

УДК 541(64+14):543.422.2

## ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В КОМПОЗИТЕ ПОЛИ(3-ГЕКСИЛТИОФЕН)–ФУЛЛЕРЕН<sup>1</sup>

© 2010 г. В. И. Криничный, Е. И. Юданова, Н. Н. Денисов

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН  
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Поступила в редакцию 16.07.2009 г.

Принята в печать 13.10.2009 г.

Методом фотоиндуцированного электронного парамагнитного резонанса исследованы магнитные, релаксационные и динамические параметры радикальных пар положительно заряженных поляронов и отрицательно заряженных анион-радикалов фуллерена, индуцированных фотонами с энергией 1.7–3.4 эВ, в композите поли(3-гексилтиофен)–фуллерен. Показана взаимная независимость этих носителей заряда, обусловленная их различным взаимодействием со своим микроокружением. Парамагнитная восприимчивость спиновых пар отражает диполь–дипольное взаимодействие и активационную динамику парамагнитных центров в системе полимер–фуллерен. Скорость рекомбинации радикальных пар определяется взаимным пространственным расположением носителей разных зарядов, а также энергией возбуждающих фотонов. Показано, что квазиодномерная диффузия поляронов вдоль полимерных цепей и вращательная диффузия молекул фуллерена около выделенной молекулярной оси также определяются энергией фотонов и могут быть описаны в рамках активационной прыжковой модели Элиотта. Зависимость главных значений магнитных, релаксационных и динамических параметров носителей заряда от энергии фотонов объяснена неоднородным распределением молекулярных кластеров в композите полимер–фуллерен. Температурный отжиг этого композита приводит к усилению образования кристаллитов полимера и фуллереновых кластеров, что увеличивает эффективную размерность системы и улучшает ее электронные свойства.

### ВВЕДЕНИЕ

В течение последних двух десятилетий появилось большое количество работ, посвященных синтезу и исследованию свойств полимеров с протяженной  $\pi$ -электронной делокализацией. Такие соединения могут быть использованы в молекулярной электронике как наиболее перспективные материалы для полимерной фотовольтаики, бурное развитие которой в настоящее время обуславливает их широкое исследование [1, 2]. Наиболее эффективными компонентами для создания пластиковых солнечных батарей могут стать растворимые сопряженные полимеры и производные фуллерена [3, 4]. Молекулы фуллерена, погруженные в матрицу сопряженного полимера, образуют с ее макромолекулами так называемый объемный гетеропереход и выступают в пластиковых солнечных батареях в качестве акцепторов и доноров электронов. Молекулы полимера и фуллерена имеют разное сродство к электрону, поэтому в образуемом ими объемном гетеропереходе под действием света происходит

фотогенерация и разделение носителей заряда. При этом положительные заряды переносятся диффундирующими в полимере поляронами, а электроны переносятся перескоками между контактирующими доменами фуллеренов в рамках прыжкового механизма. Определенным преимуществом таких объемных гетеропереходов является легкость их приготовления путем растворения исходных компонентов в органических соединениях с последующей заливкой полученного раствора на вращающуюся подложку. В настоящее время эффективность солнечных батарей с объемным гетеропереходом составляет 5–6% [2]. Этот параметр определяется энергией связывания полярона, а также плотностью и подвижностью носителей заряда в органических солнечных батареях, которые существенно меньше по сравнению со своими классическими кристаллическими аналогами. В системах полимер–фуллерен различают короткоживущие радикальные пары, которые рекомбинируют практически сразу после отключения света, и также носители заряда с более продолжительным временем жизни [5, 6]. Рекомбинация короткоживущих пар зависит от интенсивности возбуждающего света и может быть описана в рамках активационного бимолекулярного процесса [7]. Кинетика рекомбинации долгоживущих пар не зависит от интенсивности

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00133), а также фонда “Научный потенциал” (Human Capital Foundation, код проекта 27-02-5).

E-mail: yudan@icp.ac.ru (Юданова Евгения Ивановна).

инициирующего света и определяется наличием в системе захваченных носителей вследствие ее структурной неоднородности [5]. Долгоживущие носители заряда образуются локализованными поляронами, захваченными ловушками с энергией больше  $kT$ . Их рекомбинация может быть объяснена негеминантными столкновениями случайно распределенных зарядов, причем механизм рекомбинации определяется туннельными процессами, а скорость — расстояниями между фотовозбужденными зарядами. Представляется вполне очевидным, что молекулярные особенности строения системы полимер—фуллерен должны определять скорость и механизм фотовозбуждения в ней носителей заряда, а также их разделения и рекомбинации. Поэтому исследование электронных процессов, протекающих в таких системах, является важным не только с фундаментальной точки зрения, но и представляет практический интерес для поиска новых оптимальных материалов с целью их последующего использования в фотовольтаике. Однако до сих пор не существует достаточно ясного понимания механизма протекания основных процессов в пластиковых солнечных батареях.

Фотоиндуцированный перенос заряда сопровождается образованием радикальной пары  $P^{+\cdot} - C_{60}^{\cdot-}$  парамагнитных центров со спинами  $S = 1/2$ , поэтому их релаксационные и динамические свойства могут быть исследованы прямым методом фотоиндуцированного ЭПР (ФЭПР) [8, 9]. В спектрах ФЭПР проявляются два налагающихся сигнала ЭПР, имеющих различную форму и ширину линии и по-разному насыщающихся при увеличении значения микроволнового поля. Ранее нами было показано [10–12], что основные магнитные, релаксационные и динамические параметры носителей зарядов, фотоиндуцированных в системе полимер—фуллерен, зависят от энергии поглощенных ею фотонов. Также было получено [13, 14], что среди растворимых производных фуллерена с различной структурой боковых алкильных заместителей наиболее подходящим электронным акцептором для пластиковых солнечных батарей является метиловый эфир 6,6-фенил- $C_{61}$ -бутановой кислоты (МЭФБК). Подвижность и время жизни носителей заряда в объемном гетеропереходе существенно повышаются при использовании в качестве полимерной матрицы поли(3-гексилтиофена) (ПГТ) [15]. Сочетание лучшей по сравнению с другими органическими полимерами структурной упорядоченности ПГТ и специфической морфологии объемного гетероперехода ПГТ—МЭФБК приводит, по-видимому, к большему экранированию кулоновского потенциала взаимодействия между радикальными парами, фотовозбужденными в данной системе. В результате этого взаимодей-

ствие между ними ослабляется, происходит более эффективное их разделение и уменьшается вероятность дальнейшей рекомбинации. Эти особенности позволят существенно увеличить время жизни носителей заряда и добиться большей эффективности преобразования солнечной энергии пластиковой солнечной батареей. Поэтому именно композит ПГТ—МЭФБК был выбран в качестве модельной системы исследования процессов фотоиндуцирования радикальных пар и их дальнейшей рекомбинации в объемном гетеропереходе полимер—фуллерен.

В настоящей работе представлены первые результаты исследования методом ФЭПР-спектроскопии магнитных, релаксационных и динамических параметров поляронов и анион-радикалов фуллерена, индуцированных в объемном гетеропереходе ПГТ—МЭФБК фотонами с энергией 1.7–3.4 эВ в широком (77–300 К) температурном диапазоне. Показано, что носители заряда в радикальной паре слабо влияют друг на друга и поэтому различным образом взаимодействуют со своим микроокружением. Это позволило отдельно определить магнитные и релаксационные параметры обоих типов носителей заряда и рассмотреть их динамику в объемном гетеропереходе ПГТ—МЭФБК. Обнаружено воздействие энергии инициирующих фотонов на основные электронные свойства системы, вызванное неоднородным распределением в ней молекулярных кластеров. Проанализировано влияние температурного отжига на электронные свойства органической солнечной батареи.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали региорегулярный ПГТ производства “Rieke Metals®” (США) и МЭФБК производства “Solenne BV®” (Нидерланды). Оба компонента в массовом соотношении 1 : 1 растворяли в хлорбензоле до концентрации 1 мас. %. Полученный раствор тонким слоем наносили на керамическую пластинку и высушивали, в результате чего образовывалась пленка размером около 4 × 8 мм и толщиной ~0.1 мм. В работе также использовали аналогичный образец, отожженный в инертной атмосфере при 413 К в течение 1 ч.

