

УДК 541.64:537.3:543.422.27

ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО, СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОГО И ТЕПЛООВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ ПЕРЕНОС ЗАРЯДОВ В КОМПОЗИТАХ ПОЛИ-3-ГЕКСИЛТИОФЕН/МЕТАНОФУЛЛЕРЕН¹

© 2013 г. Е. И. Юданова, В. И. Криничный

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

Поступила в редакцию 29.05.2012 г.

Принята в печать 24.09.2012 г.

Методом фотоиндуцированного электронного парамагнитного резонанса изучены радикальные пары, поляроны и анион-радикалы фуллеренов, возникающие в объемных гетеропереходах двух композитов поли(3-гексилтиофена) с метиловым эфиром 6,6-фенил- C_{61} -бутановой кислоты и *бис*-метиловым эфиром 6,6-фенил- C_{62} -бутановой кислоты под действием фотонов с энергией 1.98–2.73 эВ при 77 К. Установлено, что часть поляронов и анион-радикалов фуллеренов захватывается энергетическими ловушками полимерной матрицы, количество и глубина которых определяется упорядочением в композите и энергией возбуждающих фотонов. Сравнительное исследование влияния обработки композитов ультразвуковым, сверхвысокочастотным и термическим отжигом на образование и основные резонансные параметры спиновых носителей заряда в этих объемных гетеросоединениях показало резкий рост числа носителей зарядов при освещении для системы полимер–метанофуллерен, с максимальным эффектом для фотонов с энергией 1.98 и 2.1 эВ. Такая обработка приводит к образованию кристаллических областей в полимерной матрице и увеличению эффективности преобразования света.

DOI: 10.7868/S0507547513040144

ВВЕДЕНИЕ

В пластиковых солнечных батарейках на основе композитов полимер–фуллерен с объемным гетеросоединением [1, 2], эффективность преобразования энергии которых уже достигает 6–7% [3], световые фотоны генерируют синглетные сильно-связанные экситоны [4]. Такие солнечные батарейки обычно состоят из взаимопроникающих сеток растворимых производных полимеров, например поли(3-гексилтиофенов) (ПГТ), и производных фуллеренов (1-[3-(метоксикарбонил)пропил]-1-фенил)-[6.6] C_{61} (МЭФБК, метанофуллерен mC_{61}^-) [5]. Важную роль в разделении зарядов в композитах полимер–фуллерен играет планарность и региорегулярность полимерной матрицы, определяемой структурой полимера и боковыми заместителями метанофуллерена. Боковые заместители полимерной цепи влияют на торсионную и либрационную динамику поляронов, изменяя интегралы взаимодействия внутри и между полимерными цепями при переносе заряда

[6]. Недавно в качестве электронного акцептора было предложено использовать производное фуллерена–*бис*-(1-[3-(метоксикарбонил)пропил]-1-фенил)-[6.6] C_{62} (*бис*-МЭФБК, метанофуллерен bmC_{62}^-) [7], к фуллереновому каркасу которого присоединены две боковые функциональные группы и он имеет более высокое значение (на 0.1 эВ) самой низшей свободной молекулярной орбитали ($HCMO_A$), чем МЭФБК. Действительно, как было показано в работах [8, 9], квантовая эффективность пластиковой солнечной батареи после замены МЭФБК на *бис*-МЭФБК улучшается, но при этом отмечено замедление фотолюминесценции [10] и переноса заряда [11], что объясняется большей локализацией электронов на энергетических ловушках. Важность анализа числа, глубины и распределения энергетических ловушек в полимерных композитах обуславливает необходимость изучения влияния морфологии композита на процессы диффузии и разделения зарядов.

Наиболее распространенным способом изменения конформации и наноморфологии полимеров является их ультразвуковая, микроволновая и термическая модификация. В последние годы микроволновая химия вызывает растущий интерес как успешное средство контроля синтеза

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 12-03-00148).

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

[12, 13]. Использование сверхвысоких частот способствует более однородному прогреванию растворителя и локальному нагреву реагентов. Под влиянием электромагнитного поля может активироваться дипольно-групповая поляризация пленочных композитов ПГТ–МЭФБК и ПГТ–*бис*-МЭФБК, в результате чего будет изменяться их конформация и существенно ускоряться процесс осаждения на керамическую подложку. Влияние ультразвука на процесс образования композитных пленок должно проявляться в их структурировании вследствие наличия областей последовательного сжатия и растяжения полимерной матрицы. Ранее было показано [14], что тепловой отжиг образцов при 120°C (10 мин) дополнительно увеличивает размеры кристаллитов полимера и фуллереновых кластеров, тем самым удлиняя время жизни спиновых пар и улучшая основные электронные свойства пластиковых солнечных батареек. До настоящего времени еще нет однозначной картины молекулярных, электронных и релаксационных процессов, происходящих в композитах ПГТ с противоионами МЭФБК и *бис*-МЭФБК. Выяснение механизма процессов фотовозбуждения, динамики и рекомбинации носителей зарядов в таких системах представляет не только фундаментальный, но и практический интерес для последующего контролируемого изготовления оптимальных фотовольтаических приборов.

Поляроны и анион-радикалы фуллерена, фотоиницированные в органических солнечных батареях, характеризуются спином $S = 1/2$. Это обусловило широкое использование фотоиндуцированного ЭПР в качестве прямого метода исследования электронных свойств таких систем [15, 16]. Поляроны диффундируют вдоль полимерных цепей, в то время как метанофуллерены располагаются между цепями и характеризуются псевдотрагательной подвижностью. Расхождение этих носителей заряда в композите за времена порядка $\sim 10^{-9}$ с приводит к тому, что спины радикальных пар могут рассматриваться как невзаимодействующие. Носители зарядов в таких композитах образуются в кристаллических доменах, произвольно разупорядоченных в объемном гетеросоединении полимера и фуллерена. Негомогенность системы влечет возникновение энергетических ловушек в полимерной матрице, которые захватывают часть зарядов, изменяя их магнито-резонансные параметры, что усложняет эффективный спектр фотоиндуцированного ЭПР. Анализируя данные спектры таких объемных гетеросоединений и их температурные и частотные зависимости, можно получать информацию о структурных и электронных свойствах фотовольтаических ячеек для дальнейшего повышения эффективности их работы. Однако такие исследования до настоящего времени про-

водили главным образом, при гелиевых температурах, когда динамические процессы в органических системах заморожены. Недавно авторы статьи показали [17, 18], что в спектрах фотоиндуцированного ЭПР композитов ПАТ–МЭФБК действительно содержатся вклады от мобильных и захваченных носителей зарядов с различными формами линии ЭПР. Также было показано, что магнитные, релаксационные и динамические параметры этих радикалов определяются энергией иницирующих фотонов $h\nu_{ph}$ [16–19].

В настоящей работе метод фотоиндуцированного ЭПР использовали для сравнительного исследования основных свойств носителей зарядов, фотоиндуцированных в объемных гетеросоединениях композитов ПГТ–МЭФБК и ПГТ–*бис*-МЭФБК, модифицированных СВЧ, УЗ и термическим отжигом. При замене ПГТ–МЭФБК на ПГТ–*бис*-МЭФБК увеличивается планарность полимерной матрицы, при этом уменьшается глубина и количество энергетических ловушек, что ускоряет перенос зарядов в таких объемных гетеропереходах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали метанофуллерены МЭФБК и *бис*-МЭФБК 99.5% чистоты (производство “Solenne BV”) и ПГТ со средней $M = 50 \times 10^3$ и региорегулярностью 94% (фирма “Rieke Metals”). Оба компонента (1:1) растворяли в хлорбензоле до концентрации 1 мас. %. Полученный раствор тонким слоем наносили на керамическую пластинку и высушивали в течение суток, затем таким же образом наносили второй и третий слой и последовательно высушивали, в результате чего образовывалась пленка размером $\sim 4 \times 10$ мм и толщиной ~ 0.1 мм. Для теплового отжига готовые высушенные образцы помещали в печь при 120°C на 10 мин.

