

УДК 541.64:537.3:543.422.27

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОДОБАВОК КУМАРИНА НА ДИНАМИКУ СПИНОВ В ПОЛИМЕРНОМ КОМПОЗИТЕ ПЗДТ/МЭФС<sub>61</sub>БК МЕТОДОМ СЭПР

© 2020 г. Е. И. Юданова<sup>а</sup>, \*, В. И. Криничный<sup>а</sup>, \*\*, Н. Н. Денисов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт проблем химической физики РАН, Проспект Академика Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

\*E-mail: yudan@icp.ac.ru

\*\*E-mail: kivi@cat.icp.ac.ru

Поступила в редакцию 17.02.2020 г.

После доработки 17.02.2020 г.

Принята к публикации 20.02.2020 г.

В работе представлены результаты ЭПР исследования магнитных, релаксационных и динамических параметров фотогенерированных спиновых носителей зарядов, возникающих под действием света в полимерных фотовольтаических композитах на основе поли(3-додецилтиофена) (ПЗДТ) и метилового эфира 6,6-фенил-С<sub>61</sub>-бутановой кислоты (МЭФКБ) при добавлении в систему кумарина. Показано, что концентрация поляронов и анион-радикалов фуллеренов характеризуется немонотонной зависимостью от энергии возбуждающих фотонов с экстремумами в области 1.9 и 2.7 эВ. Наибольший рост концентрации подвижных носителей заряда наблюдался в композитах с содержанием кумарина 3 и 6 вес. %. Обнаружено существенное замедление процесса рекомбинации носителей заряда после выключения света в композитах с добавкой 3–6 вес. % кумарина. Температурные зависимости концентраций подвижных и локализованных носителей заряда для образцов ПЗДТ/МЭФКБ с содержанием 3 вес. % кумарина показали увеличение обменного взаимодействия между носителями заряда. Полученные данные позволяют сделать вывод о влиянии кумарина на спиновые взаимодействия в полимерном композите.

*Ключевые слова:* объемный гетеропереход (ОГП), светоиндуцированный ЭПР (СЭПР), метанофуллерен, полярон, перенос зарядов, рекомбинация зарядов, спиновая релаксация

DOI: 10.31857/S0023119320040142

Органические полимерные полупроводники, обладающие уникальными электронными свойствами, привлекают большое внимание исследователей вследствие перспективности их использования в качестве активных матриц различных молекулярных устройств, например, полевых транзисторов, фотодиодов, датчиков и солнечных батарей [1]. Существенным преимуществом органических электронных устройств, наряду с повышенной функциональностью и эффективностью, является простота их изготовления и низкая стоимость. Эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую органическими фотовольтаическими элементами на основе композитов полимеров и фуллеренов в настоящее время достигает 10–17% [1–3]. Фотоны света в объемных гетеропереходах (ОГП) таких элементов генерируют связанные синглетные экситоны [4], последующая диссоциация которых приводит к образованию спиновых носителей заряда. Фундаментальной проблемой фотовольтаических элементов на основе органических

полимеров является возможность образования в них энергетически глубоких спиновых ловушек из-за разупорядоченности их матриц. Такие ловушки захватывают соответствующие носители заряда, что в итоге приводит к существенному снижению эффективной скорости их переноса. Различают несколько стадий преобразования энергии в ОГП [4]: 1) генерация экситонов при поглощении фотонов света, 2) диффузия экситонов к границе донорной и акцепторной фаз, 3) образование на границе этих фаз связанной электронно-дырочной пары, и ее последующая диссоциация на пару свободных носителей зарядов и, наконец, 4) транспорт носителей заряда в направлении соответствующих электродов. На каждой из этих стадий может происходить бимолекулярная геминальная или мономолекулярная негеминальная рекомбинация носителей заряда, которая в существенной степени определяется свойствами присутствующих в полимере спиновых ловушек заряда.

Одной из важных задач органической фотовольтаики является оптимизация морфологии композитов для достижения сбалансированного транспорта обоих носителей зарядов и повышения эффективности преобразования солнечной энергии. В работе [5] было показано, что добавление в полимерную фотовольтаическую ячейку (1–3) вес. % молекул диiodоктана улучшает морфологию композита и уменьшает заселенность электронных ловушек, что в конечном итоге уменьшает вероятность рекомбинации носителей зарядов. Добавка низкомолекулярных соединений может не только улучшить смешивание составляющих полимерных композитов на молекулярном уровне, но и ускорить электронные процессы фотогенерации и переноса зарядов в ОГП. Известно, что молекулы низкомолекулярного кумарина являются хорошим диспергирующим реагентом, антикоагулянт и фотофизическим активатором переноса энергии электронного возбуждения в люминесцентных приборах с высоким квантовым выходом [6]. Производные кумарина благодаря своим фотохимическим характеристикам, стабильности, хорошей растворимости и относительной простоте синтеза широко исследовались с целью создания на их основе различных электронных и фотонных приборов, таких как аккумуляторы солнечной энергии, элементы нелинейной оптики, флуоресцентные зонды, датчики, и другие функциональные материалы [7–9]. Это стимулировало нас к исследованию влияния кумарина на динамические и релаксационные параметры спиновых носителей заряда в фотовольтаических устройствах. Спиновая природа носителей заряда, генерированных световыми фотонами в полимер-фуллереновых композитах, предопределила использование с этой целью прямого метода ЭПР (СЭПР). В данной работе методом СЭПР исследуется полимерный фотовольтаический композит ОГП поли-(3-додецилтиофен)/метанофуллерен (ПЗДДТ/МЭФС<sub>61</sub>БК) при добавлении в систему микродобавок молекул кумарина.

