

氧族元素对D-A和D- π -A共聚物光吸收谱红移的第一性原理研究

李津 王海燕 李优 张秋月 贾瑜

First-principle study of the optical absorption spectra of chalcogen on D-A and D- π -A copolymers

Li Jin Wang Hai-Yan Li You Zhang Qiu-Yue Jia Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 103101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.103101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.103101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I10>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高温条件下 Ga_3PO_7 晶体热学及声表面波性质的理论研究

Theoretical study on thermal and acoustic surface wave properties of Ga_3PO_7 crystal at high temperature

物理学报.2016, 65(11): 113101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.113101>

基于 HfO_2 的阻变存储器中 Ag 导电细丝方向和浓度的第一性原理研究

Orientation and concentration of Ag conductive filament in HfO_2 -based resistive random access memory: first-principles study

物理学报.2016, 65(7): 073101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.073101>

$(\text{CH}_3)_2$ 和 $(\text{NH}_2)_2$ 基团修饰的齐聚苯乙炔分子电子输运性质研究

Electronic transport properties of oligo phenylene ethynylene molecule modified by the $(\text{CH}_3)_2$ and $(\text{NH}_2)_2$ groups

物理学报.2016, 65(7): 073102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.073102>

外电场下二氧化硫的分子结构及其特性

Molecular structure and properties of sulfur dioxide under the external electric field

物理学报.2016, 65(5): 053101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.053101>

$^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$ 和 $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$ 离子的光谱常数与分子常数

Spectroscopic parameters and molecular constants of $^{75}\text{As}^{32}\text{S}^+$ and $^{75}\text{As}^{34}\text{S}^+$

物理学报.2015, 64(24): 243101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.243101>

氧族元素对D-A和D- π -A共聚物光吸收谱红移的第一性原理研究*

李津¹⁾ 王海燕^{1)2)†} 李优¹⁾ 张秋月¹⁾ 贾瑜¹⁾²⁾

1)(郑州大学物理工程学院, 河南省量子功能材料国际联合实验室, 郑州 450001)

2)(郑州大学现代分析技术与计算中心, 郑州 450052)

(2015年12月17日收到; 2016年3月7日收到修改稿)

D-A型共聚物作为有机聚合物太阳能电池的电子给体材料近年来引起广泛关注. 本文以苯并二噻吩(BDT)为电子给体单元, 苯并噻二唑(BT)为电子受体单元来模拟D-A共聚体; 并用噻吩环作为 π 桥, 构造出D- π -A(PBDT-DTBX, $X = O, S, Se, Te$)结构. 采用第一性原理的密度泛函理论, 系统地计算相应的电子结构和光吸收谱. 比较不同氧族元素和噻吩 π -键桥对聚合物光吸收谱的影响. 研究表明: D-A共聚体中当 X 位元素以O, S, Se, Te替换时, 其体系的最高占有分子轨道(HOMO)能级变化不大, 最低未占有分子轨道(LUMO)能级逐渐靠近费米能级, 带隙逐渐减小. 在可见光区有两个较强的吸收峰, 随着 X 位元素原子序数增大, 位于4.0 eV左右的光吸收峰位基本不变, 另一光吸收峰强度明显增大并发生红移. 与D-A结构相比, D- π -A结构的带隙均有所减小, 其中 X 为Te时带隙最小; 光吸收峰强度随着氧族元素原子序数的增大也明显增大并发生红移. 通过比较光吸收系数和相应态密度, 结果表明, 4.0 eV左右的光吸收峰主要是BDT单元的贡献, 氧族元素的改变主要影响519.4—703.9 nm范围的光吸收.

关键词: 密度泛函理论, 太阳能电池, D-A共聚物, D- π -A共聚物

PACS: 31.15.A-, 71.15.-m, 78.20.Ci, 78.40.Me

DOI: 10.7498/aps.65.103101

1 引言

为提高有机聚合物太阳能电池的能量转换效率, 人们做了不同方面的研究^[1-4], 其中越来越多的活性层材料被设计合成出来, 尤其是给体材料. 理想的聚合物给体材料应该在可见光和近红外光区有既宽又强的吸收光谱, 以此来和太阳光谱匹配, 同时还要具备较高的空穴迁移率, 从而能够有效地传输电荷^[5]. 最新研究表明, 给受体单元(D-A)交替共聚形成的推-拉电子结构有利于减小链间 π - π 堆积的距离, 促使电子在分子内可以有效地发生转移, 进而提高载流子的迁移率. 给体与受体单元之间形成部分双键, 导致电子的离域性增强, 从而降低聚合物的带隙. 在光伏电池中, 通过

给体与受体单元的选择和优化设计, 一方面使吸收谱更好地与太阳光谱匹配, 增大可见光区的吸收; 另一方面载流子迁移率也相应提高, 同时把D-A交替共聚结构应用在聚合物太阳能电池中可有效调控最高占有分子轨道(HOMO)、最低未占有分子轨道(LUMO)能级以和受体材料能级相匹配^[6-8].

常用的给体单元(D)中具有富电子效应的苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(benzo[1,2-b:4,5-b'] dithiophene, BDT)类材料具有较大的共轭平面、较高的载流子迁移率以及结构易修饰等优点, 在有机聚合物材料设计方面已经得到了广泛的研究^[9-13]. 2007年, 基于BDT的聚合物被报道运用于场效应管, 它的空穴迁移率达到 $0.25 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[14]. 2008年, Hou等^[8]合成了基于BDT的D-A型共聚物并将其运用于聚合物太阳能电池, 最高效率达

* 国家自然科学基金(批准号: 61440030)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20114101110001)的资助的课题.