Для обработки микроволновым излучением СВЧ использовали бытовую микроволновую печь с частотой 2.4 ГГц. Раствор композита на подложке помещали в ее центр и в процессе сушки облучали при СВЧ-мощности 180 Вт в течение 5 мин, затем наносился второй и третий слои, которые также последовательно высушивали под воздействием СВЧ.

При обработке образца ультразвуком в качестве источника использовали ультразвуковой диспергатор УЗГ-15-0.1/22. Образцы наносили на подложку, закрепляли перед источником УЗ и высушивали. Процедуру повторяли с каждым новым слоем композита 3–4 слоя.

Освещение образцов проводили с помощью источника на основе светодиодов Luxeon III LXHL-LW3C (5500 К), LXHL-LD3C (625 нм, 1.98 эВ), LXHL-LL3C (590 нм, 2.10 эВ), LXHL-LM3C

(530 нм, 2.34 эВ), LXHL-LE3C (505 нм, 2.46 эВ) и LXHL-LR3C (455 нм, 2.73 эВ) с полушириной полосы пропускания спектра ~ 0.1 эВ (кроме LXHL-LW3C). Их эффективная относительная интегральная мощность излучения была оценена с использованием широкополосного светового болометра ИМО-2Н и составила 1.20:1.19:0.47:0.99:1.0:1.86 соответственно. Ранее были получены спектры поглощения обоих композитов с помощью сканирующего спектрофотометра UV-VIS-NIR “Shimadzu UV-3101PC” при комнатной температуре [14]. Оба композита показывают практически одинаковые оптические спектры с характерными для региорегулярного ПГТ экстремумами 2.03 эВ (612 нм), 2.20 эВ (563 нм) и 2.39 эВ (519 нм) [20]. Также в спектре зарегистрированы два пика при 4.54 эВ (273 нм) и 3.8 эВ (337 нм), характерные для метанофуллеренов. Рентгеновские снимки поверхностей композитов (СЭМ-изображения) были получены методом сканирующей электронной микроскопии на растровом электронном автоэмиссионном микроскопе “Zeiss LEO SUPRA 25” с рентгеноспектральной энергодисперсионной приставкой INCA Energy, производства “Oxford Instruments”. Разрешение на получаемых изображениях составляет 2–4 нм.

Спектры ЭПР регистрировали с помощью спектрометра X-диапазона (3 см, 9.7 ГГц) ПС-100X с максимальной СВЧ-мощностью 150 мВт (величина магнитной составляющей поля СВЧ в центре резонатора $B_1 = 0.48$ Гс) и частотой модуляции постоянного поля 100 кГц. Темновой и фотоиницированный спектры ЭПР полимер-фуллереновых композитов регистрировали при 77 К путем их погружения в кварцевую дьюаровскую ячейку с жидким азотом непосредственно в резонаторе спектрометра. Коэффициент сигнал-шум спектров ЭПР увеличивали путем накопления сигнала при их многократном (4–6 раз) сканировании. Парамагнитную восприимчивость определяли путем двойного интегрирования спектров ЭПР, зарегистрированных вдали от условий их насыщения, когда величина СВЧ-поля B_1 и амплитуда модуляции B_m в центре резонатора не превышали значений 0.05 и 1 Гс, соответственно. Все релаксационные параметры носителей зарядов были отдельно определены с использованием метода непрерывного насыщения спектров ЭПР [21]. Обработку и моделирование спектров ЭПР выполняли с использованием пакетов “Bruker SimFonia” и “OriginLab”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Форма линии ЭПР и g -фактор

При облучении композитов ПГТ-МЭФБК и ПГТ-бис-МЭФБК источниками широкополос-

ного, белого света с цветовой температурой $T_c = 5500$ К и монохромного света с энергией фотонов $h\nu_{ph} = 1.98-2.73$ эВ в них возникают два типа парамагнитных центров с перекрывающимися линиями ЭПР (рис. 1). Ниже обсуждаются результаты, найденные при исследовании исходных и модифицированных композитов, облученных монохромным светом. Экспериментальные данные, полученные при фотоиницировании в этих образцах носителей заряда широкополосным белым светом с цветовой температурой $T_c = 5500$ К, приведены в таблице. Низкопольная компонента таких спектров была отнесена к положительно заряженным поляронам $P^{+\cdot}$, а высокопольная – к отрицательно заряженным анион-радикалам метанофуллерена. В работе [14] авторами были рассчитаны значения эффективных g -факторов в композите ПГТ-бис-МЭФБК для поляронов $g_{iso}^P = 2.0023$ и бис-метанофуллеренов $g_{iso}^F = 2.0007$. Эти величины несколько отличаются от определенных для ПГТ-МЭФБК: $g_{iso}^P = 2.0017$ и $g_{iso}^F = 1.9996$, но, близки к значениям для поляронов и анион-радикалов фуллеренов, стабилизированных в других композитах сопряженных полимеров [16, 22–26]. Для наилучшего моделирования спектров фотоиндуцированного ЭПР изучаемых образцов авторы использовали свертку лоренцевых и гауссовых линий ЭПР, соответствующих однородному и неоднородному уширению спектров. Спектры фотоиндуцированного ЭПР композитов ПГТ-МЭФБК, как и в случае с поли(3-додецилтиофеном), модифицированным МЭФБК [18], состоят из двух лоренцевых вкладов от подвижных поляронов $P_{mob}^{+\cdot}$ и анион-радикалов метанофуллеренов $mF_{mob}^{-\cdot}$, а также двух гауссовых вкладов от локализованных поляронов $P_{loc}^{+\cdot}$ и фуллеренов $mF_{loc}^{-\cdot}$, захваченных ловушками в полимере. Гауссова составляющая в ширине линии ЭПР соответствует неоднородному уширению спектра, которое возникает из-за различной подвижности неспаренных спинов и вследствие неразрешенного сверхтонкого взаимодействия с соседними протонами. В спектре композита ПГТ-бис-МЭФБК также имеются вклады от локализованных поляронов $P_{loc}^{+\cdot}$ и квази-пары подвижных радикалов $P_{mob}^{+\cdot} \leftrightarrow bmF_{mob}^{-\cdot}$, однако расчеты показали, что в нем отсутствует вклад от захваченных ловушками радикалов бис-метанофуллеренов, $bmF_{loc}^{-\cdot}$. Следует отметить, что формы линии спектров фотоиндуцированного ЭПР обоих композитов, обработанных теплом, СВЧ и УЗ, практически не отличались от исходных. На рис. 1 представлено моделирование спектров ЭПР композитов, полученных в предположении суммирования вкладов локализованных и подвиж-

