## ——— ФОТОНИКА —

УЛК 541.64:537.3:543.422.27

# ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТЫ ФОТОГЕНЕРАЦИИ НА ТРАНСПОРТ СПИНОВЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В КОМПОЗИТЕ СОПОЛИМЕР-МЕТАНОФУЛЛЕРЕН: ЭПР ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2019 г. Е. И. Юданова<sup>а, \*</sup>, В. И. Криничный<sup>а, \*\*</sup>, В. Р. Богатыренко<sup>а</sup>, Н. Н. Денисов<sup>а</sup>, Д. И. Назаров<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ФГБУН Институт проблем химической физики РАН
142432, Московская обл., Черноголовка, просп. Академика Семенова, 1, Россия
\*E-mail: yudan@icp.ac.ru
\*\*E-mail: kivi@cat.icp.ac.ru
Поступила в редакцию 14.11.2018 г.
После доработки 25.12.2018 г.
Принята к публикации 25.12.2018 г.

В работе методом фото-ЭПР исследовался фотовольтаический композит на основе узкозонного сополимера поли[(9,9-диоктилфлюоренил-2,7-диил)-со-(битиофена)] (ПФОТ) и метанофуллерена [6,6]-фенил- $C_{61}$ -бутановой кислоты (МЭФ $C_{61}$ БК), в широком диапазоне энергий генерирующих фотонов 1.32-3.14 эВ при T=77 К. Было показано, что часть поляронов захватывается спиновыми ловушками, образующимися в матрице сополимера, причем концентрация и глубина таких ловушек определяется энергией фотонов. Кинетика рекомбинации поляронов и анион-радикалов фуллерена после выключения света может быть описана в рамках бимолекулярного процесса второго порядка. Образование в матрице сополимера спиновых ловушек и обменное взаимодействие между различными спиновыми пакетами обуславливают экстремальную чувствительность магнитно-резонансных и электронных параметров носителей заряда к числу и энергии генерирующих фотонов.

*Ключевые слова:* объемный гетеропереход, фотоиндуцированный ЭПР, спиновая релаксация, рекомбинация зарядов, перенос заряда, полярон, метанофуллерен, диссоциация экситона

**DOI:** 10.1134/S002311931903015X

Органические сопряженные полимеры активно исследуются в последнее время в связи с перспективностью их использования в качестве функциональных матриц пластиковых электронных, спинтронных и фотовольтаических молекулярных устройств [1, 2]. Типичные органические фотовольтаические ячейки состоят из полимерной донорной подсистемы, способной отдать электрон под действием внешнего излучения, и фуллереновой акцепторной подсистемы, принимающей этот электрон [1]. Фотоинициация и рекомбинация этих носителей заряда являются противоположно направленными процессами. Разность констант скоростей этих процессов определяет число свободных носителей заряда, достигающих противоположных электродов ячейки, и, следовательно. эффективность преобразования световой энергии в электрическую. Важную роль в протекании указанных процессов играют структура и морфология композитов полимер:фуллерен. Так, использование в композите узкозонного сополимера поли[N-9'-гептадеканил-2,7-карбазол-альт-5,5-(4',7'-ди-2тиенил-2',1',3'-бензотиадиазол)] (ПКДТБТ) вместо поли(3-гексилтиофена) (ПЗГТ), традиционно используемого ранее в качестве наиболее оптимального донора электронов органических солнечных элементов [2], позволило более чем вдвое увеличить эффективность ячейки [3, 4]. Было показано [5, 6], что матрица сополимера ПКДТБТ:МЭФС<sub>71</sub>БК характеризуется двухслойной "стопочной" упорядоченностью. Более высокая энергетическая эффективность этого композита была объяснена [7] сверхбыстрым разделением зарядов до локализации возбуждения и формирования в нем связанного экситона, в отличие от композитов на основе ПЗГТ, в которых фотоиндуцированное разделение зарядов происходит после диффузии полимерного экситона к подсистеме фуллерена. Такая морфология сополимерной цепи препятствует ее вращению вокруг своей главной оси, что понижает энергию запрещенной зоны композита [8]. Это ускоряет прыжки заряда вдоль и между сополимерными слоями, дополнительно увеличивая эффективность устройства.

Процесс рекомбинации носителей заряда определяется различными факторами, зависящими от структуры и морфологии композита полимер:фуллерен [9]. Простейший механизм первого порядка является мгновенной рекомбинацией исходных квазипар поляронов и свободных электронов. Если связанные носители заряда преодолевают силу кулоновского взаимодействия и расходятся на достаточное расстояние, то они смогут рекомбинировать с противоположно заряженными носителями других квазипар, и такой процесс будет следовать второму порядку. Выяснение процессов разделения, переноса и рекомбинации зарядов в таких материалах на молекулярном уровне имеет решающее значение для улучшения электронных свойств и эффективности соответствующих элементов молекулярной электроники.

Показано [1, 10], что метод  $\Phi \ni \Pi P$  является одним из прямых, эффективных и точных методов исследования всех спин-зависимых процессов, протекающих в системах полимер:фуллерен. Он позволяет раздельно обнаружить и исследовать основные этапы формирования, разделения и рекомбинации спиновых носителей заряда. Из анализа спектров ФЭПР, зарегистрированных в отсутствии и при освещении образца можно определить эффективное число фотогенерированных спиновых носителей заряда. Эти носители характеризуются слабо анизотропными магнитно-резонансными параметрами, поэтому в 3-см (9.7 ГГц) диапазоне они проявляют частично перекрываемый дублетный спектр ФЭПР. Ранее нами были исследованы спин-зависимые процессы генерации, рекомбинации, релаксации и динамики спиновых носителей заряда в различных композитах полимер: фуллерен [11], в том числе на основе узкозонных сополимеров ПКДТБТ и поли[2,7-(9',9'диоктилфлюорен)-альт-4',7'-бис(тиофен-2-ил)бензо-2',1',3'-тиадиазола] (ПФО-ДБТ) [12, 13]. Было показано, что при освещении композитов сополимер:фуллерен часть носителей заряда захватывается спиновыми ловушками, образующимися в сополимерной матрице вследствие ее разупорядоченности. В близких по строению нанокомпозитах ПКДТБТ:МЭФС $_{61}$ БК и ПФО-ДБТ:МЭФС $_{61}$ БК были идентифицированы соответственно первый и второй порядок процесса рекомбинации спиновых носителей заряда.