† 通信作者. E-mail: why81@zzu.edu.cn

到1.6%. 2013年, Yang课题组^[15]合成出PBDDT-DPP, 带隙仅为1.44 eV, 最高效率达到10.6%. 对于受体单元(A), 已有的研究表明, 苯并噻二唑(benzothiadiazole, BT)类材料具有良好的载流子传输特性, 同时其刚性的平面结构可以和给电子基团形成给-受体共轭结构, 从而获得较小的带隙、拓宽和增强材料的光谱吸收范围, 目前被广泛应用于构建高效率的有机太阳能电池^[15,16].

以PBDT-BT为给体的光伏电池中, 吸收光谱主要在可见光591 nm^[8]. 为进一步拓宽对太阳光的吸收, 还须对PBDT-BT结构进行优化. 实验研究表明, 通过用不同的官能团修饰, 可以实现对聚合物的带隙、能级及可见光吸收谱在一定范围内调制. 比如, 引入给电子性弱的取代基^[17,18]、引入电负性强的氟或硫酰基取代基^[16,19]、不同支化度的烷基取代基^[20]、共轭性噻吩基团^[21,22]等. 同样, 电负性较强的氧族元素, 也可作为PBDT-BT修饰的候选元素. 然而, 关于氧族元素对聚合物吸收谱影响的理论研究还少有系列报道. 本文以BDT为电子给体单元, 以BT类(其中分别用O, Se, Te取代BT中的S原子得到的三种结构)为电子受体单元,

首先设计出D-A(PBDT-BX, $X = O, S, Se, Te$)结构. 然后采用噻吩环作为 π -键桥, 构造出D- π -A(PBDT-DTBX, $X = O, S, Se, Te$)结构, 结构示意图如图1所示. 在此基础上, 利用第一性原理的方法计算其电子结构和光学性质, 并与D-A结构的结果进行比较分析, 从理论上探讨氧族元素的替代对能带和光学吸收的影响, 以期对有机聚合物光伏电池材料结构设计提供有价值的参考.

2 计算方法

计算时, 聚合物几何结构的优化和电子结构的计算采用基于密度泛函理论(DFT)平面波赝势方法(PAW)的VASP软件包完成^[23], 原子实和价电子之间的相互作用通过缀加投影波的PAW方法赝势来描述^[24]. 平面波截断能量为400 eV, 电子间相互作用的交换关联泛函采用广义梯度近似的Perdew-Burke-Ernzerhof方案处理^[25,26]. 布里渊区积分 k 点网格采用Monkhost-Pack方法产生, 结构优化计算采用 $9 \times 1 \times 1$ 网格, 我们也用 $13 \times 1 \times 1$ 网格来验证计算结果. 在优化过程中, 对结构中的所有原子进行完全弛豫, 单个原子能量收敛精度为 10^{-4} eV, 每个原子受力小于0.02 eV/Å.

3 结果与讨论

首先, 由于苯并二噻吩(BDT)是太阳能电池有机聚合物中常见的给体单元, 而苯并二噻吩具有多种同分异构体, 本文分别对BDT的三种同分异构体进行了计算比较分析, 从中选择出带隙较小的一种同分异构体作为给体单元进行下一步的结构设计. 表1给出BDT三种同分异构体结构带隙的理论值和实验值, 从中可以看出, 本文理论计算结果和实验值符合的很好^[27]. 这也说明本研究选择的计算方法是合理的.

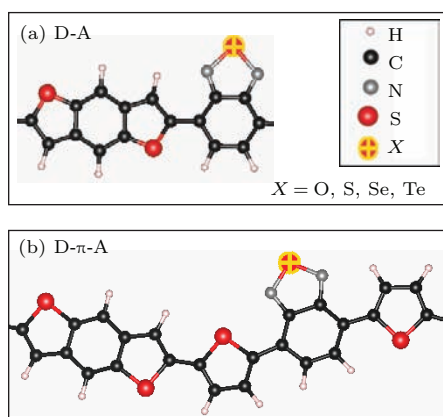
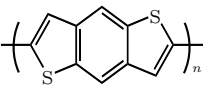
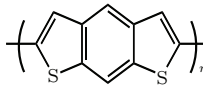
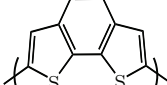


图1 (网刊彩色) D-A和D- π -A结构示意图 (a) D-A结构示意图; (b) D- π -A结构示意图

Fig. 1. (color online) The molecular structures of D-A and D- π -A: (a) The molecular structures of D-A; (b) the molecular structures of D-A and D- π -A.

表1 BDT三种同分异构体结构带隙的理论值和实验值

Table1. The theoretical and experimental values of three kinds of BDT structural isomers band gap.

带隙			
本文/eV	2.38	2.46	2.42
实验值/eV ^[27]	2.17	2.49	2.26

3.1 氧族元素和 π -键桥对D-A和D- π -A聚合物电子结构的影响

接下来, 本文研究氧族元素和 π -键桥对D-A和D- π -A聚合物结构带隙的影响. 我们知道, 给体聚合物的前线分子轨道的形态对太阳能电池的开路电压、光谱响应等有重要影响^[28–30]. 在已选择的BDT单元的基础上, 连接BT类结构单元, 构造出D-A和D- π -A两个系列聚合物. 计算两个系列聚合物的能级和光学带隙的结果如图2(a)和图2(b)所示, 为了便于比较, 同时也给出BT和BDT结构单元带隙. 从图2(a)中比较发现, 对于根据BT类受体单元构造出的PBDT-BX系列聚合物(即D-A结构), 材料结构所表现出来的带隙均明