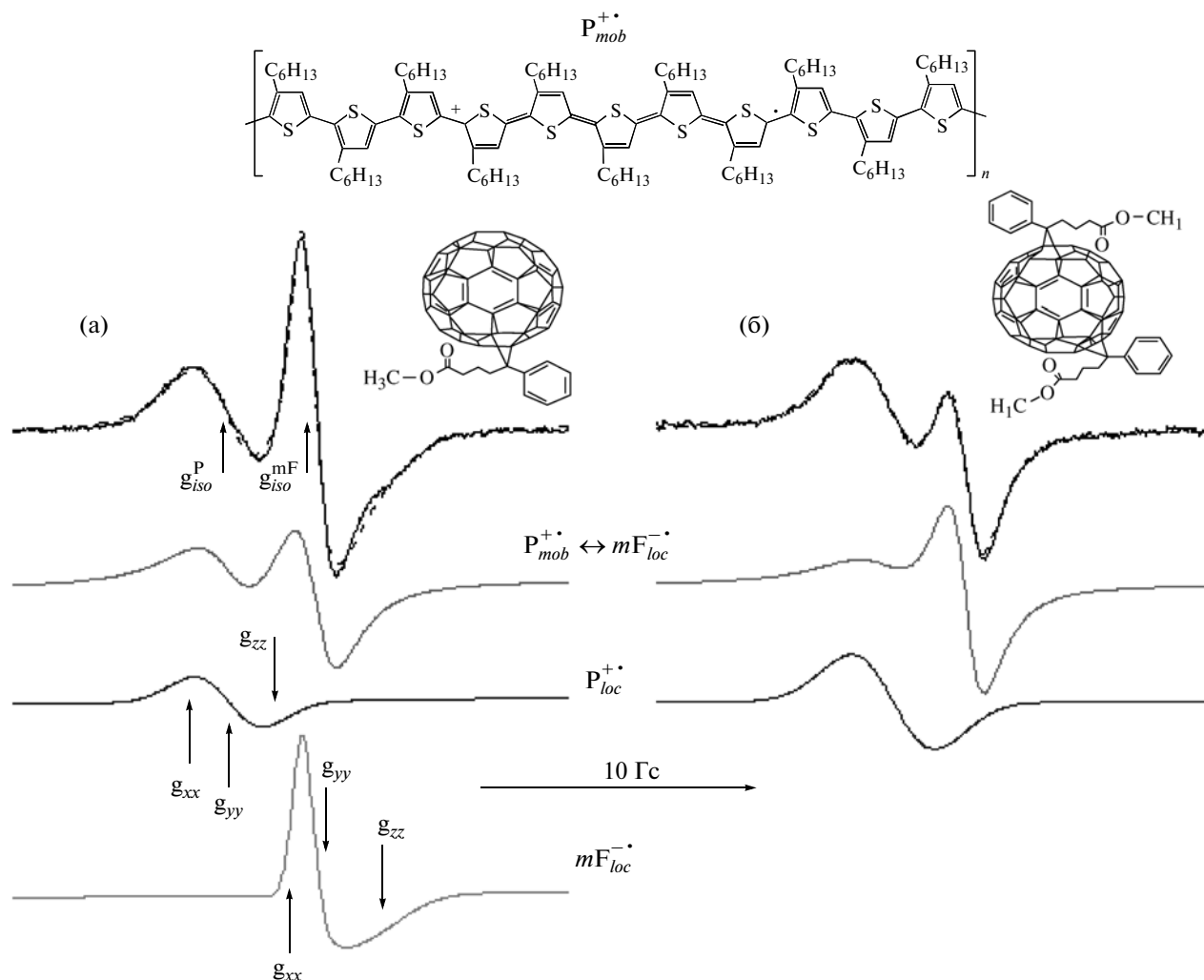


Рис. 1. ЭПР-спектры композитов ПГТ–МЭФБК (а) и ПГТ–*бис*-МЭФБК (б), зарегистрированные при их непрерывном облучении светом с энергией фотонов $h\nu_{ph} = 2.5$ эВ при 77 К. Пунктирные линии – теоретические спектры, рассчитанные с использованием полученных в работе магнитно-резонансных параметров. Пояснения в тексте.

ных носителей заряда. Рассчитанные значения ширины линии анион-радикалов фуллеренов $F_{loc}^{-•}$ и поляронов $P^{+•}$ для обоих композитов слабо изменяются в зависимости от энергии возбуждающих фотонов (рис. 2). Ширина линии анион-радикалов метанофуллерена ΔB_{pp}^{mF} в композите ПГТ–*бис*-МЭФБК практически не зависит от энергии фотонов и изменяется в интервале 1.3–1.4 Гс. Анион-радикалы метанофуллерена в исходном композите ПГТ–МЭФБК демонстрируют линию с $\Delta B_{pp}^{mF} = 1.3–1.8$ Гс, которая сужается при термической обработке образца и уширяется при обработке СВЧ и ультразвуком. В ПГТ–МЭФБК прослеживается также влияние энергии возбуждающих фотонов на ширину линии (особенно при 2.75 эВ). Ширина линии ЭПР поляронов в композитах ПГТ–МЭФБК и ПГТ–*бис*-

МЭФБК равна $\Delta B_{pp}^P = 2.3–3.3$ Гс. Она слабо меняется в образцах модифицированных теплом и УЗ, но уширяется в образцах, модифицированных СВЧ. Волнообразная зависимость ΔB_{pp}^P от энергии падающих фотонов в обоих композитах после отжига образцов УЗ и теплом сглаживается, возможно, из-за уменьшения неоднородности полимерной матрицы. Число энергетических ловушек для носителей положительного заряда при этом должно снижаться. Напротив, число энергетических ловушек поляронов увеличивается после обработки образцов СВЧ, что уширяет их линию ЭПР.

При интерпретации такого поведения ширины линий поляронов и анион-радикалов фуллеренов надо учитывать различные спиновые взаимодействия в композитах. В обоих спиновых резервуарах происходит диполь-дипольное

Некоторые характеристики исследованных композитов при облучении белым светом с цветовой температурой $T_c = 5500$ К и $T = 77$ К.

1 – исходный композит; 2 – модифицированный температурой; 3 – модифицированный СВЧ; 4 – модифицированный УЗ.

Композит	Образец	ΔB_{pp}^P	ΔB_{pp}^{mF}	$[mF_{mob}^- \bullet] / [P_{loc}^+ \bullet]$	$D_{1D} \times 10^{11}$	$D_{3D} \times 10^6$	$\tau_c^{-1} \times 10^{11}$
		Гц			рад/с		
ПГТ/МЭФБК	1	2.36	1.52	5.10	5.35	1.49	0.97
	2	2.63	1.63	2.43	16.8	1.26	0.77
	3	2.26	1.65	27.8	0.15	24.0	2.91
	4	2.32	1.53	4.92	1.26	10.3	1.10
ПГТ/бис-МЭФБК	1	2.52	1.34	2.90	15.9	1.92	1.60
	2	2.90	1.32	1.21	7.31	11.8	1.81
	3	2.88	1.29	2.39	9.27	5.14	1.70
	4	2.63	1.33	2.73	10.4	7.71	1.23

взаимодействие парамагнитных центров. Поскольку атомы серы и водорода обладают магнитными моментами, в исследуемых системах реализуется также сверхтонкое взаимодействие между соответствующими ядрами и неспаренными электронами. Кроме этого, имеется псевдо-вращение метанофуллеренов, а также поступательная диффузия поляронов вдоль и между полимерными цепями матрицы. Величина ΔB_{pp} определяется, главным образом, временем спин-спиновой релаксации T_2 . В полимер-фуллереновом композите реализуются несколько релаксационных процессов, уменьшающих время T_2 и, следовательно, уширяющих линию ЭПР. Один из них – спин-решеточная релаксация со временем T_1 .

