

具有高短路电流特性的 D-A 共聚物给体材料的理论研究

李 优¹, 王海燕^{1*}, 华道阳¹, 张秋月¹, 李晓天¹, 李梦科¹, 杜钟康¹, 刘好伟¹, 贾 瑜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. 河南大学物理与电子学院, 教育部特种功能材料重点实验室, 开封 475004)

摘要:针对目前本体异质结有机太阳能电池活性层使用的给-受体(D-A)共聚物, 研究对 D-A 给体材料的选取是设计高效有机太阳能电池的关键问题。本文分别选取了 10 种 D 单元和 A 单元, 采用第一性原理密度泛函方法, 研究了 D、A 单元及其相应共聚物结构和能隙的变化。结果表明: 噻吩环稠合时噻吩环的个数、噻吩环与苯环稠合时苯环的个数都可以有效地调制能隙的大小; 同时结构中噻吩环上 S 原子的位置对带隙也有一定影响。在此基础上, 选取噻吩并[3,4-b]噻吩 D₂、双噻吩锗 D₆ 和吡咯并吡咯二酮 A₄ 为单体的三种带隙值较小的聚合物, 研究了三种高短路电流给体材料 P₁ (PDTG-PT)、P₂ (PNTz4T)、P₃ (DPPTT-T) 的电子结构特性。通过分析其分子链构象、Bader 电荷转移和形成能, 表明它们是高短路电流有机太阳能电池 D-A 型给体材料的理想选择。本研究为设计高短路电流有机太阳能电池 D-A 型给体材料提供了有价值的指导。

关键词:高短路电流; 太阳能电池; 第一性原理; D-A 共聚物

引言

近年来有机太阳能电池研究取得了很大进展, 本体异质结(BHJ)聚合物太阳能电池光电转换效率不断提高。理想的有机太阳能电池活性层给体材料应满足宽可见光吸收谱、高载流子迁移率、电池能级结构匹配较好、与受体间有很好的相容性以及低廉的制造成本等优点。为了提升活性层材料在这些方面的性能, 一种有效的方法是采用给-受体(D-A)型共轭聚合物作为给体材料, 与富勒烯衍生物受体材料共混作为有机太阳能电池的活性层材料。对此, 人们做了众多的研究^[1~5]。实验上, Li 和 Hou 等^[6,7]合成了基于苯并二噻吩(BDT)为 D 单元、噻吩并[3,4-b]噻吩(T[3,4-b]T)为 A 单元的 D-A 共聚物给体材料, 正向光伏器件短路电流为 17.48 mA/cm², 光电转换效率为 7.59%。在此基础上, 又将反向器件的短路电流提高到 18.39 mA/cm², 电池效率提高到 8.79%。Cao 等^[8]将氟化噻吩并[3,4-b]噻吩(T[3,4-b]T)和含有支链的苯并二噻吩共聚得到 PTB7, 与 PC₇₁BM 共混制作的反向太阳能电池短路电流为 17.46 mA/cm², 效率达到 9.21%。Yau 等^[9]合成了以双噻吩锗(DTG)为 D 单元、噻二唑并吡啶(PT)为 A 单元的 D-A 共聚物给体材料, 正向器件短路电流为 17.6 mA/cm², 反向器件短路电流达到 19.6 mA/cm²。Liu 等^[10]以烷基取代的四聚噻吩为 D 单元、含有氟原子取代的苯并噻二唑为 A 单元制作的 D-A 共聚物单结电池短路电流为 18.8 mA/cm², 效率为 10.8%。最近, Ashraf 等^[11]合成了以单噻吩为 D 单元, 吡咯并吡咯二酮为 A 单元, 并添加并二噻吩 π 桥的 D- π -A 共聚物, 以 PC₇₀BM 为受体, 将器件的短路电流提高到 19.0 mA/cm², 反向器件的短路电流达到 23.5 mA/cm²。总之, D-A 共轭结构具有较宽的光谱吸收和易于调节分子轨道能级等优点, 这使得以 D-A 共聚物作为给体材料、富勒烯衍生物作为受体材料的 BHJ 太阳能电池成为当前的研究主流。已有的实验研究表明, 聚合物的 HOMO 能级主要受 D 单元 HOMO 能级影响, LUMO 能级主要受 A 单元 LUMO 能级影响。通过选取不同的 D、A 单元可以调控共聚物能级、降

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.04.007

收稿: 2017-06-09; 修回: 2018-03-04;

基金项目: 国家自然科学基金(61440030), 河南省自然科学基金(11447352), 高等学校博士学科点专项科研基金(20114101110001), 大学生创新创业训练计划项目(201610459051);

作者简介: 李优(1993—), 男, 河南洛阳市人, 硕士研究生, 主要从事给受体 D-A 共聚物光伏性能的理论研究;

* 通讯联系人, E-mail: why81@zzu.edu.cn.

