

УДК 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^а, *, В. И. Криничный^а, **, В. Р. Богатыренко^а,
Н. Н. Денисов^а, Д. И. Назаров^а

^аФГБУН 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 метанофуллерепа [6,6]-фенил-С₆₁-бутановой кислоты (МЭФС₆₁БК), 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 фуллерепа 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-2-тиенил-2',1',3'-бензотиадиазол)] (ПКДТБТ) вме-

сто 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:МЭФС₇₁БК 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 фуллерепа. 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 ФЭПР является одним из прямых, эффективных и точных методов исследования всех спин-зависимых процессов, протекающих в системах полимер:фуллерен. Он позволяет отдельно обнаружить и исследовать основные этапы формирования, разделения и рекомбинации спиновых носителей заряда. Из анализа спектров ФЭПР, зарегистрированных в отсутствие 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 нанокompозитах ПКДТБТ:МЭФС₆₁БК и ПФО-ДБТ:МЭФС₆₁БК были идентифицированы соответственно первый и второй порядок процесса рекомбинации спиновых носителей заряда.

В данной работе приведены результаты исследования методом ФЭПР процессов образования, релаксации и динамики спиновых носителей заряда, фотогенерированных при $T = 77$ К в полимерном нанокompозите ПФОТ:МЭФС₆₁БК в широком интервале изменения энергии фотонов 1.32–3.14 эВ. 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-(бифиофен)] (ПФОТ), производство American Dye Source, Inc., США. В качестве акцептора электронов использовался метиловый эфир 6,6-фенил-С₆₁-бутановой кислоты (МЭФС₆₁БК), 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 Вт в ультразвуковом очистителе DADI DA-968. Далее раствор прогревали при $T = 333$ К в 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 МЭФС₆₁БК, прогревали в течение 2.5 ч при $T = 333$ К и затем выдерживали при комнатной температуре в течение 20 ч. Концентрации ПФОТ и МЭФС₆₁БК в растворе составили 3×10^{-3} и 2×10^{-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 мм² 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 К, а также почти монохроматического света с энергией фотонов $h\nu_{ph}$ /светимостью I_l : 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 эВ/1500 лк, 2.64 эВ/2450 лк, 2.95 эВ/1520 лк и 3.14 эВ/630 лк. Значения I_l 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-