В данной работе приведены результаты исследования методом  $\Phi$ ЭПР процессов образования, релаксации и динамики спиновых носителей заряда, фотогенерированных при  $T=77~{\rm K}$  в полимерном нанокомпозите ПФОТ:МЭФС $_{61}$ БК в широком интервале изменения энергии фотонов  $1.32-3.14~{\rm 3B}$ . Были выявлены зависимости магнитных, релаксационных и динамических параметров носителей заряда от их локализации, обнаружена чувствительность этих параметров к

энергии фотонов, а также и определен порядок их рекомбинации в этой системе.

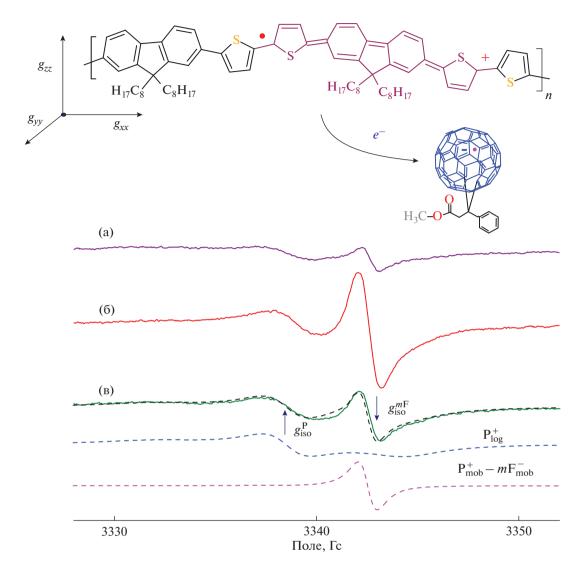
#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве донора электронов в работе использовался поли[(9,9-диоктилфлюоренил-2,7-диил)-со-(битиофен)] (ПФОТ), производство American Dye Source, Inc., США. В качестве акцептора электронов использовался метиловый эфир 6,6-фенил- $C_{61}$ -бутановой кислоты (МЭФС $_{61}$ БК), производство Solenne BV, Нидерланды. Химические структуры этих компонентов схематически показаны на рис. 1.

Образцы на керамической подложке готовили следующим образом. Навеску 1.8 мг ПФОТ растворялись в 1.1 мл дихлорбензола, затем обрабатывали в течение 10 мин ультразвуком мощностью 50 Bт в ультразвуковом очистителе DADI DA-968. Далее раствор прогревали при T = 333 Kв течение 30 мин, после чего дополнительно обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин до образования прозрачного желтого раствора. Затем в 0.5 мл полученного таким образом раствора добавляли 3.7 мг МЭ $\Phi$ С<sub>61</sub>БК, прогревали в течение 2.5 ч при T = 333 K и затем выдерживали при комнатной температуре в течение 20 ч. Концентрации ПФОТ и МЭФС61БК в растворе составили  $3 \times 10^{-3}$  и  $2 \times 10^{-3}$  М соответственно. Полученные растворы наносили на плоскую керамическую подложку каплями объемом V = 5 мкл постепенно по 1 капле с каждой стороны подложки, по мере высыхания. Всего было нанесено 55 мкл раствора до получения образца в виде двухсторонних пленок размером около 4 × 8 мм<sup>2</sup> и толщиной около 0.1 мм.

Освещение образцов проводилось непосредственно в резонаторе спектрометра с помощью кварцевого световода источниками ахроматического, белого света Luxeon®, мощностью 5 Вт, с цветовой температурой  $T_c = 15000, 5500$  и 3300 K, а также почти монохроматического света с энергией фотонов  $hv_{ph}$ /светимостью  $I_1$ : 1.32 эВ/750 лк, 1.46 эВ/870 лк, 1.61 эВ/1160 лк, 1.88 эВ/1950 лк, 1.97 эВ/1110 лк, 2.10 эВ/450 лк, 2.34 эВ/960 лк,  $2.48 \ \mathrm{эB}/1500 \ \mathrm{лк}, 2.64 \ \mathrm{эB}/2450 \ \mathrm{лк}, 2.95 \ \mathrm{эB}/1520 \ \mathrm{лк} \ \mathrm{и}$  $3.14 \ \mathrm{эB}/630 \ \mathrm{лк}$ . Значения  $I_1$  этих источников были определены при помощи широкополосного болометрического измерителя мощности излучения света ИМО-2Н и цифрового люксметра LX-1010BS и использовались для дальнейшей нормировки числа спинов, фотогенерированных в образце.

