

На правах рукописи

Лукина Екатерина Александровна

СВЕТОИНДУЦИРОВАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДОВ В  
КОМПОЗИТАХ ПОЛУПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ И  
ФУЛЛЕРЕНОВ ПО ДАННЫМ ИМПУЛЬСНОЙ ЭПР  
СПЕКТРОСКОПИИ

1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных  
состояний вещества

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук

**Научный руководитель Кулик Леонид Викторович**

доктор физико-математических наук, в.н.с., лаборатория химии и физики свободных радикалов, ИХКГ СО РАН

**Официальные Марьясов Александр Георгиевич**

**оппоненты** кандидат физико-математических наук, с.н.с. лаборатории магнитной радиоспектроскопии. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

**Виолета Константиновна Воронкова**

доктор физико-математических наук, с.н.с., в.н.с. лаборатории спиновой физики и спиновой химии, Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, г. Казань

**Ведущая организация**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

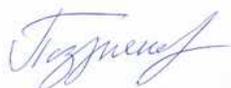
Защита диссертации состоится 16 ноября 2022 года в 15-00 часов на заседании Диссертационного совета 24.1.150.01 при ФГБУН Институте химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН) по адресу: 630090, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХКГ СО РАН и на сайте <http://kinetics.nsc.ru>. Текст автореферата размещён на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.minobrnauki.gov.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, Институтская, 3, ИХКГ СО РАН, учёному секретарю диссертационного совета 24.1.150.01; e-mail: [ref\\_dissovet@kinetics.nsc.ru](mailto:ref_dissovet@kinetics.nsc.ru).

Автореферат разослан “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2022 года

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



И. П. Поздняков

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы исследования**

В настоящее время очень важным является вопрос о преобразовании солнечной энергии в электрическую, так как потенциальная возможность использования солнечной энергии высока, кроме того, данный вид энергии является экологически чистым. Фотоэлектрический эффект, лежащий в основе работы полупроводниковой фотовольтаической ячейки, состоит в том, что в веществе при облучении светом образуются свободные носители заряда – электроны и дырки, которые собираются на соответствующих электродах. Существующие фотоэлементы, изготавливаемые в основном из неорганических материалов, например, кремния, отличаются достаточно высоким коэффициентом фотоэлектрического преобразования (КФП) (около 20-30%), высокой стоимостью и токсичностью производства. В связи с этим в настоящее время активно развивается область органической фотовольтаики: ведется разработка фотоэлементов на основе органических соединений. Использование органических материалов позволяет производить дешевые фотоэлементы в промышленных масштабах. Кроме того, органические фотоэлементы могут быть изготовлены на гибких подложках, что делает их более удобными в использовании, чем кремниевые. Основными проблемами органических фотоэлементов является низкий КФП (в среднем около 12-15%, максимум 18.2%) и слишком короткое время жизни без дополнительных технологий защиты. Специальные защитные покрытия позволяют увеличить срок службы органических фотоэлементов до нескольких лет, но являются достаточно дорогими, поэтому существенно увеличивают стоимость фотоэлемента.

Для создания органических фотоэлементов чаще всего используются композиты проводящих полимеров и производных фуллерена. Макромолекулы полимера и шарообразные молекулы фуллерена в таких композитах ведут себя как доноры и акцепторы электронов соответственно. В настоящее время ведутся также

разработки новых перспективных материалов, в основе которых в большинстве случаев лежат поликонденсированные гетероциклы.

Эффективность генерации зарядов светом в активном слое фотоэлемента очень высока (квантовый выход светоиндуцированного разделения зарядов близок к 100%), но КФП фотоэлемента существенно ниже. КФП ограничивается многими факторами, такими как: рекомбинация свободных зарядов до того, как они достигнут электродов, неполное поглощение света, плохая экстракция зарядов на электроды и др.

Несмотря на то, что органические фотоэлементы развиваются уже достаточно длительное время и даже нашли свое коммерческое применение, все еще не до конца изучены механизмы процессов, происходящих в активном слое фотоэлемента под действием света. Одной из нерешенных задач является исследование механизма разделения состояния с переносом заряда, являющегося промежуточной стадией в реакции светоиндуцированного разделения зарядов, на свободные заряды. Низкая диэлектрическая проницаемость органических веществ приводит к сильному кулоновскому притяжению между зарядами, механизм преодоления которого все еще не ясен. Одна из проблем заключается в сложности экспериментального исследования короткоживущего состояния с переносом заряда. Однако, при понижении температуры до 40-80 К, время жизни состояния с переносом заряда увеличивается настолько, что методы электронного парамагнитного резонанса ЭПР становятся пригодными для его исследования.