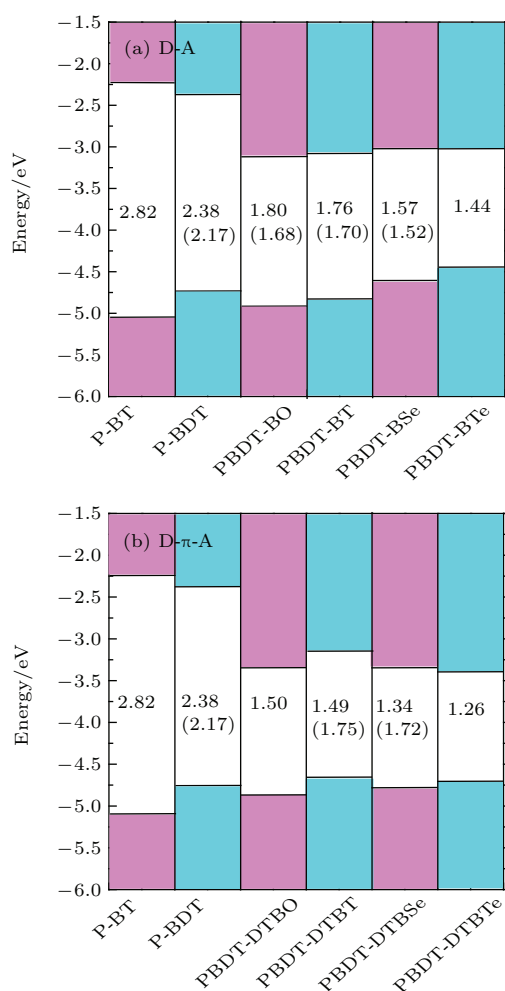


图2 (网刊彩色) D-A和D- π -A聚合物对应的带隙值, 图中的数值单位为eV, 括号内为实验值 (a) D-A (PBDT-BX)_n结构带隙; (b) D- π -A (PBDT-DTBX)_n结构带隙
Fig. 2. (color online) The band gap of polymers D-A and D- π -A. The band gap unit is eV, and the experimental values are in parentheses: (a) The band gap of polymer D-A (PBDT-BX)_n; (b) the band gap of polymer D- π -A (PBDT-DTBX)_n.

显小于单独的BDT或BT单元构造的聚合物(PBDT和PBT). 带隙的范围处在1.80—1.44 eV之间, 这一计算结果和实验结果相一致^[8]. 同时, 随着X位元素原子半径的增大带隙逐渐变小, 当X位为Te时具有较小的带隙, 为1.44 eV. 这是由于氧族元素中碲原子的半径最大, 电负性最小, 因此C—Te成键相对较弱, 导致自由电子较多, 并且碲的可极化性强, Te—Te键作用较强. 把给体-受体分子之间连接处的C—C键长称为D-A聚合物的中心键长, 这一键长数值的大小也表征了D-A之间的相互作用. 图3给出D-A聚合物的中心键长在不同情况下的数值, 从图中可以看出, C—C处在1.357—1.363 Å之间, 位于标准C—C (1.54 Å)和C=C (1.33 Å)之间, 这说明聚合物给-受体单元间的C—C键具有大部分双键的特征, 也就是给体和受体单元间具有较强的 π 键作用. 这种引入部分双键的方式可以在加强中心键的同时降低其键长, 随着聚合度n的增加也会降低中心键的键长, 增加 π 电子的离域能力, 导致分子内给-受体之间的电荷转移能力增强, 从而减小其带隙^[31].

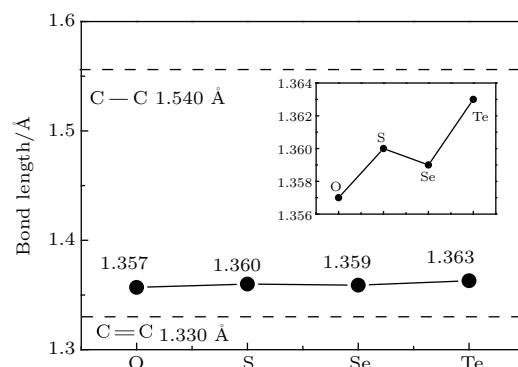


图3 聚合物单体(PBDT-BX)_n (n=1)的中心键长, 图中也给出标准C—C和C=C的键长
Fig. 3. The center bond length of polymer monomers (PBDT-BX)_n (n=1). The bond length of C—C and C=C were given in the figure.

接下来讨论在给-受体单元间连接上噻吩 π -键桥单元的情况. 计算结果由图2(b)给出. 可以看出, 加入 π -键桥不仅增加聚合物的有效共轭长度, 还可以有效地降低带隙, 进一步的拓宽光谱吸收范围^[16,20]. 在图2(b)中, 加上 π -键桥构造出D- π -A结构后, 相比没有桥键的情况, 体系的带隙均有所变小; 当X位的原子不同时, 带隙随着X位原子的半径增大而逐渐变小; 和在没有 π -键桥情况下表现出同样的规律. 这是因为噻吩桥和给-受体单元结合形成弱 π -键, 增加了聚合物的有效共轭长度, 同

时 π -键桥S原子和BT单元之间相互作用,使得 π 电子的离域能力更强.