低聚合物带隙。由于 D-A 共轭结构的强可设计性,使 BHJ 有机太阳能电池效率还有很大的提高空间。

另一方面,在理论上,第一性原理密度泛函理论(DFT)是计算有机聚合物电子结构和光谱性质的重要方法^[12]。DFT 可以很好地解决分子模型中电子交换和相互作用,使得计算得到的分子电子结构和实验数据相符合。Wang 等^[13]采用 DFT 方法计算了基于茈为 D 单元的 D-A 共聚物,研究了链长对吸收光谱的影响。Fu 等^[14]采用 DFT 方法对基于苯并二噻吩为 D 单元、二[4,4-二环戊醇]-二噻吩苯并噻二唑为 A 单元的 D-A 共聚物进行研究,给出了材料结构与平面性、吸收谱、重组能之间的关系。并讨论了桥位碳原子上不同取代基对共聚物平面性和带隙的影响。最近,Cheng 等^[15]采用 DFT 理论对基于苯并三噻吩五种同分异构体为 D 单元的 D-A 共聚物进行计算,得到的带隙值与实验值相符。此外,还给出聚合物链长对吸收光谱的影响关系。从以上的研究来看,目前基于 DFT 方法对 D-A 共聚物的研究主要集中于共聚物的能级与吸收光谱、共聚物分子链长和平面性等方面的研究。对于 D-A 共聚物 D、A 单元之间的能带关系及 D、A 单元之间电荷转移量与分子链构象关系的研究还少有报道。

本文通过选取平面性较好的 10 种 D 单元和 A 单元,利用第一性原理的密度泛函方法,比较系统地研究了所选单元的能带特性和电子结构特征,探索共轭聚合物 D、A 单元之间的共聚关系。在此基础上,以三种高短路电流材料 P₁(PDTG-PT)、P₂(PNTz4T)、P₃(DPPTT-T)为例,分别对其 D、A 单元能带、分子链空间构象、电荷转移量及共聚物形成能进行研究。重点关注高短路电流 BHJ 有机太阳能电池中的给体材料,通过对其结构和电子特性进行计算分析,期望设计出高短路电流给体材料。

1 计算方法

本文计算采用基于第一性原理密度泛函理论的 VASP 软件包^[16~18],交换关联泛函采用基于广义梯度近似的 PBE 方法^[19,20]。计算采用投影缀加波(PAW)方法^[21,22]来描述芯电子和价电子的相互作用。价电子波函数采用平面波展开,平面波截断能设置为 400eV,自洽场迭代能量精度为 1×10^{-4} eV。为了检验结果的准确度,本文也采用截断能为 300eV、500eV 和 600eV,迭代精度为 1×10^{-3} eV、 1×10^{-5} eV 和 1×10^{-6} eV 进行核对,带隙值基本没有变化。结构优化过程中对所有原子进行驰豫,平均每个原子上力的收敛精度为 0.02eV/Å。布里渊区积分 K 点网格采用 Monkhost-Pack 方法产生,K 点网格大小为 $9 \times 1 \times 1$ 。

考虑到共轭聚合物的烷基侧链对带隙和 HOMO、LUMO 能级影响较小^[23],本文对所有结构单元的建模和计算仅限其主链结构。文中仅给出所有 D、A 单元的单体结构示意图,但在 VASP 中计算的是以 D、A 单元为单体而构建的周期性结构。对于 D、A 单元之间的电荷转移分析,本文采用基于 AIM 理论的 Bader 分析工具^[24~27]。

2 结果与讨论

2.1 D、A 结构单元的选取

总体而言,D-A 共聚物的 HOMO 和 LUMO 能级主要由对应 D、A 单元的 HOMO 和 LUMO 能级杂化决定^[28],而共聚物的基本电学特性主要受 D、A 单元之间的电子推拉能力和分子几何结构影响。合理选取 D、A 单元对于提高共聚物的光伏性能非常关键。对 D 单元而言,D-A 共聚物中的 D 单元要有较强的给电子能力,噻吩环的给电子能力较强,因此,基于噻吩环的强给电子材料受到广泛关注。已有研究表明,高短路电流 BHJ 有机太阳能电池的给体材料很多都含有噻吩环。此外,噻吩环和苯环的结合可以增加共聚物主链的平面性,有益于 π 电子的迁移。基于以上原则,D 单元的选取应以含有噻吩环、噻吩环和苯环稠合的结构单元为基础,考虑到桥原子对带隙有重要影响,也选取了包含桥原子的结构单元。实验上使用较多的桥原子为 Si 原子和 Ge 原子,本文以 Ge 原子为例进行讨论。选取的 10 种代表性 D 单元(D₁-D₁₀)分别为 D₁ 噻吩;D₂、D₃、D₄ 并二噻吩;D₅ 并三噻吩;D₆ 双噻吩锗;D₇、D₈ 苯并二噻吩;D₉ 萘并二