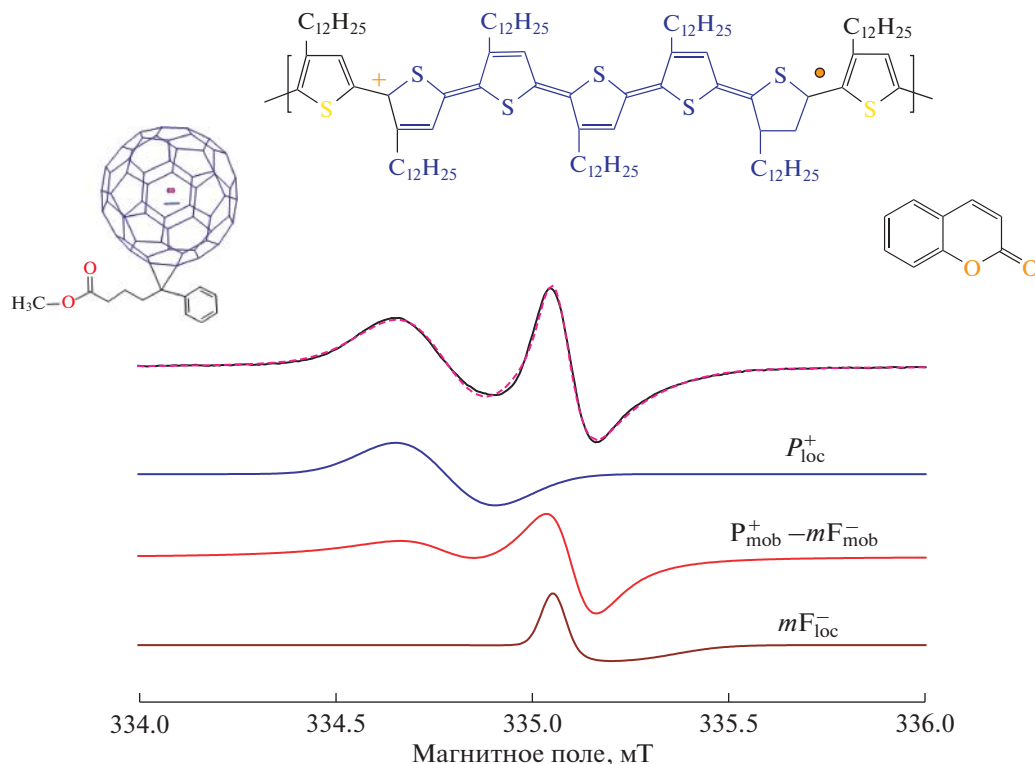
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался региорегулярный полимер поли(3-додецилтиофен) (ПЗДДТ) фирмы “Sigma-Aldrich” (США), метиловый эфир 6,6-фенил-С<sub>61</sub>-бутановой кислоты (МЭФС<sub>61</sub>БК), производство “Solenne BV” (Нидерланды) и коммерческий кумарин С<sub>9</sub>Н<sub>6</sub>О<sub>2</sub>, производства фирмы “Sigma-Aldrich” (США). Все вещества использовались без дополнительной очистки. Химические структуры этих компонентов схематически показаны на рис. 1. Полимер и метанофуллерен в массовом соотношении 1 : 1 растворяли в хлорбензоле до весовой концентрации 1 мас. %. Навески 6 мг ПЗДДТ и 6 мг МЭФС<sub>61</sub>БК растворяли 1.1 мл

хлорбензола, затем 10 мин обрабатывали ультразвуком мощности 50 Вт в ультразвуковом очистителе DADI DA-968, грели 30 мин при 333 К и еще раз озвучивали 10 мин. Так как кумарин плохо растворяется в хлорбензоле, то его растворяли в дихлорбензоле (2.6 мг кумарина в 1 мл дихлорбензола). Затем, путем соответствующих добавок раствора кумарина к раствору ПЗДДТ/МЭФС<sub>61</sub>БК были приготовлены следующие растворы: **1** – ПЗДДТ/МЭФС<sub>61</sub>БК без добавок; **2** – ПЗДДТ/МЭФС<sub>61</sub>БК + 3 вес. % кумарина; **3** – ПЗДДТ/МЭФС<sub>61</sub>БК + вес.6% кумарина; **4** – ПЗДДТ/МЭФС<sub>61</sub>БК + 9 вес. % кумарина; **5** – ПЗДДТ/МЭФС<sub>61</sub>БК + 21 вес. % кумарина. Полученные растворы тонким слоем наносились на керамические пластинки каплями объемом  $V = 5$  мкл постепенно по 1 капле с каждой стороны пластинки, по мере высыхания. Всего на каждую пластинку было нанесено по 75 мкл раствора каждого композита до получения образцов в виде двухсторонних пленок.

