

بهبود عملکرد ابزارهای الکترونیکی بر پایه پلی تیوفین به روش مهندسی

گاف انرژی در حضور گرافین

فرح مرصوصی^{1*}، سیدمصطفی منوری²

¹ گروه فیزیک، دانشکده مهندسی انرژی و فیزیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، تهران، ایران

² گروه فیزیک، دانشکده مهندسی انرژی و فیزیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، تهران، ایران

دریافت: 1396/11/10 ویرایش نهایی: 1397/04/16 پذیرش: 1397/07/09

چکیده

نظریه تابعی چگالی (DFT) و نظریه اختلال بس‌ذره‌ای G_0W_0 به منظور بررسی تغییر خواص الکترونی پلیمر پلی تیوفین (PT) در مجاورت گرافین به کار گرفته شدند. نتیجه تحلیل تغییر چگالی بار نسبت به قبل از برهم‌کنش متقابل، نشان دهنده شکل‌گیری دوقطبی الکتریکی قوی و جذب از نوع فیزیکی در سطح می‌باشد. تغییر پتانسیل الکتریکی محاسبه شده نشان‌دهنده تغییر تابع کار به مقدار $-0/19\text{eV}$ از مقدار اولیه آن $-4/53\text{eV}$ است. نتایج به دست آمده از DFT تغییری را در گاف انرژی پلیمر نشان نمی‌دهند، در حالی که تغییر گاف انرژی در مجاورت گرافین نسبت به زنجیره منفرد که از نتایج نظریه اختلال بس‌ذره‌ای G_0W_0 به دست آمده است چشمگیر است.

کلیدواژگان: تابع کار، ساختار نواری، جذب فیزیکی، چگالی بار الکترونی، دوقطبی الکتریکی، نظریه اختلال بس‌ذره‌ای

مقدمه

مقایسه با نیمه‌رساناهای معدنی با پایه سیلیکون، از عملکرد مطلوبی برخوردار نیستند [۷۸]. از سوی دیگر، به علت انتقال بار و تحرک پذیری الکترونی بالای گرافین، از آن به عنوان یک ماده ویژه در الکترونیک یاد می‌شود. این ویژگی‌های منحصر به فرد حاکی از آن است که می‌توان از گرافین در بهبود ویژگی‌های الکترونی و انتقال بار نیمه‌هادی‌های پلیمری استفاده کرد. گرافین تک‌لایه و چند لایه موادی شفاف هستند. این ویژگی برای دستگاه‌هایی که نور باید وارد لایه فعال شود، بسیار کاربردی است. برای نمونه اخیراً

پلی تیوفن PT و مشتقات آن یکی از مهم‌ترین و پایدارترین مواد قابل استفاده در نیمه‌هادی‌های نوع p محسوب می‌شوند. این مواد در حوزه الکترونیک زیستی از اهمیت قابل توجهی برخوردارند و در تجهیزاتی چون دیودهای آلی نوری (OLED)، سلول‌های خورشیدی و سنسورها مورد استفاده قرار می‌گیرند [6-1]. با این حال مشتقات پلی تیوفین که اساس ابزارهای الکترونیکی به شمار می‌روند به علت گاف انرژی بزرگ و کم تحرک بودن حامل‌های بار در

* فرح مرصوصی: marsusifarrah@gmail.com

سطوح الکترونی پلی‌تیوفین PT در اثر حضور گرافین، تحریک و دچار تغییر می‌شوند. در این میان برهم‌کنش واندروالس⁴ (vdW) هنگامی که انرژی پیوندی به وسیله تابعی نیمه جایگزیده⁵ PBE-GGA محاسبه می‌شود، میان گرافین و پلی‌تیوفین در نظر گرفته می‌شود. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که پایدارترین پیکربندی مجموعه گرافین در حضور پلی‌تیوفین PT، در فاصله جذب حدود $3.5-3.4$ Å رخ می‌دهد. زمانی که فاصله جذب سطحی در فرایند برهم‌کنش بیشتر از 3 Å باشد، حاکی از رخداد جذب فیزیکی است. تجزیه و تحلیل چگالی بار نشان می‌دهد که هیچ انتقال بارخالصی میان پلیمر PT و گرافین انجام نمی‌شود. با این حال، نتایج نشان می‌دهند که تغییر چگالی بار گرافین، عامل تشکیل دو قطبی الکتریکی بر روی آن است. مطالعات بس‌ذره‌ای به روش ابتدا به ساکن نشان می‌دهند که قطبیدگی و اثر برهم‌کنش متقابل ضعیف، می‌تواند تأثیرات قابل توجه‌ای در مقدار گاف انرژی داشته باشند [۱۲، ۱۳]. از طرفی از نظریه تابعی چگالی DFT با در نظر گرفتن تابعی جایگزیده (نیمه جایگزیده) به علت حضور اثر خود برهم‌کنش نمی‌توان برای توصیف اثر قطبیدگی استفاده کرد. لذا با نادیده گرفتن قطبش الکترون‌ها، گاف انرژی پلی‌تیوفین PT در تقریب چگالی موضعی LDA، مستقل از صفحه گرافین است و ارتباط با آن تنها از طریق یک برهم‌کنش ضعیف انجام می‌شود. این برهم‌کنش ضعیف موجب تغییر در ترازهای الکترونی از طریق هیبریداسیون‌های اوربیتالی