Другие возможные механизмы релаксации обозначим временем T_2' . Тогда можно записать эффективную ширину линии ΔB_{pp} лоренцевой формы в следующем виде [27]:

$$\Delta B_{pp} = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{\gamma_e T_2} = \frac{2}{\sqrt{3} \gamma_e} \left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{2T_1} \right), \quad (1)$$

где γ_e – гиромагнитное отношение для электрона. При столкновениях поляронов и анион-радикалов фуллерена между ними должно происходить обменное взаимодействие с вероятностью p , а значит, их линия поглощения будет дополнительно уширяться на величину $\delta(\Delta\omega) \sim \Delta B_{pp}/\hbar$ [28]:

$$\delta(\Delta\omega) = p\omega_{hop}n_f = 1/2\omega_{hop}n_f(\alpha^2/(1 + \alpha^2)), \quad (2)$$

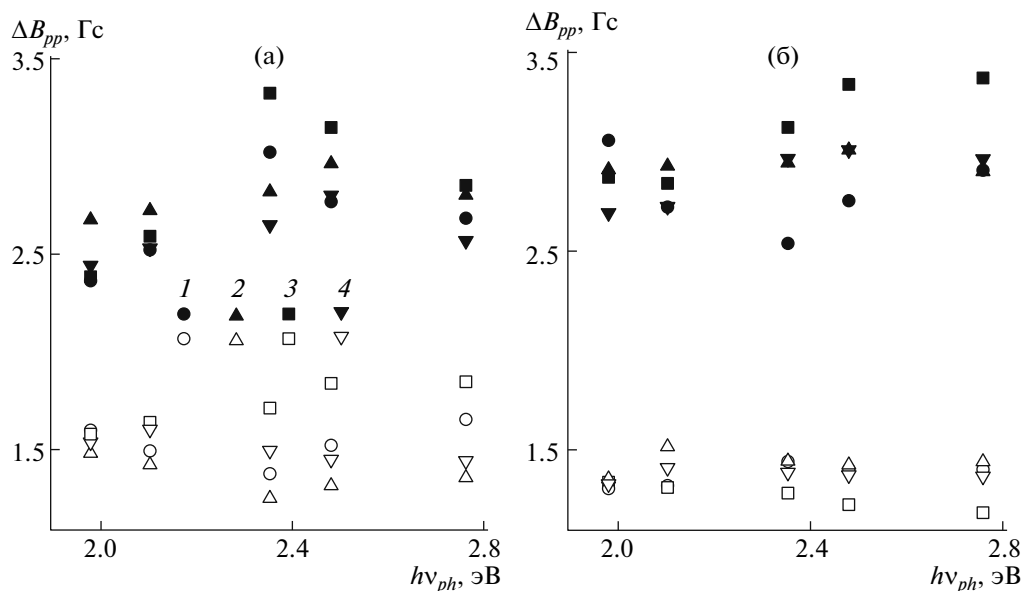


Рис. 2. Зависимости от энергии фотонов $h\nu_{ph}$ ширины линии поляронов (темные точки) и анион-радикалов метанофуллеренов (светлые), фотоинициированных при 77 К в исходных и модифицированных композитах ПГТ-МЭФБК (а) и ПГТ-бис-МЭФБК (б). Здесь и на рис. 3–7: 1 – исходный композит, 2–4 – композит, модифицированный температурой (2), СВЧ (3) и ультразвуком (4).

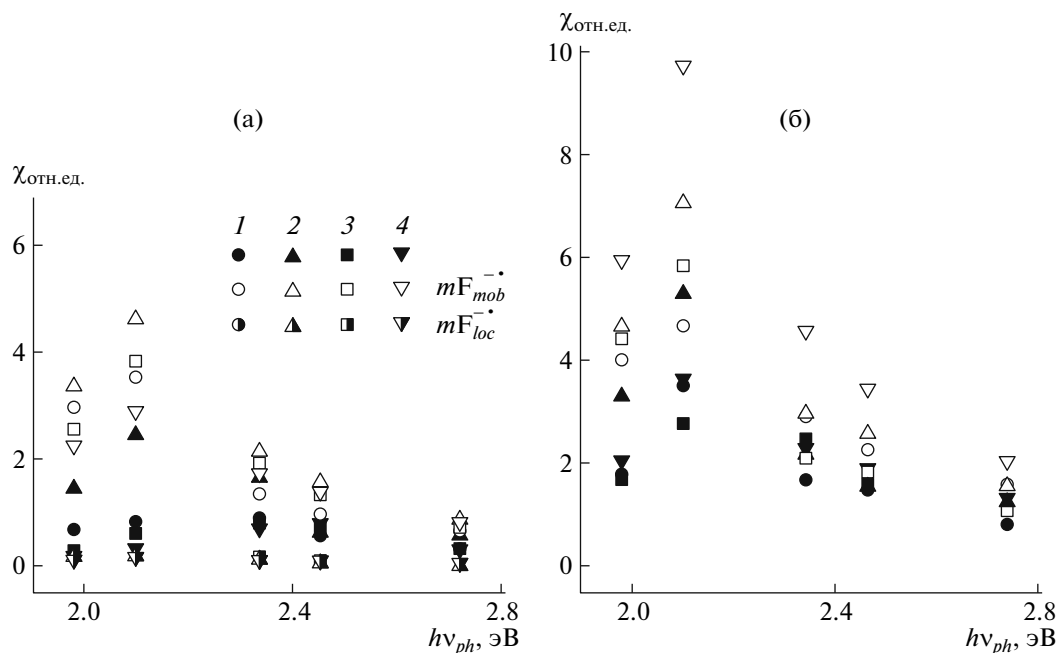


Рис. 3. Зависимости вкладов локализованных поляронов (темные точки), локализованных анион-радикалов метанофуллеренов (наполовину закрашенные точки) и подвижных анион-радикалов метанофуллеренов (светлые точки) в эффективную парамагнитную восприимчивость исходных и модифицированных композитов ПГТ–МЭФБК (а) и ПГТ–*бис*-МЭФБК (б) от энергии инициирующих фотонов $h\nu_{ph}$. Температура регистрации 77 К.

где n_f – количество радикалов метанофуллерена, приходящееся на полимерную единицу, $\alpha = (3/2)2\pi J/\hbar\omega_{hop}$ и J – константа обменного взаимодействия спинов в радикальной паре, ω_{hop} – скорость прыжков зарядов между двумя соседними одинаковыми тиофеновыми кольцами. Величину ω_{hop} можно оценить с хорошим приближением, используя полуклассическую теорию Маркуса для сопряженных полимеров [29]

$$\omega_{hop} = \frac{4\pi^2}{\hbar} \frac{t_{1D}^2}{\sqrt{4\pi E_r k_B T}} \exp\left(-\frac{E_r}{4k_B T}\right), \quad (3)$$

где t_{1D} – энергия обменного взаимодействия электронов между начальным и конечным состояниями (внутрицепочечный интеграл перекрытия); E_r – энергия внутри- и внешнесферной реорганизации носителей зарядов вследствие их взаимодействия с фононами решетки. В работе [30] была определена величина $E_r = 1.18$ эВ для ПГТ, которая с температурой несколько уменьшалась. Обработка композитов УЗ, СВЧ и теплом, возможно, приводит к изменению распределения парамагнитных частиц по энергии реорганизации. Уменьшение энергии реорганизации из-за температурных колебаний тиофеновых колец в процессе обработки композитов должно уширять линию ЭПР. Такое взаимодействие в изучаемых композитах аналогично модуляции переноса заряда в органических кристаллах тепловыми молекулярными движениями [31].