СЭПР измерения проводились с использованием радиоспектрметра ПС-100Х 3-см диапазона (9.7 ГГц) с максимальной мощностью СВЧ излучения 150 мВт и частотой ВЧ синхронного/фазового детектирования 100 кГц. Спектры СЭПР композитов регистрировали при 77 К с применением кварцевого дьюара, наполненного жидким азотом, а также в диапазоне (90–340) К с использованием температурной приставки БРТ и проточного кварцевого дьюара (СКБ Института органической химии РАН). Это исключало контакт образцов с атмосферным кислородом во всем диапазоне использованных температур. Спектр СЭПР композитов определялся в виде разницы светового и темного спектров ЭПР. Отношение сигнал/шум спектров СЭПР увеличивали накоплением сигнала при их многократном сканировании. Обработка и моделирование спектров СЭПР проводились с использованием программ EasySpin и OriginLab. Вклады неспаренных электронов различных носителей заряда в эффективную восприимчивость образца определялись путем разложения спектров СЭПР на составляющие по методу, описанному в работах [10–12]. Парамагнитная восприимчивость отдельных носителей зарядов, пропорциональная концентрации спинов, была определена путем двойного интегрирования спектров поглощения их спиновых пакетов вдали от условий их СВЧ насыщения.

Освещение образцов проводилось непосредственно в резонаторе ЭПР спектрометра с использованием кварцевого световода источника ахроматического, белого света с цветовыми температурами  $T_c = 15000$  К, 5500 К и 3300 К, а также монохроматического света с энергиями фотонов, изменяющимися в диапазоне  $h\nu_{ph} =$



**Рис. 1.** Экспериментальный СЭПР спектр композита ПЗДДТ/МЭФС<sub>61</sub>БК, облученный при 77 К источником света с энергией фотонов 1.89 эВ. Пунктирными линиями показаны теоретически рассчитанный эффективный спектр и его вклады за счет спинов локализованных поляронов и анион-радикалов фуллерена, а также пар подвижных поляронов и анион-радикалов фуллерена.

= (1.33–3.40) эВ на основе мощных светоизлучающих диодов, как это описано в работе [13].

Образцы для оптических измерений готовили из растворов композитов **1–5** в хлорбензоле в пропорциональном соотношении с последующим нанесением на кварцевую подложку и удалением растворителя. Ультрафиолетовые/видимые/ближние инфракрасные спектры (УФ/ВИД/ИК) поглощения пленок композитов получены на спектрофотометре Specord 250 (Analytik Jena) при  $T = 298$  К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из первых фотовольтаических систем, в которых изучалось образование спиновых носителей зарядов под действием света, был композит ПЗДДТ/МЭФС<sub>61</sub>БК. На рис. 1 приведены спектры СЭПР этого соединения, а также структуры входящих в него ингредиентов. Полимер ПЗДДТ без освещения проявляет сигнал ЭПР, который создается локализованными на примесях поляронами и характеризуется эффективным  $g$ -фактором  $g = 2.0025$  в температурной области 77–340 К [14]. При освещении композитов светом видимого спектра в образцах регистрируется светогенерированный спектр СЭПР, представляющий из себя

суперпозицию спектров отдельных спиновых носителей заряда. Оптические спектры поглощения УФ/ВИД/ИК композитов **1–5** при  $T = 298$  К приведены на рис. 2. Результирующие спектры УФ/ВИД/ИК являются суперпозицией спектров полимера, фуллерена и кумарина. Все составляющие композитов **1–5** имеют полосы поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Известно [15, 16], что кумарин имеет полосы поглощения при 280 и 320 нм, в то время как широкий пик в видимой области около 522 нм связан с переходом НОМО  $\pi - \text{LUMO } \pi^*$  в ПЗДДТ [17]. Полосы в областях 213, 257 и 329 нм (5.82, 4.82 и 3.77 эВ), относятся к фуллереновому молекулярному фрагменту  $\text{C}_{60}$  [18]. При увеличении концентрации кумарина в композитах **1–5** полосы поглощения в УФ области увеличиваются пропорционально концентрации кумарина, а полосы поглощения полимерной части композита практически не изменяются. Анализ спектров показывает, что выраженного влияния кумарина на структуру спектров поглощения полимер-фуллеренового композита не наблюдается. На рис. 1 также приведены спектры отдельных спиновых носителей заряда, полученные путем разложения суммарного спектра с учетом неразрешенной структуры индивидуальных линий и их главных значений  $g$ -тензо-