در سلول‌های فوتولتاییک¹ از مشتقات زیستی PTها (چندلایه (3-هگزیل تیوفین)² و چندلایه (3-اوکتیل تیوفین)³) به عنوان دهنده الکترون و از صفحه گرافین به عنوان گیرنده الکترون استفاده شده است [9]. در این مقاله نشان داده شده است که این ترکیب برای رسیدن به یک برهم‌کنش بین گرافین و پلیمر بسیار عالی عمل می‌کند. تبلور بسیار منظم پلیمر P3HT در گرافین تک لایه نیز گزارش شده است [9]. غشای پلیمری P3HT قرار داده شده بر روی گرافین، منجر به توزیع بسیار متفاوتی از جهت‌گیری‌های بلوری می‌شود [10]. گرافین به عنوان یک قالب ایده‌آل برای تولید غشاهای فوق العاده تخت گزارش شده است [11]. این ویژگی‌ها می‌توانند برای به دست آوردن رسانش بار و بهره‌وری بیشتر مشتقات پلی‌تیوفین PT به کار روند [10]. بنابراین در این مقاله تأثیرات گرافین بر خواص الکترونی پلی‌تیوفین PT مورد بررسی قرار می‌گیرند. برای این منظور لازم است ابتدا ساختار الکترونی گرافین و PT به صورت جداگانه بررسی شده و در ادامه، سازوکار جذب سطحی و تغییرات ساختار الکترونی، هنگامی که PT مقابل سطح گرافین قرار می‌گیرد بررسی شوند. برای به دست آوردن دید همه جانبه از مسأله، از دو رویکرد مختلف استفاده می‌شود: 1- تقریب چگالی موضعی، LDA. 2- نظریه اختلال بس‌ذره‌ای G_0W_0 . در پایان به منظور صحت سنجی، نتایج به دست آمده با داده‌های نظری و تجربی حاصل از پژوهش دیگران مقایسه می‌شوند. هدف اصلی مقاله این است که چگونه

⁴ Van der Waals

⁵ Semilocal

¹ Photovoltaic

² 3-hexylthiophene

³ 3-octylthiophene

در نظریه اختلال بس ذره‌ای انرژی‌ها و ویژه توابع دستگاه با حل معادله شبه ذره زیر به دست می‌آید:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i^{\text{QP}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \Sigma_{\text{GW}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; w = \epsilon_i^{\text{QP}}) \psi_i^{\text{QP}}(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{\text{QP}} \psi_i^{\text{QP}}(\mathbf{r}) \quad 1$$

خود انرژی Σ^4 به کمک یک تابع گرین⁵ غیربرهم کنشی تک ذره‌ای G_0 و تابع برهم کنشی پیوسته W_0 قابل محاسبه است [19,20]. مقدار این خود انرژی با استفاده از رابطه زیر داده می‌شود:

$$\Sigma = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dw' e^{-iw'\eta} G_0(w-w') W_0(w') \quad 2$$

در اینجا η یک عدد ثابت مثبت است. این درحالی است که حالت پایه دستگاه در نظریه تابعی چگالی DFT با حل معادلات 3 و 4 به صورت خودسازگار که توسط کوهن و شام ارائه شده است به دست می‌آید. ویژه توابع و ویژه مقادیر انرژی در این نظریه از حل معادله شرودینگر تک الکترونی تبعیت می‌کنند:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{\text{KS}} \psi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \quad 3$$