噻吩;D₁₀双噻吩萸等。

对受体单元来讲,受体单元一般含有强得电子基团,如C=N基团。C=N基团上N原子的未成对电子使得包含噻唑类和噻二唑类单元具有强得电子能力。同时,含有酰胺基团的受体单元也具有强的得电子能力。本文仅以吡咯并吡咯二酮单元为例进行讨论。据此,选取的10种代表性A单元(A₁-A₁₀)分别为A₁噻唑;A₂并二噻唑;A₃噻吩并噻二唑;A₄吡咯并吡咯二酮;A₅苯并噻二唑;A₆噻二唑并吡啶;A₇环戊并二噻唑;A₈、A₉苯并二噻唑;A₁₀萘并二噻二唑等。图1(a)、(b)分别给出所选取的D、A单元的分子结构示意图。

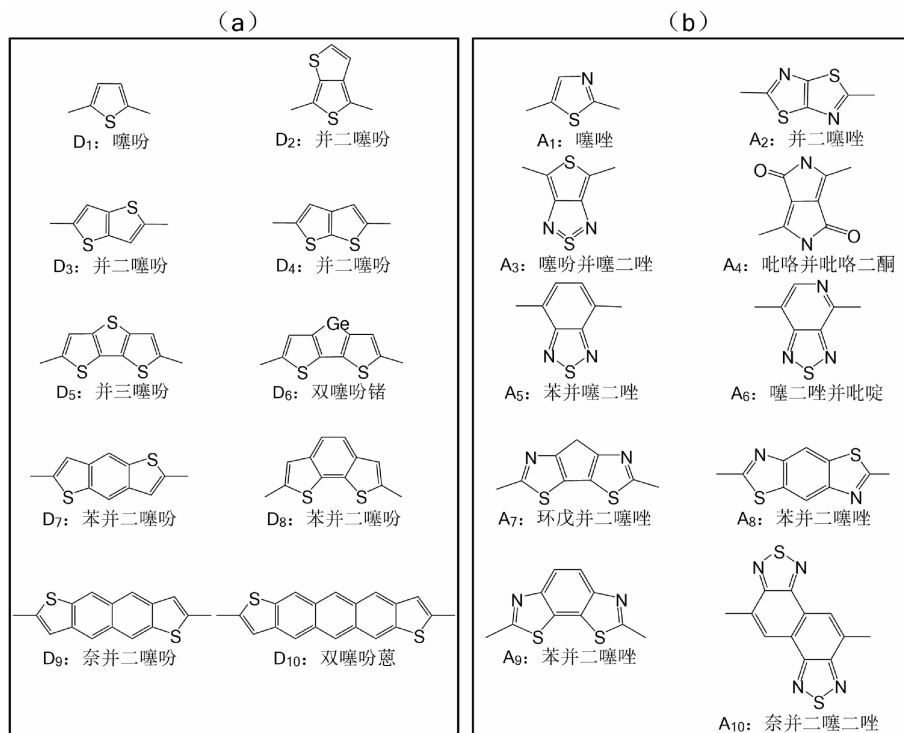


图1 10种D单元(a)和A单元(b)的结构示意图

Figure 1 The molecular structures of 10 D units (a) and A units (b)

2.2 D单元的HOMO、LUMO能级和分子几何结构的关系

确定了具有代表性的D、A结构单元后,利用第一性原理密度泛函方法分别计算所有D、A单元的HOMO、LUMO能级。计算结果按照HOMO能级降低的顺序排列,结果如图2(a)、(b)所示。

图2(a)中,D单元的能隙和结构具有如下特征。首先,单体为单噻吩、并二噻吩、并三噻吩的聚合物D₁、D₃、D₅,带隙值分别为0.94eV、0.89eV、1.10eV。可以看出,并二噻吩为单体的聚合物D₃带隙值最小。这是因为以D₃为单体的共聚物分子链为直链,平面性最好,利于 π 电子的离域和载流子的迁移,而D₁、D₅都不具备很好的平面性。由此可见,分子链的平面性对聚噻吩的带隙有很大影响。为了进一步研究噻吩环个数对带隙的影响,我们计算了并四噻吩、并五噻吩、并六噻吩的带隙值,分别为1.12eV、1.20eV、1.21eV。结果表明,随着噻吩环数目的增加,其带隙值有增大趋势。同时,这种趋势随着噻吩环个数的增多逐渐减弱。

其次,苯环稠合噻吩环结构中苯环的个数对带隙也有较大影响。D₇、D₉、D₁₀结构中双噻吩环稠合苯环数目分别为1、2和3,计算得到的带隙值分别为1.34eV、1.24eV、0.97eV。明显看出,随着苯环数目的增加,其带隙值逐渐减小。这说明苯环个数的增加有利于 π 电子离域、增强链间电荷传输和减小带隙。同时,也说明苯环对分子链结构的平面性有很好地改善作用。为了进一步证明上述结论对D-A共聚物