ров, определенных в работе [14]. Были выделены все составляющие спектров СЭПР от подвижных и локализованных спинов в композите, как для поляронов  $P_{\text{mob}}$  и  $P_{\text{loc}}$ , так и от анион-радикалов метанофуллерена  $F_{\text{mob}}$  и  $F_{\text{loc}}$ . Моделирование эффективного спектра СЭПР и каждого из его вкладов позволило отдельно определить ширины линий ЭПР, спиновые восприимчивости  $\chi$ , концентрации спинов и другие магнитно-резонансные параметры для  $P_{\text{mob}}$ ,  $P_{\text{loc}}$ ,  $mF_{\text{mob}}$  и  $mF_{\text{loc}}$ , а также контролировать изменение этих параметров при изменении экспериментальных условий. Так, была обнаружена зависимость числа спиновых носителей зарядов от температуры и частоты возбуждающих фотонов. На рис. 3 приведены отношения концентраций подвижных носителей зарядов  $R_{\text{mob}}^{mF}$  к концентрации поляронов  $R_{\text{loc}}^P$ , локализованных в спиновых ловушках композитов с различным содержанием кумарина **1–5**, в зависимости от энергии возбуждающих фотонов  $E_{\text{ph}}$  при  $T = 77$  К. Наблюдаются максимумы концентраций спинов  $R_{\text{mob}}^{mF}$  при возбуждении энергиями фотонов в области 1.9 и 2.8 эВ для всех исследованных композитов. Как видно из рис. 3 для образцов **2** и **3** относительные концентрации генерированных подвижных спинов были в 1.5–2 раза больше, чем в исходном образце **1**, в то время как для образцов **4** и **5** количество генерированных подвижных носителей заряда было в 2 раза меньше, чем в исходном **1**. Известно [6], что молекулы кумарина являются хорошими диспергирующими реагентами и при добавлении в 3 и 6 вес. % кумарина (образцы **2** и **3**) улучшают морфологию наших композитов, но при больших концентрациях молекулы кумарина формируют домены, что ухудшает морфологию полимерного композита. Энергия 1.9 эВ, при которой наблюдается первый экстремум в зависимости, близка к величине энергетической щели полимера ПЗДДТ. Ранее [19, 20] в композитах метанофуллерена и узкозонных сополимеров поли[(9,9-диоктилфлюоренил-2,7-диил)-со-(битиофен)], поли[2,7-(9',9'-диоктилфлюорен)-альт-4',7'-бис(тиофен-2-ил)бензо-2',1',3'-тиадиазол], поли[N-9'-гептадеканил-2,7-карбазол-альт-5,5-(4',7'-ди-2-тиенил-2',1',3'-бензотиадиазол)] мы также наблюдали аналогичные частотные зависимости, полученные для локализованных поляронов, с характерными максимумами вблизи 1.8 и 2.7 эВ. Это было объяснено преимущественным образованием локализованных поляронов в матрицах указанных сополимерных композитов со специфической 2Д морфологией, концентрация которых оказалась в изучаемых композитах более чувствительной к энергии фотонов, чем концентрации подвижных поляронов и анион-радикалов фуллерена. Однако добавка молекул кумарина в исследуемые композиты **1–5** приводит к увеличению в них кон-

центрации подвижных носителей заряда. Такое отличие, по-видимому, связано с 3Д морфологией композита ПЗДДТ/МЭФС<sub>61</sub>БК и влиянием микродобавок кумарина. При выключении света интенсивность спектров СЭПР начинает монотонно уменьшаться со временем вследствие рекомбинации носителей заряда. Из зависимостей, приведенных на рис. 4, следует, что сигнал от подвижных анион-радикалов метанофуллерена  $F_{\text{mob}}$  в системах **2** и **3** рекомбинирует после выключения света существенно медленнее, чем в исходном образце **1**, в то время как рекомбинация подвижных спиновых носителей заряда  $F_{\text{mob}}$  и  $P_{\text{mob}}$  в образцах **4** и **5** даже ускоряется по сравнению с исходным образцом **1**. Важно отметить, что в образцах **2** и **3** подвижные носители заряда регистрировались после выключения света в течение не менее 7 ч, что является следствием стабилизации концентрации подвижных носителей заряда в композитах в присутствии (3–6) вес. % молекул кумарина в модифицированных образцах. Возможно, в результате введения микродобавок кумарина и изменения морфологии композита ПЗДДТ/МЭФС<sub>61</sub>БК затрудняется псевдовращение молекул фуллерена, как это имело место при добавлении молекул пирена в работе [21], с другой стороны уменьшается количество, пространственный разброс и энергетическая глубина спиновых ловушек, аналогично тому, как это было установлено для модифицированных диодоктаном полимерных фотовольтаических ячеек [5]. Результатом этого является уменьшение вероятности рекомбинации подвижных носителей заряда  $F_{\text{mob}}$  и  $P_{\text{mob}}$ , увеличение их концентрации и ускорение динамики в объемных гетеропереходах ПЗДДТ/МЭФС<sub>61</sub>БК.