为了进一步说明带隙随着 X 位元素的变化规律,本文给出 X 位氧族元素的分波态密度(PDOS),结果如图4(a)和图4(b)所示.图4(a)为D-A结构聚合物中 X 位氧族元素的分波态密度,由图4(a)可以看出, X 位氧族元素的p轨道电子主要对前线分子轨道LUMO有贡献,随着 X 从O, S, Se到Te的变化, LUMO位置逐渐靠近费米能级,导致能隙随着原子序数的增大而减小.图4(b)为D- π -A聚合物 X 位氧族元素的分波态密度,其变化趋势和D-A结构中是一样的,说明 X 位用氧族元素来替代可有效调节聚合物前线分子轨道LUMO带边的位置,同时还可以看出加上 π -键桥后其LUMO更加靠近费米能级.

下面讨论不同基团对分子体系前线分子轨道的贡献,为下一步研究其光吸收做准备.本文用聚合物PBDT-BT和PBDT-DTBT为例,首先对其态密度进行分析.两个体系计算得到的态密度分别如图5(a)和图5(b)所示.由图5(a)可知, PBDT-BT的HOMO轨道主要来自于BDT单元的贡献,而LUMO轨道主要来自于BT单元的贡献,因此, PBDT-BT分子内电子转移主要是HOMO到LUMO的跃迁,即由给电子基团BDT向吸电子基团BT的电子转移.在PBDT-DTBT的态密

度图中,把 π -键桥接入受体单元部分,如图5(b)所示,然后结合PBDT-BT的轨道分布,容易知道,对HOMO的贡献主要是 π -键桥和给体单元BDT,受体单元BT主要是对LUMO有贡献,所以PBDT-DTBT分子内电子转移仍然主要是HOMO到LUMO的跃迁,即由给电子基团BDT向吸电子基团BT的电子转移.当 X 位为其他氧族元素时,各部分对轨道的贡献同上.其次本文利用上述两个结构的差分电荷密度图进一步说明分子内的电子转移问题,如图5(c)和图5(d)所示,图中黄色部分代表得电子,蓝色部分代表失电子.由图5(c)可以看出, D-A结构中,受体BT单元黄色多于蓝色,说明其得电子能力大于失电子能力,而给体BDT单元则相反,与上面讨论结果一致;加上 π -键桥后增强了电子在给受体之间的转移.当 X 位为其他氧族元素时,电荷转移情况基本相同.

其次,态密度应该和材料的带隙是一一对应的关系,由图6可以看出,在D-A系列聚合物的TDOS中发现无论 X 位是什么元素,前线分子轨道HOMO位置变化不大,也就是说, HOMO的变化和 X 位是什么元素关系不大,这个结果和上文中提到的HOMO轨道主要来自于BDT单元的贡献是一致的,但是随着O, S, Se, Te的变化,前线分子轨道LUMO向着费米面的方向移动,这就导致了整

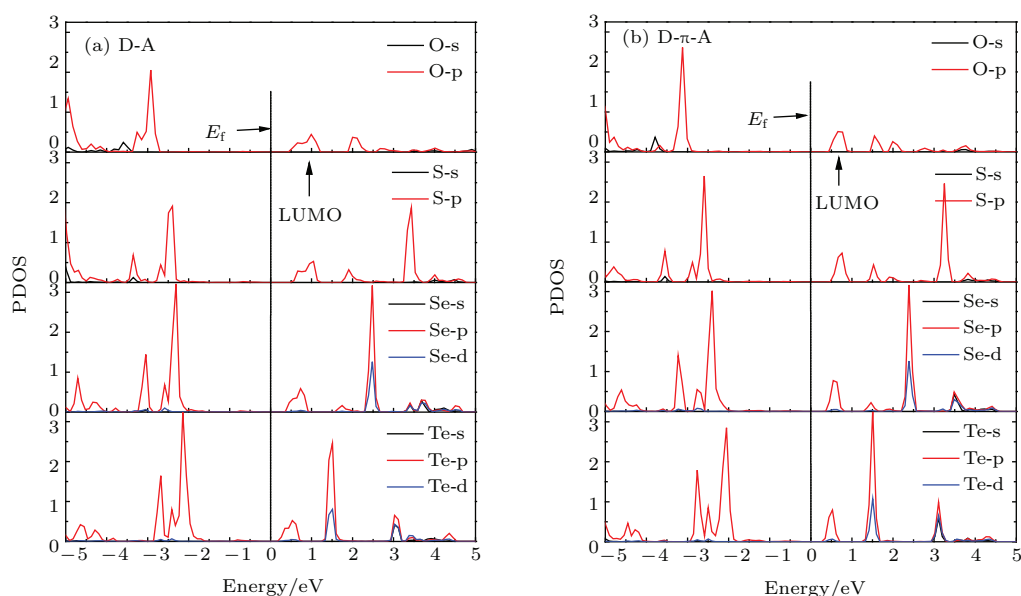


图4 (网刊彩色) D-A和D- π -A的 X 位元素的分波态密度(PDOS)从上往下分别是 X 位元素为O, S, Se, Te的分波态密度 (a) D-A聚合物 X 位氧族元素的分波态密度; (b) D- π -A聚合物 X 位氧族元素的分波态密度.

Fig. 4. (color online) The X -site PDOS of polymer D-A and D- π -A, X -site element is replaced by O, S, Se, Te from top to bottom, respectively: (a) The X -site element PDOS of polymer D-A; (b) the X -site element PDOS of polymer D- π -A.