Спектры ЭПР регистрировали с помощью компьютеризованного спектрометра ПС-100Х трехсантиметрового (9.7 ГГц) диапазона с модуляцией постоянного магнитного поля 100 кГц. Величину магнитной компоненты СВЧ-поля  $B_1$  в центре резонатора определяли из анализа уширения спектра ЭПР монокристалла дифенилпикрилгидразила по известной методике [16]. Темновые и фотоиндуцированные спектры ЭПР исходного ПГТ и композита ПГТ—МЭФБК регистрировали в диапазоне 90–340 К с использова-

нием температурной приставки БРТ (СКБ Института органической химии РАН), а также при 77 К с применением кварцевого дьюара, наполненного жидким азотом. Фотоиндуцирование радикальных пар в образце ПГТ–МЭФБК осуществляли непосредственно в СВЧ-резонаторе ЭПР-спектрометра источником ДМ-4Т с галогенной лампой КГМ 12-100-5. Энергию фотонов изменяли, используя соответствующий набор стеклянных светофильтров. Увеличение фактора сигнал–шум спектров ЭПР проводили с использованием методики накопления сигнала при многократном (6–20) сканировании спектра. Парамагнитную восприимчивость определяли путем двойного интегрирования спектров ЭПР, зарегистрированных при идентичных экспериментальных условиях. Моделирование спектров ЭПР выполняли с использованием программы Bruker® WinEPR SimFonia. Максимальная погрешность измерения и моделирования ширины линии ЭПР  $\delta$  составила  $\pm 2$  мкТл. Оптические спектры поглощения образцов и пропускания светофильтров регистрировали на сканирующем спектрофотометре “Shimadzu® UV-3101PC” при комнатной температуре.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Магнитно-резонансные параметры*

**Форма линии ЭПР и  $g$ -фактор.** В отсутствие освещения не было зарегистрировано ЭПР-спектров ПГТ и МЭФБК во всем интервале используемых температур. При освещении системы ПГТ–МЭФБК светом видимого спектра непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра при  $T \leq 200$  К регистрируются две перекрывающиеся линии ФЭПР, соотношение интенсивностей которых зависит от температуры. На рис. 1 показаны спектры ФЭПР радикальной пары, образованной положительно заряженным поляроном  $R^{+\cdot}$  с эффективным  $g$ -фактором ( $g_1 = 2.0016$ ) и отрицательно заряженным анион-радикалом  $C_{60}^{-\cdot}$  с эффективным  $g$ -фактором ( $g_2 = 1.9996$ ), возникающие в системе ПГТ–МЭФБК при действии фотонов разной энергии  $h\nu_{ph}$ . На этом же рисунке для сравнения приведены оптический спектр поглощения системы ПГТ–МЭФБК и спектры пропускания светофильтров.

Эффективный спектр ФЭПР определяется неразрешенной структурой индивидуальных линий, связанных с несимметричным орбитальным взаимодействием каждого из спинов заряженных частиц в молекулярной системе. Отклонение  $g$ -фактора полярона от  $g$ -фактора свободного электрона ( $g_e = 2.0023$ ) в такой  $\pi$ -сопряженной электронной системе обусловлено нескомпенсированным орбитальным моментом, который наводит дополнительное магнитное поле при по-

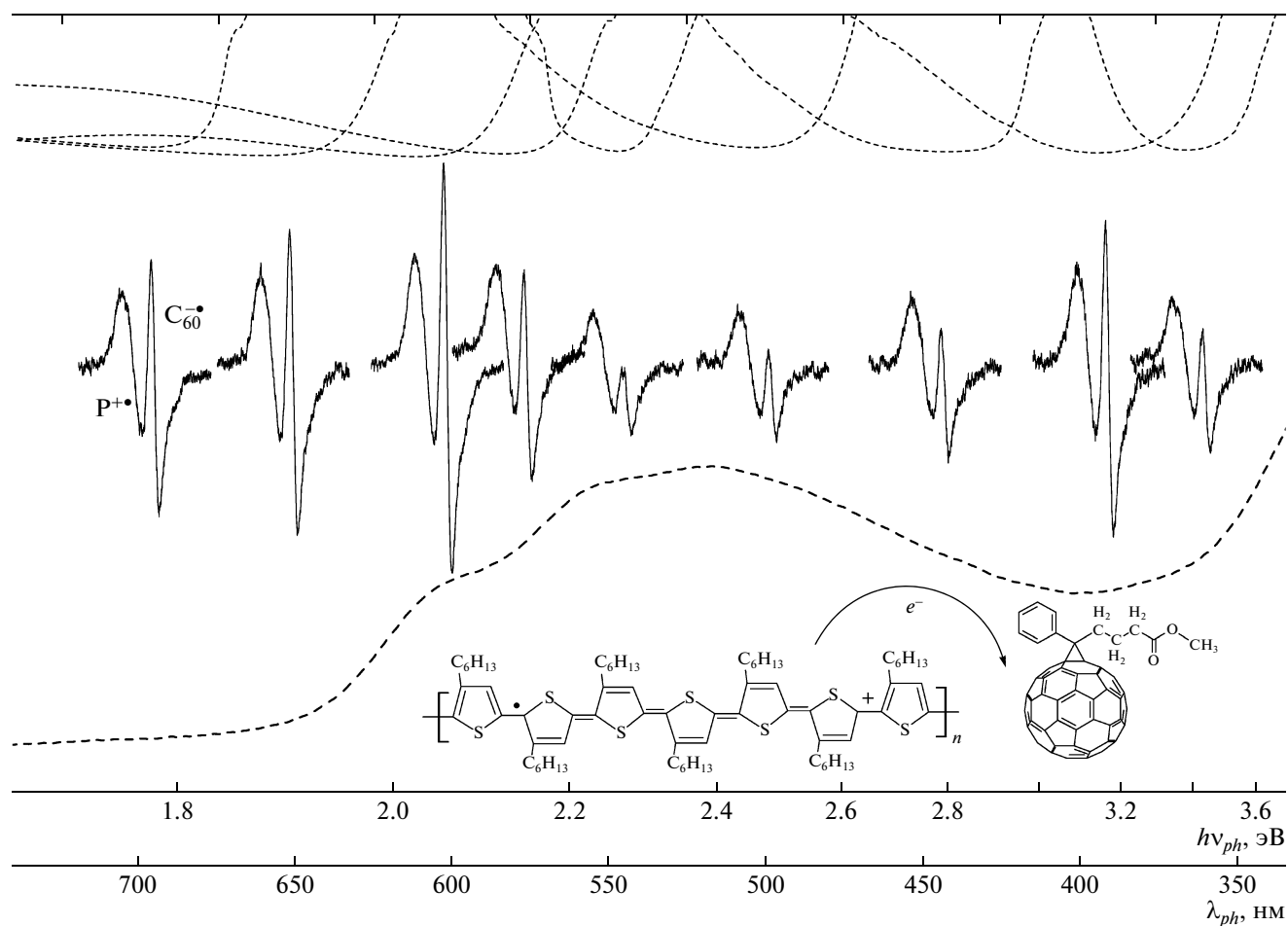
следовательном возбуждении  $\sigma \rightarrow \pi \rightarrow \sigma^*$ . В этом случае такое отклонение  $\Delta g$  должно зависеть от константы спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$  и разницы энергий между уровнями  $\sigma$  и  $\pi$ ,  $\Delta E_{\sigma\pi}$  и между уровнями  $\pi$  и  $\sigma^*$ ,  $\Delta E_{\pi\sigma^*}$  [17]:

$$\Delta g = -\frac{\lambda}{3}(\Delta E_{\sigma\pi}^{-1} - \Delta E_{\pi\sigma^*}^{-1}) \quad (1)$$

Орбитальный момент вследствие прямого возбуждения  $\pi$ - $\pi^*$  пренебрежимо мал и проявляется только для ближайших атомов углерода. Напротив, анизотропия  $g$ -фактора может вызываться дополнительными полями вдоль осей  $x$  и  $y$ , направленными вдоль  $\sigma$ -плоскости молекулярного остова полимера. Действительно, исследование близкого по строению поли-3-октилтиофена методом 2-мм ЭПР-спектроскопии показало [17], что взаимодействие неспаренного электрона (делокализованного на поляроне) с гетероатомом серы, входящим в полимерную структуру, приводит к анизотропии его  $g$ -фактора:  $g_{xx} = 2.00409$ ,  $g_{yy} = 2.00332$  и  $g_{zz} = 2.00235$ .

Величина эффективного  $g$ -фактора анион-радикала фуллерена, фотоиндуцированного в композите ПГТ–МЭФБК, является типичной для других фуллереновых анион-радикалов [18]. Как и в случае исходной молекулы фуллерена  $C_{60}$  [19], отличие  $g$ -фактора ион-радикала МЭФБК от  $g_e$  связано с тем, что орбитальный угловой момент стабилизированного на нем спина не полностью заморожен. Образование анион-радикала  $C_{60}^{-\cdot}$  приводит к изменению изотропной икосаэдрической симметрии исходной молекулы фуллерена вследствие динамического эффекта Яна–Теллера и ее структурной деформации [20].

