda)$ могут быть связаны с теми же причинами, что и отличия зависимостей $k^*(\lambda)$ и $k_{OP}(\lambda)$ [4].

Выводы

Результаты настоящей работы можно рассматривать в двух аспектах. В прикладном аспекте установлена связь оптических и спектральных свойств одноосных двумерных полидоменных пленок, состоящих из одноосных доменов, с аналогичными свойствами доменов в области поглощения света. Эта связь, выраженная формулами (9), (14) и (15), подтверждена здесь в областях видимого диапазона прозрачности и электронного поглощения для моно- и полидоменных пленок сопряженного полимера F8BT – тестового материала для исследований и

устройств микроэлектроники и фотоники [2–7, 14]. Это дает возможность оптимизации и прогноза зависимостей $n_{jP}(\lambda)$, $k_{jP}(\lambda)$ для используемых на практике полидоменных пленок с плоскостной ориентацией (O_P) макромолекул по известным зависимостям $n_{jA}(\lambda)$, $k_{jA}(\lambda)$ для монодоменных пленок с аксиальной ориентацией (O_A) макромолекул того же полимера. Следует также иметь в виду, что формулы (9), (14), (15) соответствуют предельному случаю – идеальному двумерному поликристаллу с малой объемной долей междоменной аморфной фракции полимера, что характерно для полидоменных пленок F8BT [10, 12]. При значительной объемной доле междоменной фракции следует ожидать нарушения формул (1), (9), (14), (15). В отношении равенства $n_{eP} = n_{oA}$ и связи (1) это было установлено ранее для полидоменных пленок других сопряженных полимеров [9].

В физическом аспекте можно отметить несколько моментов. Во-первых, соотношения (9), (14), (15) являются точными для двумерного поликристалла в рамках условия $\lambda \gg a$ применимости представлений об эффективных свойствах неоднородных сред в электродинамике. Размерность образца играет важную роль, так как для трехмерных изотропных поликристаллов, состоящих из одноосных кристаллитов (доменов), точные решения для эффективных значений ϵ^* , n^* неизвестны [11]. Во-вторых, соотношения (9), (14), (15) получены без конкретизации физической природы материала доменов (диэлектрики, полупроводники, металлы) и ограничений на показатели затухания $\xi_j = k_j/n_j$. Наряду с подтверждением этих соотношений для полидоменных пленок полимера F8BT представляет интерес их экспериментальная проверка для одноосных полидоменных пленок другой природы и с более сильным поглощением одноосных доменов. В-третьих, при выполнении условия $\lambda \gg a$ соотношения (9), (14), (15) не зависят от спектральной области, механизма поглощения света в доменах (колебательные или электронные переходы, локализованные или делокализованные возбуждения при эффективной длине делокализации $l_d < a$) и формы полос поглощения. Все это расширяет возможности проверки и использования данных соотношений.

Список литературы / References

1. Scholes G.D., Rumbles G. Excitons in nanoscale systems. *Nature Mater.*, 2006, **5** (9), 683–696. DOI: 10.1038/nmat1710.
2. 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.
3. Zhu D.-X., Shen W.-D., Zhen H.-Y. Anisotropic optical constants of in-plane oriented polyfluorene thin films on rubbed substrate. *J. Appl. Phys.*, 2009, **106** (8), 084504. DOI: 10.1063/1.3245328.
4. Ramsdale C.M., Greenham N.C. Ellipsometric determination of anisotropic optical constants in electroluminescent conjugated polymers. *Adv. Mater.*, 2002, **14** (3), 212–215. DOI: 10.1002/1521-4095(20020205)14:3<212::AID-ADMA212>3.0.CO;2-V.
5. 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–L34. DOI: 10.1088/0022-3727/36/4/101.
6. Winfield J.M., Donley C.L., Kim J.-S. Anisotropic optical constants of electroluminescent conjugated polymer thin films determined by variable-angle spectroscopic ellipsometry. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102** (6), 063505. DOI: 10.1063/1.2778744.
7. Campoy-Quiles M., Alonso M.I., Bradley D.D.C., Richter L.J. Advanced ellipsometric characterization of conjugated polymer films. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24** (15), 2116–2134. DOI: 10.1002/adfm.201303060.
8. 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].
9. 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].
10. 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].
11. 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].
12. 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. [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.). DOI: 10.18083/LCAppl.2023.1.68].
13. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М. : Наука, 1970. 856 с. [Born M., Wolf E. Principles of Optics: 2-nd ed. Oxford-London-Edinburg-New York-Paris-Frankfurt : Pergamon Press, 1964, 856 p.].
14. Watts B., Schuettfort T., Mac Neil C.R. Mapping of domain orientation and molecular order in polycrystalline semiconducting polymer films with soft X-ray microscopy. *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21** (6), 1122–1131. DOI: 10.1002/adfm.201001918.
15. 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].

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

The author declare no conflicts of interests.

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

Поступила 20.04.2023, одобрена 18.05.2023, принята 25.05.2023.
Received 20.04.2023, approved 18.05.2023, accepted 25.05.2023