### **Степень разработанности темы исследования**

Несмотря на актуальность задачи исследования процесса светоиндуцированного разделения зарядов в композитах полупроводящих полимеров и фуллеренов, достаточно небольшое число исследований посвящено этому вопросу. Причина в основном заключается в сложности регистрации короткоживущего состояния с переносом заряда, являющегося интермедиатом данного процесса. Ранее состояние с переносом заряда исследовалось методом времяразрешенного (ВР) ЭПР, однако анализ и интерпретация

спектров ВР ЭПР достаточно сложны из-за низкого временного разрешения спектров и сложности самой системы. Был также использован оригинальный способ определить расстояния между поляронами путем измерения кинетики их туннельной рекомбинации методом импульсного лазерного фотолиза. Были предприняты попытки исследовать состояние с переносом заряда методом электронного спинового эха (ЭСЭ), однако до настоящего времени были получены только сигналы ЭСЭ в фазе, анализ которых без применения дополнительных методов достаточно сложен вследствие наложения различных компонентов сигнала.

### **Цель работы**

Целью диссертации является исследование процесса светоиндуцированного разделения зарядов в композитах полупроводящих полимеров и производных фуллеренов, наиболее широко используемых в органической фотовольтаике, а также характеристика состояния с переносом заряда, являющегося интермедиатом данного процесса.

### **Задачи исследования**

1. Регистрация светоиндуцированного состояния с переносом заряда в композитах различных полупроводящих полимеров и производных фуллеренов PC<sub>60</sub>BM и PC<sub>70</sub>BM методом импульсного ЭПР в X и Q-диапазонах СВЧ при криогенной температуре.
2. Определение распределения по расстояниям между поляронами в состоянии с переносом заряда в композитах PЗНТ/PC<sub>60</sub>BM и PЗНТ/PC<sub>70</sub>BM методом ЭСЭ вне фазы; для композита PЗНТ/PC<sub>70</sub>BM - изучение динамики изменения распределения по расстояниям с течением времени.
3. Определение величин обменного и дипольного взаимодействий в тесно-связанных спин-коррелированных поляронных парах полимер<sup>+</sup>/фуллерен<sup>•</sup> при помощи спиновых нутаций.
4. Определение скоростей спин-зависимой рекомбинации тесно-связанных спин-коррелированных поляронных пар в композите PЗНТ/PC<sub>60</sub>BM.

## **Научная новизна**

1. Впервые был получен сигнал ЭСЭ вне фазы от состояния с переносом заряда в композитах полупроводящих полимеров и производных фуллеренов, что доказывает, что состояние с переносом заряда является спин-коррелированной радикальной парой.
2. Определено распределение по расстояниям между поляронами в состоянии с переносом заряда, а также динамика его изменения с течением времени.
3. В композитах полупроводящих полимеров и производных фуллеренов впервые были обнаружены тесно-связанные спин-коррелированные поляронные пары с ненулевым обменным взаимодействием, а также выделены вклады в светоиндуцированный сигнал ЭПР абсорбционно/эмиссионно поляризованных поляронных пар с пренебрежимо малым магнитным взаимодействием и изменения спиновой поляризации долгоживущих поляронов, вызванное вспышкой лазера.

## **Теоретическая и практическая значимость**

Методами импульсного ЭПР получена важная для понимания процесса светоиндуцированного разделения зарядов в композитах полупроводящих полимеров и фуллеренов информация о структуре и свойствах состояния с переносом заряда. Детально описаны компоненты светоиндуцированного сигнала ЭПР данных композитов в фазе и вне фазы, определены распределения по расстояниям между поляронами в состоянии с переносом заряда и величины магнитных взаимодействий между ними.

## **Методология и методы исследования**

Метод светоиндуцированного ЭПР позволяет регистрировать заряды, возникающие в образце под действием света. Стационарный ЭПР позволяет наблюдать равновесную концентрацию зарядов при непрерывном освещении, а также уровень темного сигнала без освещения, возникающего из-за наличия в образце различных дефектов. Метод импульсного ЭПР (ЭСЭ) при синхронизации измерительной последовательности СВЧ-импульсов с импульсами лазера, используемыми для

генерации зарядов, позволяет наблюдать короткоживущие интермедиаты процесса разделения зарядов. Существенное преимущество эхо-детектируемого (ЭД) ЭПР перед стационарным и времяразрешенным методами заключается в возможности выделения различных компонентов в светоиндуцированном сигнале путем применения различных последовательностей СВЧ-импульсов, а также изменения их амплитуды. Метод ЭСЭ вне фазы, разработанный для изучения процесса фотосинтеза растений и бактерий, является мощным экспериментальным методом для исследования радикальных пар. При помощи данного метода удается выделить сигнал спин-коррелированных радикальных и поляронных пар (СКРП и СКПП) и определить величину дипольного взаимодействия между радикалами, а, следовательно, и расстояние между ними.