ЭПР измерения проводились с использованием спектрометра ПС-100Х 3-см диапазона (9.7 ГГц) с максимальной мощностью СВЧ излучения 150 мВт и частотой ВЧ синхронного/фазового детектирования 100 кГц. Спектры ФЭПР образцов реги-



**Рис. 1.** Спектры  $\Phi \ni \Pi P$  носителей заряда в объемных гетеропереходах  $\Pi \Phi O T: M \ni \Phi C_{61}$  БК при непрерывном освещении фотонами с энергией  $hv_{ph}=1.46$  (а), 1.88 (б) и 2.38  $\ni B$  (в) при 77 К, нормированными на величину светимости  $I_1$  источников света. Пунктирными линиями на (в) сверху вниз показаны суммарный спектр, спектр  $\Phi \ni \Pi P$  локализованных поляронов  $P_{loc}^{+\bullet}$  и мобильных радикальных пар  $P_{mob}^{+\bullet} \leftrightarrow m F_{mob}^{-\bullet}$ , численно моделированных с использованием значений  $\Delta B_{pp}^{P}=2.91$  Гс,  $\Delta B_{pp}^{mF}=0.94$  Гс и отношением концентраций  $[mF_{mob}^{-\bullet}]:[P_{loc}^{+\bullet}]=1.0:9.9$ . Сверху схематически показан перенос заряда с сополимерной цепи на молекулу метанофуллерена, сопровождающийся образованием полярона с элементарным положительным зарядом и спином  $S=\frac{1}{2}$ .

стрировали при 77 К путем погружения в кварцевую ячейку, наполненную жидким азотом. Отношение сигнал/шум спектров ФЭПР увеличивали накоплением сигналов при многократном сканировании. Обработка и моделирование спектров ФЭПР проводились с использованием программ EasySpin и OriginLab. Вклады неспаренных электронов различных носителей заряда в эффективную восприимчивость образца определялись путем разложения его спектров ФЭПР на составляющие, как было описано в [11, 14, 15]. Парамагнитная вос-

приимчивость образца была определена путем двойного интегрирования спектров поглощения индивидуальных спиновых пакетов вдали от условий СВЧ насыщения. В качестве эталона использовали стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил, каждая молекула которого содержит один спин S=1/2. G-фактор Ланде спиновых носителей заряда был определен с использованием стандарта N,N-дифенил-N'-пикрилгидразила (ДФПГ) с g=2.0036. Точность оценки интенсивности линии I,g-факто-

ра и ширины линии между положительным и отрицательным пиками  $\Delta B_{\rm pp}$  составила 5%,  $\pm 2 \times 10^{-4}$  и  $\pm 2 \times 10^{-2}$  Гс соответственно. Времена спин-решеточной  $T_1$  и спин-спиновой  $T_2$  релаксации спиновых ансамблей были определены с использованием метода непрерывного СВЧ насыщения [16].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены некоторые ФЭПР спектры композита ПФОТ:МЭФС61БК, полученные при его облучении фотонами с разной энергией  $hv_{\rm ph}$  при  $T=77\,$  K. Как и в случае других полимер:фуллереновых композитов [11], эти спектры были отнесены к линиям поляронов и анион-радикалов метанофуллеренов (рис. 1), образованных в результате диссоциации экситонов. Результирующий спектр ЭПР разлагался на индивидуальные составляющие линии аналогично предыдущим исследованиям полимер:фуллереновых композитов [11, 14, 15]. Это позволило раздельно определить основные магнитно-резонансные параметры спиновых пакетов, фотогенерированных в композите фотонами света с различной энергией  $hv_{ph}$ . На рис. 1 приведен также моделированный суммарный спектр ФЭПР и его вклады, связанные с локализованными поляронами  $P_{loc}^{+\bullet}$ , захваченными спиновыми ловушками, и мобильными парами поляронов и анион-радикалов метанофуллеренов  $P_{\text{mob}}^{+\bullet} \leftrightarrow m F_{\text{mob}}^{-\bullet}$ . Отсутствие в спектрах вклада от локализованных анион-радикалов метанофуллерена  $mF_{loc}^{-\bullet}$  свидетельствует о меньшем числе энергетически глубоких ловушек способных захватывать такие парамагнитные центры.

Изотропный g-фактор, определенный для анион-радикалов метанофуллеренов, оказался равным  $g_{\rm iso}^{\it mF} = 1.99989$  и слабо зависимым от энергии фотонов  $hv_{ph}$ . Это значение находится вблизи  $g_{iso}^{mF} =$ = 1.99948 [14] и 1.99987 [15], полученных для МЭ $\Phi$ С<sub>61</sub>БК в 2-мм (130 ГГц) диапазоне регистрации  $\Phi \ni \Pi P$ . Ориентация главных осей их g-тензора показана на рис. 1. Значение  $g_{xx}$  лежит в плоскости полимерной π-системы и направлено перпендикулярно главной молекулярной оси сополимера. Эта величина определяется энергией  $\Delta E_{n\pi^*}$  необходимой для возбуждения спина  $n \to \pi^*$ , константой взаимодействия λ спина с гетероатомом и его плотностью на этом гетероатоме  $\rho(0)$ , т.е.  $g_{xx} \propto \lambda \rho(0)/\Delta E_{n\pi^*}$ , что обуславливает его более высокую чувствительность к межатомным расстояниям и спин-орбитальному взаимодействию с гетероатомами, входящими в полимерную матрицу [17]. Член  $g_{yy}$  определяется разностью энергий перехода  $\sigma \to \pi^*$ , он пропорционален величине  $\lambda 
ho(0)/\Delta E_{\sigma\pi^*}$  и проявляет меньшую чувствительность к свойствам микроокружения полярона. Среди всех главных величин g-тензора,  $g_{zz}$  наименее чувствителен к свойствам сополимерной матрицы. Величины главных значений g-факторов полярона в композите  $\Pi\Phi$ OT:MЭ $\Phi$ C $_{61}$ БК оказались равными  $g_{xx}=2.006_{04}, g_{yy}=2.002_{17}, g_{zz}=1.998_{66}$  и  $g_{iso}^P=2.002_{29}$ . Последняя величина находится вблизи  $g_{iso}^P=2.002_{47}-2.003_{30}$ , определенных для поляронов, фотоинициированных в некоторых других фотовольтаических системах [11, 15], включая узкозонные сополимерные композиты [12, 13]. Величины  $g_{iso}^P$ , определенные при освещении композита  $\Pi\Phi$ OT:MЭ $\Phi$ C $_{61}$ БК ахроматическим белым светом с различной коррелированной цветовой температурой  $T_c$ , приведены в табл. 1.