Парамагнитная восприимчивость носителей заряда в композитах

Эффективная спиновая восприимчивость χ парамагнитных центров в изучаемых композитах содержит вклады от мобильных и локализованных поляронов χ_p и анион-радикалов метанофуллеренов χ_F , (рис. 1 и 3). Эти компоненты получились отдельно путем деконволюции суммарного спектра фотоиндуцированного ЭПР и последующего двойного интегрирования его компонент. При освещении в объемном гетеропереходе 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 по полимерным цепям через энергетические барьеры и их последующим туннелированием к анионам метанофуллерена [32]. Поскольку образцы различались по способу приготовления, то не представлялось возможным количественно определить в них результирующие значения концентрации носителей зарядов, однако качественные выводы о влиянии обработки композитов и энергии падающего света на относительные величины χ_p и χ_F сделать можно. На рис. 3 видно, что концентрация фотоиницированных поляронов и анион-радикалов фуллерена характеризуются колоколообразной зависимостью от энергии падающих

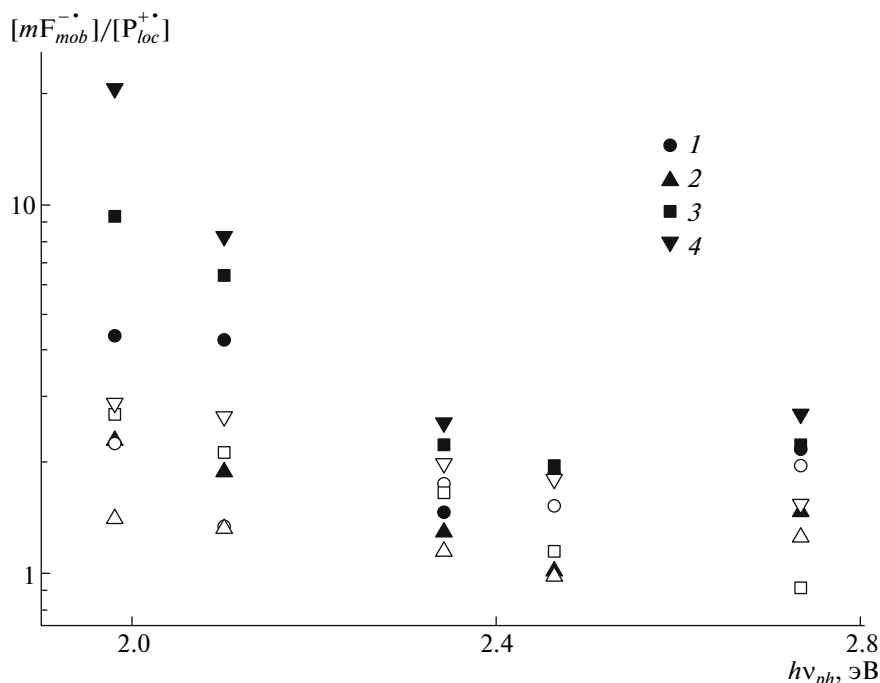


Рис. 4. Зависимость от энергии фотонов $h\nu_{ph}$ отношения числа подвижных анион-радикалов метанофуллере́на к числу локализованных поляронов, $[mF_{mob}^{-\cdot}]/[P_{loc}^{+\cdot}]$, инициированных при 77 К в исходных и модифицированных композитах ПГТ–МЭФБК (темные точки) и ПГТ–*bis*-МЭФБК (светлые точки).

фотонов с максимумом ~ 2.1 эВ. Эта величина близка к значению энергетической щели для ПГТ, равной 1.92 эВ [33]. Отметим, что количество захваченных анион-радикалов фуллеренов $mF_{loc}^{-\cdot}$ в композите ПГТ–МЭФБК практически не изменяется ни от энергии инициирующих фотонов, ни от способа приготовления композита. Можно также сделать вывод, что в модифицированных композитах ПГТ–МЭФБК и ПГТ–*bis*-МЭФБК количество носителей заряда увеличивается, при этом поляроны, захваченные ловушками, с большей вероятностью образуются в композите ПГТ–МЭФБК при облучении фотонами с энергией в диапазоне 2.1–2.5 эВ, в то время как для композита ПГТ–*bis*-МЭФБК характерен более узкий экстремум (~ 2.1 эВ). Гораздо важнее представляется сравнение отношения числа подвижных анион-радикалов метанофуллере́на к числу локализованных поляронов $[mF_{mob}^{-\cdot}]/[P_{loc}^{+\cdot}]$, в одном и том же образце, так как оно не зависит от количества образца на подложке (рис. 4). Видно, что отношение числа мобильных парамагнитных центров к локализованным $[mF_{mob}^{-\cdot}]/[P_{loc}^{+\cdot}]$ в композите ПГТ–МЭФБК при освещении фотонами с энергией 2.3–2.8 эВ равно $\sim 2:1$ и слабо изменяется при отжиге. Параметр $[mF_{mob}^{-\cdot}]/[P_{loc}^{+\cdot}]$, полученный для исходных образцов ПГТ–МЭФБК, при облучении энергиями фотонов 1.7–2.2 эВ достигает

4:1 и увеличивается до 10:1 и 14:1 при обработке образцов СВЧ и УЗ соответственно. В то же время величина $[mF_{mob}^{-\cdot}]/[P_{loc}^{+\cdot}]$ уменьшается при тепловом отжиге до 2:1 при облучении энергией 1.7–2.2 эВ. Несколько другие значения параметра $[mF_{mob}^{-\cdot}]/[P_{loc}^{+\cdot}]$ наблюдаются в композитах ПГТ–*bis*-МЭФБК. Отношение $[mF_{mob}^{-\cdot}]/[P_{loc}^{+\cdot}]$ составило $\sim 2:1$ для исходного ПГТ–*bis*-МЭФБК во всем диапазоне энергии инициирующих фотонов и слабо менялось при термической, СВЧ и УЗ обработке этого композита. По-видимому, отжиг композита ПГТ–МЭФБК приводит к уменьшению числа глубоких энергетических ловушек и, следовательно, к увеличению числа мобильных поляронов. В композите ПГТ–*bis*-МЭФБК структура более однородная по сравнению с ПГТ–МЭФБК, поэтому модификация СВЧ, УЗ и теплом слабо изменяет морфологию распределения энергетических ловушек в нем. Данный вывод подтверждается исследованием поверхностей образцов композитов с помощью метода СЭМ. На рис. 5 приведены фотографии поверхностей изучаемых образцов, полученных этим методом. Видно, что поверхность исходных композитов ПГТ–МЭФБК имеет островковую структуру, которая при нагревании образцов сглаживается и размывается. В образцах ПГТ–МЭФБК, модифицированных СВЧ и УЗ, снимок СЭМ поверх-

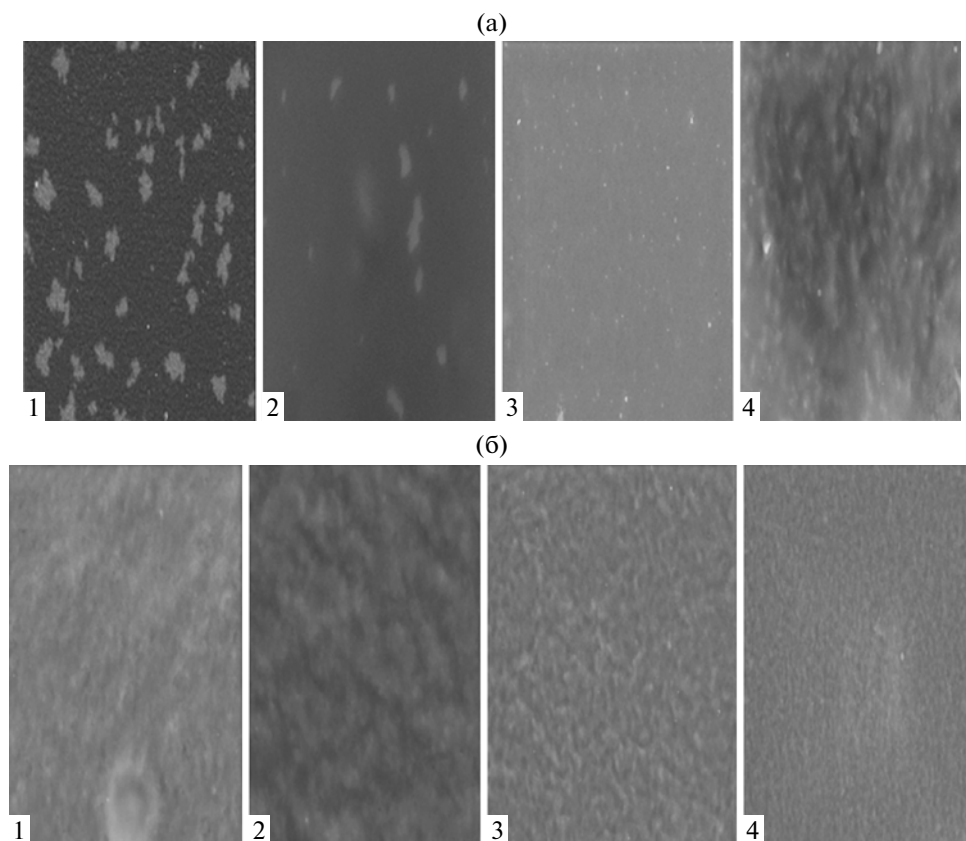


Рис. 5. Снимки ЭСМ для поверхностей композитов ПГТ–МЭФБК (а) и ПГТ–*bis*-МЭФБК (б).