#### **Положения, выносимые на защиту.**

На защиту выносятся:

1. Экспериментальное подтверждение спин-коррелированной природы светоиндуцированного состояния с переносом заряда в исследованных композитах полупроводящих полимеров и производных фуллеренов.
2. Модель структуры состояния с переносом заряда, учитывающая делокализацию полярона по молекуле полимера и распределение по расстояниям между поляронами в паре.
3. Разложение на составляющие светоиндуцированного сигнала ЭД ЭПР в изученных системах. Наличие спин-коррелированных поляронных пар с ненулевым обменным взаимодействием между поляронами.
4. Определение вклада триплетного канала формирования состояния с переносом заряда в общий квантовый выход разделения зарядов в композите РЗНТ/РС<sub>60</sub>ВМ.
5. Оценка связи коэффициента фотоэлектрического преобразования и интенсивности сигнала тесно-связанных СКПП в композитах полупроводящих полимеров и производных фуллеренов.

## **Достоверность работы**

Достоверность представленных в диссертационной работе выводов и результатов обусловлена комплексным подходом к исследованиям с использованием современного экспериментального оборудования, а также применением современных методов анализа полученных результатов. Признание значимости результатов работы мировым научным сообществом основано на публикациях в рецензируемых зарубежных журналах и предоставлении докладов на российских и международных конференциях.

## **Апробация работы**

Материалы диссертации были представлены на следующих международных и российских научных конференциях: The III International Conference "Spin physics, spin chemistry and spin technology, SPCT-2018, (Novosibirsk, Russia); 13th International Conference on Organic Electronics – 2017, ICOE-2017, (Saint Petersburg, Russia); IX International Voevodsky Conference «Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes», 2017, (Novosibirsk, Russia); Spin Chemistry Meeting, 2017, (Schluchsee (Black Forest), Germany); Asia-Pacific EPR/ESR Symposium APES-2016, (Irkutsk, Russia); Humboldt Kolleg Nano-2016, (Kishinev, Moldova); IV International school for young scientists “Magnetic resonance and magnetic phenomena in chemical and biological physics”, 2016, (Novosibirsk, Russia); . International Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics, 2016, (Swansea, UK); Charge carrier dynamics at nanoscale, 2016, (Berlin, Germany); III Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики», 2016, (Черноголовка, Россия); 21-ая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых, 2015,( Омск, Россия); 14th Spin Chemistry Meeting, 2015, (Kolkata, India); European Conference on Molecular Electronics, 2015, (Strasbourg, France).

## **Личный вклад соискателя**

Результаты, представленные в диссертации, получены лично автором, либо при его непосредственном участии. Автор принимал активное участие в разработке плана исследований, проведении

измерений, анализе и обсуждении результатов, а также в написании публикаций по теме диссертационной работы.

### **Публикации**

По материалам диссертационной работы опубликовано 4 научных статьи в высокорейтинговых рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, а также 13 тезисов докладов на международных и российских научных конференциях.

### **Соответствие специальности 1.3.17. – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества**

Материалы диссертации соответствуют специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, а именно, пунктам паспорта специальности «спиновая динамика элементарных процессов» (п. 1 паспорта специальности) и «переходы в экстремальных условиях – в электрических и магнитных полях, в условиях статического и динамического сжатия, в полях лазерного излучения» (п. 2 паспорта специальности).

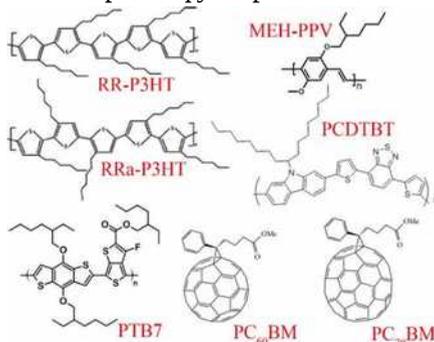
### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы, включающего в себя 150 наименований. Работа изложена на 109 страницах машинописного текста, содержит 48 рисунков и 2 таблицы.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

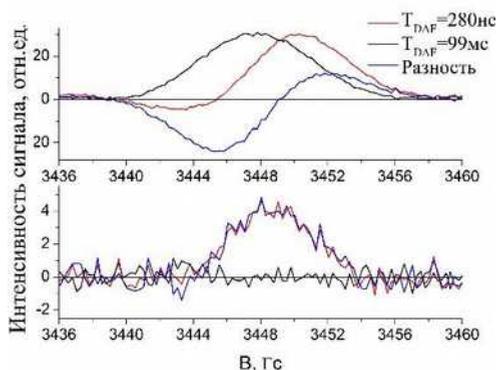
**Первая глава** посвящена литературному обзору, который состоит из двух частей. *В первой части* представлена основная информация об органической фотовольтаике: приведены структуры (Рисунок 1) и свойства органических полупроводящих веществ, описано устройство органического фотоэлемента и светоиндуцированные процессы в его активном слое. Особое внимание уделено разделению светоиндуцированного состояния с переносом заряда на свободные заряды; приведены возможные варианты механизма данного процесса с точек зрения теорий «горячего» и термализованного состояний с переносом заряда.