На рис. 2 приведена зависимость  $g_{\rm iso}^{\rm P}$  для локализованных и мобильных поляронов в композите ПФОТ:МЭФС<sub>61</sub>БК от энергии фотонов  $hv_{\rm ph}$ . Из рисунка видно, что изотропный g-фактор поляронов характеризуется экстремальной зависимостью от энергии фотонов, которая хорошо описывается Гауссовым распределением:

$$g_{\rm iso} = g_0 + \sqrt{\frac{2k_1}{\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{2(E - E_c)}{\sigma^2}\right),$$
 (1)

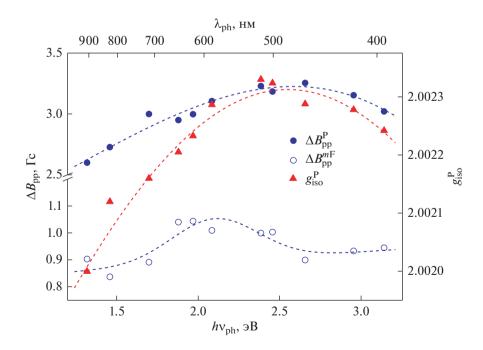
где  $E_{\rm c}$  — характеристическая энергия,  $\sigma$  — отклонение энергии,  $g_0$  и  $k_1$  — константы. Анализ приведенных на рис. 2 зависимостей свидетельствуют, что полученные экспериментальные данные могут быть хорошо описаны уравнением (1) с  $E_{\rm c} = 2.54~{
m 9B}$  и  $\sigma = 1.72~{
m 9B}$ . Полученные значения  $E_{\rm c}$ и о превышают значения, полученные для структурно близких композитов П $\Phi$ О-ДБТ:МЭ $\Phi$ С $_{61}$ БК  $(E_{\rm c} = 2.0067 \text{ и } \sigma = 1.174 \text{ эВ})$  и ПКДТБТ:МЭ $\Phi$ С<sub>61</sub>БК  $(E_c = 2.244 \text{ и } \sigma = 1.945 \text{ эВ}) [12, 13], \text{ что, возможно,}$ связано с более упорядоченной морфологией последних. Это дает основание полагать, что разупорядоченность в полимерных композитах приводит к однородному распределению энергетических ловушек в сополимерной цепи, что определяет Гауссову зависимость их эффективного д-фактора от энергии фотогенерации спинов.

На рис. 2 приведены зависимости ширины линии поляронов  $\Delta B_{\rm pp}^{\rm P}$  и анион-радикалов метанофуллеренена  $\Delta B_{\rm pp}^{\rm mF}$ , фотогенерированных в композите ПФОТ:МЭФС<sub>61</sub>БК при T=77 К, от энергии фотонов  $h{\rm V}_{\rm ph}$ . Эти параметры, определенные при облучении образца источниками белого света с различные цветовыми температурами, также представлены в табл. 1. Ранее было показано [11], что основные процессы, протекающие в системах полимер:фуллерен, являются спин-зависимыми и поэтому могут быть описаны в рамках обменного взаимодействия спинов поляронов, диффун-

**Таблица 1.** Изотропный g-фактор поляронов  $g_{\rm iso}^{\rm P}$ , ширины линии ФЭПР поляронов  $\Delta B_{\rm pp}^{\rm P}$  и метанофуллеренов  $\Delta B_{\rm pp}^{\rm mF}$ , отношение концентрации подвижных анион-радикалов метанофуллеренов к концентрации локализованных поляронов  $[mF_{\rm mob}^{-}]/[P_{\rm loc}^{+*}]$ , коэффициенты диффузии полярона вдоль,  $D_{\rm ID}^{\rm P}$ , и между,  $D_{\rm 3D}^{\rm P}$ , цепями сополимера, а также либрационной диффузии метанофуллерена вокруг своей основной молекулярной оси  $D_{\rm rot}^{\rm mF}$ , определенные при освещении композита ПФОТ:МЭФС $_{61}$ БК ахроматическим, белым светом с различной коррелированной цветовой температурой  $T_{\rm c}$  при T=77 К

$T_{ m c},{ m K}$ Параметр	15000	5500	3300
P g <sub>iso</sub>	2.002 <sub>22</sub>	2.002 <sub>27</sub>	2.002 <sub>34</sub>
$\Delta B_{\rm pp}^{\rm P},\Gamma { m c}$	2.89	2.97	3.17
$\Delta B_{ m pp}^{m{ m F}},\Gamma{ m c}$	1.03	1.07	1.05
$[mF_{\rm mob}^{-\bullet}]/[P_{\rm loc}^{+\bullet}]$	0.113	0.097	0.077
$D_{ m 1D}^{ m P},$ рад/с	$6.20 \times 10^{11}$	2.93 × 10 <sup>11</sup>	4.99 × 10 <sup>11</sup>
$D_{ m 3D}^{ m P},$ рад/с	$2.68 \times 10^6$	$6.75 \times 10^6$	$2.77 \times 10^{6}$
$D_{ m rot}^{m{ m F}}$ , рад/с	$7.24 \times 10^{10}$	$1.03 \times 10^{11}$	$1.23 \times 10^{11}$

дирующих вдоль полимерных цепей, с другими спиновыми носителями заряда, в том числе захваченными высокоэнергетическими ловушками. Анализ данных, приведенных на рис. 2, позволяет сделать вывод о влиянии энергии фотона на обменное взаимодействие спиновых носителей заряда в исследуемом образце, в том числе локализованных в полимерной матрице. В этом



**Рис. 2.** Зависимости ширины линии спектров ФЭПР поляронов (●) и анион-радикалов метанофуллеренов (о), а также g-фактор поляронов (▲), фотогенерированных в ПФОТ:МЭФС $_{61}$ БК при T = 77 К от энергии фотонов  $hv_{ph}$ . Верхняя и нижняя пунктирные линии проведены произвольно. Средняя пунктирная линия показывает зависимость, рассчитанную из уравнения (1) с  $E_c$  = 2.54 и  $\sigma$  = 1.72 эВ.