Температурная зависимость спиновой восприимчивости  $\chi$ , которая определяется концентрациями спинов поляронов  $R^P$  и метанофуллеренов  $R^{mF}$ , также важна для выявления взаимодействия подвижных и локализованных спинов в модифицированных композитах. Увеличение числа спиновых носителей в ОГП усиливает обменное взаимодействие между ними, которое характеризуется обменным интегралом. Согласно модели спиновых носителей заряда, взаимодействующих в разупорядоченных системах [22, 23], пары спинов, случайным образом распределенных в полимерной матрице, могут взаимодействовать с константой спинового обмена  $J_{\text{ss}}$ . Эта константа уменьшается при захвате спинов глубокими энергетическими ловушками, образующимися в разупорядоченной матрице и увеличивается при перекрывании волновых функций более подвижных спиновых пар. На рис. 5 приведены температурные зависимости концентрации локализованных поляронов  $R_{\text{loc}}^P$ , подвижных

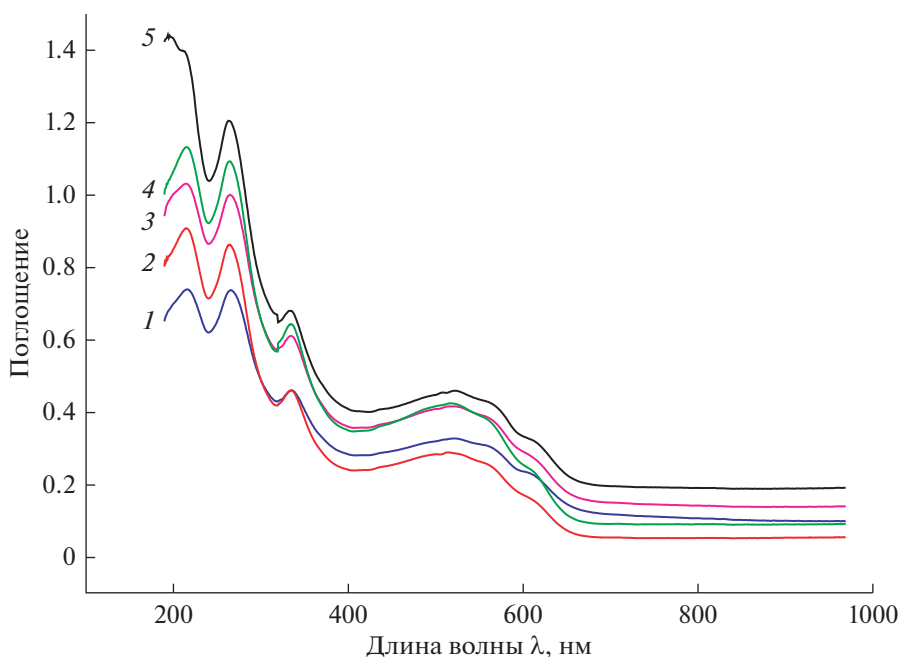


Рис. 2. Спектры поглощения УФ/ВИД/ИК композитов 1–5, полученные при  $T = 298$  К.

анион-радикалов фуллерена  $R_{\text{mob}}^F$  (равных концентрации подвижных поляронов  $R_{\text{mob}}^P$ ), а также отношения подвижных носителей заряда  $R_{\text{mob}}^{mF}$  к числу локализованных поляронов  $R_{\text{RT}}^P$ , зарегистрированных при  $T = 300$  К в исходном **1** и модифицированном **2** образцах. Из приведенных данных видно, что концентрации всех спиновых носителей заряда уменьшаются при нагревании образцов и характеризуются пиком в области  $T \approx 110$  К. Спад парамагнитной восприимчивости с ростом температуры может быть интерпретирован ускорением рекомбинации зарядов вследствие увеличения подвижности спиновых носителей, которая может быть описана в рамках представления Миллера–Абрагамса [24] диффузии поляронов между  $i$ -й и  $j$ -й узлами полимерной матрицы, энергия которых различается на величину  $\Delta E_{ij}$ . При анализе изменения парамагнитной восприимчивости следует также учитывать обменное взаимодействие между спиновыми носителями заряда, диффундирующими в полимерной матрице с относительной частотой  $\omega_0$ . Вероятность  $p$  такого взаимодействия характеризуется следующей зависимостью [25, 26]:

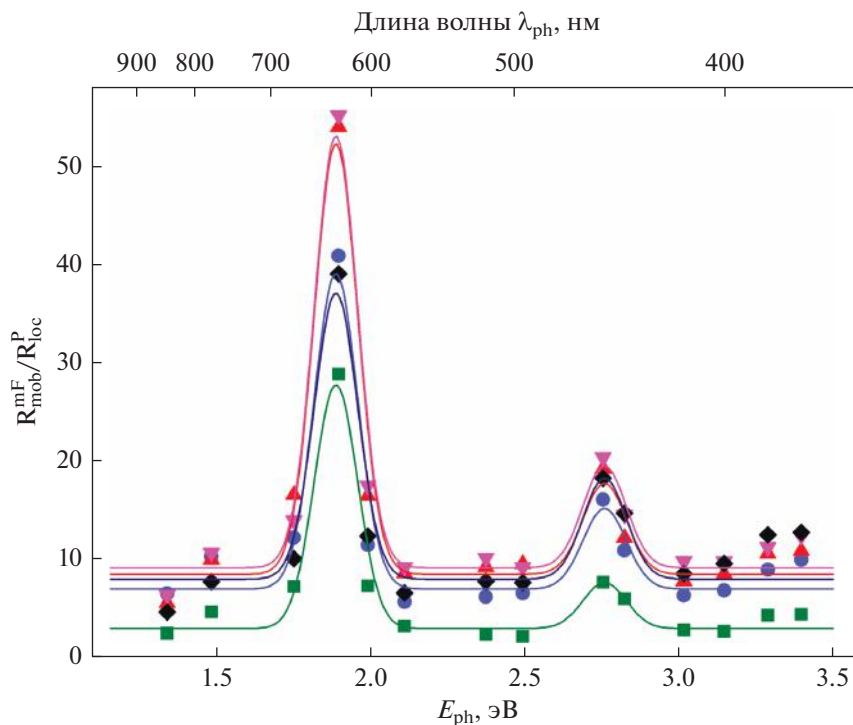
$$p = \frac{1}{21} \frac{\alpha^2}{1 + \alpha^2}, \quad (1)$$