Приведен обзор проведенных ранее исследований состояния с переносом заряда методами ЭПР с временным разрешением и импульсного лазерного фотолиза. *Вторая часть* литературного обзора посвящена описанию основ методов ЭСЭ в фазе и вне фазы. Обсуждены возможности применения метода ЭСЭ для исследования состояния с переносом заряда в композитах полупроводящих полимеров и фуллеренов.



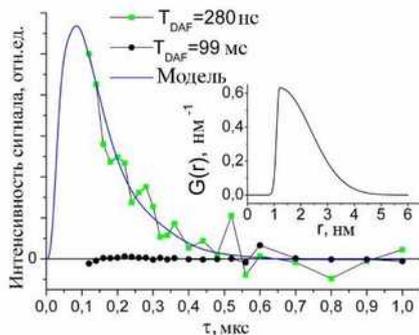
**Рисунок 1.** Структуры молекул полупроводящих полимеров и производных фуллеренов, использовавшихся для приготовления композитов, исследованных в данной работе

**Вторая глава** посвящена исследованию состояния с переносом заряда в композите РЗНТ/РС<sub>60</sub>ВМ. Были измерены спектры эхо-детектированного ЭПР в фазе и вне фазы в X-диапазоне СВЧ при короткой и длительной задержке после вспышки лазера  $T_{\text{DAF}}$  (Рисунок 2). В первом случае вклад в сигнал дают как индуцированные вспышкой лазера частицы, так и долгоживущие поляроны, во втором случае – только долгоживущие. Светоиндуцированный сигнал был определен как разность между сигналами, измеренными при коротком и длинном  $T_{\text{DAF}}$ . В светоиндуцированном спектре ЭД ЭПР в фазе наблюдается сигнал А/Э поляризованных поляронных пар, а также изменение сигнала долгоживущих поляронов. Впервые был получен сигнал ЭСЭ вне фазы от индуцированной вспышкой лазера СКПП.



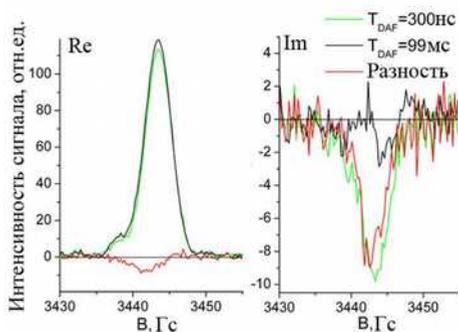
**Рисунок 2.** Эхо-детектированные спектры ЭПР композита РЗНТ/РС<sub>60</sub>ВМ в фазе (вверху) и вне фазы (внизу), измеренные при короткой и длинной задержках между импульсом лазера и последовательностью СВЧ импульсов, а также их разность, соответствующая светоиндуцированному сигналу.

Для определения магнитного взаимодействия между поляронами в паре была измерена эволюция сигнала ЭСЭ вне фазы с увеличением задержки  $\tau$  между детектирующими СВЧ импульсами (Рисунок 3). Предложена модель структуры состояния с переносом заряда, учитывающая делокализацию полярона по молекуле полимера и распределение по расстояниям между поляронами в паре. Было определено распределение по расстояниям, состоящее из двух частей распределения Гаусса с общим центром и разной шириной (Рисунок 3, вставка). Среднее расстояние между поляронами составило 2-3 нм. Время жизни сигнала ЭСЭ вне фазы составило 550 нс, что соответствует либо гибели СКПП (рекомбинация, либо разделение на свободные заряды), либо времени потери когерентности между поляронами в СКПП (спин-решеточная релаксация).



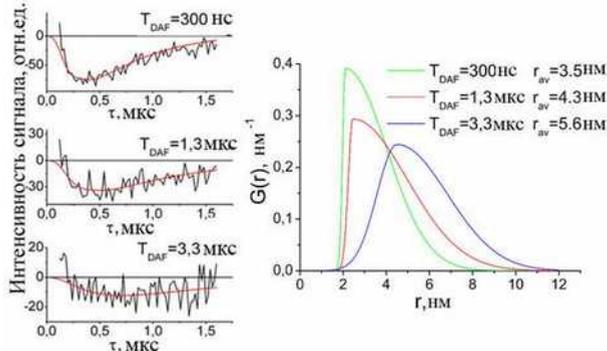
**Рисунок 3.** Эволюция сигнала ЭСЭ вне фазы в композите РЗНТ/РС<sub>60</sub>ВМ с увеличением задержки  $\tau$  между детектирующими СВЧ импульсами. На вставке - распределение по расстояниям между поляронами в СКПП

**Третья глава** диссертации посвящена исследованию состояния с переносом заряда в композите РЗНТ/РС<sub>70</sub>ВМ методом ЭСЭ вне фазы в X-диапазоне СВЧ. Были измерены спектры ЭД ЭПР в фазе и вне фазы в X-диапазоне СВЧ при короткой и длительной задержке после вспышки лазера  $T_{DAF}$ , светоиндуцированный сигнал определен как разность между ними (Рисунок 4).