случае обменное взаимодействие спинов должно уширить их спектральные линии поглощения на величину [18, 19]:

$$\delta(\Delta\omega) = p_{\rm ss}\omega_{\rm hop}n_i,\tag{2}$$

где  $p_{\rm ss}$  — вероятность столкновения таких центров со спином S=1/2, зависящая от обменного интеграла;  $n_i$  — число сторонних спинов, приходящихся на каждую единицу полимера;  $\omega_{\rm hop}$  — частота прыжковой Q1D диффузии спина полярона. Характер зависимости на рис. 2 ширин линий  $\Phi \ni \Pi P$   $\Delta B_{\rm pp}^P$  и  $\Delta B_{\rm pp}^{mF}$  от энергии фотогенерации и наличие экстремумов для поляронов при  $h v_{\rm ph} \approx 2.6$   $\ni B$  и анион-радикалов фуллеренов при  $h v_{\rm ph} \approx 2.1$   $\ni B$ , свидетельствует о проявлении более сильного обменного взаимодействия спинов поляронов со своим микроокружением по сравнению с анионрадикалами метанофуллерена.

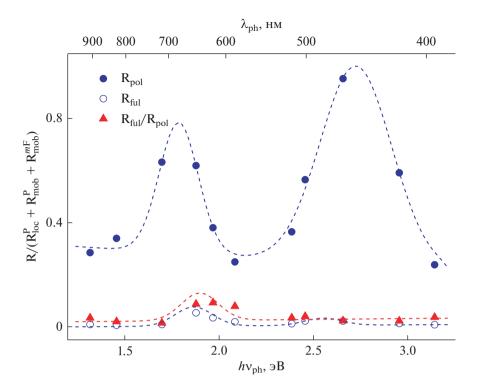
При освещении в композите полимер:метанофуллерен регистрируются парамагнитные центры, остающиеся после быстрой необратимой и медленной обратимой рекомбинаций спиновых носителей заряда. Вероятность последнего процесса в основном определяется многостадийной диффузией поляронов вдоль полимерных цепей сквозь энергетические барьеры и их последующим туннелированием к анионам метанофуллерена. Поскольку рекомбинация зависит от числа и энергетической глубины образующихся в полимерной матрице спиновых ловушек, то можно заключить, что только часть спиновых носителей заряда, равная отношению концентраций мобильных носителей заряда к локализованным, в конечном итоге достигает электродов. На рис. 3 показано относительное изменение концентраций носителей заряда в композите  $\Pi \Phi OT: M \ni \Phi C_{61} EK$ , вычисленное из индивидуальных парамагнитных восприимчивостей спиновых носителей заряда, в зависимости от энергии генерирующих фотонов  $hv_{ph}$ . Концентрация локализованных поляронов характеризуется экстремальной зависимостью с характерными точками, лежащими вблизи 1.8 и 2.7 эВ. Аналогичные зависимости с несколько смещенным правым экстремумом в область более высоких энергий были получены ранее при фотогенерации носителей заряда в структурно близких, но более амбиполярных композитах ПФО-ДБТ:МЭФС<sub>61</sub>БК и ПКДТБТ:МЭФС<sub>61</sub>БК [12, 13]. Из анализа приведенных данных можно сделать заключение, что концентрация локализованных поляронов  $P_{loc}^{+\bullet}$ превышает концентрацию мобильных поляронов  $P_{\text{mob}}^{+\bullet}$  и анион-радикалов фуллерена  $mF_{\text{mob}}^{-\bullet}$ , и все эти величины зависят от энергии фотонов. Специфическая морфология исследуемого образца приводит к преимущественному образованию в его матрице локализованных поляронов,

число которых оказалось более чувствительным к энергии фотонов. С другой стороны, мобильные анион-радикалы метанофуллерена композита  $\Pi\Phi OT: M \ni \Phi C_{61} EK$  демонстрируют более слабую зависимость отношения концентраций  $[mF_{mob}^{-}]/[P_{loc}^{+}]$  с максимумом около 1.9 эВ.  $\ni \Phi \Phi C_{61} EK$  тивность преобразования энергии такими композитами должна расти с увеличением отношений концентраций  $[mF_{mob}^{-}]/[P_{loc}^{+}]$ . Указанные параметры, полученные при облучении образца источниками белого света с различной цветовой температурой, приведены в табл. 1.

При выключении освещения спиновые носители заряда начинают рекомбинировать, что приводит к уменьшению их концентрации и интенсивности спектра ФЭПР. Численное моделирование суммарного сигнала позволяет разделить процессы спада концентраций всех спиновых носителей заряда, возникающих в полимерной системе. На рис. 4 показан временной спад концентраций обоих носителей заряда в композите ПФОТ:МЭФС $_{61}$ БК с момента выключения источника белого света с цветовой температурой  $T_{\rm c}$  = = 5500 К. Простейший механизм первого порядка характерен для рекомбинации пар анион-радикалов фуллеренов и поляронов, образованных из неразделенных соответствующих исходных экситонов. Если положительный заряд полярона покидает такую пару, он сможет рекомбинировать с более удаленным анион-радикалом метанофуллерена, расположенным между слоями сополимера. Такой процесс рекомбинации становится бимолекулярным и следует второму порядку. Если анион-радикал фуллерена не взаимодействует со встреченным им поляроном, то длительность их столкновения должна определяться динамикой последнего. Порядок процесса рекомбинации заряда т в системе со спиновыми ловушками может быть оценен из анализа временного спада концентрации спинов n(t) [9]:

$$\frac{n(t)}{n_0} = \left(1 + k_r(m-1)n_0^{m-1}t\right)^{\frac{1}{1-m}},\tag{3}$$