ности композита показывает сплошную весьма однородную текстуру поверхности, существенно отличающуюся от поверхности исходного образца. В композите ПГТ–*bis*-МЭФБК наблюдается однородная гранулоподобная поверхность, которая слабо изменяется при обработке теплом, СВЧ или УЗ.

Электронная релаксация и динамика носителей заряда

Эффективные времена спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации поляронов и анион-радикалов фуллерена определяли из кривых насыщения их индивидуальных спектров фотоиндуцированного ЭПР по методике [21]. Подвижные поляроны, диффундирующие вдоль полимерных цепей и между полимерными цепями матрицы ПГТ с соответствующими коэффициентами диффузии D_{1D} и D_{3D} , а также псевдовращательная подвижность молекул метанофуллерена около своей главной оси со временем корреляции τ_c индуцируют в местах нахождения парамагнитных центров дополнительные магнитные поля, ускоряющие электронную релаксацию обоих спиновых ансамблей. Так как данная релаксация в сопряженных полимерах определяется в основ-

ном диполь-дипольным взаимодействием парамагнитных центров [34], то для указанных параметров можно записать следующие уравнения [35]:

$$T_1^{-1}(\omega_e) = \langle \omega^2 \rangle [2J(\omega_e) + 8J(2\omega_e)] \quad (4)$$

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

где $\langle \omega^2 \rangle = 1/10\gamma_e^4\hbar^2 S(S+1)n\Sigma ij$ – константа диполь-дипольного взаимодействия для n хаотично распределенных спинов в одной мономерной единице; Σij – решеточная сумма для порошка, $J(\omega_e) = (2D'_{1D}\omega_e)^{-1/2}$ при $D'_{1D} \gg \omega_e \gg D_{3D}$ или $J(0) = (2D'_{1D}D_{3D})^{-1/2}$ при $D_{3D} \gg \omega_e$ – функция спектральной плотности для квази-одномерного Q1D движения; $D'_{1D} = 4D_{1D}/L^2$, ω_e – резонансная угловая частота электронной прецессии, L – длина делокализации функции электрона в полимере, равная $\sim 4-5$ мономерным единицам для сопряженных полимеров подобным ПГТ [36]. Спектральная плотность для вращательной диффузии метанофуллерена равна $J_{rot}(\omega_e) = 2\tau_c/(1 + \tau_c^2\omega_e^2)$. Аналогичные спектральные функции использовались ранее при изучении спиновой динамики и в других сопряженных полимерах [34, 36].

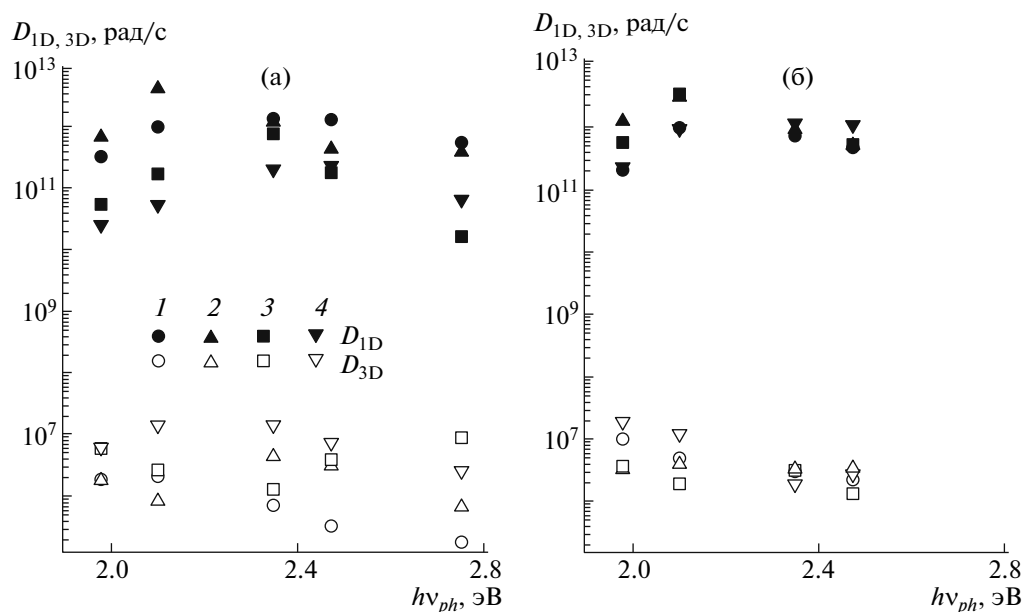


Рис. 6. Зависимости от энергии фотонов $h\nu_{ph}$ коэффициентов диффузии подвижных поляронов $P_{mob}^{+\bullet}$ вдоль цепей (темные точки) и между цепями (светлые) исходных и модифицированных композитов ПГТ–МЭФБК (а) и ПГТ–*bis*-МЭФБК (б). Температура регистрации 77 К.

Коэффициенты диффузии, рассчитанные из уравнений (4) и (5) для обоих типов фотоиндуцированных в композитах носителей заряда с использованием полученных выше данных, а также соответствующих спектральных плотностей, представлены на рис. 6 и 7 в зависимости от энергии облучающих фотонов. На представленных рисунках видно, что коэффициенты диффузии D_{1D} и D_{3D} поляронов существенно зависят от энергии возбуждающих фотонов и от модификации образцов. При замене МЭФБК на *bis*-МЭФБК эти зависимости менее выражены. Расчеты показывают, что в образцах ПГТ–МЭФБК после обработки СВЧ и УЗ отношение D_{1D}/D_{3D} уменьшается на 1.5–2 порядка, что свидетельствует об уменьшении анизотропии движения поляронов в полимерной матрице модифицированного композита. Отношение D_{1D}/D_{3D} , полученное для поляронов в композите ПГТ–*bis*-МЭФБК, практически не изменяется при его обработке теплом и СВЧ, однако, снижается примерно на порядок при его модификации ультразвуком в зависимости от энергии фотонов. Времена корреляции псевдovращения анион-радикалов фуллерена τ_c в исходном и отожженном композитах ПГТ–МЭФБК практически линейно увеличиваются с ростом энергии фотонов. Обратная величина этого параметра, полученная для образцов, обработанных УЗ и СВЧ, демонстрирует минимум при 2.35 эВ, вместе с тем величина D_{1D} поляронов этих же композитов характеризуется максимумом в области 2.1–2.3 эВ. При