**Рисунок 4.** Эхо-детектированные спектры ЭПР композита РЗНТ/РС<sub>70</sub>ВМ в фазе (слева) и вне фазы (справа), измеренные при короткой и длинной задержках между импульсом лазера и последовательностью СВЧ импульсов, а также их разность, соответствующая светоиндуцированному сигналу.

Было обнаружено, что в сигнал ЭСЭ вне фазы кроме СКПП дают вклад и  $A/\bar{E}$  поляризованные поляронные пары. Однако, как показал аналитический расчет формы эха, вклад последних в ЭСЭ вне фазы антисимметричен по магнитному полю и равен нулю при усреднении по ЭПР спектру системы. Данный эффект был подтвержден экспериментально. Сигнал ЭСЭ вне фазы удалось измерить при различных задержках после вспышки лазера, что позволило определить динамику изменения распределения по расстояниям между поляронами в СКПП (Рисунок 5). С течением времени распределение по расстояниям становится значительно шире, среднее расстояние между поляронами возрастает. Два одновременных процесса могут привести к подобному поведению: движение зарядов от границы вглубь соответствующих фаз и рекомбинация поляронных пар с малым расстоянием между поляронами.

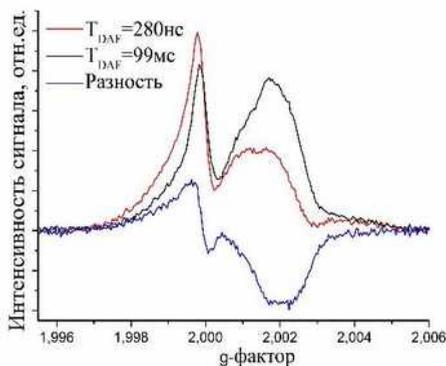


**Рисунок 5.** Эволюция сигнала ЭСЭ вне фазы в композите РЗНТ/РС<sub>70</sub>ВМ с увеличением задержки  $\tau$  между детектирующими СВЧ импульсами при различных задержках после вспышки лазера. Справа - распределения по расстояниям между поляронами в СКПП

**Четвертая глава** посвящена исследованию состояния с переносом заряда в композитах различных полупроводящих полимеров и производного фуллерена РС<sub>60</sub>ВМ методом ЭСЭ в фазе в Q-диапазоне СВЧ. Благодаря широким экспериментальным возможностям выбранного метода удалось получить детальную информацию о спиновой динамике в процессе

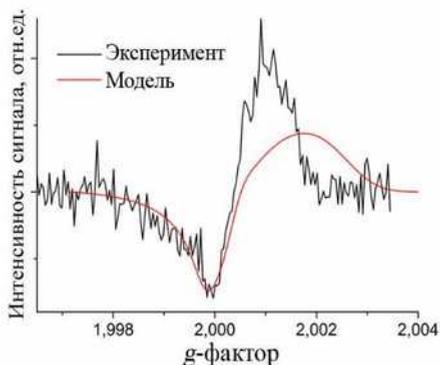
светоиндуцированного разделения зарядов. На Рисунок 6 показаны ЭД спектры ЭПР композита РЗНТ/РС<sub>60</sub>ВМ в Q-диапазоне СВЧ, измеренные при короткой и длинной задержках между вспышкой лазера и последовательностью СВЧ импульсов, а также их разность, соответствующая светоиндуцированному сигналу. Было обнаружено, что индуцированный вспышкой лазера сигнал состоит из следующих вкладов, зачастую имеющих сравнимую амплитуду:

- Состояние с переносом заряда, являющееся спин-коррелированной тесно-связанной поляронной парой полимер<sup>+</sup>/фуллерен<sup>-</sup>
- Разделенные заряды, являющиеся поляронной парой с пренебрежимо малым магнитным взаимодействием и неравновесной абсорбционно/эмиссионной поляризацией
- Изменение спиновой поляризации долгоживущих поляронов в ловушках, вызванное вспышкой лазера



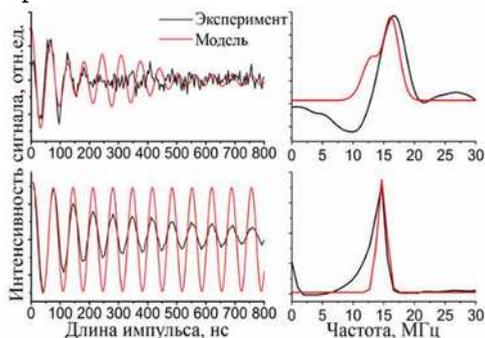
**Рисунок 6.** Эхо-детектированные спектры ЭПР композита РЗНТ/РС<sub>60</sub>ВМ в Q-диапазоне СВЧ, измеренные при короткой и длинной задержках между импульсом лазера и последовательностью СВЧ импульсов, а также их разность, соответствующая светоиндуцированному сигналу.