**Парамагнитная восприимчивость.** На рис. 2 приведены относительные спиновые восприимчивости  $\chi$  поляронов и анион-радикалов фуллерена в системе ПГТ–МЭФБК, определенные путем двойного интегрирования их сигналов ФЭПР, в зависимости от энергии иницирующих фотонов и температуры. Из приведенных данных видно, что число поляронов  $R^{+\cdot}$  в несколько раз превышает число анион-радикалов фуллерена  $C_{60}^{-\cdot}$  во всех диапазонах изменения энергии фотона и температуры. Следует отметить, что в эксперименте регистрируется стационарная концентрация, включающая процессы генерации и рекомбинации спинов. Возможно, превышение числа поляронных спинов в полимере связано с образованием под действием света экситонов, распадающихся на пары положительно и отрицательно заряженных поляронов, или с возникновением дополнительных спиновых возбуждений, не приводящих к появлению заряда, например солитонов. Часть поляронов локализуется в аморфной фазе полимера или на дефектах и может быть повторно возбуждена под влиянием температуры.

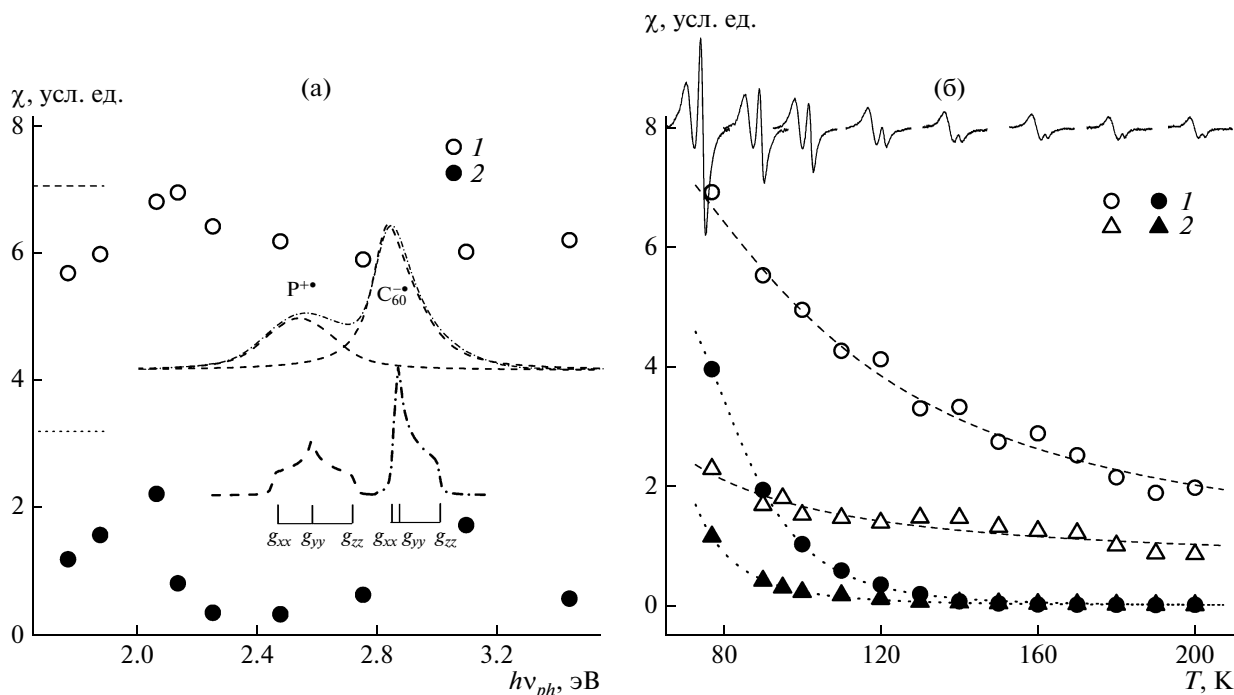


**Рис. 1.** Спектры ФЭПР радикальных пар  $P^{+\bullet} - C_{60}^{\bullet-}$ , фотоиницированных при 77 К в системе ПГТ–МЭФБК фотонами света с соответствующей энергией  $h\nu_{ph}$  ( $\lambda_{ph}$  – длина волны). На левом ФЭПР спектре показаны линии, соответствующие носителям заряда  $P^{+\bullet}$  и  $C_{60}^{\bullet-}$ . Штриховыми линиями показаны оптические спектры пропускания соответствующих фильтров (вверху) и спектр поглощения системы ПГТ–МЭФБК (внизу). В нижней части приведены структуры макромолекулы ПГТ, на которой образуется подвижный полярон, и МЭФБК.

Ранее было показано [10–12], что форма линии ФЭПР в системе поли(3-додецилтиофен)–МЭФБК зависит от энергии инициирующих фотонов  $h\nu_{ph}$ . Аналогичная картина наблюдается и в изученном композите. На рис. 2а продемонстрировано, что при неизменной температуре рост  $h\nu_{ph}$  приводит к изменению относительных концентраций обоих носителей заряда в композите ПГТ–МЭФБК с экстремумами при  $h\nu_{ph} \approx 2.0$  и 3.1 эВ.

Взаимодействие и динамика парамагнитных центров радикальных пар могут существенно изменяться при термическом отжиге композита. Температурные изменения формы и интенсивности спектра ФЭПР, а также парамагнитных восприимчивостей полярона  $\chi_p$  и анион-радикала фуллерена  $\chi_c$  исходного и отожженного образцов ПГТ–МЭФБК показаны на рис. 2б. Здесь видно, что в области низких температур исходный обра-

зец ПГТ–МЭФБК характеризуется более резким спадом температурной зависимости величины  $\chi_c$  по сравнению с соответствующей зависимостью восприимчивости  $\chi_p$ . После температурного отжига образца обе величины становятся менее зависимы от температуры, а их отношение несколько изменяется. Такой эффект может быть объяснен следующим образом. Пусть положительно заряженный полярон диффундирует вдоль полимерной цепи от звена  $i$  к другому звену  $j$ , расположенному вблизи отрицательно заряженной молекулы фуллерена. Перескоки заряда легче происходят между молекулами фуллерена, чем между поляроном и фуллереном, поэтому эффективная рекомбинация зарядов в основном ограничивается скоростью переноса полярона к молекулам фуллерена. Принимая во внимание высокую анизотропию динамики поляронов в недопированных и слабо допированных сопряженных поли-



**Рис. 2.** а – Зависимость парамагнитной восприимчивости  $\chi$  поляронов  $P^{+\bullet}$  (1) и анион-радикалов фуллерена  $C_{60}^{\bullet-}$  (2) при 77 К в исходном композите от энергии фотонов падающего света  $h\nu_{ph}$ . Параметры, определенные для этих носителей заряда при постоянном облучении белым светом при 77 К, показаны в виде отрезков штриховой и пунктирной линий соответственно. Интегральный спектр ФЭПР представлен в виде суммы спектров обоих носителей заряда с соответствующими анизотропными  $g_{ij}$ -факторами. б – Температурные зависимости восприимчивости  $\chi$ , определенные для  $P^{+\bullet}$  (светлые точки) и  $C_{60}^{\bullet-}$  (темные), фотоиницированных при облучении белым светом в исходном (1) и отожженном (2) образцах ПГТ–МЭФБК в течение часа при 413 К. Штриховыми и пунктирными линиями показаны зависимости, рассчитанные по уравнению (5) с приведенными в таблице значениями  $\Delta E_{ij}$ . Вверху даны спектры ФЭПР радикальных пар, зарегистрированные при соответствующих температурах и идентичных экспериментальных условиях.