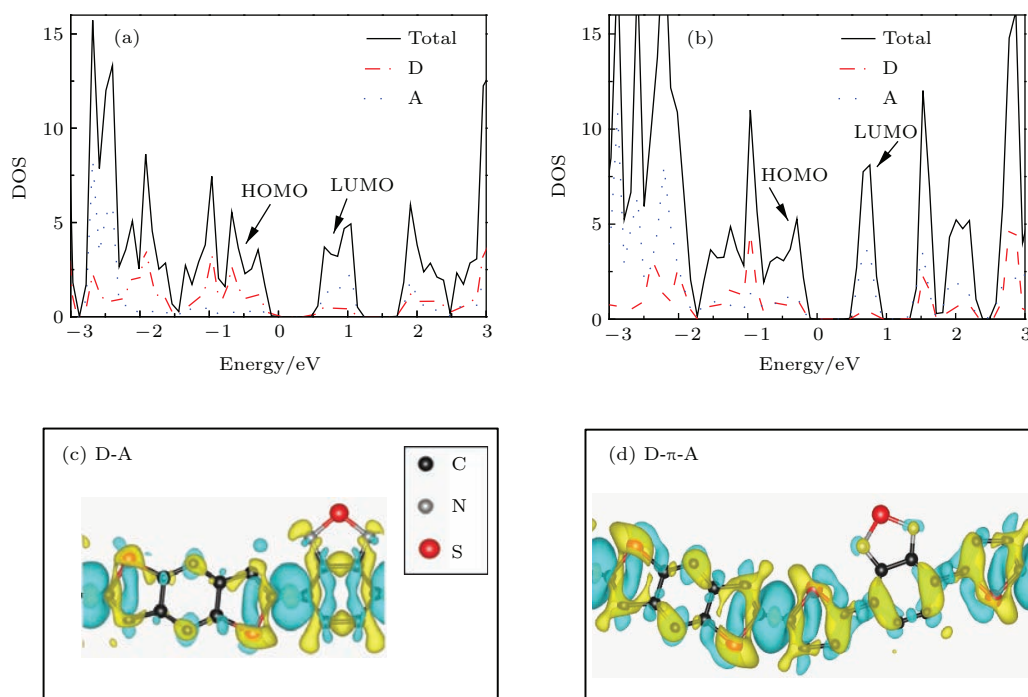


图5 (网刊彩色) 聚合物PBDT-BT, PBDT-DTBT的态密度和差分电荷密度图 (a) PBDT-BT的态密度图; (b) PBDT-DTBT的态密度图; (c) PBDT-BT的差分电荷密度图; (d) PBDT-DTBT的差分电荷密度图

Fig. 5. (color online) The DOS and charge density difference of polymer PBDT-BT and PBDT-DTBT: (a) The DOS of PBDT-BT; (b) the DOS of PBDT-DTBT; (c) the charge density difference of PBDT-BT; (d) the charge density difference of PBDT-DTBT.

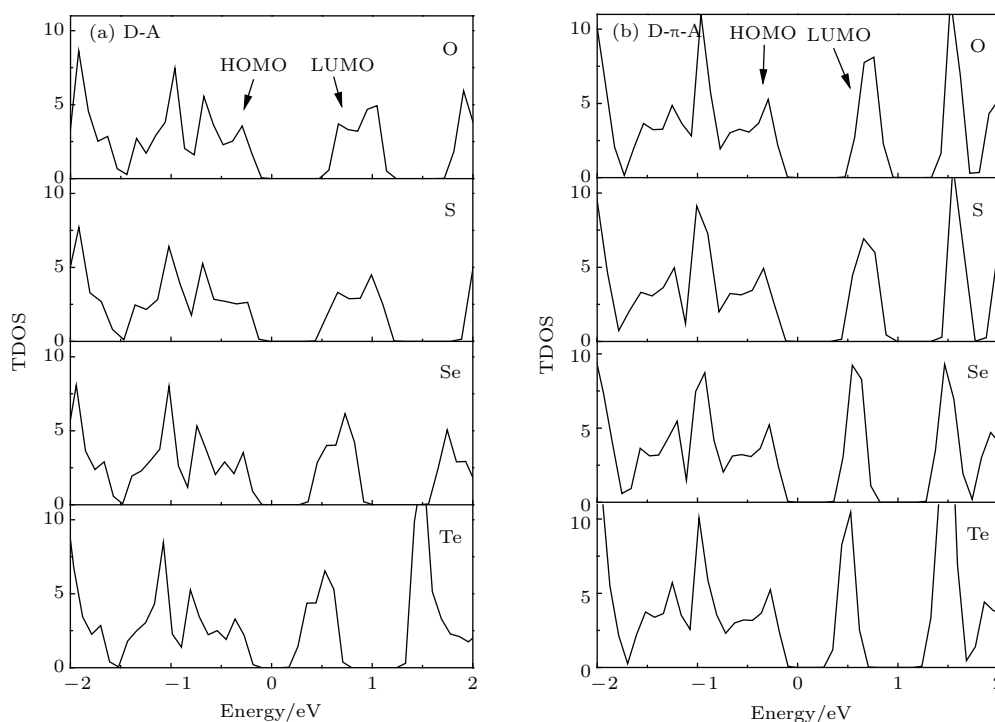


图6 D-A和D- π -A的总态密度

Fig. 6. The TDOS of structure D-A and D- π -A.

个材料的带隙值变小, 这样的结果刚好和前面讨论的带隙的变化相对应, X 位元素主要影响LUMO

能级, 随着原子序数的增大, 原子半径也逐渐增大, 电负性越来越小, 成键也越来越弱, 自由电子增多,

载流子在聚合物链上的离域能力增强, 导致前线分子轨道 LUMO 靠近费米能级.

D- π -A 系列聚合物中, HOMO 变化也不明显, 原因是上文中分析到的 HOMO 轨道主要是 BDT 部分和 π -键桥的贡献, X 位元素对其影响很小, LUMO 也是随着 X 在 O, S, Se, Te 的变化而向费米能级靠近; 同时和 D-A 结构相比, HOMO 变化不大, 但态密度明显增大, 这主要是加入的 π -键桥形成弱 π -键的作用.