Был предложен способ выделения сигнала тесно-связанных СКПП, основанный на различии зависимости от мощности СВЧ сигналов ЭСЭ свободных поляронов и поляронов, связанных сильным магнитным взаимодействием. Выделенный сигнал тесно-связанных СКПП представлен на рисунке 7.



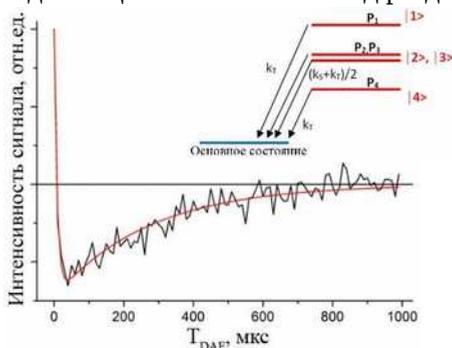
**Рисунок 7.** Выделенный ЭД ЭПР спектр СКПП в композите РЗНТ/РС<sub>60</sub>ВМ при  $T_{DAF}=300$ нс (черная кривая) и его моделирование (красная кривая).

Величины магнитных взаимодействий между поляронами в паре были определены при помощи эксперимента по измерению спиновых нутаций (Рисунок 8). Получен диапазон значений обменного взаимодействия  $1 \text{ МГц} < J < 5 \text{ МГц}$ . Также ожидается наличие ненулевого дипольного взаимодействия, однако его величину не удастся определить на фоне сильного обменного взаимодействия. В композите РЗНТ/РС<sub>60</sub>ВМ тесно-связанные СКПП с ненулевым обменным взаимодействием между поляронами обнаружены впервые.



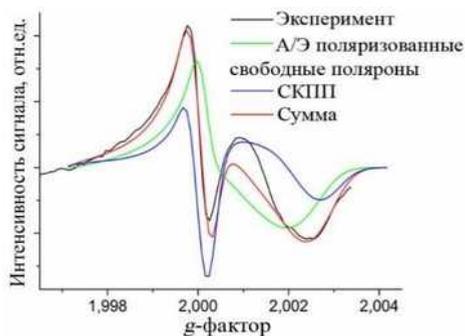
**Рисунок 8.** Нутации сигнала ЭСЭ в композите RR-РЗНТ/РС<sub>60</sub>ВМ. На верхнем графике изображены нутации сигнала тесно-связанных СКПП, на нижнем графике - нутации сигнала свободных поляронов. Фурье-образы экспериментальных и модельных кривых приведены в правой части рисунка.

Наблюдалась инверсия сигнала тесно-связанных СКПП РЗНТ<sup>+</sup>/РС<sub>60</sub>ВМ<sup>•</sup> с течением времени после вспышки лазера на масштабе микросекунд (Рисунок 9), описываемая в рамках модели спин-селективной рекомбинации. Определены характерные скорости рекомбинации СКПП РЗНТ<sup>+</sup>/РС<sub>60</sub>ВМ<sup>•</sup> по синглетному и триплетному каналам и начальные населенности триплетного и синглетного подуровней СКПП. Значительная населенность триплетных подуровней свидетельствуют о том, что для композитов с достаточно высокой энергией триплетного экситона, триплетный канал формирования состояния с переносом заряда может вносить существенный вклад в общий квантовый выход разделения зарядов.



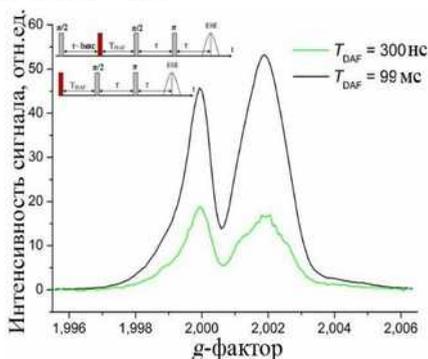
**Рисунок 9.** Эволюция сигнала тесно-связанных СКПП в композите РЗНТ/РС<sub>60</sub>ВМ с увеличением  $T_{DAF}$  (черная линия). Моделирование (красная линия) было выполнено в соответствии с моделью спин-коррелированной рекомбинации радикальных пар. Параметры моделирования  $k_T=3.7 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_S=1.2 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ , начальная населенность спиновых уровней  $b = 0.33$  для внутренних уровней,  $a = 0.17$  для внешних уровней.

Для разделения сигналов светоиндуцированных частиц и долгоживущих поляронов было предложено занулить сигнал ЭСЭ последних путем поворота их намагниченности на  $\pi/2$  дополнительным СВЧ импульсом перед вспышкой лазера. В результате был получен сигнал индуцированных вспышкой лазера частиц, состоящий из вкладов А/Э поляризованных поляронных пар с пренебрежимо малым взаимодействием и тесно-связанных СКПП (Рисунок 10).