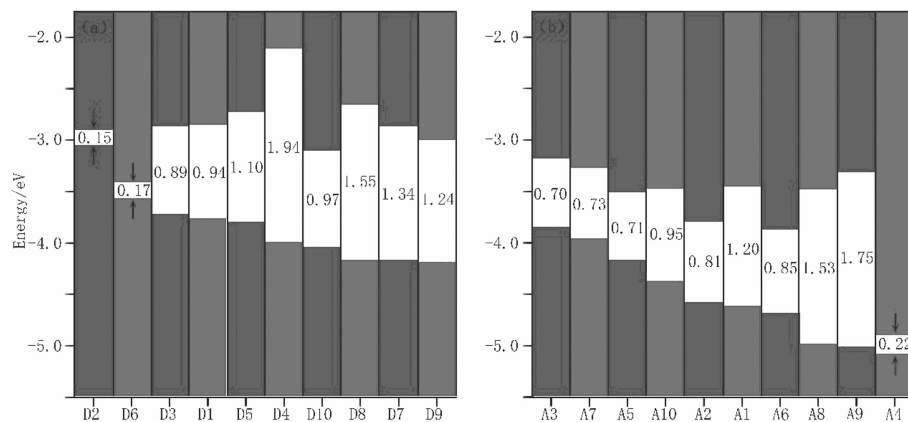


图 2 D 单元(a)与 A 单元(b)的 HOMO、LUMO 能级,单位为 eV

Figure 2 The HOMO and LUMO levels of D units (a) and A units (b), the unit is eV

也具普适性,我们分别以苯并噻二唑 A_5 和噻二唑并吡啶 A_6 作为 A 单元,与上述 D_7 、 D_9 、 D_{10} 三种 D 单元共聚形成 D-A 共聚物,计算其相应共聚物的带隙。图 3 给出计算得到的相应共聚物的带隙值大小,可以看出 D_7 、 D_9 、 D_{10} 分别与 A_5 、 A_6 单元共聚后带隙值仍表现出随苯环个数增加而减小的趋势。

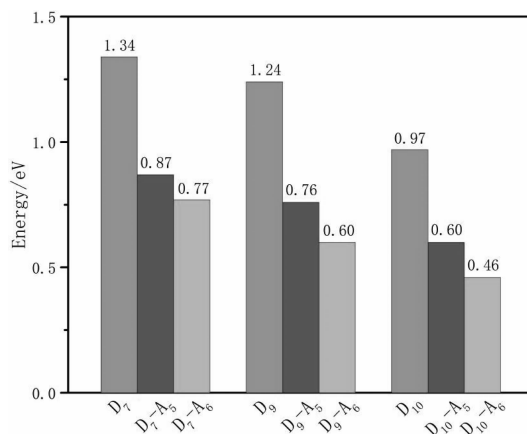
图 3 D_7 、 D_9 、 D_{10} 分别与 A_5 、 A_6 形成 D-A 共聚物的带隙值

Figure 3 The band gap of D-A copolymers

再次,分子的同分异构现象对带隙的大小也有重要影响。以并二噻吩和苯并二噻吩为例,其同分异构的不同体现在 S 原子位置的不同(如图 1 所示),并二噻吩的三种同分异构分别为 D_2 、 D_3 、 D_4 ,计算得到的带隙分别为 0.15eV、0.89eV、1.94eV。对于 D_3 和 D_4 而言, D_3 结构中 S 原子分布在主链两侧,链间空间位阻较小,而 D_4 结构中 S 原子分布在主链同侧,链间空间位阻较大,说明结构中 S 原子的位置对带隙有较大影响。 D_2 单元具有极小的带隙值 0.15eV,原因是以 D_2 为单体的聚并二噻吩链间具有较强的 π 电子轨道重叠,能够形成很强的共轭结构。基于 S 原子位置的不同,苯并二噻吩也有多种同分异构体。本文仅讨论 D_7 和 D_8 两种结构,其带隙值分别为 1.34eV、1.55eV。分析其原因, D_7 中 S 原子分布在主链两侧, D_8 中 S 原子分布在主链同侧,二者在形成分子链时虽然都为折叠构象,但 D_8 结构的分子链折叠角度稍大于 D_7 结构^[29],平面性也差于 D_7 结构,这是造成 D_8 结构带隙较大的主要原因。

最后,讨论桥原子替代对带隙变化的影响。这里仅以双噻吩锗 D_6 为例,计算得到的带隙值为 0.17eV,相比于没有桥原子替代的 D_5 结构(1.10eV)带隙明显减小。其原因一方面是桥原子 Ge 的引入使得 D_6 分子链的平面性增强,并且噻吩单元与受体单元共聚时分子内空间位阻较小;另一方面是 C—Ge 键长大于 C—S 键,这有利于减小杂环平面位阻和增加分子内的 π 电子堆积。

总的来说, D_1 结构是研究最多的给电子基本单元。并二噻吩的同分异构 D_2 、 D_3 、 D_4 中虽然 D_2 的带隙很小, 但实验上很少用作 D 单元合成 D-A 共聚物, 且包含缺电子基团的 D_2 衍生物常作为重要的 A 单元来合成高效聚合物材料^[29]。 D_7 、 D_9 、 D_{10} 在形成分子链时为直链构象, 其链间位阻较小, 有利于载流子的传输。此外, 含有桥原子 Ge 的 D_6 具有极窄的带隙, 这对于合成窄带隙共聚物有很好的帮助。