мерах [17–21], можно сделать предположение, что вероятность переноса заряда вдоль полимерной цепи ПГТ будет существенно превышать вероятность переноса заряда между его соседними макромолекулами. Рекомбинация зарядов после сближения полярона и фуллерена происходит, главным образом, путем туннелирования электрона с фуллерена на полярон с характерным временем [23]

$$\tau(R'_{ij}) = \tau_{pn}^0 \exp\left(\frac{2R'_{ij}}{a_0}\right), \quad (2)$$

где  $\tau_{pn}^0$  – константа,  $R'_{ij}$  – расстояние между звеньями  $i$  и  $j$ ,  $a_0$  – радиус эффективной локализации заряда (радиус Бора). Перенос заряда вдоль полимерной цепи осуществляется поляронами путем их туннелирования сквозь энергетический барьер  $\Delta E_{ij} = E_j - E_i$  за время [23]

$$\tau(R_{ij}, E_{ij}) = \tau_{pp}^0 \exp\left(\frac{2R_{ij}}{a_0}\right) \exp\left(\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}\right), \quad (3)$$

где  $\tau_{pp}^0$  – константа,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура. Наличие двух механизмов переноса заряда является причиной того, что спад парамагнитной восприимчивости положительно заряженных поляронов в региорегулярном ПГТ состоит из двух вкладов – быстрого, не зависящего от температуры, и медленного, экспоненциально меняющегося с температурой [6]. Кроме того, необходимо принять во внимание квазиодномерное (1D) движение полярона, влияющее на диполь-дипольное взаимодействие обоих типов зарядов и, вследствие этого, на величину их парамагнитной восприимчивости. При перескоке 1D с участка  $i$  на участок  $j$  с частотой  $\omega_h$  положительно заряженный полярон может столкнуться с анион-радикалом фуллерена, расположенным вблизи полимерной цепи. В отличие от полярона, который движется поступательно вдоль полимерной цепи, молекулы фуллерена вращаются вокруг выделенной молекулярной оси без изменения ее пространственного положения. В этом случае вероятность переворота спинов  $p$  при их столкнове-

Значения величин  $\Delta E_{ij}$ ,  $E_a$ ,  $E_{ph}$  и  $E_b$ , определенных соответственно из уравнений (5), (6), (13) и (14) для радикальных пар, фотоиндуцированных белым светом в исходном и отожженном образцах ПГТ–МЭФБК в течение 1 ч при 413 К

Образец	Радикал	$\Delta E_{ij}$ , эВ	$E_a$ , эВ	$E_{ph}$ , эВ	$E_b$ , эВ
Исходный	$P^{+\cdot}$	0.012	0.015	0.034	–
	$C_{60}^{-\cdot}$	0.042	–	–	0.032
Отожженный	$P^{+\cdot}$	0.008	0.017	0.021	–
	$C_{60}^{-\cdot}$	0.045	–	–	0.007

нии должна зависеть от силы обменного взаимодействия и величины  $\omega_h$  [24]

$$p = \frac{1}{21 + \alpha^2} \alpha^2, \quad (4)$$

где  $\alpha = 3\pi J/\hbar\omega_h$ ,  $\hbar = h/2\pi$  – постоянная Планка и  $J$  – константа обменного взаимодействия спинов. В зависимости от величины взаимодействия рост  $\omega_h$  может приводить к уменьшению или увеличению частоты обмена. Принимая во внимание также прямую зависимость стационарной концентрации парамагнитных центров от времени их жизни, из уравнений (2), (3) и (4) получаем окончательное выражение для парамагнитной восприимчивости системы полимер–фуллерен

$$\chi_p = \chi_{pn} + \chi_p^0 \frac{\hbar}{J} \left( \alpha + \frac{1}{\alpha} \right) \quad (5)$$

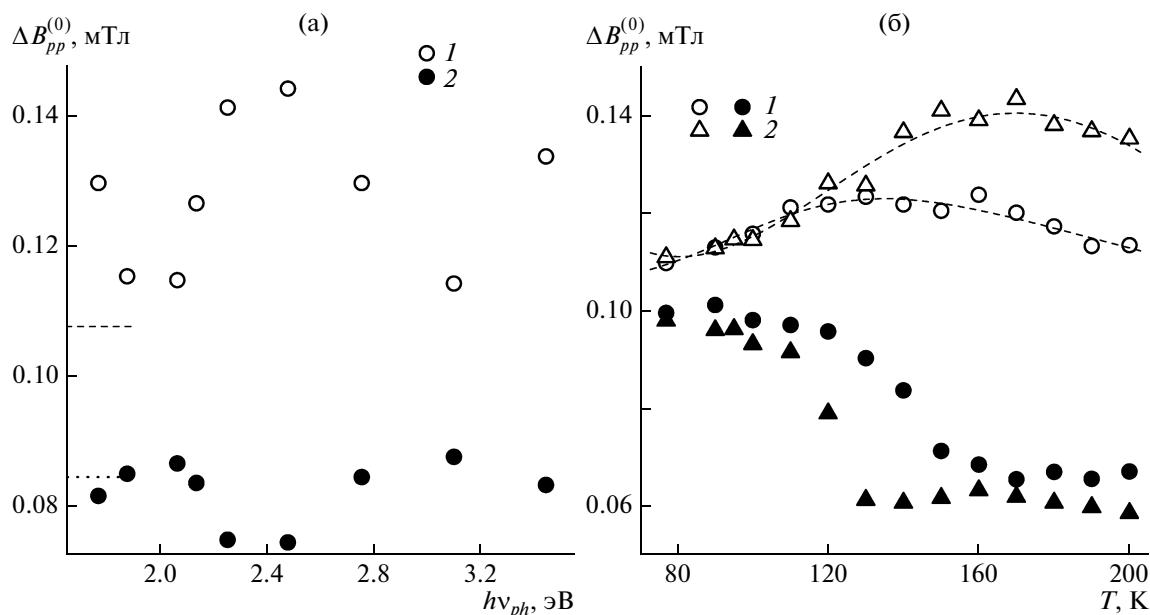
В предположении активационного характера 1D трансляционной диффузии полярона с частотой  $\omega_h = \omega_h^0 \exp(-\Delta E_{ij}/k_B T)$  ( $\Delta E_{ij}$  – энергия активации) было проведено моделирование температурных зависимостей спиновых восприимчивостей  $\chi(T)$  полярона и анион-радикала фуллерена по формуле (5) для обычного и отожженного образцов. Наилучшее соответствие получено при  $J = 0.2–0.35$  (эВ) и  $\Delta E_{ij}$ , приведенных в таблице. Расчетные кривые показаны на рис. 26. Из данных таблицы видно, что величина  $\Delta E_{ij}$ , определенная для поляронов, фотоиндуцированных белым светом в композите ПГТ–МЭФБК, уменьшается после его температурного отжига. Поэтому можно сделать заключение о том, что динамика поляронов в отожженном композите активируется при сравнительно меньшей энергии, чем в исходном образце, по-видимому, вследствие уменьшения структурной неоднородности исходной полимерной матрицы в результате ее температурного отжига. Анализ показал, что константа  $J$  изменяется в пределах 0.2–0.35 эВ. Эта величина существенно превышает соответствующий интеграл спинового обмена нитроксильных радикалов с парамагнитными ионами в жидкостях  $J \leq 0.01$  эВ [25], однако лежит вблизи  $J \approx 0.36$  эВ, полученного нами для взаимодей-

ствия поляронов с молекулами кислорода допированного полианилина [26, 27].

**Ширина линии.** На рис. 3 представлены зависимости эффективной ширины линии  $\Delta B_{pp}^{(0)}$  от энергии фотонов и температуры, полученные для радикалов  $P^{+\cdot}$  и  $C_{60}^{-\cdot}$  в отсутствие микроволнового насыщения. Показано, что величина  $\Delta B_{pp}^{(0)}$  изменяется с  $h\nu_{ph}$  не монотонно, проявляя экстремумы в области 2.0 и 3.1 эВ (рис. 3а). Первый экстремум находится вблизи значения энергетической щели ПГТ,  $E_g = 1.92$  эВ [28], в то время как природа второго экстремума может быть связана с существованием в образце кластеров с различной структурной упорядоченностью.