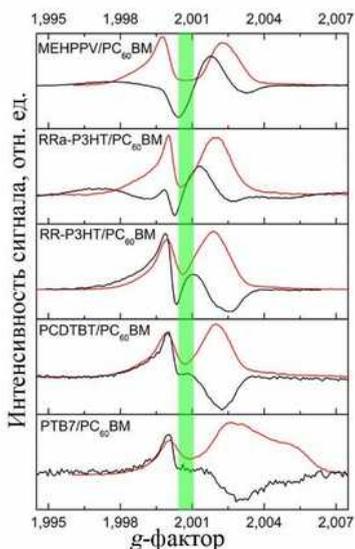
**Рисунок 10.** Эхо-детектированный спектр ЭПР в фазе светоиндуцированных частиц в композите РЗНТ/РС<sub>60</sub>ВМ, измеренный в условиях предварительного насыщения сигнала долгоживущих поляронов (черная линия).

Измеряя сигнал с использованием импульсных последовательностей с дополнительным СВЧ импульсом, зануляющим сигнал долгоживущих поляронов, и без него, удалось определить влияние вспышки лазера на сигнал долгоживущих поляронов (Рисунок 11). Вспышка лазера существенно уменьшает сигнал долгоживущих поляронов. Причина данного эффекта в настоящий момент неизвестна.



**Рисунок 11.** Влияние вспышки лазера на ЭПР спектр долгоживущих поляронов в композите РЗНТ/РС<sub>60</sub>ВМ. Спектры были получены как разность спектров, измеренных с использованием импульсных последовательностей, приведенных на рисунке, при  $T_{\text{DAF}}=300\text{ нс}$  (зеленая линия) и  $T_{\text{DAF}}=99\text{ мс}$  (черная линия).

Из анализа светоиндуцированного сигнала в различных композитах (Рисунок 12) следует, что в композитах с низкоэффективными полимерами сигнал тесно-связанных СКПП является доминирующим, в то время как в высокоэффективных композитах он пренебрежимо мал. Таким образом, интенсивность сигнала тесно-связанных СКПП может быть использована для предсказания эффективности работы фотоэлемента с данным композитом в качестве активного слоя.



**Рисунок 12.** Светоиндуцированный спектр ЭД ЭПР в различных композитах полимер/PC<sub>60</sub>BM (черные линии). Красными линиями показаны спектры термализованных поляронов, измеренные без синхронизации между вспышкой лазера и последовательностью СВЧ-импульсов. Зеленым выделена область, где ожидается сигнал тесно-связанных СКПП.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые был измерен сигнал ЭСЭ вне фазы от индуцированной вспышкой лазера СКПП в композите РЗНТ/РС<sub>60</sub>ВМ. Предложена модель структуры состояния с переносом заряда, учитывающая делокализацию полярона по молекуле полимера и распределение по расстояниям между поляронами в паре.
2. Методом ЭСЭ вне фазы исследовано светоиндуцированное состояние с переносом заряда РЗНТ<sup>+</sup>/РС<sub>70</sub>ВМ<sup>-</sup>. Экспериментально подтвержден вклад в сигнал ЭСЭ в фазе и вне фазы невзаимодействующих поляронов с А/Э поляризацией. Показано, что среднее расстояние между поляронами в СКПП РЗНТ<sup>+</sup>/РС<sub>70</sub>ВМ<sup>-</sup> увеличивается с ростом времени после вспышки лазера.
3. В светоиндуцированном сигнале ЭД ЭПР в Q-диапазоне СВЧ в композите РЗНТ/РС<sub>60</sub>ВМ выделены следующие вклады: сигнал тесно-связанных СКПП, сигнал невзаимодействующих поляронов с неравновесной А/Э поляризацией, изменение спиновой поляризации долгоживущих поляронов, вызванное вспышкой лазера.
4. При помощи спиновых нутаций оценена величина обменного взаимодействия  $J = 3$  МГц между поляронами в тесно-связанных СКПП для композита РЗНТ/РС<sub>60</sub>ВМ.
5. Для композита РЗНТ/РС<sub>60</sub>ВМ определены начальные населенности уровней, а также характерные скорости рекомбинации тесно-связанных СКПП по синглетному и триплетному каналам. Показано, что для композитов с достаточно высокой энергией триплетного экситона, триплетный канал формирования состояния с переносом заряда вносит существенный вклад в общий квантовый выход разделения зарядов.
6. Показана связь интенсивности сигнала тесно-связанных СКПП в различных композитах с КФП фотоэлемента с данным композитом в качестве активного слоя.