2.3 A 单元的 HOMO、LUMO 能级和分子几何结构的关系

接下来讨论受体 A 单元的带隙和分子几何结构的关系。缺电子 A 单元通常决定 D-A 共聚物的 LUMO 能级, 且大部分 A 单元至少含有一个或多个强得电子基团, 如 $C=N$ 基团或酰胺基团。为了便于讨论, 本文将图 1(b) 中列出的 A 单元按照几何结构分为三类: 噻唑类 (A_1 、 A_2 、 A_7 、 A_8 、 A_9), 噻二唑类 (A_3 、 A_5 、 A_6 、 A_{10}), 酰胺类 (A_4) 等。首先, 对噻唑类 A 单元进行分析。 A_1 、 A_2 、 A_7 、 A_8 、 A_9 都属于噻唑类 A 单元, 计算得到其带隙分别为 1.20 eV、0.81 eV、0.73 eV、1.53 eV、1.75 eV。其中环戊并二噻唑 A_7 的带隙最小, 苯并二噻唑的同分异构 A_8 、 A_9 带隙较大。其原因是五元环较六元环有更小的空间位阻。噻唑 A_1 的带隙值大于并二噻唑 A_2 , 这主要是因为 A_1 的分子链为折叠构象, A_2 的分子链为直线构象, 直线构象的链间位阻更小, 更加有利于 π 电子离域。其次, 对于包含噻二唑单元的 A_3 、 A_5 、 A_6 、 A_{10} , 计算得到的带隙的大小分别为 0.70 eV、0.71 eV、0.85 eV、0.95 eV。从结果可以看出, 噻二唑类 A 单元的带隙要小于噻唑类 A 单元, 这是因为噻二唑环上的双 $C=N$ 基团, 可使此类 A 单元与 D 单元共聚时更加有利于载流子的传输。例如, 苯并噻二唑 A_5 常被广泛应用于高效有机太阳能电池^[30]。萘并噻二唑 A_{10} 是双苯并噻二唑稠合结构。与 A_5 结构相比, A_{10} 的 HOMO 能级更低, 并且有好的平面性, A_{10} 与给体材料共聚时链间 π 给体堆积作用更强, 有利于 π 电子的传输。例如, 已有的实验表明 A_{10} 和立构规整四聚噻吩共聚时易形成晶体结构^[31], 具有很高的载流子迁移率。

最后, 对于酰胺类 A 单元, 我们仅讨论吡咯并吡咯二酮 A_4 一种结构 (如图 2(b) 所示), 计算给出的 A_4 带隙很小, 仅为 0.22 eV。从分子结构来看, A_4 含有两个内酰胺基团, 具有很强的吸电子能力。同时, 吡咯并吡咯二酮 A_4 具有较高的空穴和电子迁移率, 即具有双极性。所以, A_4 与 D 单元共聚时易形成有效大共轭体系, 带隙较小, 平面性较好。

综上所述, 噻唑和噻二唑环上的 $C=N$ 基团, 使得这两类 A 单元在形成共聚物时具有很强的得电子能力。但是噻二唑单元含有两个 $C=N$ 基团, 相对于噻唑单元上的一个 $C=N$ 基团而言具有更强的得电子能力。

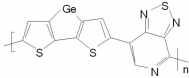
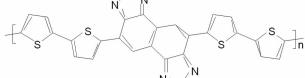
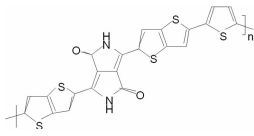
2.4 三种高短路电流 D-A 共聚物的能带、分子链构象及差分电荷密度

基于以上的分析讨论, 接下来以 D_1 、 D_6 为 D 单元分别与 A_4 、 A_6 、 A_{10} 三种 A 单元共聚为例, 对三种高短路电流 D-A 共聚物 P_1 (PDTG-PT)、 P_2 (PNTz4T)、 P_3 (DPPTT-T) 进行讨论。表 1 中列出 P_1 、 P_2 、 P_3 三种材料的结构图、带隙理论值、修正值和实验值^[9,11,33]。表中的修正值为 Longo 等^[32] 研究小组通过密度泛函理论对系列聚合物带隙值的研究得到了“ $E_g^{opt}(V) = 1.13 \times [LUMO_{\infty} - HOMO_{\infty}] + 0.80$ ”这一理论修正公式。本文通过对 D、A 单元带隙值的修正验证了其具有一定的适用性。因而, 本文对以下三种高短路电流的理论值作出修正, 以方便与实验值对照。可以看出, P_2 和 P_3 的带隙理论值和实验值相符很好, P_1 带隙的理论计算与实验值 (1.32 eV) 差值较大, 约为 0.27 eV, 其原因是本文建模过程中未添加侧链, 但不影响我们对结果的讨论。