Температурные зависимости ширины линии поляронов, фотоиндуцированных в исходном и отожженном образцах ПГТ–МЭФБК, проходят через экстремум в области 140 и 170 К (рис. 3б). Экстраполяция в область высоких температур дает значение  $\Delta B_{pp}^{(0)} = 0.09$  мТл для комнатной температуры, что близко к полученным ранее значениям для поляронов, стабилизированных в матрицах композитов ПГТ–МЭФБК [13, 14] и поли(3-додецилтиофен)–МЭФБК [10–12]. Эта величина существенно меньше ширины линии поляронов, стабилизированных в недопированном политиофене [29], что может быть вызвано более слабым спиновым взаимодействием в изучаемой системе. Если предположить, что взаимодействие анион-радикала фуллерена с полароном имеет активационную природу, а диффузия полярона происходит в рамках прыжкового механизма вдоль полимерной цепи со скоростью  $\omega_h = \omega_h^0 \exp(-\Delta E_{ij}/k_B T)$  и энергией активации  $E_a$ , то зависимости, представленные на рис. 3б, могут быть описаны в рамках указанного выше обменного диполь-дипольного взаимодействия двух спинов. Согласно этой теории, соударения спинов должны приводить к дополнительному уширению линии ФЭПР на величину [24]

$$\delta(\Delta\omega) = p\omega_h C = \frac{\pi}{3} C \frac{J}{\hbar} \left( \frac{\alpha}{1 + \alpha^2} \right), \quad (6)$$



**Рис. 3.** а – Зависимость ширины линии ФЭПР  $\Delta B_{pp}^{(0)}$  поляронов  $P^{+\bullet}$  (1) и анион-радикалов фуллеренов  $C_{60}^{-\bullet}$  (2), полученных при непрерывном освещении композита ПГТ–МЭФБК при 77 К фотонами с разной энергией  $h\nu_{ph}$ , от энергии фотонов падающего света  $h\nu_{ph}$ . Отрезками штриховой и пунктирной линий отмечены соответствующие значения  $\Delta B_{pp}^{(0)}$ , определенные при облучении композита белым светом при 77 К. б – Температурные зависимости  $\Delta B_{pp}^{(0)}$ , полученные для поляронов  $P^{+\bullet}$  (светлые точки) и анион-радикалов фуллеренов  $C_{60}^{-\bullet}$  (темные), при облучении белым светом для исходного (1) и отожженного образцов ПГТ–МЭФБК (2). Штриховыми линиями показаны теоретические зависимости, рассчитанные из уравнения (6) с приведенными в таблице значениями энергии  $E_a$ .

где  $p$  – вероятность, описываемая уравнением (4),  $C$  – число парамагнитных центров, приходящееся на каждый мономер полимерной матрицы.

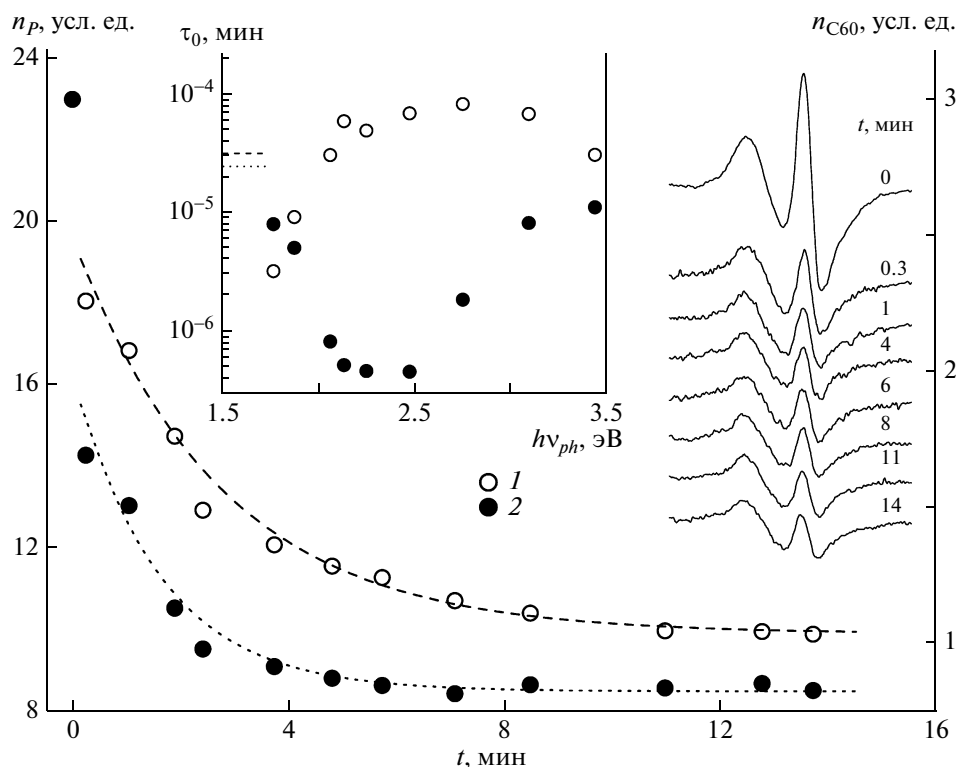
На рис. 3б штриховыми линиями представлены температурные зависимости ширины линии  $\Delta B_{pp}^{(0)}(T)$ , рассчитанные из уравнения (6) с использованием приведенных в таблице величин  $E_a$ . Анализ полученных данных показывает, что энергия активации  $E_a$ , определенная для отожженного композита ПГТ–МЭФБК, лишь незначительно отличается от таковой для исходного образца.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что основные магнитно-резонансные параметры носителей заряда обоих типов зависят от энергии иницирующих фотонов. Возможно, происходит образование носителей зарядов с неодинаковыми свойствами в однородных областях композита, что может быть вызвано наличием в полимерной матрице фотоиницированных ловушек различной глубины. Либо одинаковые носители заряда образуются в гетерогенных областях этой системы. Обнаруженная зависимость параметров парамагнитных центров от частоты иницирующего излучения, скорее всего, объясняется их взаимодействием с микроокружением в молекулярных кластерах, неоднородно распределенных

в системе полимер–фуллерен. Разная упорядоченность таких кластеров может быть причиной разброса энергий запрещенных зон, что и должно приводить к их чувствительности к квантам различной энергии. Это можно использовать для создания фотовольтаических устройств с контролируемыми свойствами.

#### Рекомбинация носителей заряда

Перенос положительных и отрицательных зарядов в солнечных батареях осуществляется за счет диффузии носителей к электродам под действием электрического поля. Чтобы иницированные фотоном заряды успели достигнуть соответствующих электродов, время прохождения  $t_{tr}$  ими этого пути должно быть существенно меньше времени жизни радикальной пары  $\tau$  ( $t_{tr} \ll \tau$ ). После выключения падающего на образец света концентрация спиновых пар начинает быстро уменьшаться. На рис. 4 показаны типичные кривые спада концентраций спиновых носителей, фотоиницированных в композите ПГТ–МЭФБК при 77 К. На этом же рисунке показана динамика изменения интенсивности и формы спектров ФЭПР после выключения света. Скорость рекомбинации зарядов с эффективным радиусом лока-



**Рис. 4.** Типичные зависимости изменения концентрации поляронов  $P^{+\cdot}$  (1) и анион-радикалов фуллеренов  $C_{60}^{-\cdot}$  (2) с момента выключения света при  $T=77$  К. Штриховая и пунктирная линии – зависимости, рассчитанные из уравнения (10). Справа показаны изменение формы и интенсивности суммарного ФЭПР-спектра композита с момента выключения инициирующего света. На центральной вставке приведена зависимость времени жизни  $\tau_0$  фотовозбужденных носителей заряда  $P^{+\cdot}$  (1) и  $C_{60}^{-\cdot}$  (2) от энергии фотонов  $h\nu_{ph}$ . Соответствующие величины, определенные для этих носителей, фотовозбужденных в образце при непрерывном облучении белым светом, отмечены отрезками штриховой и пунктирной линий.

лизации  $a$ , разделенных расстоянием  $R$ , может быть записана в виде [30]

$$v(R) = v_0 \exp\left(-\frac{2R}{a}\right), \quad (7)$$

где  $v_0$  – константа. При расчетах необходимо учитывать различие радиусов локализации носителей заряда  $a$ . Эту величину для электрона можно принять порядка радиуса молекулы модифицированного фуллерена МЭФБК, который определяется структурой своего бокового алкильного заместителя [31]. Длина полярона в сопряженных полимерах обычно составляет пять мономерных единиц [6, 32]. Расстояние между ближайшими носителями заряда  $R(t)$  будет изменяться со временем как

$$R(t) = \frac{a}{2} \ln\left(\frac{t}{\tau_0}\right) \quad (8)$$

Если обозначить  $n_0$  как начальную концентрацию носителей зарядов в момент выключения света во время  $t_0 = 0$ , а  $t_1 - t_0$  – время рекомбинации зарядов, то можно записать выражение для изменения концентрации спинов со временем в виде [30]

$$n(R) = \frac{n}{1 + \frac{4\pi}{3} n_1 (R^3 - R_1^3)}, \quad (9)$$

где  $R$  определяется уравнением (8),  $R_1 = R(t_1)$  – расстояние между ближайшими носителями через время  $t_1$  в момент осуществления их рекомбинации и  $n_1$  – концентрация носителей заряда в момент времени  $t_1$ . Из уравнения (9) следует, что остаточная концентрация зарядов уменьшается во времени не по экспоненциальной, а по менее крутой, логарифмической зависимости. При экстраполяции  $t \rightarrow \infty$  (т.е. при больших  $R$ ) получаем  $n(R) = [(4\pi/3)R^3]^{-1}$ , не зависящую от концентрации зарядов  $n_1$  и  $n_0$ . Из уравнения (7) можно сделать вывод, что фотовозбужденные заряды имеют сравнительно большие времена жизни, что, главным образом, обусловлено увеличением расстояния между разошедшимися носителями зарядов одной радикальной пары. Концентрация спинов определяется непосредственно из спектров ФЭПР, а радиус локализации  $a$  и типичное время жизни  $\tau_0 = v_0^{-1}$  могут быть оцене-