где  $\alpha = (3/2)2\pi J_{\text{ss}}/\hbar\omega_0$ ,  $J_{\text{ss}}$  – константа спин-спинового обменного взаимодействия и  $\hbar$  – постоянная Паули. Такое взаимодействие может существенно изменяться при изменении температуры

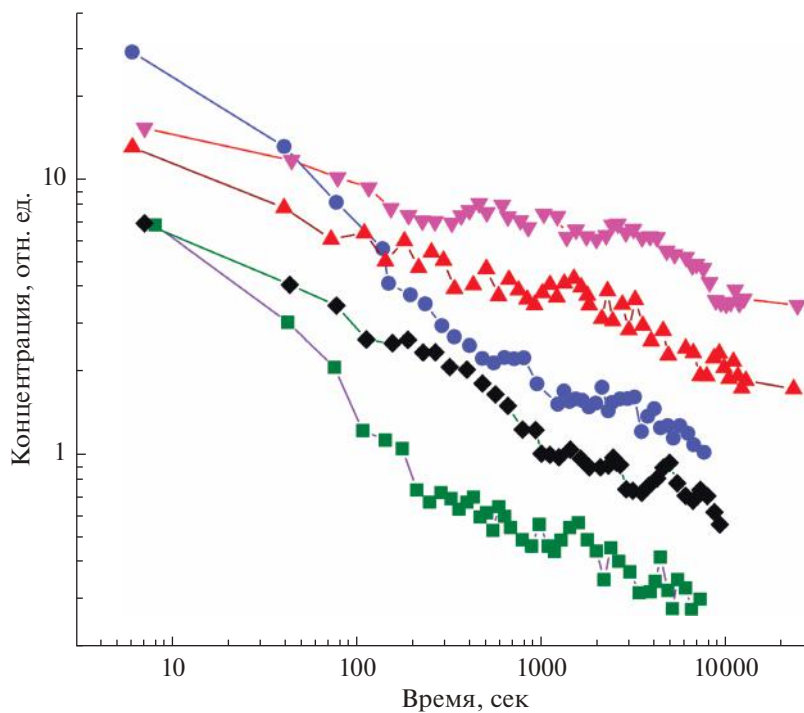
и должно являться причиной появления экстремального вклада в приведенные выше температурные зависимости. В итоге температурная зависимость эффективной парамагнитной восприимчивости может быть записана в виде суммы диффузионного и обменного вкладов [25, 26]:

$$\chi = \chi_1 \exp(\Delta E_{ij}/k_B T) + \chi_2 (1 + \alpha^2)/\alpha^2, \quad (2)$$