如表 1 所示, P_1 、 P_2 、 P_3 都具有较高的短路电流值, 分别为 19.6 mA/cm²、19.4 mA/cm²、23.5 mA/cm²。 P_1 的 D 单元双噻吩锗和 P_3 的 A 单元吡咯并吡咯二酮带隙都很小, 分别为 0.17 eV 和 0.22 eV, 这就是基于 P_1 /PC₇₀BM、 P_3 /PC₇₁BM 光伏器件短路电流较高的原因之一。 P_2 的 D 单元为四聚噻吩结构, 具有较好的对称性和立构规整性, 与 A 单元 A_{10} 共聚后具有较好的晶化率, 这使得 P_2 材料具有较高的电荷迁移率, 也是基于 P_2 /PC₇₁BM 光伏器件短路电流较高的原因之一。对于 P_3 材料而言, 基于 P_3 材料的光伏器件产生高短路电流的原因可能有两方面。一方面是 P_3 采用 D- π -A 结构, 以并二噻吩作为 π 桥, 而 π 桥可以有效降低共聚物共轭长度, 增强给受体之间的电荷转移; 另一方面 P_3 中的受体单元 A_4 具有双

内酰胺结构,这有助于增加分子链间的相互作用,增强分子链平面性,同时,这也使得 A₄ 单元具有双极性,即电子和空穴迁移率都很高。总的来说,在电池总体优化制备条件的情况下,以 P₁、P₂、P₃ 为给体材料的电池出现短路电流较高的主要原因,一方面是组成三种材料的 D 单元或 A 单元具有较小的带隙,另一方面也和材料的立构规整性、晶化性能和结构的不同有密切的关系。

表 1 P₁、P₂、P₃ 的短路电流和带隙值
Table 1 The short-circuit current and band gap values of P₁, P₂ and P₃

共聚物	P ₁	P ₂	P ₃
结构			
J _{sc} (mA/cm ²)	19.6	19.4	23.5
E _g 理论值 (eV)	0.22	0.71	0.68
E _g 修正值 (eV)	1.05	1.60	1.56
E _g 实验值 (eV)	1.32	1.56	1.40

接下来讨论 P₁、P₂、P₃ 的分子链构象与差分电荷密度。分子链的空间构象与柔顺性密切相关,而柔顺性的大小主要受到 σ 单键内旋转作用的影响。内旋转作用越强,分子链可形成的构象数越多,柔顺性越大。同时,分子链构象的不同对分子链上载流子的转移及形成能影响较大。常见的分子链构象有直链、无规线团、折叠链和螺旋链。对于差分电荷密度的分析,本文采用 Bader 电荷分析计算 D-A 共聚物 D、A 单元之间的电荷转移。按照这一方法,将分子体系划分为各个原子区域,这些区域的临界面为电子密度梯度场为零的通量面,各个区域的中心电荷密度值最大。图 4 为计算得到的 P₁、P₂、P₃ 分子链空间结构图和差分电荷密度图,在图 4(a₁)、(a₂)、(a₃)中,P₁ 呈现螺旋形构象,P₂、P₃ 为直链形构象。形成不同构象的主要原因是分子链间 σ 单键的内旋转所致。图 5 为 P₁、P₂、P₃ 三种共聚物 D、A 单元之间的电荷转移量和形成能。从图 5 中,可以看出,P₁ 的形成能为 -165.53eV,P₂、P₃ 的形成能分别为 -326.46eV、-276.51eV;这说明直链形构象的 P₂ 和 P₃ 相对螺旋形构象的 P₁ 更加稳定。同时,基于 P₁、P₂、P₃ 光伏器件的短路电流都相对较高,这说明直链型构象和螺旋形构象对短路电流的影响不大。在图 4 中(b₁)、(b₂)、(b₃)中,蓝色部分代表失去电子,黄色部分代表得到电子。在 D-A 共聚物中,电子从 D 单元转移到 A 单元,空穴则沿相反的方向转移。另外,螺旋形构象(P₁)D、A 单元之间的电荷转移量较大为 0.13e;直链型构象(P₂ 和 P₃)D、A 单元之间的电荷转移量相对较小,分别为 0.11e 和 0.08e。

总的来说,不同的 D、A 单元对 D-A 共轭结构的性能都有较大的影响。D、A 单元间电荷转移量直接影响到分子链的构象。因此,合理选择 D 单元和 A 单元对于合成高效共聚物给体材料至关重要。此外,在聚合物富勒烯本体异质结太阳能电池中,D-A 共聚物给体材料的设计还要考虑在电池中的能级结构匹配问题,主要有三个方面需要考虑:(1)通过调节给体材料的 HOMO、LUMO 能级使其与受体材料富勒烯的 HOMO、LUMO 能级匹配。一方面,要使给体的 LUMO 与受体的 LUMO 能级之差至少大于 0.3~0.5eV,以保证激子在给受体界面的分离;另一方面,电池的开路电压与给体材料的 HOMO 能级与受体材料的 LUMO 能级之差成正向比例关系;(2)给体材料的带隙值要和太阳光谱相匹配;(3)受体材料的 LUMO 能级要和电池负极的金属功函数相匹配,给体的 HOMO 能级要和电池正极透明导电玻璃的功函数相匹配。