ны из общих физических соображений. Окончательное уравнение для кинетики гибели радикальных пар может быть записано в виде [30]

$$\frac{n(t)}{n_0} = \frac{\frac{n_1}{n_0}}{1 + \left(\frac{n_1}{n_0}\right) \frac{\pi}{6} n_0 a^3 \left[ \ln^3 \left( \frac{t}{\tau_0} \right) - \ln^3 \left( \frac{t_1}{\tau_0} \right) \right]} \quad (10)$$

На рис. 4 приведены также зависимости, рассчитанные из уравнения (10). Штриховой и пунктирной линиями показаны зависимости (рассчитанные из уравнения (10)) с  $n_0 a^3 = 2.21 \times 10^{-4}$ ,  $\tau_0 = 7.2 \times 10^{-5}$  мин и  $n_0 a^3 = 1.4 \times 10^{-3}$ ,  $\tau_0 = 3.6 \times 10^{-7}$  мин соответственно. Видно, что полученные экспериментальные данные могут быть достаточно хорошо аппроксимированы этим уравнением. Проведенный анализ показал, что концентрация фотовозбужденных спиновых пар в момент времени  $t = 0$  определяется несколькими факторами, в том числе энергией фотонов  $h\nu_{ph}$ . На вставке рис. 4 — изменение типичного времени жизни поляронов и анион-радикалов фуллерена  $\tau_0$  (уравнение (10)) при варьировании энергии фотонов  $h\nu_{ph}$ . Величина, определенная для этих носителей, фотовозбужденных в образце при непрерывном облучении его белым светом, показана отрезками штриховой и пунктирной линий соответственно. Приведенные данные свидетельствуют о противоположном изменении этой величины от  $h\nu_{ph}$ . Произведение  $n_0 a^3$ , а также время жизни, рассчитанные для обоих типов носителей заряда, находятся вблизи значений  $n_0 a^3 \sim 10^{-3}$  и  $\tau_0 \sim 10^{-6}$  мин, определенных в работе [30] для объемного гетероперехода МЭФБК с макромолекулами другой полимерной матрицы. Таким образом, кинетика гибели долгоживущих спиновых пар, фотовозбужденных в ПГТ–МЭФБК и аналогичных композитах, действительно может быть интерпретирована в рамках указанной выше модели, связывающей скорость рекомбинации с пространственным разделением фотоиницированных зарядов.

#### *Электронная релаксация и динамика носителей зарядов*

Увеличение мощности микроволнового поля приводит к уширению и нелинейному увеличению интенсивности спектров ФЭПР. Такие изменения спектров ФЭПР являются следствием проявления эффекта непрерывного насыщения парамагнитных центров. Анализ показал, что насыщение спектров ФЭПР поляронов и анион-радикалов фуллерена происходит при разных СВЧ-мощностях. Это позволяет отдельно определять время спин-решеточной  $T_1$  и спин-спиновой релаксации  $T_2$  обоих центров с использованием описанной методики [16].

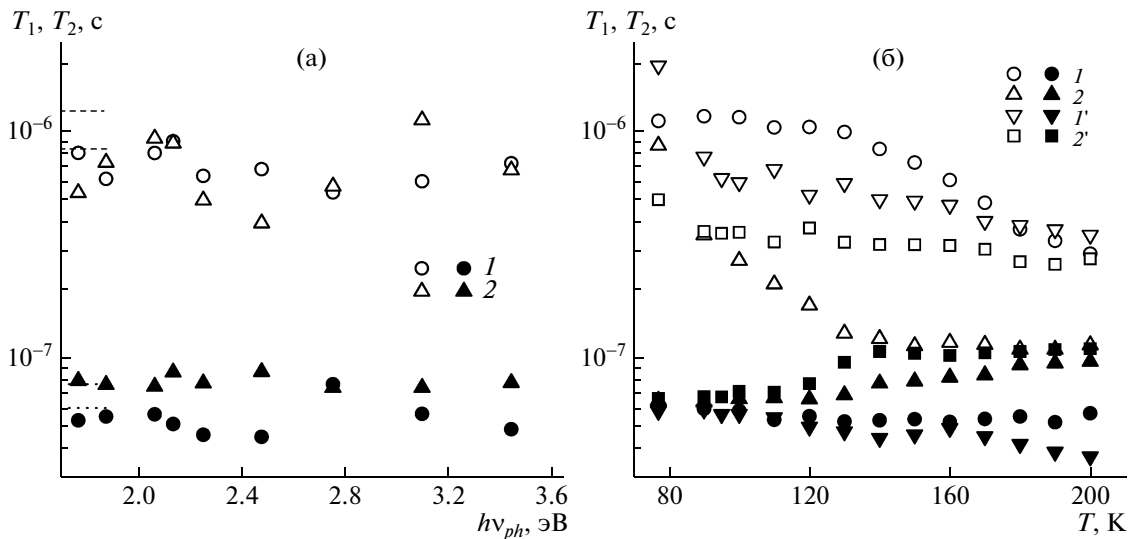
На рис. 5 представлены релаксационные параметры поляронов и анион-радикалов фуллеренов, фотоиндуцированных в объемном гетеропереходе ПГТ–МЭФБК, как функции энергии фотона и температуры. Обращает на себя внимание наличие экстремумов зависимостей  $T_1(h\nu_{ph})$  обоих носителей заряда вблизи 2.1 и 3.1 эВ, в то время как величины  $T_2$  слабо изменяются с энергией фотонов (рис. 5а). Для исходного композита ПГТ–МЭФБК характерно монотонное изменение с температурой времени релаксации  $T_1$  и  $T_2$  фотоиндуцированных в нем зарядов (рис. 5б). Термический отжиг образца приводит к некоторому уменьшению времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  поляронов и увеличению  $T_1$  анион-радикалов фуллерена. Кроме того, такая модификация является причиной появления немонотонности зависимости  $T_2(T)$  обоих носителей заряда в средней области температурного диапазона. Такие особенности указывают на то, что механизм и скорость электронной релаксации в изученной системе зависят от энергии инициирующего излучения и определяются конформацией объемного гетероперехода полимер–фуллерен. Это подтверждает высказанное выше предположение об образовании в данном композите кластеров с различным структурным упорядочением и запрещенными зонами.

В объемных гетеропереходах могут протекать разные динамические процессы, например диффузия поляронов вдоль и между полимерными цепями с соответствующими коэффициентами диффузии  $D_{1D}$  и  $D_{3D}$ , ротационная диффузия анион-радикалов фуллерена вокруг выделенной молекулярной оси  $D_{rot}$ . Эти процессы индуцируют дополнительные магнитные поля в месте нахождения электронных и ядерных спинов, которые, в свою очередь, ускоряют электронную релаксацию спиновых резервуаров. Так как эта релаксация определяется в основном диполь-дипольным взаимодействием между электронными спинами [33], то динамические параметры обоих носителей заряда могут быть найдены из следующих уравнений магнитного резонанса [34]:

$$T_1^{-1}(\omega_e) = \langle \omega^2 \rangle [2J(\omega_e) + 8J(2\omega_e)] \quad (11)$$

$$T_2^{-1}(\omega_e) = \langle \omega^2 \rangle [3J(0) + 5J(\omega_e) + 2J(2\omega_e)], \quad (12)$$

где  $\omega_e$  — резонансная угловая частота электронной спиновой прецессии;  $\langle \omega^2 \rangle = 1/10 \gamma_e^4 \hbar^2 S(S+1)n\Sigma_{ij}$  — константа диполь-дипольного взаимодействия для порошкового образца;  $n$  — число поляронов, приходящихся на один мономер;  $\Sigma_{ij}$  — решеточная сумма;  $J(\omega_e) = (2D'_{1D}\omega_e)^{-1/2}$  (при  $D'_{1D} \gg \omega_e \gg D_{3D}$ );  $J(0) = (2D'_{1D}D_{3D})^{-1/2}$  (при  $D_{3D} \gg \omega_e$ ) — функция спектральной плотности для квазиодномерной диффузии полярона,  $D'_{1D} =$



**Рис. 5.** а – Зависимость времен спин-решеточной  $T_1$  (светлые точки) и спин-спиновой  $T_2$  (темные) релаксаций поляронов  $P^{+\bullet}$  (1) и анион-радикалов фуллеренов  $C_{60}^{-\bullet}$  (2) от энергии падающих фотонов  $h\nu_{ph}$  при непрерывном облучении ими композита ПГТ–МЭФБК при 77 К. Время релаксации, определенное при непрерывном облучении образца белым светом, отмечено отрезками штриховой и пунктирной линии соответственно. б – Температурные зависимости времен релаксаций  $T_1$  (светлые точки) и  $T_2$  (темные точки), определенные для носителей заряда  $P^{+\bullet}$  (1, 1') и  $C_{60}^{-\bullet}$  (2, 2'), фотоиндуцированных белым светом, в исходном (1, 2) и отожженном (1', 2') в течение 1 ч при 413 К образцах.