где  $n_0$  — начальное число спиновых носителей заряда в момент выключения света, при  $t=0,\,k_r$  — константа скорости рекомбинации электрона. Так, величина m, определенная для композитов ПФО-ДБТ:МЭФС $_{61}$ БК и ПКДТБТ:МЭФС $_{61}$ БК, оказалась равной 2.25 и 1.23 соответственно [12, 13], что позволило сделать вывод о реализации в этих системах разных механизмов рекомбинации спиновых носителей заряда. Параметры  $k_r$  и m, определенные из уравнения (3) для ПФОТ:МЭФС $_{61}$ БК при моделировании экспериментальных кривых спада концентрации n(t), оказались равными  $k_r=0.28\,\mathrm{c}^{-1}$ ,  $m=2.34\,\mathrm{для}\,\left[\mathrm{P}_{\mathrm{loc}}^{+*}\right]$  и  $k_r=0.0014\,\mathrm{c}^{-1}$ ,  $m=2.23\,\mathrm{для}$ 



**Рис. 3.** Относительные концентрации,  $[P_{loc}^{+\bullet}]/[P_{loc}^{+\bullet} + P_{mob}^{+\bullet} + mF_{mob}^{-\bullet}], [mF_{mob}^{-\bullet}]/[P_{loc}^{+\bullet} + P_{mob}^{+\bullet} + mF_{mob}^{-\bullet}]$  и отношение  $[mF_{mob}^{-\bullet}]/[P_{loc}^{+\bullet}]$  поляронов и анион-радикалов метанофуллеренена, фотогенерированных в композите ПФОТ:МЭФС<sub>61</sub>БК при T=77 К в зависимости от энергии фотонов  $hv_{ph}$ . Полученные значения нормированы на величину светимости световых источников  $I_1$ . Пунктирные линии проведены произвольно.

 $[mF_{\rm mob}^{-}]$ . Это свидетельствует о втором порядке рекомбинации и близкой структурной упорядоченности в исследуемом композите и  $\Pi\Phi O$ -ДБТ:МЭ $\Phi C_{61}$ БК.

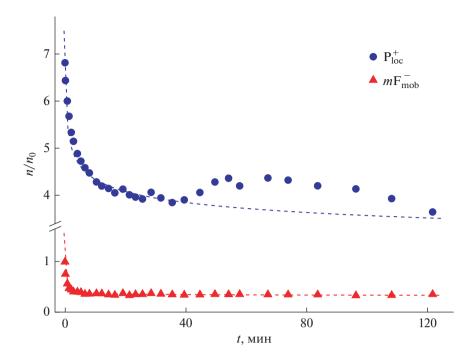
Спиновые ловушки в полимерной матрице играют ключевую роль в рекомбинации спиновых носителей заряда. Действительно, захваченный полярон может быть либо перехвачен вакантной ловушкой, либо рекомбинировать с ближайшим противоположно заряженным анион-радикалом. Многократные последовательные захваты и высвобождения полярона уменьшают его энергию, что приводит в конечном итоге к его локализации в наиболее глубоких спиновых ловушках и, следовательно, к повышению концентрации локализованных носителей с течением времени. Рекомбинация спиновых носителей заряда в полимерной системе с энергетически различными спиновыми ловушками должна следовать закону [20, 21]:

$$\frac{n(t)}{n_0} = \frac{\pi \kappa \delta(1 + \kappa) v_d}{\sin(\pi \kappa)} t^{-\kappa},$$
 (4)

где  $\kappa = k_{\rm B}T/E_0$ ,  $E_0$  — дисперсия энергий ловушек,  $\delta$  — гамма-функция и  $\nu_d$  — частота прыжковой диффузии полярона при его высвобождении из ловушки. Сопоставление экспериментальных

данных, представленных на рис. 4, с теоретически рассчитанными показал, что поляроны и анионрадикалы метанофуллерена могут рекомбинировать в рамках указанной теории с дисперсией энергии  $E_0 = 0.0486$  и 0.0139 эВ, соответственно, при  $t \le t_c \approx 40$  мин. При  $t \ge t_c$  зависимость n(t), полученная для поляронов, перестает описываться уравнением (4). Такое расхождение можно объяснить захватом в этой системе дополнительного количества мобильных поляронов спиновыми ловушками начиная с  $t \approx t_{\rm c}$ . Таким образом, процесс рекомбинация долгоживущих спиновых носителей заряда, образованных в результате диссоциации исходных экситонов, фотоиндуцированных в композите ПФОТ:МЭФС $_{61}$ БК, может действительно быть описан в рамках указанной выше модели, согласно которой скорость рекомбинации при низких температурах существенно зависит от числа и глубины энергии ловушек, различным образом распределенных в сополимере.

Поляроны, захваченные спиновыми ловушками в сополимерной матрице и диффундирующие вдоль и между ее цепями с соответствующими коэффициентами диффузии  $D_{\rm ID}^{\rm P}$  и  $D_{\rm 3D}^{\rm P}$ , индуцируют в месте расположения других спинов дополнительное магнитное поле, ускоряющее электрон-



**Рис. 4.** Кинетика релаксации концентраций локализованных поляронов  $\left[P_{\text{loc}}^{+\bullet}\right]$  и анион-радикалов метанофуллеренов  $\left[mF_{\text{mob}}^{-\bullet}\right]$ , фотогенерированных в ПФОТ:МЭФС $_{61}$ БК источником белого света с корреляционной цветовой температурой  $T_{\text{c}}=5500$  К при T=77 К. Верхняя и нижняя пунктирные линии показывают зависимости, рассчитанные из уравнения (4) с  $E_{0}=0.0486$  и 0.0139 эВ соответственно.