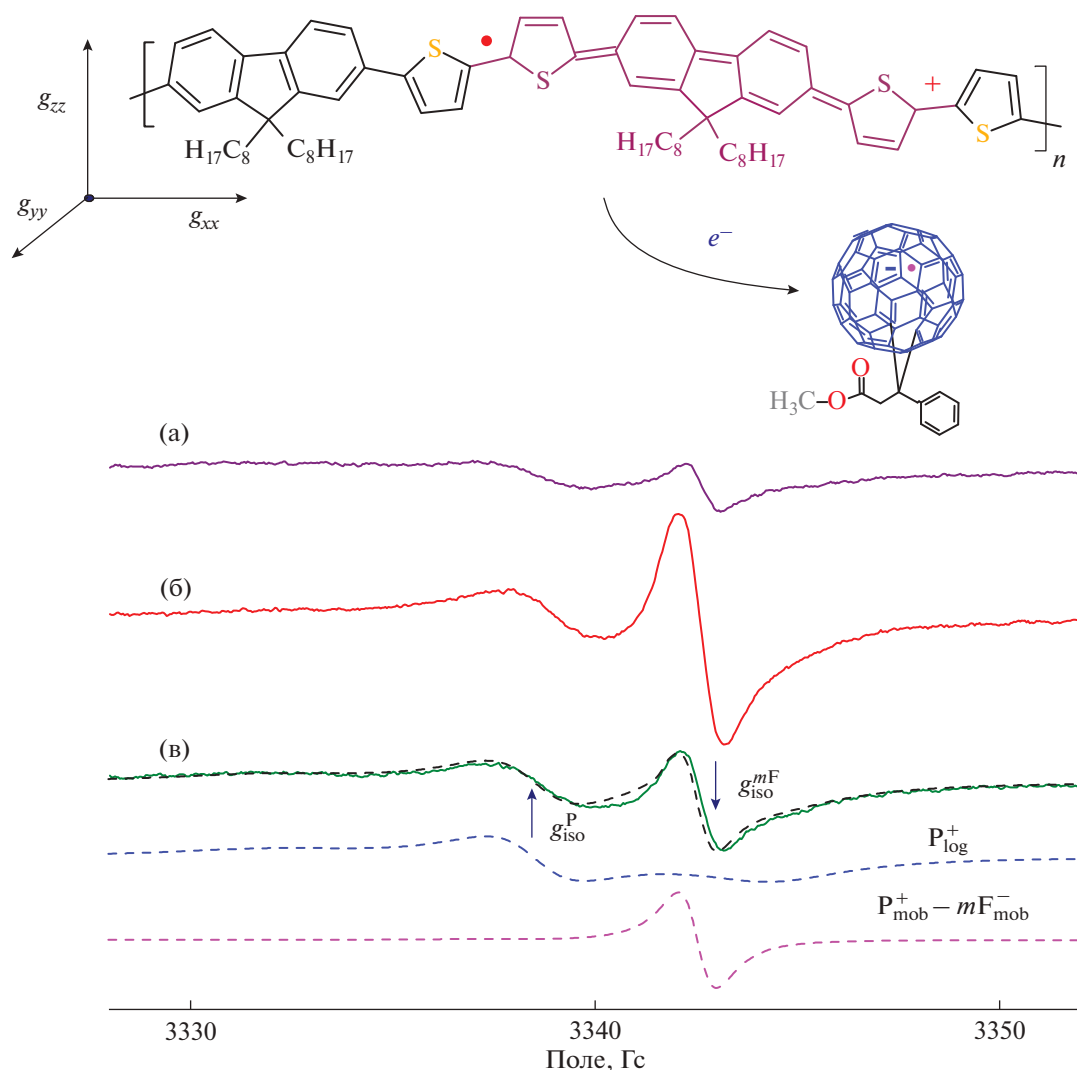


Рис. 1. Спектры ФЭПР носителей заряда в объемных гетеропереходах ПФОТ:МЭФС₆₁БК при непрерывном освещении фотонами с энергией $h\nu_{ph} = 1.46$ (а), 1.88 (б) и 2.38 эВ (в) при 77 К, нормированными на величину светимости I_l источников света. Пунктирными линиями на (в) сверху вниз показаны суммарный спектр, спектр ФЭПР локализованных поляронов P_{loc}^+ и мобильных радикальных пар $P_{mob}^+ \leftrightarrow mF_{mob}^-$, численно моделированных с использованием значений $\Delta B_{pp}^P = 2.91$ Гс, $\Delta B_{pp}^{mF} = 0.94$ Гс и отношением концентраций $[mF_{mob}^-] : [P_{loc}^+] = 1.0 : 9.9$. Сверху схематически показан перенос заряда с сополимерной цепи на молекулу метанофуллерена, сопровождающийся образованием полярона с элементарным положительным зарядом и спином $S = 1/2$.

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 ΔB_{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 $h\nu_{ph}$ при $T = 77$ К. 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 отдельно определить основные магнитно-резонансные параметры спиновых пакетов, фотогенерированных в композите фотонами света с различной энергией $h\nu_{ph}$. На рис. 1 приведен также моделированный суммарный спектр ФЭПР и его вклады, связанные с локализованными поляронами R_{loc}^{+} , захваченными спиновыми ловушками, и мобильными парами поляронов и анион-радикалов метанофуллеренов $R_{mob}^{+} \leftrightarrow mF_{mob}^{-}$. Отсутствие в спектрах вклада от локализованных анион-радикалов метанофуллерена mF_{loc}^{-} свидетельствует о меньшем числе энергетически глубоких ловушек способных захватывать такие парамагнитные центры.