$= 4D_{1D}/L^2$  ( $L$  – фактор делокализации спиновой плотности полярона на приблизительно пяти мономерных единицах в ПГТ [6, 32]) и  $J(\omega_e) = \tau_c/(1 + \tau_c^2\omega_e^2)$  – функция спектральной плотности для вращательной диффузии фуллерена с временем корреляции  $\tau_c$ . Динамические параметры, рассчитанные из уравнений (11) и (12) для обоих носителей зарядов композита ПГТ–МЭФБК, представлены на рис. 6 как функции от энергии фотонов и температуры. Анализ данных показывает, что для обоих фотоиндуцированных в изучаемой системе носителей зарядов характерным является немонотонная зависимость коэффициентов  $D_{1D}$ ,  $D_{3D}$  и  $D_{rot}$  от  $h\nu_{ph}$ . Экстремумы в этой зависимости лежат в тех же областях, что и приведенные выше соответствующие экстремумы, полученные для ширины линии ФЭПР. Этот факт – дополнительное подтверждение существования в композите полимер–фуллерен кластеров с различным упорядочением и чувствительностью к фотонам соответствующего оптического диапазона. Квазиодномерная диффузия  $D_{1D}(T)$  поляронов, фотоиндуцированных в системе ПГТ–МЭФБК, резко уменьшается с температурой в отличие от изменения  $D_{1D}(T)$  в системе поли(3-додецилтиофен)–МЭФБК [10–12, 35]. Это может быть связано, например, с более сильным взаимодействием поляронов с решеточными фононами в изученной матрице. Такое взаимодействие должно приводить к следующей зависимости скорости диффузии полярона от энергии

оптических фононов  $E_{ph}$  и температуры решетки [36]:

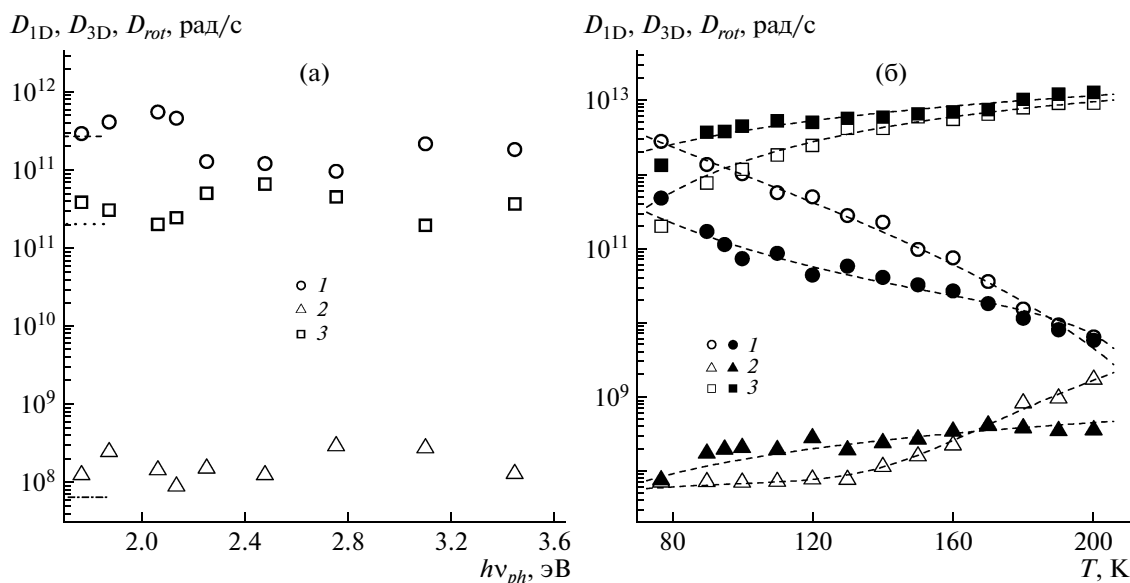
$$D_{1D}(T) = D_{1D}^0 T^2 \left[ \sinh\left(\frac{E_{ph}}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (13)$$

Как видно на рис. 6б, экспериментальные зависимости  $D_{1D}(T)$ , найденные для исходного и отожженного образцов ПГТ–МЭФБК, хорошо описываются уравнением (13) с величинами  $E_{ph}$ , также представленными в таблице. Полученные энергии решеточных фононов лежат вблизи соответствующих значений, определенных для поли(3-октилтиофена) [17] и других сопряженных полимеров [22, 37, 38]. Они также близки к значениям энергии активации  $E_a$  подвижности поляронов в ПГТ [39], но меньше, чем  $E_a$ , определенные для диффузии поляронов в поли(3-метилтиофене) [40] и в системе поли(3-октилтиофен)–МЭФБК [41].

Вращательная диффузия фуллеренов может быть интерпретирована в рамках модели Эллиота прыжков носителей заряда через энергетический барьер  $E_b$  [42]. Эта модель предсказывает частотную и температурную зависимость диффузии носителей заряда в виде

$$D_{rot}(\omega_e T) = D_{rot}^0 T^2 \omega_e^s \exp\left(\frac{E_b}{k_B T}\right), \quad (14)$$

где  $s = 1 - \alpha k_B T/E_b$  ( $\alpha$  – константа). Рассчитанные значения  $E_b$  для активации вращательной диффузии фуллерена в исходном и отожженном образ-



**Рис. 6.** а — Зависимость коэффициентов прыжковой диффузии поляронов  $P^{+\bullet}$  вдоль полимерных цепей  $D_{1D}$  (1) и между цепями  $D_{3D}$  (2), а также вращательной диффузии анион-радикалов  $C_{60}^{\bullet-}$  относительно главных осей  $D_{rot}$  (3), фотоиндуцированных в композите ПГТ–МЭФБК при 77 К, от энергии фотонов  $h\nu_{ph}$ . Эти же параметры, определенные при непрерывном освещении образца белым светом, отмечены в виде отрезков штриховой, пунктирной и штрихпунктирной линий соответственно. б — Температурные зависимости коэффициентов  $D_{1D}$  (1),  $D_{3D}$  (2) и  $D_{rot}$  (3), определенные для носителей заряда  $P^{+\bullet}$  и  $C_{60}^{\bullet-}$ , фотоиндуцированных белым светом в исходном (светлые точки) и отожженном (темные точки) образце ПГТ–МЭФБК в течение 1 ч при 413 К. Штриховыми линиями показаны зависимости, рассчитанные по уравнениям (13) и (14) с использованием соответствующих энергий решеточных фононов  $E_{ph}$  и энергии активации  $E_b$ .

цах представлены в таблице. На рис. 6б видно, что зависимости, рассчитанные из уравнения (14) с приведенными в таблице энергиями  $E_b$ , хорошо аппроксимируют полученные экспериментальные данные. Полученные величины  $E_b$  для фуллера существенно меньше соответствующих энергий активации вращения фуллера в более кристаллических соединениях [43, 44], однако близки к  $E_b$  вращения фуллеренов в трифениламинном комплексе [45].