освещении композитов ПГТ–МЭФБК, обработанных УЗ и СВЧ, наблюдается противоположное изменение коэффициентов диффузии поляронов и величины τ_c^{-1} (рис. 6 и 7). Это может свидетельствовать об увеличении размеров кристаллических кластеров полимерной и фуллереновой фаз после модификации ПГТ–МЭФБК (в них облегчена квази-одномерная диффузия поляронов и затормаживается псевдо-вращательная подвижность молекул метанофуллерена), а также об уменьшении взаимодействия полимера и фуллерена на границе раздела этих фаз. В случае композита ПГТ–*bis*-МЭФБК наблюдается противоположная зависимость вращательной подвижности метанофуллеренов от энергии иницирующих фотонов. В исходном и отожженном образце ПГТ–*bis*-МЭФБК величина τ_c^{-1} анион-радикалов метанофуллерена проявляет зависимость с максимумом при 2.3 эВ. Коэффициент диффузии поляронов D_{1D} в ПГТ–*bis*-МЭФБК, тоже демонстрирует зависимость от энергии фотонов с максимумом при 2.1 эВ. В отличие от композита ПГТ–МЭФБК, в случае образцов ПГТ–*bis*-МЭФБК, обработанных УЗ и СВЧ, происходит симбатное изменение коэффициентов диффузии D_{1D} поляронов и величины τ_c^{-1} метанофуллеренов с экстремумами при $h\nu_{ph} = 2.10$ и 2.35 эВ соответственно. Такой эффект, по-видимому, связан с наличием двух одинаковых функциональных групп в композите ПГТ–*bis*-МЭФБК, приводящих к большему взаимодействию на гра-

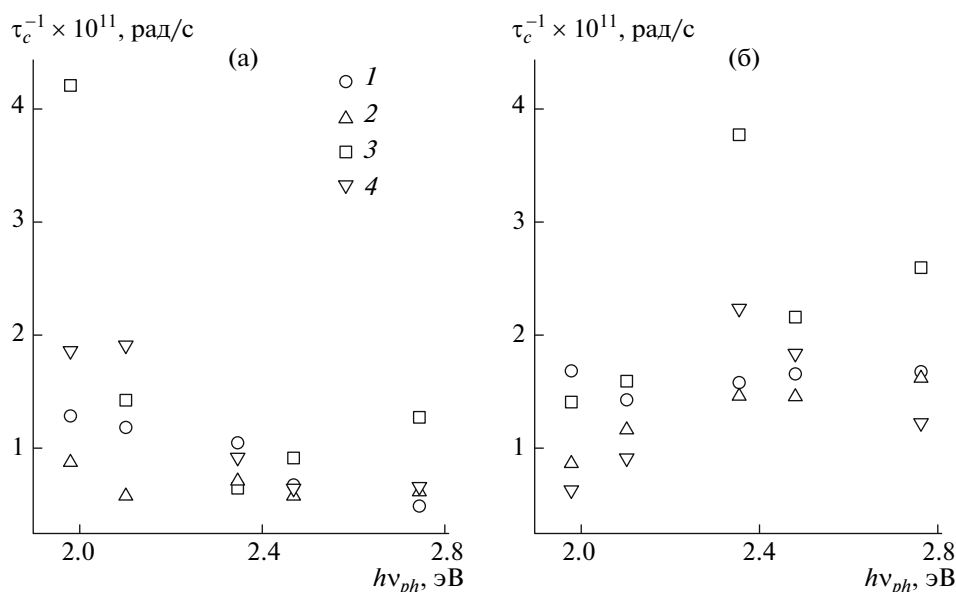


Рис. 7. Зависимости от энергии фотонов $h\nu_{ph}$ обратного времени корреляции $1/\tau_c$ псевдо-вращательной подвижности анион-радикалов метанофуллеренов МЭФБК (а) и бис-МЭФБК (б) в полимерной матрице исходных и модифицированных композитов ПГТ–МЭФБК и ПГТ–бис-МЭФБК соответственно. Температура регистрации 77 К.

ницах полимерных и фуллереновых фаз в объемном гетеропереходе.

Для интерпретации полученных данных о подвижности носителей заряда можно использовать несколько теоретических моделей. Из работы [14] следует, что квази-одномерная диффузия поляронов в образцах характеризуется значительной температурной зависимостью. Это может быть связано с рассеянием поляронов на фононах решетки в кристаллических доменах, распределенных в полимерной матрице, согласно модели, предложенной в работе [37]. Эта модель использовалась для интерпретации внутрицепочечной диффузии поляронов в различных сопряженных полимерах [34, 38–40]. Взаимодействие носителей заряда с фононами полимерной решетки должно приводить к следующей зависимости коэффициента квази-одномерной диффузии D_{1D} поляронов [37]:

$$D_{1D} = \frac{\pi^2 M t_0^2 k_B T^2}{h^3 \alpha_{eph}^2} \left[\sinh\left(\frac{E_{ph}}{k_B T}\right) - 1 \right] = D_{1D}^{(0)} T^2 \left[\sinh\left(\frac{E_{ph}}{k_B T}\right) - 1 \right], \quad (6)$$

где M – масса полимерной единицы; t_0 – интеграл переноса, равный для π -электронов 2.5–3.0 эВ; α_{eph} – константа электрон-фононного взаимодействия, E_{ph} – энергия фононов.

Для интерпретации межцепочечного переноса заряда может быть использован формализм прыжков поляронов, контролируемых энергетически ловушками с концентрацией n_l и глубиной E_l ,

образующихся на полимерных цепях аморфных низкоразмерных систем [41]. Принимая во внимание, что межцепочечная подвижность носителей заряда μ_{3D} и коэффициент диффузии D_{3D} связаны соотношением $\mu_{3D} = e D_{3D} d^2 / k_B T$ и комбинируя уравнения (18) и (25) из [41], в предельном случае низкой концентрации ловушек получим выражение:

$$D_{3D} = v_0 \left(\frac{R_{ij}}{d}\right)^2 \exp\left(-\frac{2R_{ij}}{r}\right) \times \exp\left(\frac{E_l}{2k_B T_{cr}}\right) \exp\left[-\frac{E_l}{2k_B T} \left(\frac{\sigma_0}{k_B T}\right)^2\right], \quad (7)$$

где v_0 – начальная частота прыжков; d – постоянная решетки; $T_{cr} = E_l / 2k_B \ln(n_l)$ – критическая температура, при которой происходит переход от режима контролируемого ловушками переноса носителей к режиму их скачкового переноса от ловушки к ловушке; σ_0 – ширина исходного энергетического распределения прыжковых состояний в отсутствие ловушек. Нами было показано [14], что межцепочечная динамика поляронов в композитах ПГТ–МЭФБК и ПГТ–бис-МЭФБК хорошо описывается в рамках предложенной теории. Оказалось, что при замене пропаноиона МЭФБК на бис-МЭФБК в такой системе происходит уменьшение величины E_l и некоторое увеличение параметра T_{cr} . Это должно указывать на уменьшение числа и глубины ловушек вследствие роста кристалличности полимерной матрицы. Представленные данные показывают, что параметры E_l и T_{cr} существенно зависят от