Изотропный g -фактор, определенный для анион-радикалов метанофуллеренов, оказался равным $g_{iso}^{mF} = 1.99989$ и слабо зависимым от энергии фотонов $h\nu_{ph}$. Это значение находится вблизи $g_{iso}^{mF} = 1.99948$ [14] и 1.99987 [15], полученных для МЭФС₆₁БК в 2-мм (130 ГГц) диапазоне регистрации ФЭПР. 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 ΔE_{π^*} необходимой для возбуждения спина $n \rightarrow \pi^*$, константой взаимодействия λ спина с гетероатомом и его плотностью на этом гетероатоме $\rho(0)$, т.е. $g_{xx} \propto \lambda\rho(0)/\Delta E_{\pi^*}$, 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 $\sigma \rightarrow \pi^*$, он пропорционален величине $\lambda\rho(0)/\Delta E_{\sigma\pi^*}$ 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 ПФОТ:МЭФС₆₁БК 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, фотоиницированных в некоторых других фотovoltaических системах [11, 15], включая узкозонные сополимерные композиты [12, 13]. Величины g_{iso}^P , определенные при освещении композита ПФОТ:МЭФС₆₁БК ахроматическим белым светом с различной коррелированной цветовой температурой T_c , приведены в табл. 1.

На рис. 2 приведена зависимость g_{iso}^P для локализованных и мобильных поляронов в композите ПФОТ:МЭФС₆₁БК от энергии фотонов $h\nu_{ph}$. Из рисунка видно, что изотропный g -фактор поляронов характеризуется экстремальной зависимостью от энергии фотонов, которая хорошо описывается Гауссовым распределением:

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

где E_c – характеристическая энергия, σ – 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 $E_c = 2.54$ эВ и $\sigma = 1.72$ эВ. Полученные значения E_c и σ превышают значения, полученные для структурно близких композитов ПФО-ДБТ:МЭФС₆₁БК ($E_c = 2.0067$ и $\sigma = 1.174$ эВ) и ПКДТБТ:МЭФС₆₁БК ($E_c = 2.244$ и $\sigma = 1.945$ эВ) [12, 13], 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 g -фактора от энергии фотогенерации спинов.

На рис. 2 приведены зависимости ширины линии поляронов ΔB_{pp}^P и анион-радикалов метанофуллерена ΔB_{pp}^{mF} , фотогенерированных в композите ПФОТ:МЭФС₆₁БК при $T = 77$ К, от энергии фотонов $h\nu_{ph}$. Эти параметры, определенные при облучении образца источниками белого света с различными 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 $g_{\text{iso}}^{\text{P}}$, ширины линии ФЭПР поляронов $\Delta B_{\text{pp}}^{\text{P}}$ и метанофуллеренов $\Delta B_{\text{pp}}^{\text{mF}}$, отношение концентрации подвижных анион-радикалов метанофуллеренов к концентрации локализованных поляронов $[mF_{\text{mob}}^-]/[P_{\text{loc}}^+]$, коэффициенты диффузии полярона вдоль, $D_{1\text{D}}^{\text{P}}$, и между, $D_{3\text{D}}^{\text{P}}$, цепями сополимера, а также либрационной диффузии метанофуллерена вокруг своей основной молекулярной оси $D_{\text{rot}}^{\text{mF}}$, определенные при освещении композита ПФОТ:МЭФС₆₁БК ахроматическим, белым светом с различной коррелированной цветовой температурой T_c при $T = 77$ К

T_c , К Параметр	15000	5500	3300
$g_{\text{iso}}^{\text{P}}$	2.002 ₂₂	2.002 ₂₇	2.002 ₃₄
$\Delta B_{\text{pp}}^{\text{P}}$, Гс	2.89	2.97	3.17
$\Delta B_{\text{pp}}^{\text{mF}}$, Гс	1.03	1.07	1.05
$[mF_{\text{mob}}^-]/[P_{\text{loc}}^+]$	0.113	0.097	0.077
$D_{1\text{D}}^{\text{P}}$, рад/с	6.20×10^{11}	2.93×10^{11}	4.99×10^{11}
$D_{3\text{D}}^{\text{P}}$, рад/с	2.68×10^6	6.75×10^6	2.77×10^6
$D_{\text{rot}}^{\text{mF}}$, рад/с	7.24×10^{10}	1.03×10^{11}	1.23×10^{11}

дирующих вдоль полимерных цепей, с другими спиновыми носителями заряда, в том числе захваченными высокоэнергетическими ловушками. Анализ данных, приведенных на рис. 2, поз-