3 结论

本文以 10 种 D 单元和 A 单元为代表,讨论了噻吩环稠合时噻吩环的个数、噻吩环与苯环稠合时苯

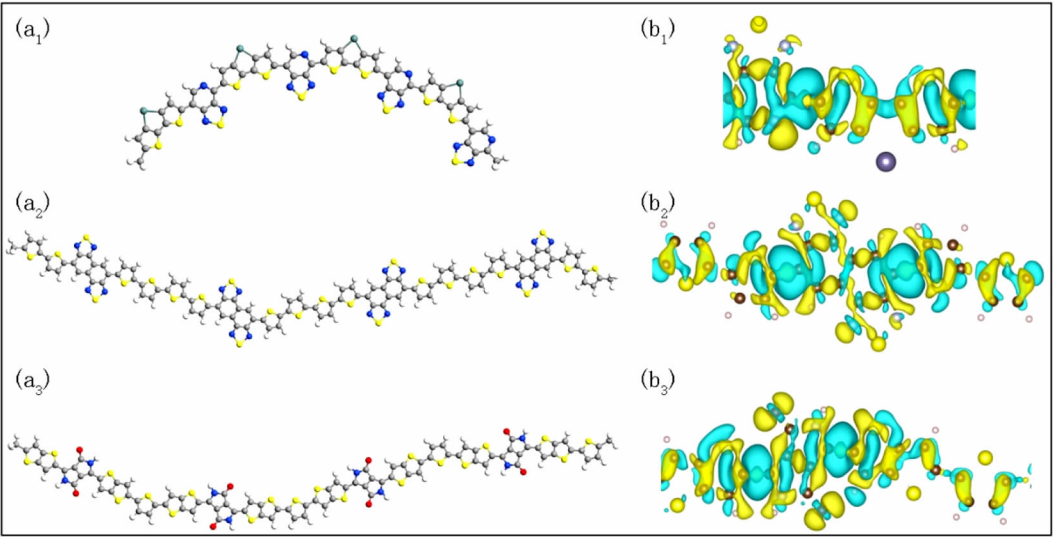


图 4 P₁、P₂、P₃ 三种共聚物的空间结构图和差分电荷密度图 (a₁)、(a₂)、(a₃) 为三种共聚物的空间结构图；(b₁)、(b₂)、(b₃) 为三种共聚物的差分电荷密度图

Figure 4 The spatial structure and charge density difference of P₁, P₂ and P₃: (a₁), (a₂), (a₃) the spatial structure of P₁, P₂ and P₃; (b₁), (b₂), (b₃) the charge density difference of P₁, P₂ and P₃

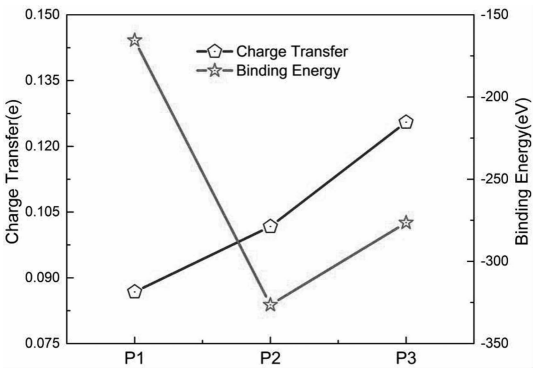


图 5 P₁、P₂、P₃ 三种共聚物 D、A 单元之间的电荷转移量和形成能

Figure 5 The charge transfer and binding energy of P₁, P₂ and P₃

环的个数、以及噻吩环上 S 原子的位置对带隙的影响和调制作用。在此基础上,研究了三种高短路电流给体材料 P₁ (PDTG-PT)、P₂ (PNTz4T)、P₃ (DPPTT-T) 的电子结构特性。结果表明:螺旋形构象 D、A 单元之间的电荷转移量较大,直链形构象相对螺旋形构象更加稳定,直链型构象和螺旋形构象对短路电流的影响不大。本研究为设计高短路电流有机太阳能电池 D-A 型给体材料提供了有价值的指导。

参考文献:

[1] He Z C, Zhong C M, Huang X, et al. Adv Mater, 2011, 23: 4636.
[2] Jin S Q, Xu Z, Zhao S L, et al. Acta Phys Sin, 2016, 65: 028801.
[3] Kularatne R S, Sista P, Nguyen H Q, et al. Macromolecules, 2012, 45: 7855.
[4] You J B, Dou L T, Yoshimura K, et al. Nat Commun, 2013, 4: 1446.
[5] Li J, Wang H Y, Li Y, et al. Acta Phys Sin, 2016, 65: 103101.
[6] Huo L J, Zhang S Q, Guo X, et al. Angew Chem, 2011, 50: 9697.
[7] Li X H, Choy W C H, Huo L J, et al. Adv Mater, 2012, 24: 3046.
[8] He Z C, Zhong C M, Su S J, et al. Nat Photonics, 2012, 6: 593.
[9] Yau C P, Fei Z P, Ashraf R S, et al. Adv Funct Mater. 2013, 24: 678.