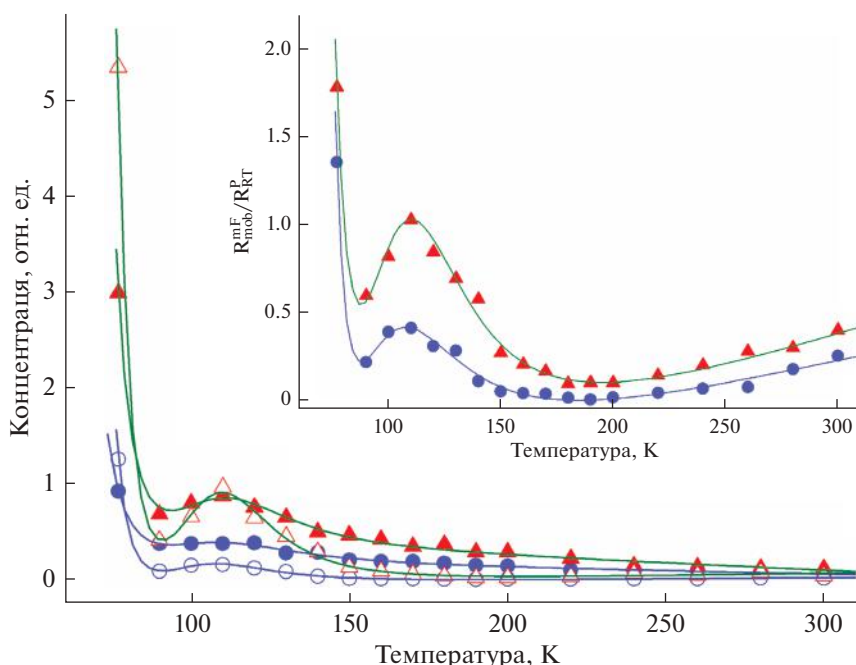
где  $\chi_1$  и  $\chi_2$  – константы. В табл. 1 приведены концентрационные и энергетические параметры ОГП композитов **1** и **2**, полученные из сопоставления экспериментально полученных и теоретически рассчитанных из уравнения (2) температурных зависимостей их парамагнитной восприимчивости. Как видно, модельные расчеты обеспечивают хорошее соответствие экспериментальным данным, полученным для этих образцов, что свидетельствует о применимости данной модели для описания указанных спин-зависимых процессов в изученных системах. Ранее нами также были зарегистрированы аналогичные температурные зависимости спиновой восприимчивости при исследовании многоспиновых фотовольтаических систем на основе ПЗДТ/МЭФС<sub>61</sub>БК и допированного полианилина [27, 28]. Рост восприимчивости  $\chi$  в работах [27, 28] был связан с увеличением спинового обмена при введении дополнительных спинов полианилина в ПЗДТ/МЭФС<sub>61</sub>БК, что сдвигало переход между пределами сильного и слабого обмена в данной многоспиновой системе. Добавление кумарина в композит ПЗДТ/МЭФС<sub>61</sub>БК улучшает морфологию образцов и способствует увеличению числа подвижных спиновых носителей заряда, что



**Рис. 3.** Зависимость отношения концентраций подвижных носителей  $R_{\text{mob}}^{mF}$  заряда к концентрации локализованных поляронов  $R_{\text{loc}}^P$ , захваченных спиновыми ловушками, от энергии возбуждающих фотонов  $E_{\text{ph}}$  при 77 К для композитов, с различным содержанием кумарина: 1 – (●); 2 – (▲); 3 – (▼); 4 – (■); 5 – (◆).



**Рис. 4.** Зависимость концентраций подвижных носителей заряда метанофуллеренов  $R_{\text{mob}}^{mF}$  и поляронов  $R_{\text{mob}}^P$  в модифицированных кумарином композитах ПЗДТ/МЭФС<sub>61</sub>БК от времени после выключения источника света 1.89 эВ при 77 К для образцов с различным содержанием добавок: 1 – (●); 2 – (▲); 3 – (▼); 4 – (■); 5 – (◆).



**Рис. 5.** Температурная зависимость концентрации спинов локализованных (заполненные значки) и подвижных (открытые значки) носителей заряда в композитах с различным содержанием добавок: **1** – (●, ○); **2** – (▲, △), облученных светом с энергией фотонов 1.89 эВ. На вставке: температурная зависимость отношения числа подвижных спиновых носителей заряда  $R_{\text{mob}}^{mF}$  к числу локализованных поляронов  $R_{RT}^P$ , определенных при  $T = 300$  К.

усиливает обменное взаимодействие между спинами подвижных и локализованных носителей заряда.

## ВЫВОДЫ

Впервые проведено СЭПР исследование процессов генерации, разделения, переноса и рекомбинации спиновых носителей заряда в ОГП исходного и модифицированных кумарином композитов ПЗДТ/МЭФС<sub>61</sub>БК в широком диапазоне изменения энергии фотонов и температуры. Под действием светового излучения происходит фотогенерация

положительно заряженных поляронов на цепях полимерной матрицы образцов и анион-радикалов метанофуллереа, а также захват части носителей зарядов высокоэнергетическими спиновыми ловушками, которые существенно зависят от количества микродобавок кумарина. Вклады локализованных и подвижных спиновых носителей заряда были определены путем разложения суммарного спектра СЭПР. Температурные зависимости концентраций подвижных и локализованных носителей заряда для модифицированных образцов выявили увеличение обменного взаимодействия между носителями заряда. Модификация исходного

**Таблица 1.** Величины  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  (отн. ед.),  $\omega_0$ ,  $\Delta E_{ij}$ ,  $E_{ss}$  и  $J_{ss}$ , рассчитанные из уравнения (1) и (2) для локализованных поляронов и подвижных анион-радикалов фуллереа, инициированных фотонами с энергией 1.89 эВ в исходном образце **1** ( $P_{\text{loc}}^{+\bullet}$  и  $mF_{\text{mob}}^{-\bullet}$ ) и модифицированном кумарином образце **2** ( $P_{\text{loc}}^{+\bullet}/3c$  и  $mF_{\text{mob}}^{-\bullet}/3c$ )