воляет сделать вывод о влиянии энергии фотона на обменное взаимодействие спиновых носителей заряда в исследуемом образце, в том числе локализованных в полимерной матрице. В этом

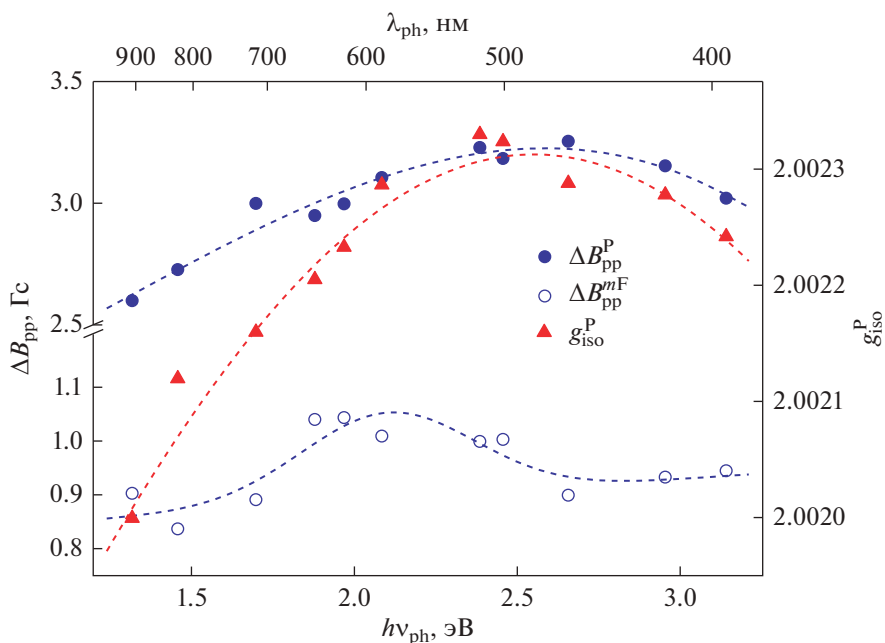


Рис. 2. Зависимости ширины линии спектров ФЭПР поляронов (●) и анион-радикалов метанофуллеренов (○), а также g -фактор поляронов (▲), фотогенерированных в ПФОТ:МЭФС₆₁БК при $T = 77$ К от энергии фотонов $h\nu_{\text{ph}}$. Верхняя и нижняя пунктирные линии проведены произвольно. Средняя пунктирная линия 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]:

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

где p_{ss} – вероятность столкновения таких центров со спином $S = 1/2$, зависящая от обменного интеграла; n_i – число сторонних спинов, приходящихся на каждую единицу полимера; ω_{hop} – частота прыжковой Q1D диффузии спина полярона. Характер зависимости на рис. 2 ширины линий ФЭПР ΔB_{pp}^P и ΔB_{pp}^{mF} от энергии фотогенерации и наличие экстремумов для поляронов при $h\nu_{\text{ph}} \approx 2.6$ эВ и анион-радикалов фуллеренов при $h\nu_{\text{ph}} \approx 2.1$ эВ, свидетельствует о проявлении более сильного обменного взаимодействия спинов поляронов со своим микроокружением по сравнению с анион-радикалами 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 ПФОТ:МЭФС₆₁БК, вычисленное из индивидуальных парамагнитных восприимчивостей спиновых носителей заряда, в зависимости от энергии генерирующих фотонов $h\nu_{\text{ph}}$. 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:МЭФС₆₁БК и ПКДТБТ:МЭФС₆₁БК [12, 13]. Из анализа приведенных данных можно сделать заключение, что концентрация локализованных поляронов P_{loc}^{+} превышает концентрацию мобильных поляронов P_{mob}^{+} и анион-радикалов фуллерена mF_{mob}^{-} , 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 ПФОТ:МЭФС₆₁БК демонстрируют более слабую зависимость отношения концентраций $[mF_{\text{mob}}^{-}]/[P_{\text{loc}}^{+}]$ с максимумом около 1.9 эВ. Эффективность преобразования энергии такими композитами должна расти с увеличением отношений концентраций $[mF_{\text{mob}}^{-}]/[P_{\text{loc}}^{+}]$. 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:МЭФС₆₁БК с момента выключения источника белого света с цветовой температурой $T_c = 5500$ 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 m в системе со спиновыми ловушками может быть оценен из анализа временного спада концентрации спинов $n(t)$ [9]:

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

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:МЭФС₆₁БК и ПКДТБТ:МЭФС₆₁БК, 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:МЭФС₆₁БК при моделировании экспериментальных кривых спада концентрации $n(t)$, оказались равными $k_r = 0.28 \text{ с}^{-1}$, $m = 2.34$ для $[P_{\text{loc}}^{+}]$ и $k_r = 0.0014 \text{ с}^{-1}$, $m = 2.23$ для

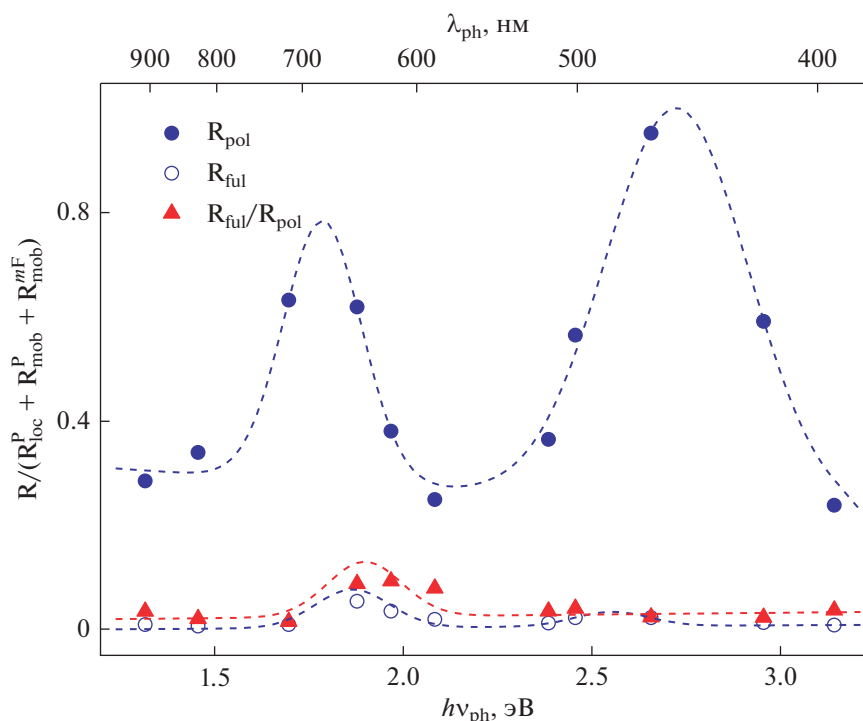


Рис. 3. Относительные концентрации, $[P_{loc}^{+*}]/[P_{loc}^{+*} + P_{mob}^{+*} + mF_{mob}^{-*}]$, $[mF_{mob}^{-*}]/[P_{loc}^{+*} + P_{mob}^{+*} + mF_{mob}^{-*}]$ и отношение $[mF_{mob}^{-*}]/[P_{loc}^{+*}]$ поляронов и анион-радикалов метанофуллерена, фотогенерированных в композите ПФОТ:МЭФС₆₁БК при $T = 77$ К в зависимости от энергии фотонов $h\nu_{ph}$. Полученные значения нормированы на величину светимости световых источников I_l . Пунктирные линии проведены произвольно.

$[mF_{mob}^{-*}]$. Это свидетельствует о втором порядке рекомбинации и близкой структурной упорядоченности в исследуемом композите и ПФО-ДБТ:МЭФС₆₁БК.