ную релаксацию всех спиновых ансамблей. Либрационная динамика молекул метанофуллерена с коэффициентом  $D_{\text{rot}}^{\text{mF}}$  также индуцирует локальное магнитное поле и влияет на релаксацию спиновых носителей заряда. Электронная релаксация в органических твердых телах определяется главным образом диполь-дипольным взаимодействием спинов. Это позволяет записать следующие уравнения, связывающие релаксацию спинов с их динамическими параметрами [22]:

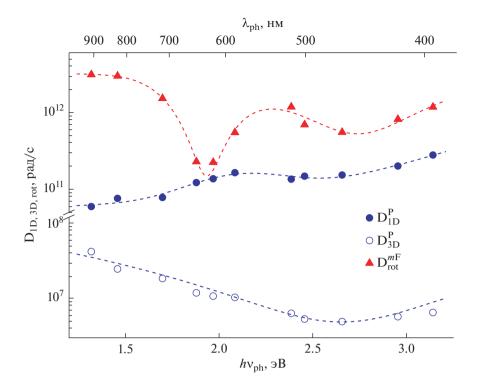
$$T_1^{-1}(\omega) = \langle \omega^2 \rangle [2J(\omega_e) + 8J(2\omega_e)], \tag{5}$$

$$T_2^{-1}(\omega) = \langle \omega^2 \rangle [3J(0) + 5J(\omega_e) + 2J(2\omega_e)],$$
 (6)

где  $\langle \omega^2 \rangle = 1/10 \gamma_{\rm e}^4 \hbar^2 S(S+1) n \Sigma ij$  — константа диполь-дипольного взаимодействия порошкообразного образца с суммарной концентрацией,  $n=n_1+n_2/\sqrt{2}$ , локализованных,  $n_1$ , и мобильных,  $n_2$ , спинов, приходящихся на каждый мономер сополимера,  $\Sigma_{ij}$  — решеточная сумма,  $J(\omega_{\rm e})=(2D_{\rm ID}^{\rm l}\omega_{\rm e})^{-1/2}$  (при  $D_{\rm ID}^{\rm l}\gg\omega_{\rm e}\gg D_{\rm 3D}^{\rm p}$ ),  $J(0)=(2D_{\rm ID}^{\rm l}D_{\rm 3D}^{\rm p})^{-1/2}$  (при  $D_{\rm 3D}^{\rm p}\gg\gg\omega_{\rm e}$ ) — функции спектральной плотности Q1D подвижности поляронов,  $D_{\rm ID}^{\rm l}=4D_{\rm ID}^{\rm p}/L^2$ ,  $\omega_{\rm e}$  — резонансная угловая частота прецессии электронного спина и L — степень спиновой делокализации в пре-

делах носителя заряда. При расчете параметров спиновой динамики в ПФОТ:МЭФС $_{61}$ БК была использована величина L=3, определенная ранее для ПКДТБТ [15]. Вращательные либрации анион-радикалов метанофуллерена с временем корреляции  $\tau_{c}$  рассчитывались с использованием соответствующей функции спектральной плотности  $J(\omega_{e}) = 2\tau_{c}/(1 + \tau_{c}^{2}\omega_{e}^{2})$ .

На рис. 5 представлены зависимости коэффициентов  $D_{\rm ID}^{\rm P}$  и  $D_{\rm 3D}^{\rm P}$  трансляционной диффузии поляронов, и коэффициента  $D_{\rm rot}^{\rm mF}$  либрационной диффузии анион-радикалов метанофуллерена в композите ПФОТ:МЭФС $_{\rm 61}$ БК, рассчитанных из уравнений (5) и (6), от энергии фотонов  $h{\rm V}_{\rm ph}$ . Соответствующие параметры носителей заряда, фотогенерированных в композите при освещении источниками белого света с различной коррелированной цветовой температурой  $T_{\rm c}$ , приведены в табл. 1. Из рис. 5 видно, что значения  $D_{\rm 1D}^{\rm P}$  и  $D_{\rm 3D}^{\rm P}$ , полученные для поляронов, слабо зависят от энергии фотонов, однако анизотропия динамики этих носителей заряда  $D_{\rm 1D}^{\rm P}/D_{\rm 3D}^{\rm P}$  возрастает на полтора порядка при увеличении энергии фотонов в диапазоне 1.32-3.14 эВ. Следует отметить, что коэффициенты диффузии  $D_{\rm 1D}^{\rm P}$  и  $D_{\rm 3D}^{\rm P}$ , полученные



**Рис. 5.** Коэффициенты трансляционной диффузии поляронов  $P^{+\bullet}$  вдоль полимерных цепей,  $D_{1D}$  ( $\bullet$ ), и между полимерными цепями,  $D_{3D}$  (o), а также коэффициенты либрационной диффузии,  $D_{rot}$  ( $\Delta$ ), анион-радикалов метанофуллерена  $mF_{mob}^{-\bullet}$ , фотогенерированных в  $\Pi\Phi$ OT:М $\Theta\Phi$ C $_{61}$ БК в зависимости от энергии инициирующих фотонов  $hv_{ph}$ . Ошибки не превышают размеров точек, пунктирные линии проведены произвольно.

для  $\Pi\Phi O$ -ДБТ:МЭ $\Phi C_{61}$ БК, изменяются аналогичным образом в зависимости от  $hv_{ph}$ , в то время как в случае композита  $\Pi$ КДТБТ:МЭ $\Phi C_{61}$ БК они увеличиваются примерно на порядок [12, 13]. С другой стороны, динамика глобул метанофуллерена экстремально зависит от энергии фотонов с характерными минимумами, лежащими вблизи 1.9 и 2.7 эВ. Аналогичные зависимости были получены также для близкого по строению композита  $\Pi\Phi O$ -ДБТ:МЭ $\Phi C_{61}$ БК [12, 13], что должно свидетельствовать о существенном влиянии морфологии таких соединений на динамику поляронов.