3.2 氧族元素和 π -键桥对 D-A 和 D- π -A 聚合物结构吸收系数的影响

聚合物的吸收系数可以很好的反应出其光学性质, 有机聚合物给体结构的设计往往需要聚合物在可见光范围内有一个较大较强的吸收. 聚合物的复介电常数可以表示为

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (1)$$

其中 $\varepsilon_1(\omega)$ 和 $\varepsilon_2(\omega)$ 分别为介电常数的实部和虚部, 利用下式吸收系数与介电常数的关系公式 [32] 可以得到聚合物的吸收系数 α ,

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega}(\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega))^{1/2}. \quad (2)$$

根据 (2) 式计算得到结果如图 7 所示, 聚合物吸收光谱在太阳光可见光区 (300—780 nm) 有较好较强的覆盖. 聚合物 PBDT-BX 中, X 位元素依次为 O, S, Se, Te 时, 最大吸收波长分别为: 519.4, 563.5, 595.4 和 618.7 nm. 结果表明, 随着原子序数的增

大, 相对应的吸收峰也随着增大且发生红移, 这一结论和实验结果是一致的 [8]. 为了进一步提高聚合物光伏性能, 在给-受体单元间加入 π -键桥模拟出 D- π -A 结构. 由图 7 (b) 可知, 聚合物 PBDT-DTBX 中, X 位元素依次为 O, S, Se, Te 时, 最大吸收波长分别为: 624.5, 651.1, 681.8 和 703.9 nm, 结果表明, 随着原子序数的增大, 相对应的吸收峰也发生红移.

对于 D- π -A 和 D-A 结构的吸收系数, 比较图 7 (a) 和图 7 (b) 可以发现, 当 X 位是同种元素时, D- π -A 结构的吸收系数明显比 D-A 结构的发生了很大的红移, X 位元素依次为 O, S, Se, Te 时, 红移量分别为 105.0, 87.61, 86.39 和 85.25 nm. 其中 X 位元素为 S 时可见光区的吸收强度明显增强, 可能是给-受体之间加上 π -键桥形成的弱 π -键的原因, 同时弱 π -键的形成也增大了整个结构的共轭性, 减小给体-受体单元间的空间位阻, 使得结构的平面性更好, 同时 π -键桥上的 S 元素和受体单元上的 S 元素之间也相互作用, 从而使载流子的离域区域变大, 整个结构的带隙变小, 拓宽了光谱吸收.

需要指出的是, 在 300—780 nm 的可见光区, 所研究聚合物的吸收光谱主要有 2 个较强的吸收. PBDT-BX 和 PBDT-DTBX 的第一个吸收带的吸收峰峰值位置对应波长基本相同, 说明它们均是由相同位置的载流子跃迁形成的. 为了分析其来源, 分别给出 PBDT-BT 中 D, A 两部分的吸收谱和 PBDT 的态密度图, 结果如图 8 (a) 和图 8 (b) 所示. 由图 8 (a) 容易看出在第一个吸收峰的位置, BDT

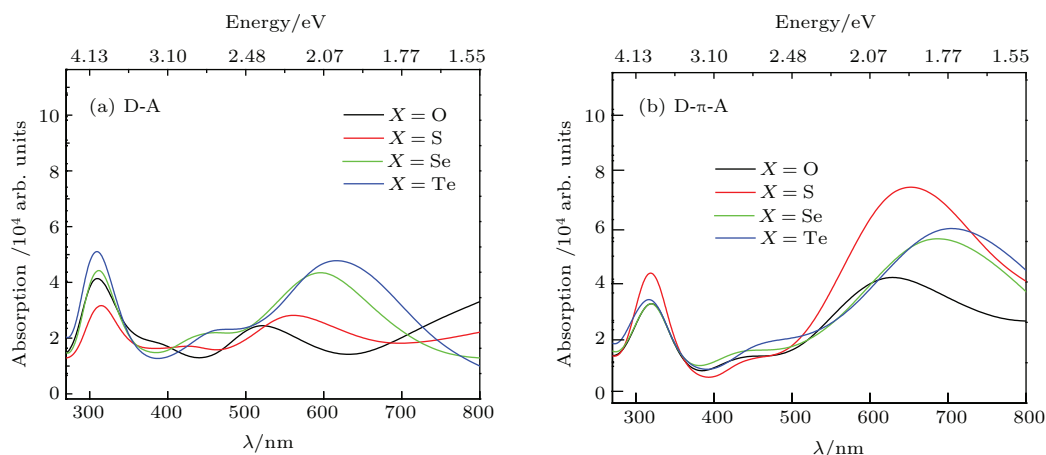


图7 (网刊彩色) 聚合物 D-A 和 D- π -A 的吸收谱 (a) 聚合物 D-A 的吸收谱; (b) 聚合物 D- π -A 的吸收谱; 其中 X 位为 O, S, Se, Te 的吸收谱在两图中分别用黑色、红色、青色和蓝色的线条代表

Fig. 7. (color online) The absorption spectra of polymer D-A and D- π -A: (a) The absorption spectra of polymer D-A; (b) the absorption spectra of polymer D- π -A. The absorption coefficients of $X = O, S, Se$ and Te are represented by black, red, green and blue lines, respectively.