- [10] Liu Y H, Zhao J B, Li Z k, et al. Nat Commun, 2014, 5: 5293.
- [11] Ashraf R S, Meager I, Nikolka M, et al. J Am Chem Soc, 2015, 137: 1314.
- [12] Fabiano E, Sala F D, Cingolani R, et al. J Phys Chem A, 2005, 109: 3078.
- [13] Wang Y L, Peng Q, Hou Q F, et al. Theor Chem Acc, 2011, 129: 257.
- [14] Fu Z Y, Shen W, He R X, et al. RSC Adv, 2014, 4: 36656.
- [15] Cheng N, Ma Y C, Liu Y J, et al. Spectrochim Acta A, 2016, 159: 262.
- [16] Kresse G, Furthmuller J. Comput Mater Sci, 1996, 6: 15.
- [17] Hafner J. Comput Phys Commun, 2007, 177: 6.
- [18] Kresse G, Furthmuller Phy Rev B, 1996, 54: 11169.
- [19] Yi D, Wu Z, Yang L, et al. Acta Phys Sin, 2015, 64: 187305.
- [20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Phys Rev Lett, 1996, 77: 3865.
- [21] Mazevet S, Torrent M, Recoules V, et al. High Energ Dens Phys, 2010, 6: 84.
- [22] Torrent M, Holzwarth N, Jollet F, et al. Comput Phys Commun, 2010, 181: 1862.
- [23] Eslamibidgoli M J, Lagowski J B. J Phys Chem A, 2012, 116: 10597.
- [24] Tang W, Sanville E, Henkelman G. J Phys: Condens Matter, 2009, 21: 084204.
- [25] Sanville E, Kenny S D, Smith R, et al. J Comput Chem, 2007, 28: 899.
- [26] Henkelman G, Arnaldsson A, Jonsson H. Comput Mater Sci, 2006, 36: 354.
- [27] Yu M, Trinkle D R. J Chem Phys, 2011, 134: 064111.
- [28] Zhang Z G, Wang J Z. J Mater Chem, 2011, 22: 4178.
- [29] Guo X, Baumgarten M, Mullen K. Prog Polym Sci, 2013, 38: 1832.
- [30] He P, Li Z F, Hou Q F, et al. Chin J Org Chem, 2013, 33: 288.
- [31] Kawashima K, Osaka I, Takimiya K. Chem Mater, 2015, 27: 6558.
- [32] Longo L, Carbonera C, Pellegrino A, et al. Sol Energy Mater Sol Cells, 2012, 97: 139.
- [33] Kawashima K, Tamai Y, Ohkita H, et al. Nat Commun, 2015, 6: 10085.

Theoretical Study of D-A Copolymer Donor Materials with High Short-circuit Current Characteristics

LI You¹, WANG Hai-yan^{1*}, HUA Dao-yang¹, ZHANG Qiu-yue¹, LI Xiao-tian¹, LI Meng-ke¹,
DU Zhong-kang¹, LIU Hao-wei¹, JIA Yu²

(1. International Laboratory for Quantum Functional Materials of Henan, School of Physics and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Key Laboratory of Special Functional Materials, Ministry of Education, Henan University, School of Physics and Electronics, Kaifeng 475004, China)

Abstract: In view of the donor-acceptor (D-A) copolymers used in the active layer of organic solar cells at present, the selection of D-A donor materials is the key problem in the design of highly efficient organic solar cells. In this paper, we selected 10 D units and A units respectively, using the first principles density functional method, studied the energy gap changes of D, A unit and its corresponding copolymer structure. The results show that the number of thiophene ring when thiophene fused thiophene ring and the number of benzene ring when thiophene fused benzene ring can effectively modulate the size and the position of the band gap; In the same time, the position of the S atom on the thiophene ring also has a certain influence on the band gap; Based on this, three kinds of polymers with smaller band gap value are selected, which are thieno [3, 4-b] thiophene (TT), 4, 4-bis (2-ethylhexyl)-4H-germolo [3, 2-b; 4, 5-b'] dithiophene (DTG) and diketopyrrolopyrrole (DPP) as monomer. The electronic structure characteristics of three kinds of high short-circuit current donor material PDTG-PT, PNTz4T and DPPTT-T have been studied. By analyzing the molecular chain conformation, Bader charge transfer and binding energy of the donor, it is indicated that they are the ideal choice for the D-A type donor materials of organic solar cells with high short-circuit current. This study provides valuable guidance for the design of D-A type of organic solar cells with high short-circuit current.

Key words: High short-circuit current; Ploymer solar cells; First principle; D-A copolymers