### выводы

Показано, что процессы образования и релаксации спинов поляронов и анион-радикалов метанофуллеренов, возникающих в композите ПФОТ:МЭФС<sub>61</sub>БК под действием света, определяются их взаимодействием со своим микроокружением и зависят от частоты генерирующих фотонов. Большая часть поляронов участвует в переносе заряда, однако некоторое их количество захватывается спиновыми ловушками, образующимися в объеме сополимера вследствие его разупорядоченности. Наличие ловушек изменяет энер-

гетические уровни спиновых возбуждений и обуславливает Гауссову зависимость эффективного д-фактора поляронов от энергии фотона. Концентрация локализованных поляронов демонстрирует экстремальную зависимость от энергии фотонов с максимумами, лежащими вблизи 1.8 и 2.7 эВ, тогда как концентрация анион-радикалов метанофуллерена проявляет более слабую зависимостью с максимумом вблизи 1.9 эВ. Процесс рекомбинации спиновых носителей заряда интерпретировался в рамках многоступенчатого захвата и высвобождения поляронов в неоднородной матрице сополимера. Был установлен второй порядок рекомбинации спинов в исследуемом композите. Анизотропия динамики полярона в П $\Phi$ ОТ:М $\Theta$ ФС<sub>61</sub>БК монотонно возрастает с ростом энергии фотона, в то время как вращательная подвижность молекул метанофуллерена демонстрирует экстремальную зависимость с двумя минимумами, лежащими вблизи 2.0 и 2.7 эВ, что аналогично результатам исследования композита ПФО-ДБТ:МЭФС61БК. Полученные зависимости свидетельствуют о существенном влиянии частоты генерирующих фотонов на динамические процессы в сополимерных композитах, которое необходимо учитывать при создании новых элементов молекулярной электроники, управляемых внешними световым и магнитным воздействиями.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № 0089-2014-0036, при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-20011.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Lupton J.M.*, *McCamey D.R.*, *Boehme C.* // ChemPhys-Chem. 2010. V. 11. № 14. P. 3040.
- Fei H, Hin-Lap Y., Yong C. // Eds. Polymer Photovoltaics: Materials, Physics, and Device Engineering / Cambridge, 2015.
- 3. Park S.H., Roy A., Beaupre S., Cho S., Coates N., Moon J.S., Moses D., Leclerc M., Lee K., Heeger A.J. // Nat. Photonics. 2009. V. 3. P. 297.
- 4. Griffin J., Pearson A.J., Scarratt N.W., Wang T., Dunbar A.D.F., Yi H., Iraqi A., Buckley A.R., Lidzey D.G. // Org. Electron. 2015. V. 21. P. 216.
- Lu X.H., Hlaing H., Germack D.S., Peet J., Jo W.H., Andrienko D., Kremer K., Ocko B.M. // Nat. Commun. 2012. V. 3. P. 1290.
- 6. *Moon J.S., Jo J., Heeger A.J.* // Adv. Energy Mater. 2012. V. 2. № 3. P. 304.
- 7. Banerji N., Cowan S., Leclerc M., Vauthey E., Heeger A.J. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 49. P. 17459.
- 8. Gutzler R., Perepichka D.F. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. No 44. P. 16585.
- 9. *Lukina E.A., Uvarov M.N., Kulik L.V.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 32. P. 18307.
- Liedtke M., Sperlich A., Kraus H., Baumann A., Deibel C., Wirix M.J.M., Loos J., Cardona C.M., Dyakonov V. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 23. P. 9088.

- 11. *Krinichnyi V.I.* // EPR spectroscopy of polymer:fullerene nanocomposites / Ed. by *S. Thomas, D. Rouxel, D. Ponnamma*. Amsterdam, 2016. P. 202–275.
- 12. Krinichnyi V.I., Yudanova E.I., Bogatyrenko V.R. // J. Phys. Chem. Solids. 2017. V. 111. № 1. P. 153.
- 13. *Krinichnyi V.I., Yudanova E.I., Bogatyrenko V.R.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2018. V. 174. P. 333.
- 14. *Poluektov O.G., Filippone S., Martín N., Sperlich A., Deibel C., Dyakonov V. //* J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 45. P. 14426.
- 15. Niklas J., Mardis K.L., Banks B.P., Grooms G.M., Sperlich A., Dyakonov V., Beauprě S., Leclerc M., Xu T., Yue L., Poluektov O.G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. № 24. P. 9562.
- 16. *Poole C.P.* // Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques / New York, 1997. [*Пул Ч.* // Техника ЭПР спектроскопии / М., 1970.]
- 17. Buchachenko A.L., Turton C.N., Turton T.I. // Stable Radicals. / New York, 1995. [Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. // Стабильные радикалы. / М.: Химия, 1973.]
- 18. *Molin Y.N., Salikhov K.M., Zamaraev K.I.* // Spin Exchange / Berlin, 1980. [*Замараев К.И., Молин Ю.Н., Салихов К.М.* // Спиновый обмен. Теория и физико-химические приложения / Н.: Наука СО, 1977.]
- Houze E., Nechtschein M. // Phys. Rev. B. 1996. V. 53.
   № 21. P. 14309.
- Krinichnyi V.I., Yudanova E.I., Wessling B. // Synth. Met. 2013. V. 179. P. 67.
- 21. *Tachiya M.*, *Seki K.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. № 8. P. 085201.
- 22. Carrington F, McLachlan A.D. // Introduction to Magnetic Resonance with Application to Chemistry and Chemical Physics / New York, Evanston, London, 1967. [Кэррингтон А., Мак-Лечлан Э. // Магнитный резонанс и его применение в химии / М.: Мир, 1970.]