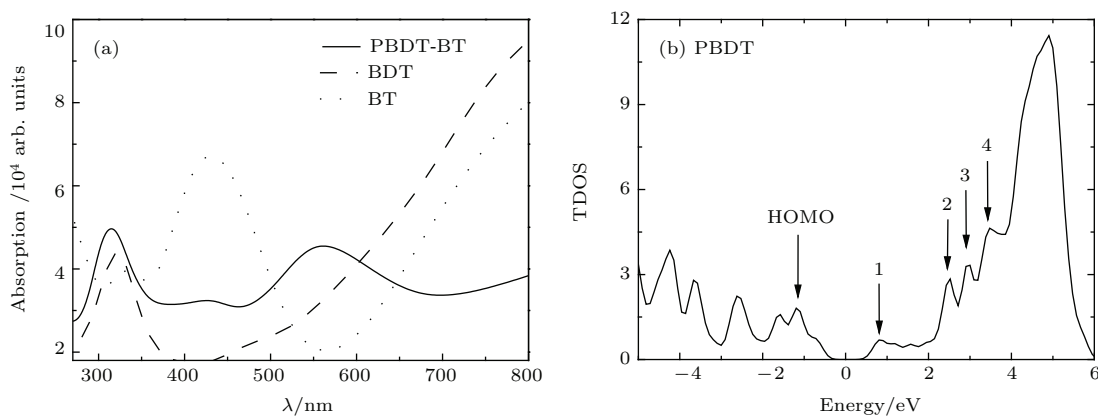


图8 (a) PBDT-BT的吸收谱; (b) PBDT总态密度图

Fig. 8. (a) The absorption spectra of polymer PBDT-BT; (b) the TDOS of PBDT.

单元也存在同样的吸收峰, 位于4.0 eV左右, 那么聚合物在这个位置的吸收可能来源于BDT单元. 为进一步说明其来源, 本文做出PBDT的总态密度, 如图8(b)所示, PBDT的HOMO位于-1.2 eV, 费米面以上存在四个态密度占据较大的峰, 分别位于0.8, 2.5, 2.9和3.4 eV, 图中采用1, 2, 3和4来标注, 由此可见PBDT在4.0 eV左右的吸收峰很可能来源于载流子从HOMO能级到费米面以上的峰3的跃迁形成的, 即第一个吸收峰主要是来源于给体单元载流子跃迁的贡献. 其他的结构也是同样道理, 这里不再赘述. 对于第二个吸收峰, 由计算出电子结构的带隙值可以看出是来自于该聚合物HOMO到LUMO能级的跃迁的贡献.

总之, 氧族元素和 π -键桥可以有效减小聚合物PBDT-BT的带隙, 使可见光区的吸收增强并发生红移.

4 结 论

本文采用第一性原理DFT模拟了一系列含有BDT的共聚物PBDT-BX和PBDT-DTBX. 系统地研究了X在不同氧族元素间变换时各个聚合物的光吸收谱. 计算结果表明: X位元素分别为O, S, Se, Te时, 聚合物D-A的带隙分别为1.80, 1.76, 1.57和1.44 eV, 聚合物D- π -A的带隙分别为1.50, 1.49, 1.34和1.26 eV, 可见随着氧族元素原子序数的增大带隙逐渐减小. 同时对比加 π -键桥前后聚合物的吸收谱, 在聚合物单体间加上 π -键桥后, X位为相同氧族元素时, 吸收峰发生明显红移, D- π -A结构中X位元素为S时可见光区的吸收增强最为明显, 不仅得益于氧族元素S的电负性, 也源自于S—S之间的相互作用, 从而加强了载流子

的离域能力. 同时吸收峰随着氧族元素的原子半径的增大而增强并红移. 本工作的研究为改善聚合物的光吸收提供了有益参考.

感谢郑州大学物理工程学院孙强教授、李顺方教授的有益讨论.

参考文献

- [1] Zhang S Q, Ye L, Zhao W C, Yang B, Wang Q, Hou J H 2015 *Sci. China Chem.* **58** 248
- [2] Ahmadi M, Dafeh S R, Fatehy H 2016 *Chin. Phys. B* **25** 047201
- [3] Xu Z H, Chen W B, Ye W Q, Yang W F 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 218801 (in Chinese) [许中华, 陈卫兵, 叶伟琼, 杨伟丰 2014 物理学报 **63** 218801]
- [4] Wang T H, Chen C B, Guo K P, Chen G, Xu T, Wei B 2016 *Chin. Phys. B* **25** 038402
- [5] Jin S Q, Xu Z, Zhao S L, Zhao J, Li Y, Deng L J 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 028801 (in Chinese) [金士琪, 徐征, 赵谟玲, 赵蛟, 李杨, 邓丽娟 2016 物理学报 **65** 028801]
- [6] He Z C, Zhong C M, Huang X, Wong W Y, Wu H B, Chen L W, Su S J, Cao Y 2011 *Adv. Mater.* **23** 4636
- [7] Liu Y H, Zhao J B, Li Z K, Mu C, Ma W, Hu H W, Jiang K, Lin H R, Ade H, Yan H 2014 *Nat. Commun.* **5** 5293
- [8] Hou J H, Park M H, Zhang S Q, Yao Y, Chen L M, Li J, Yang Y 2008 *Macromolecules* **41** 6012
- [9] Li Y W, Chen Y J, Liu X, Wang Z, Yang X M, Tu Y F, Zhu X L 2011 *Macromolecules* **44** 6370
- [10] Wang X C, Sun Y P, Chen S, Guo X, Zhang M J, Li X Y, Li Y F, Wang H Q 2012 *Macromolecules* **45** 1208
- [11] Wang X C, Jiang P, Chen Y, Luo H, Zhang Z G, Wang H Q, Li X Y, Yu G, Li Y F 2013 *Macromolecules* **46** 4805
- [12] Cho H H, Kang T E, Kim K H, Kang H, Kim H J, Kim B J 2012 *Macromolecules* **45** 6415