энергии иницирующих фотонов, достигая своих минимума и максимума при $h\nu_{ph} \sim 2.5$ эВ соответственно. Подвижность молекул метанофуллеренов в изучаемых композитах может быть интерпретирована в рамках теории Пайка [42] как перескок этих носителей заряда под действием решеточных фононов между локализованными состояниями с энергетическим барьером E_b , оказавшимся равным 0.04–0.08 эВ [14]. Эта величина зависит от энергии фотонов и близка к значениям, полученным, например, для молекулярной динамики в поликристаллических фуллеренах [43] и их комплексах с трифениламинами [44].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Структурная неоднородность полимер–фуллереновой системы приводит к образованию в ней под действием света энергетических ловушек различной глубины и распределения, захватывающих поляроны. Сравнительное исследование переноса заряда в объемных гетеропереходах, образованных цепями ПГТ и метанофуллеренами, показало, что основные магнитно-резонансные, релаксационные и динамические параметры носителей заряда, поляронов и анион-радикалов метанофуллеренов, определяются структурой и конформацией композита, а также энергией возбуждающих фотонов. Замена МЭФБК на бис-МЭФБК увеличивает планарность и упорядочение такой матрицы, что ускоряет в ней локальные молекулярные колебания и, тем самым перенос заряда в композите. Конформация композита ПГТ–бис-МЭФБК представляется более устойчивой, прежде всего за счет наличия дополнительной функциональной группы метанофуллера. Об этом свидетельствует более слабое влияние модификации ИК, СВЧ и УЗ на соотношение числа образовавшихся мобильных и локализованных носителей заряда $[mF_{mob}^-]/[P_{loc}^+]$ в композите ПГТ–бис-МЭФБК по сравнению с композитом ПГТ–МЭФБК. Это подтверждается также результатами исследования СЭМ поверхности образцов. Электронная релаксация носителей зарядов, фотоиницированных в обоих композитах, определяется динамикой, структурой и конформацией их микроокружения и существенно зависит от энергии возбуждающих фотонов. Энергетический барьер, необходимый для перескока полярона на соседнюю цепь полимерной матрицы обоих композитов, в основном превышает барьер его диффузии вдоль полимерной цепи. Однако после модификации УЗ и СВЧ в композитах ПГТ–МЭФБК существенно уменьшается анизотропия диффузии поляронов. Напротив, при замене МЭФБК на бис-МЭФБК энергия псевдотворения глобулы фуллера несколько уменьшается. Это связано с замораживанием мо-

лекулярного псевдотворения фуллера в более кристаллическом композите ПГТ–бис-МЭФБК. Поэтому, как и предсказывалось, использование бис-МЭФБК с более высоким значением НСМО_A по сравнению с МЭФБК действительно упорядочивает структуру и минимизирует энергетические потери при переносе заряда в таких солнечных элементах. Энергетика разделения и переноса заряда, а также взаимодействие носителей заряда с их последующей рекомбинацией в объемном гетеропереходе представляются важными факторами образования в нем триплетных состояний, что должно учитываться при создании новых органических солнечных ячеек.

Авторы выражают благодарность Н.Н. Денисову за помощь в проведении эксперимента, а также Н.Н. Дрёмовой за регистрацию спектров СЭМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. So F., Kido J., Burrows P. // Mater. Res. Soc. Bull. 2008. V. 33. P. 663.
2. Sharma G.D. // Physics of Nanostructured Solar Cells. New York: Nova Science Publ., 2010. P. 363.
3. Green M.A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W. // Prog. Photovolt. 2010. V. 18. P. 346.
4. Hertel D., Bäessler H. // Chem. Phys. Chem., 2008. V. 9. P. 666.
5. Illescas B.M., Martin N. // Handbook of Nanophysics: Clusters and Fullerenes. Ed. by K.D. Sattler. Boca Raton: CRC Press, 2010. P. 909.
6. Ginder J.M., Epstein A.J., MacDiarmid A.G. // Synth. Met. 1991. V. 43. P. 3431.
7. Lenes M., Wetzelaer G.J.A.H., Kooistra F.B., Veenstra S.C., Hummelen J.C., Blom P.W.M. // Adv. Mater. 2008. V. 20. P. 2116.
8. Li G., Shrotriya V., Huang J., Yao Y., Moriarty T., Emery K., Yang Y. // Nat. Mater. 2005. V. 4. P. 864.
9. Huang J.H., Li K.C., Chien F.C., Hsiao Y.S., Kekuda D., Chen P.L., Lin H.C., Ho K.C., Chu C.W. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 9062.
10. Jarzab D., Cordella F., Lenes M., Kooistra F.B., Blom P.W.M., Hummelen J.C., Loi M.A. // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 16513.
11. Schafferhans J., Deibel C., Dyakonov V. // Adv. Energy Mater. 2011. V. 1. P. 655.
12. Buriak J.H. // Chem. Rev. 2002. V. 100. № 5. P. 1271.
13. Atkins T.M., Thibert A., Larsen D.S., Dey S., Browning N.D., Kauzlarich S.M. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 1271. DOI: 10.1021/ja207344u.
14. Krinichnyi V.I., Yudanov E.I. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2011. V. 95. P. 2302.
15. Brabec C., Scherf U., Dyakonov V. Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
16. Krinichnyi V.I. // Encyclopedia of Polymer Composites: Properties, Performance and Applications. Ed. by M. Lechkov, S. Prandzheva New York: Nova Sci. Publ., Hauppauge. 2009. Ch. 11. P. 417.

17. *Krinichnyi V.I., Balakai A.A.* // Appl. Magn. Reson. 2010. V. 39. P. 319.
18. *Krinichnyi V.I., Yudanova E.I., Spitsina N.G.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 16756.
19. *Witt F., Kruszynska M., Borchert H., Parisi J.* // J. Phys. Chem. Lett. 2010. V. 1. P. 2999.
20. *McCullough R.D.* // Adv. Mater. 1998. V. 10. P. 93.
21. *Poole C.P.* Electron Spin Resonance: a Comprehensive Treatise on Experimental Techniques. New York: Wiley, 1983.
22. *Marumoto K., Muramatsu Y., Takeuchi N., Kuroda S.* // Synth. Met. 2003. V. 135. P. 433.
23. *Janssen R.A.J., Moses D., Sariciftci N.S.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 9519.
24. *Krinichnyi V.I.* // Acta Mater. 2008. V. 56. P. 1427.
25. *Krinichnyi V.I.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2008. V. 92. P. 942.
26. *Eaton S.S., Eaton G.R.* // Appl. Magn. Reson. 1996. V. 11. P. 155.
27. *Wertz J.E., Bolton J.R.* Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications. London: Chapman and Hall, 1986.
28. *Замараев К.И., Молин Ю.Н., Салихов К.М.* Спиновый обмен. Теория и физико-химические приложения. Новосибирск: Наука, 1977.
29. *Lan Y.-K., Huang C.-I.* // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 14857.
30. *Cheung D.L., McMahon D.P., Troisi A.* // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 9393.
31. *Troisi A., Orlandi G.J.* // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 4065.
32. *Yan B., Schultz N.A., Efros A.L., Taylor P.C.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 180.
33. *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.
34. *Krinichnyi V.I.* // Synth. Met. 2000. V. 108. P. 173.
35. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. Москва: Иностранная литература, 1963.
36. *Nechtschein M.* // Handbook of Conducting Polymers. Ed. by T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds. New York: Marcel Dekker, 1997. P. 141.
37. *Kivelson S., Heeger A.J.* // Synth. Met. 1988. V. 22. P. 371.
38. *Krinichnyi V.I., Roth H.K., Konkin A.L.* // Phys. B. 2004. V. 344. P. 430.
39. *Krinichnyi V.I., Roth H.K.* // Appl. Magn. Reson. 2004. V. 26. P. 395.
40. *Krinichnyi V.I., Roth H.K., Schrödner M.* // Appl. Magn. Reson. 2002. V. 23. P. 1.
41. *Fishchuk I.I., Kadashchuk A.K., Bäessler H., Weiss D.S.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 205208/1.
42. *Pike G.E.* // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. P. 1572.
43. *Tycko R., Dabbagh G., Fleming R.M., Haddon R.C., Makhija A.V., Zahurak S.M.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 1886.
44. *Denisov N.N., Krinichnyi V.I., Nadtochenko V.A.* // Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. Ed. by K. Kadish, R. Ruoff. Inc. Pennington: The Electrochemical Society 1997. P. 139.