### **Статьи автора в научных журналах по теме диссертации**

- A1. Lukina E.A. Spin-dependent recombination of the charge-transfer state in photovoltaic polymer/fullerene blends / E. A. Lukina, E. Reijerse, W. Lubitz, L. V. Kulik // *Mol. Phys.* – 2019. – Т. 117 – № 19 – 2654–2663с.
- A2. Lukina E.A. Spin dynamics of light-induced charge separation in composites of semiconducting polymers and PC<sub>60</sub>BM revealed using Q-band pulse EPR / E. A. Lukina, E. Sutura, E. Reijerse, W. Lubitz, L. V. Kulik // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – Т. 19 – № 33 – 22141–22152с.
- A3. Lukina E.A. Light-induced charge separation in a P3HT/PC<sub>70</sub>BM composite as studied by out-of-phase electron spin echo spectroscopy / E. A. Lukina, A. A. Popov, M. N. Uvarov, E. A. Sutura, E. J. Reijerse, L. V. Kulik // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – Т. 18 – № 41 – 28585–28593с.
- A4. Lukina E.A. Out-of-Phase Electron Spin Echo Studies of Light-Induced Charge-Transfer States in P3HT/PCBM Composite / E. A. Lukina, A. A. Popov, M. N. Uvarov, L. V. Kulik // *J. Phys. Chem. B* – 2015. – Т. 119 – № 43 – 13543–13548с.

### **Тезисы докладов автора по теме диссертации**

- A1. Kulik L. V. Light-induced charge separation in organic photovoltaic materials from pulse EPR viewpoint/ L. V. Kulik, E. A. Lukina, A. A. Popov. // III International Conference SPCT-2018 "Spin physics, spin chemistry and spin technology", 10-15 September 2018, Novosibirsk, Russia.
- A2. Kulik L.V. Structure and spin-dependent recombination of charge-separated state in polymer/fullerene composites / L.V. Kulik, E.A. Lukina, A.A. Popov. // 13th International Conference on Organic Electronics - 2017 (ICOE-2017), 4-8 June 2017, Saint Petersburg, Russia.
- A3. Lukina E.A. Structure and spin-dependent recombination of charge-separated state in polymer/fullerene composites / E.A. Lukina, A.A. Popov. L.V. Kulik // IX International Voevodsky Conference «Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes», 25 — 30 June 2017, Novosibirsk, Russia.
- A4. Lukina E.A. Structure and spin-dependent recombination of charge-separated state in polymer/fullerene composites / E.A.

- Lukina, A.A. Popov, L.V. Kulik // Spin Chemistry Meeting, 17 – 21 September 2017, Schluchsee (Black Forest), Germany.
- A5. Lukina E.A. Light-Induced Charge Transfer State in P3HT/PC70BM Composite as Studied by Out-of-Phase Electron Spin Echo Spectroscopy / E.A. Lukina, A.A. Popov, L.V. Kulik. // Asia-Pacific EPR/ESR Symposium 2016 (APES-2016), 28 August – 2 September 2016, Irkutsk, Russia.
- A6. Lukina E. A. Light-induced charge separation dynamics in polythiophene/fullerene composite probed by pulse EPR spectroscopy / E.A. Lukina, A.A. Popov, L.V. Kulik // Humboldt Kolleg Nano-2016, 11 – 14 May 2016, Kishinev, Moldova.
- A7. Lukina E.A. Low temperature light-induced charge separation dynamics in P3HT/PC70BM composite probed by pulse EPR spectroscopy / E.A. Lukina, A.A. Popov, L.V. Kulik // International Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics, 28 June - 1 July 2016, Swansea, UK.
- A8. Lukina E.A. Low temperature light-induced charge separation dynamics in P3HT/PC70BM composite probed by pulse EPR spectroscopy / E.A. Lukina, A.A. Popov, L.V. Kulik // Charge carrier dynamics at nanoscale, 4 - 13 September 2016, Berlin, Germany.
- A9. Лукина Е.А. Динамика светоиндуцированного разделения зарядов в композите политиофен/фуллерен по данным спектроскопии ЭПР / Е.А. Лукина, А.А. Попов, Л.В. Кулик // III Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики», 3 – 7 июля 2016, Черноголовка, Россия.
- A10. Лукина Е.А. Исследование состояния с переносом заряда в композите P3HT/PCBM методом электронного спинового эха вне фазы / Е.А. Лукина, А.А. Попов, Л.В. Кулик // 21-ая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых, Омск, 2015.
- A11. Kulik L.V. Electron Spin Echo Studies of Light-Induced Charge-Transfer States in Polymer/Fullerene Composite / L.V. Kulik, M.N. Uvarov, A.A. Popov, E.A. Lukina // 14th Spin Chemistry Meeting, 15 – 20 March 2015, Kolkata, India
- A12. Kulik L.V. Structure of Light-Induced Charge-Transfer States in P3HT/PCBM Composite: Insight from Electron Spin Echo Spectroscopy/ L.V. Kulik, M.N. Uvarov, A.A. Popov, E.A. Lukina // European Conference on Molecular Electronics, 1 – 5 September 2015, Strasbourg, France