- [13] He Z C, Zhong C M, Su S J, Xu M, Wu H B, Cao Y 2012 *Nat. Photonics* **190** 591
- [14] Pan H, Li Y, Wu Y, Liu P, Ong B S, Zhu S, Xu G 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 4112
- [15] You J B, Dou L T, Yoshimura K, Kato T, Ohya K, Moriarty T, Emery K, Chen C C, Gao J, Li G, Yang Y 2013 *Nat. Commun.* **4** 1446
- [16] Kim J H, Shin S A, Park J B, Song C E, Shin W S, Yang H, Li Y F, Hwang D H 2014 *Macromolecules* **47** 1613
- [17] Huang Y H, Zhang M, Chen H J, Wu F, Cao Z C, Zhang L J, Tan S T J 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 5218
- [18] He P, Li Z F, Hou Q F, Wang Y L 2013 *Chinese J. Org. Chem.* **33** 288
- [19] Stuart A C, Tumbleston J R, Zhou H X, Li W T, Liu S B, Ade H, You W 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 1806
- [20] Zhou E J, Cong J Z, Hashimoto K, Tajima K 2013 *Macromolecules* **46** 763
- [21] Kularatne R S, Sista P, Nguyen H Q, Bhatt M P, Biewer M C, Stefan M C 2012 *Macromolecules* **45** 7855
- [22] Gedefaw D, Tessarolo M, Zhuang W L, Kroon R, Wang E G, Bolognesi M, Seri M, Muccinib M, Andersson M R 2014 *Polym. Chem-UK*. **5** 2083
- [23] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [24] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **50** 17953
- [25] Yi D, Wu Z, Yang L, Dai Y, Xie S J 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 187305 (in Chinese) [伊丁, 武镇, 杨柳, 戴瑛, 解士杰 2015 物理学报 **64** 187305]
- [26] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [27] Rieger R, Beckmann D, Mavriniski A, Kastler M, Müllen K 2010 *Chem. Mater.* **22** 5314
- [28] Tang S, Zhang J 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 5184
- [29] Blouin N, Michaud A, Gendron D, Wakim S, Blair E, Neagu-Plesu R, Belletete M, Duricher G, Tao Y, Leclerc M 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 732
- [30] Mikroyannidis J, Kabanakis A, Kumar A, Sharma S, Vijay Y, Sharma G 2010 *Langmuir* **26** 12909
- [31] Azazi A, Mabrouk A, Chemek M, Kreher D, Alimi K 2014 *Synthetic Met.* **198** 314
- [32] Sun J, Wang H T, He J, Tian Y 2005 *Phys. Rev. B* **71** 125132

First-principle study of the optical absorption spectra of chalcogen on D-A and D- π -A copolymers*

Li Jin¹⁾ Wang Hai-Yan^{1)2)†} Li You¹⁾ Zhang Qiu-Yue¹⁾ Jia Yu¹⁾²⁾

1) (International Laboratory for Quantum Functional Materials of Henan, School of Physics and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

2) (Advanced Analysis and Computation Center, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

(Received 17 December 2015; revised manuscript received 7 March 2016)

Abstract

D-A type copolymer as an organic polymer solar cell electronic material in recent years has attracted wide attention. In order to improve the efficiency of energy conversion, many active layer materials, especially the donor materials, have been designed and synthesized. By inducing the different donor and acceptor units, the absorption spectrum can better match with the solar spectrum and the carrier mobility can increase. In this paper, by using the density functional theory method, we investigate the electronic structures and optical absorption spectra of D-A and D- π -A copolymers. Benzodithiophene (BDT) as the electron donor unit, and dibenzothiophene (BT) as the electron acceptor unit are used to simulate D-A (PBDT-BX, $X = \text{O, S, Se, Te}$) copolymer systems; and D- π -A (PBDT-DTBX, $X = \text{O, S, Se, Te}$) structures are constructed with thiophene ring as a bridge between D and A. Firstly, our calculation results indicate that when X is replaced separately by elements O, S, Se and Te in D-A copolymers, the LUMO levels move close to the Fermi level, while the changes of the HOMO energy levels are relatively small, resulting in the band gap decreasing gradually. Then, the analysis of the density of states (DOS) shows that the contribution of LUMO comes from the BT unit and HOMO from the BDT unit. Also the difference in charge density shows that the thiophene ring enhances the charge transfer between BT and BDT. Besides, the studies of the optical absorption spectrum reveal that there appear two strong absorption peaks with the increase of atomic number of X , of which one is at about 4.0 eV and has no obvious change, and the other increases intensively and is red-shifted. Moreover, compared with the D-A structure, the D- π -A structure has the band gap that will decrease obviously and has a lowest value when X is Te. The optical absorption peak also increases significantly as the atomic number of oxygen group elements increases and peak position is red-shifted. The range of optical absorption peak is mainly from 703.9 to 519.4 nm. According to the absorption spectrum and DOS the optical absorption peak at about 4.0 eV is mainly contributed by the BDT unit. Overall, our findings provide a good understanding of mechanism about the red-shift of optical absorption spectra of copolymers and can serve as guidance for organic polymer design in photovoltaic cell experimentally.

Keywords: density functional theory, polymer solar cells, D-A copolymers, D- π -A copolymers

PACS: 31.15.A-, 71.15.-m, 78.20.Ci, 78.40.Me

DOI: 10.7498/aps.65.103101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61440030) and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20114101110001).

† Corresponding author. E-mail: why81@zzu.edu.cn