Сопоставляя данные, полученные ранее при исследовании спиновой динамики в объемном гетеропереходе поли(3-додецилтиофен)–МЭФБК [10–12, 35], с приведенными в настоящей работе, можно сделать вывод, что скорость вращения фуллера, введенного в поли(3-алкилтиофен), уменьшается на несколько порядков по мере роста длины алкильного заместителя, т.е. при переходе от поли(3-гексилтиофена) к поли(3-додецилтиофену). Температурный отжиг композита ПГТ–МЭФБК уменьшает как анизотропию диффузии поляронов, так и значения величин  $E_{ph}$  и  $E_b$  (таблица). Это убедительно свидетельствует о росте кристалличности и размерности системы при ее отжиге. При температурном отжиге композита молекулы фуллера, введенные в сравнительно аморфную полимерную мат-

рицу, становятся более подвижными и собираются в фуллереновые кластеры. Все это приводит к образованию в отожженном композите кристаллических полимерных и фуллереновых кластеров, в конечном итоге улучшающих электронные транспортные свойства пластиковых солнечных батарей с объемными гетеропереходами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В композите ПГТ–МЭФБК под действием света происходит образование двух фотоиндуцированных парамагнитных центров с хорошо разрешенными спектрами ЭПР, а именно, положительно заряженного полярона  $P^{+\bullet}$  на полимерной цепи и отрицательно заряженного анион-радикала фуллера  $C_{60}^{\bullet-}$ , расположенного между полимерными цепями. Оба радикала быстро разделяются в пространстве вследствие высокой подвижности полярона, что приводит к уменьшению вероятности их рекомбинации. ФЭПР-сигналы от этих центров по-разному насыщаются под действием СВЧ-поля, что позволило отдельно определить релаксационные параметры для каждого из носителей заряда. Анализ зависимостей основных магнитных, релаксационных и динамических параметров поляронов  $P^{+\bullet}$  и анион-радика-

лов фуллерена  $C_{60}^-$  от энергии возбуждающих фотонов в диапазоне 1.7–3.4 эВ показал, что они не монотонно изменяются в зависимости от  $h\nu_{ph}$ , проявляя экстремумы в области 2.0 и 3.1 эВ. Вероятность рекомбинации этих носителей заряда следует активационному закону и определяется энергией возбуждающих оптических фотонов. Анализ зависимостей спиновой восприимчивости от энергии фотонов и температуры позволил сделать вывод, что число фотовозбужденных поляронов в композите ПГТ–МЭФБК превышает число анион-радикалов фуллерена во всем температурном диапазоне, причем после прогрева композита разница в отношении концентраций  $P^{+ \cdot}$  и  $C_{60}^-$  уменьшается. Были получены температурные зависимости времен спин-решеточной  $T_1$  и спин-спиновой  $T_2$  релаксаций для полярона и анион-радикала фуллерена, на основании которых определены коэффициенты диффузии для поступательного движения поляронов вдоль  $D_{1D}$  и между цепочками полимера  $D_{3D}$  и вращательной диффузии фуллеренов  $D_{rot}$ . Температурный отжиг композита ПГТ–МЭФБК уменьшает как анизотропию диффузии поляронов, так и значения энергий активации поступательной и вращательной диффузии носителей заряда. Все вышеизложенное убедительно свидетельствует о росте кристалличности и размерности системы после отжига композита ПГТ–МЭФБК.

Авторы выражают искреннюю благодарность В.А. Смирнову за плодотворную дискуссию.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices (Optical Engineering) / Ed. by S.-S. Sun, N.S. Sariciftci. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- Zhu Z., Muhlbacher D., Morana M., Koppe M., Scharber M.C., Waller D., Dennler G., Brabec C.J. // High-Efficient Low-Cost Photovoltaics. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2009. V. 13. P. 195.
- Gunes S., Neugebauer H., Sariciftci N.S. // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 4. P. 1324.
- Handbook of Conducting Polymers / Ed. by T.E. Scoutheim, J.R. Reynolds. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- Dyakonov V., Zorinants G., Scharber M., Brabec C.J., Janssen R.A.J., Hummelen J.C., Sariciftci N.S. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 12. P. 8019.
- Westerling M., Osterbacka R., Stubb H. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. № 16. P. 165220.
- Organic Photovoltaic: Concepts and Realization / Ed. by C. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N.S. Sariciftci. Berlin: Springer, 2003.
- Marumoto K., Muramatsu Y., Kuroda S. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. № 8. P. 1317.
- Sensfuss S., Konkin A., Roth H.-K., Al-Ibrahim M., Zhokhavets U., Gobsch G., Krinichnyi V.I., Nazmutdinova G.A., Klemm E. // Synth. Met. 2003. V. 137. № 1–3. P. 1433.
- Криничный В.И. // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. Приложение к № 4. С. 73.
- Krinichnyi V.I. // Acta Mater. 2008. V. 56. № 7. P. 1427.
- Krinichnyi V.I. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2008. V. 92. № 8. P. 942.
- Krinichnyi V.I., Troshin P.A., Denisov N.N. // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. № 16. P. 164715.
- Krinichnyi V.I., Troshin P.A., Denisov N.N. // Acta Mater. 2008. V. 56. № 15. P. 3982.
- Pivrikas A., Sariciftci N.S., Juska G., Osterbacka R. // Prog. Photovolt. 2007. V. 15. № 8. P. 677.
- Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. М.: Мир, 1970.
- Krinichnyi V.I., Roth H.-K. // Appl. Magn. Reson. 2004. V. 26. P. 395.
- Eaton S.S., Eaton G.R. // Appl. Magn. Reson. 1996. V. 11. № 2. P. 155.
- Tosatti E., Manini N., Gunnarsson O. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 23. P. 17184.
- Bietsch W., Bao J., Ludecke J., van Smaalen S. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 324. № 1–3. P. 37.
- De Ceuster J., Goovaerts E., Bouwen A., Hummelen J.C., Dyakonov V. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. № 19. P. 195206-1.
- Krinichnyi V.I. // Synth. Met. 2000. V. 108. № 3. P. 173.
- Nelson J. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. № 15. P. 155209.
- Houze E., Nechtschein M. // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. № 21. P. 14309.
- Molin Y.N., Salikhov K.M., Zamaraev K.I. Spin Exchange. Berlin: Springer, 1980.
- Krinichnyi V.I., Roth H.-K., Schrödner M., Wessling B. // Polymer. 2006. V. 47. № 21. P. 7460.
- Krinichnyi V.I., Tokarev S.V., Roth H.-K., Schrödner M., Wessling B. // Synth. Met. 2006. V. 156. № 21–24. P. 1368.
- Al-Ibrahim M., Roth H.K., Schroedner M., Konkin A., Zhokhavets U., Gobsch G., Scharff P., Sensfuss S. // Org. Electron. 2005. V. 6. № 2. P. 65.
- Криничный В.И., Гринберг О.Я., Назарова И.Б., Ткаченко Л.И., Козуб Г.И., Худекель М.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. Т. 2. С. 467.
- Schultz N.A., Scharber M.C., Brabec C.J., Sariciftci N.S. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. № 24. P. 245210.
- Tanaka H., Hasegawa N., Sakamoto T., Marumoto K., Kuroda S.I. // Jpn. J. Appl. Phys. 1. 2007. V. 46. № 8. P. 5187.
- Devreux F., Genoud F., Nechtschein M., Villeret B. // Electronic Properties of Conjugated Polymers. / Ed. by H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth. Berlin: Springer-Verlag, 1987. V. 76. P. 270.
- Krinichnyi V.I., Pelekh A.E., Tkachenko L.I., Kozub G.I. // Synth. Met. 1992. V. 46. № 1. P. 1.
- Кэррингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1999.

35. *Krinichnyi V.I., Roth H.-K., Sensfuss S., Schrödner M., Al-Ibrahim M.* // *Physica. E.* 2007. V. 36. № 1. P. 98.
36. *Kivelson S., Heeger A.J.* // *Synth. Met.* 1988. V. 22. № 4. P. 371.
37. *Krinichnyi V.I.* 2-mm Wave Band EPR Spectroscopy of Condensed Systems. Boca Raton: CRC Press, 1995.
38. *Krinichnyi V.I.* // *Advanced ESR Methods in Polymer Research.* / Ed. by S. Schlick. Hoboken; New York: Wiley, 2006. V. 12. P. 307. 39. *Chiguvare Z., Dyakonov V.* // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 70. № 23. P. 235207.
40. *Tagmouti S., Outzourhit A., Oueriagli A., Khaidar M., Elyacoubi M., Evrard R., Ameziane E.L.* // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2002. V. 71. № 1. P. 9.
41. *Krinichnyi V.I., Demianets Y.N., Mironova S.A.* // *Physica. E.* 2008. V. 40. № 8. P. 2829.
42. *Long A.R., Balkan N.* // *Philos. Mag. B.* 1980. V. 41. № 3. P. 287.
43. *Physics and Chemistry of Fullerenes* / Ed. by P.W. Stephens Singapore: World Scientific, 1993.
44. *Chancey C.C., O'Brein M.C.M.* The Jahn-Teller Effect in C<sub>60</sub> and Other Icosahedral Complexes. Princeton; Chichester: Princeton Univ. Press, 1997.
45. *Денисов Н.Н., Криничный В.И., Надточенко В.А.* // *Хим. физика.* 1998. Т. 17. С. 1405.