Спин-пакеты	$\chi_1$	$\chi_2$	$\omega_0, \text{c}^{-1}$	$\Delta E_{ij}, \text{эВ}$	$E_{ss}, \text{эВ}$	$J_{ss}, \text{эВ}$
$P_{\text{loc}}^{+\bullet}$	$2.02 \times 10^{-5}$	$3.73 \times 10^8$	$8.82 \times 10^7$	0.089	0.041	0.124
$mF_{\text{mob}}^{-\bullet}$	$4.94 \times 10^{-9}$	$1.31 \times 10^8$	$4.64 \times 10^8$	0.148	0.051	0.201
$P_{\text{loc}}^{+\bullet}/3c$	$1.67 \times 10^{-6}$	$8.45 \times 10^8$	$1.85 \times 10^8$	0.114	0.048	0.126
$mF_{\text{mob}}^{-\bullet}/3c$	$1.97 \times 10^{-8}$	$4.34 \times 10^9$	$2.76 \times 10^8$	0.149	0.056	0.078



композита оптимальным количеством кумарина приводит к увеличению концентрации подвижных носителей заряда благодаря высвобождению части локализованных носителей из спиновых ловушек, а также уменьшению вероятности их рекомбинации. Это существенно повышает эффективность преобразования света композита, а также предопределяет перспективность его использования в качестве прототипа органического накопителя энергии.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Государственного задания, номер Госрегистрации № АААА-А19-119032690060-9 при финансовой поддержке РФФИ грант № 18-29-20011-мк.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Organic Optoelectronics / Ed. by Wenping Hu, Wiley-VCH Verlag Weinheim. 2013. P. 507.
- Wang S.-F., Liu Y.-N., Yang J., Tao Y.-T., Guo Y., Cao X.-D., Zhang Z.-G., Li Y.-F., Huang W. // Chinese J. Pol. Sci. 2017. T. 35. № 2. P. 207.
- Meng L., Zhang Y., Wan X., Li C., Zhang X., Wang Y., Ke X., Xiao Z., Ding L., Xia R., Yip H.-L., Cao Y., Chen Y. // Science. 2018. T. 361. № 6407. P. 1094.
- Hertel D., Bässler H. // Chem. Phys. Chem. 2008. V. 9. P. 666.
- Zhanga H., Liua Y., Xua B., Chenb G., Wangc Ch., Wenc Sh., Lid Y., Liua L., Tiana W. // Org. Electronic. 2019. V. 67. P. 50.
- Владимиров Ю.А., Проскурнина Е.В. // Успехи Биол. Химии. 2009. Т. 49. С. 341.
- Schadt M., Seiberle H., Schuster A. // Nature. 1996. V. 381. P. 212.
- Jakubiak R., Bunning T.J., Vaia R.A., Natarajan L.V., Tondiglia V.P. // Adv. Mater. 2003 V. 15. P. 241.
- Jivaramonaikul W., Rashatasakhon P., Wanichwecharungruang S. // Photochem. Photobiol. Sci. 2010. V. 9. P. 1120.
- Krinichnyi V.I. // EPR spectroscopy of polymer:fullerene nanocomposites / Ed. by Thomas S., Rouxel D., Ponnamma D. Amsterdam, 2016. P. 202.
- Poluektov O.G., Filippone S., Martín N., Sperlich A., Deibel C., Dyakonov V.J. // Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 45. P. 14426.
- 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.
- Юданова Е.И., Криничный В.И., Богатыренко В.Р., Денисов Н.Н., Назаров Д.И. // Химия Высоких Энергий. 2019. Т. 53. № 3. С. 214.
- Krinichnyi V.I. // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2008. V.92. P. 942.
- Goodwin R.H., Pollock B.M. // Archives of Biochemistry and Biophysics. 1954. V. 49. P. 1(1).
- Montanaro D., Lavecchia D., Petrucci E., Zuorro A. // Chemical Engineering J. 2017. V. 323. P. 512.
- Niu J.Z., Cheng G, Li Z.H., Wang H.Z., Lou S.Y., Du Z.L. et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2008. V. 330. P. 62.
- Hare J.P., Kroto H.W., Taylor R. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 177(4–5). P. 394.
- Krinichnyi V.I., Yudanova E.I., Bogatyrenko V.R. // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2018. V. 174. P. 333.
- Krinichnyi V.I., Yudanova E.I., Denisov N.N., Bogatyrenko V.R. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 16533.
- Carati C., Gasparini N., Righi S., Tinti F. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 3. P. 6909.
- Kahol P.K., Mehring M. // Synth. Met. 1986. V. 16. P. 257.
- Clark W.G., Tippie L.C. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 2914.
- Nelson J. // Phys. Rev. B. 2003. T. 67. № 15. C. 155209/1.
- Houze E., Nechtschein M. // Phys. Rev. B. 1996. T. 53. № 21. C. 14309.
- Molin Y.N., Salikhov K.M., Zamaraev K.I. // Spin Exchange. / Berlin, 1980. [Молин Ю.Н., Салихов К.М. Замараев К.И. // Спиновый обмен. Теория и физико-химические приложения / Новосибирск: Наука СО, 1977].
- Krinichnyi V.I., Yudanova E.I., Wessling B. // Synth. Met. 2013. V. 179. P. 67.
- Юданова Е. И., Богатыренко В.Р., Криничный В.И. // Химия Высоких Энергий. 2016. Т. 50. № 1. С. 1.