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]:

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

где $\kappa = k_B T/E_0$, E_0 – дисперсия энергий ловушек, δ – гамма-функция и v_d – частота прыжковой диффузии полярона при его высвобождении из ловушки. Сопоставление экспериментальных

данных, представленных на рис. 4, с теоретически рассчитанными показал, что поляроны и анион-радикалы метанофуллерена могут рекомбинировать в рамках указанной теории с дисперсией энергии $E_0 = 0.0486$ и 0.0139 эВ, соответственно, при $t \leq t_c \approx 40$ мин. При $t \geq t_c$ 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 $t \approx t_c$. Таким образом, процесс рекомбинации долгоживущих спиновых носителей заряда, образованных в результате диссоциации исходных экситонов, фотоиндуцированных в композите ПФОТ:МЭФС₆₁БК, 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_{1D}^P и D_{3D}^P , индуцируют в месте расположения других спинов дополнительное магнитное поле, ускоряющее электрон-

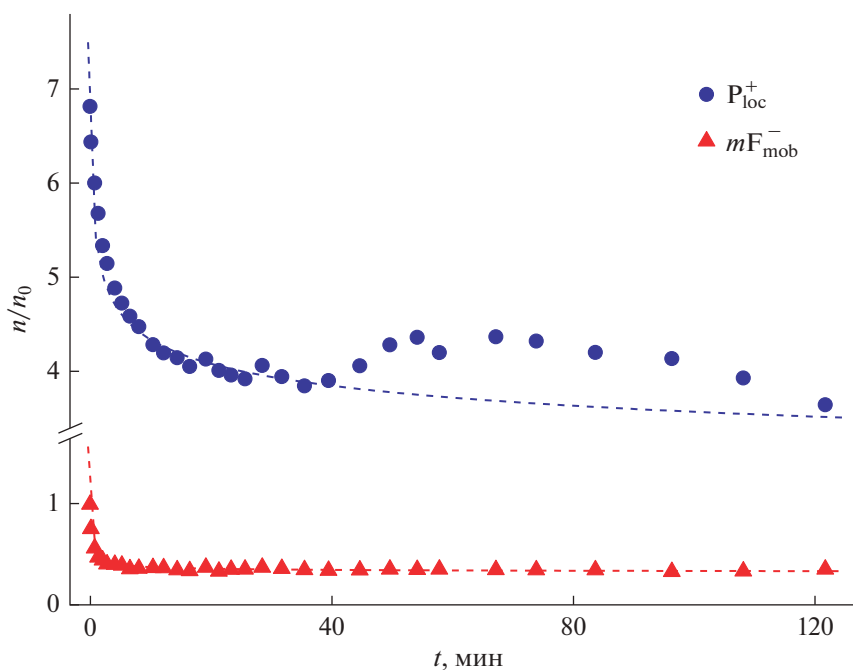


Рис. 4. Кинетика релаксации концентраций локализованных поляронов $[P_{loc}^+]$ и анион-радикалов метанофуллеренов $[mF_{mob}^-]$, фотогенерированных в ПФОТ:МЭФС₆₁БК источником белого света с корреляционной цветовой температурой $T_c = 5500$ К при $T = 77$ К. Верхняя и нижняя пунктирные линии показывают 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_{rot}^{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]:

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

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

где $\langle \omega^2 \rangle = 1/10 \gamma_c^4 \hbar^2 S(S+1) n \sum_{ij} -$ 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, \sum_{ij} – решеточная сумма, $J(\omega_c) = (2D_{1D}^l \omega_c)^{-1/2}$ (при $D_{1D}^l \gg \omega_c \gg D_{3D}^p$), $J(0) = (2D_{1D}^l D_{3D}^p)^{-1/2}$ (при $D_{3D}^p \gg \omega_c$) – функции спектральной плотности Q1D подвижности поляронов, $D_{1D}^l = 4D_{1D}^p/L^2$, ω_c – резонансная угловая частота прецессии электронного спина и L – степень спиновой делокализации в пре-

делах носителя заряда. При расчете параметров спиновой динамики в ПФОТ:МЭФС₆₁БК была использована величина $L = 3$, определенная ранее для ПКДТБТ [15]. Вращательные либрации анион-радикалов метанофуллерена с временем корреляции τ_c рассчитывались с использованием соответствующей функции спектральной плотности $J(\omega_c) = 2\tau_c/(1 + \tau_c^2 \omega_c^2)$.