در این معادله پتانسیل کوهن-شام $V_{\text{KS}}(\mathbf{r})$ از پتانسیل خارجی $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ که ناشی از پتانسیل الکترواستاتیک یونهاست و $V_{\text{H}}(\mathbf{r})$ که از متأثر از چگالی الکترونی $n(\mathbf{r})$ است تشکیل می‌شود:

$$V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] \quad 4$$

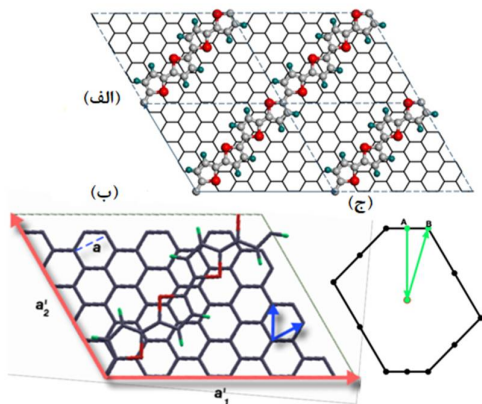
می‌شود. به خوبی مشخص شده است که اثر خود برهم کنشی که در حالت‌های اشغال شده در نظریه تابعی چگالی DFT با تابعی‌های همبستگی-تبادلی محلی (یا نیمه محلی) ظاهر می‌شوند، بالاترین تراز اشغال شده در نوار ظرفیت را تغییر می‌دهند و سطح انرژی آن را افزایش می‌دهند و لذا گاف انرژی کاهش می‌یابد [16-13]. متعاقباً وقتی مولکول PT به نزدیکی صفحه گرافین آورده می‌شود، توابع محلی شبه جایگزیده موجب بیشینه شدن توزیع چگالی برای الکترون‌ها یا حفره‌ها می‌شوند. نتیجه این خطا عبارت است از رفتار محدب نادرست (به جای رفتار گسسته) انرژی برحسب تعداد الکترون‌ها. در نتیجه، مشتق انرژی برحسب شار جزئی موجب پیش‌بینی نادرست انرژی یونش و وابستگی الکترونی¹ شده و منجر به پیش‌بینی گاف انرژی کوچکتر از مقدار واقعی می‌شود [17].

همان‌طور که می‌دانیم DFT + U الگوی مدل هابارد² است و می‌توان از آن به عنوان یک رویکرد معمول برای اصلاح نتایج DFT و انحنای غیرفیزیکی انرژی کل استفاده کرد. نتایج نشان می‌دهند که برای بسیاری از پلیمرهای کانژوگه³ معمولی، رهیافت DFT + U، گاف انرژی پلی تیوفین PT را اصلاح نمی‌کند و اثر پلی تیوفین PT جذب شده بر روی صفحه گرافین در گاف انرژی قابل ملاحظه نیست [18]. لذا به منظور مطالعه اثر قطبش در محاسبات، از نظریه اختلال بس ذره‌ای اختلالی G_0W_0 استفاده شده است.

⁴ Self-energy
⁵ Green function

¹ Electron affinity
² Hubbard
³ Conjugated polymers

است با تکرار این ابرسلول واحد در دو جهت (x, y) ، صفحه گرافینی نیز همزمان تشکیل گردد. ولی بردارهای پایه یاخته گرافین با الگوی تکرار PT یکسان نیست. بنابراین ساخت PT در جهت گیری درست از اهمیت به‌سزایی برخوردار است.



شکل 1. الف: نمایش فوقانی مدل ابرسلول Monoclinic برای توصیف PT جذب شده مقابل صفحه گرافین. ب: نمایش از بالا برای بردارهای یاخته بسیط شش گوشه گرافین (بردارهای آبی رنگ) به‌همراه بردارهای شبکه ابرسلول Monoclinic (بردارهای قرمز رنگ). ج: نمایش منطقه اول بریلوئن² یاخته بسیط به‌همراه نقاط پرتقارن که به‌منظور تعیین مسیر بردارهای k انتخاب شده‌اند.

در عمل، پیکربندی‌های متفاوتی برای قرارگیری پلیمر در مقابل صفحه گرافینی قابل تصور است ولی به‌منظور صرفه‌جویی در محاسبات، بهتر است که پلیمر در مقابل صفحه گرافین و در امتداد قطر اصلی ابرسلول نشان داده شده در شکل 1 قرار گیرد.