На рис. 5 представлены зависимости коэффициентов D_{1D}^p и D_{3D}^p трансляционной диффузии поляронов, и коэффициента D_{rot}^{mF} либрационной диффузии анион-радикалов метанофуллерена в композите ПФОТ:МЭФС₆₁БК, рассчитанных из уравнений (5) и (6), от энергии фотонов $h\nu_{ph}$. Соответствующие параметры носителей заряда, фотогенерированных в композите при освещении источниками белого света с различной коррелированной цветовой температурой T_c , приведены в табл. 1. Из рис. 5 видно, что значения D_{1D}^p и D_{3D}^p , полученные для поляронов, слабо зависят от энергии фотонов, однако анизотропия динамики этих носителей заряда D_{1D}^p/D_{3D}^p возрастает на полтора порядка при увеличении энергии фотонов в диапазоне 1.32–3.14 эВ. Следует отметить, что коэффициенты диффузии D_{1D}^p и D_{3D}^p , полученные

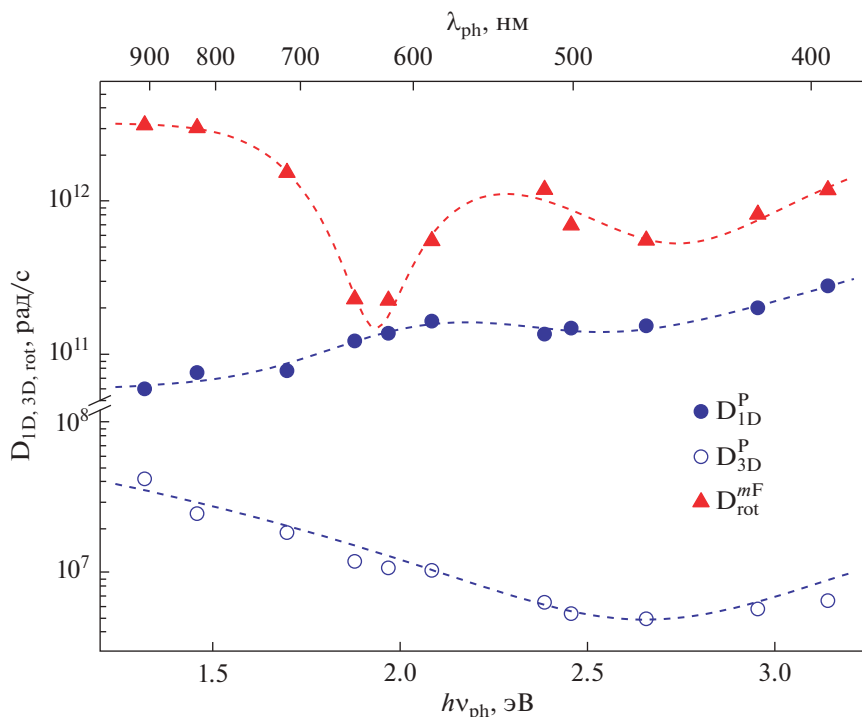


Рис. 5. Коэффициенты трансляционной диффузии поляронов P^{++} вдоль полимерных цепей, D_{1D} (●), и между полимерными цепями, D_{3D} (○), а также коэффициенты либрационной диффузии, D_{rot} (▲), анион-радикалов метанофуллерена mF_{mob}^{-} , фотогенерированных в ПФОТ:МЭФС₆₁БК в зависимости от энергии инициирующих фотонов $h\nu_{ph}$. Ошибки не превышают размеров точек, пунктирные линии проведены произвольно.

для ПФО-ДБТ:МЭФС₆₁БК, изменяются аналогичным образом в зависимости от $h\nu_{ph}$, в то время как в случае композита ПКДТБТ:МЭФС₆₁БК 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 ПФО-ДБТ:МЭФС₆₁БК [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:МЭФС₆₁БК 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 g -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 зависимость 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 ПФОТ:МЭФС₆₁БК 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 но-

вых 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.
2. *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.
5. *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. № 44. P. 16585.
9. *Lukina E.A., Uvarov M.N., Kulik L.V.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 32. P. 18307.
10. *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., Yudanov E.I., Bogatyrenko V.R.* // J. Phys. Chem. Solids. 2017. V. 111. № 1. P. 153.
13. *Krinichnyi V.I., Yudanov 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., Beauprè 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.]
19. *Houze E., Nechtschein M.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. № 21. P. 14309.
20. *Krinichnyi V.I., Yudanov 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.]