این پیکربندی برای ما فرصتی به‌منظور مطالعه و تجزیه و تحلیل رفتار الکترونی پلی‌تیوفین PT جذب شده بر روی صفحه گرافین ایجاد می‌کند. این در حالی است

بنابراین پتانسیل همبستگی-تبادلی $V_{xc}[\mathbf{n}(\mathbf{r})]$ معمولاً به‌صورت مشتق انرژی همبستگی-تبادلی $V_{xc}[\mathbf{n}(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}(\mathbf{n})}{\delta \mathbf{n}(\mathbf{r})}$ بیان می‌شود. لذا با در نظر گرفتن تقریب‌های مختلفی نظیر LDA, GGA و غیره برای تابعی همبستگی-تبادلی می‌توان دستگاه مورد نظر را به‌این روش مطالعه کرد.

با مقایسه معادلات 1 و 3 مشاهده می‌شود در نظریه اختلال بس‌ذره‌ای G_0W_0 اثر خود انرژی Σ در پتانسیل همبستگی-تبادلی $V_{xc}[\mathbf{n}(\mathbf{r})]$ نمایان می‌شود و لزوم استفاده از این تقریب را به‌منظور رسیدن به نتایج دقیق‌تر مشخص می‌کند [21].

با استفاده از نظریه اختلال بس‌ذره‌ای G_0W_0 ، یک تغییر نسبتاً قوی در گاف انرژی پلی‌تیوفین PT در حضور صفحه گرافین مشاهده می‌شود و در ادامه جذب فیزیکی پلیمر PT بر روی صفحه گرافین مورد بررسی قرار می‌گیرد.

جزئیات محاسباتی

در این قسمت برهم‌کنش‌های متقابل PT و صفحه گرافین هنگامی که برهم‌کنش‌های جانبی PT-PT کم‌جاذبه‌تر (ضعیف‌تر) است مورد توجه قرار گرفته‌اند. برای این منظور، لازم است محاسبات را در ابرسلولی انجام دهیم که به‌اندازه کافی بزرگ باشد تا از برهم‌کنش‌های میان PT های مجاور جلوگیری شود. علاوه بر این، الیگومر تیوفین¹ در ابرسلول باید طوری آرایش یابد که تحت شرایط مرزی دوره‌ای (PBC) قرار گرفته و تشکیل زنجیره پلیمری دهد. همچنین لازم

² Brillouin (BZ)

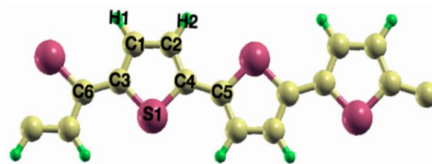
¹ Thiophene oligomer

این نکات به منظور بررسی رفتار الکترونی ساختارهای به صورت مجزا و به صورت ترکیبی در نظر گرفته شده است. روش بهینه سازی در تقریب چگالی موضعی LDA با استفاده از شبه پتانسیل های موج تخت به کمک بسته محاسباتی *ABINIT* انجام شده است [22]. مشخص گردید که به منظور همگرایی انرژی کل در حدود 1 meV، انرژی قطعی به مقدار 30 a.u. مورد نیاز است. منطقه اول بریلوئن به روش مونخورس-پک بعد از انجام آزمون همگرایی انرژی تا زیر 5 meV، به صورت $4 \times 4 \times 1$ مش بندی شده است [23]. لازم به ذکر است از شبه پتانسیل LDA، ترویلر-مارتین¹ (TM) در انجام محاسبات استفاده شده است [24]. همچنین هر دو پارامتر حجم ابرسلول و موقعیت اتم های پلی تیوفین PT درون ابرسلول تحت شرایطی که نیروهای وارد بر اتم ها کمتر از $5 \text{ meV}/\text{\AA}$ است بهینه سازی شده اند. مراحل بهینه سازی پیکربندی صفحه گرافین مجزا نیز تحت شرایط مشابه فوق انجام شده است. در این پژوهش از تقریب G_0W_0 [26, 27] به کمک بسته محاسباتی *YAMBO* [28] و در نظر گرفتن شبه پتانسیل های TM استفاده شده است. تابع دی الکتریک با استفاده از تقریب پلاسمون قطبی² محاسبه می شود، در حالی که همگرایی در مقدار خود انرژی و ماتریس دی الکتریک با توجه به تعداد نوارها در نظر گرفته شده است. محاسبات با بیش از 200 نوار اشغال نشده مربوط به انرژی بیشینه نوار یعنی، $0,44 \text{ a.u.}$ (12 eV) به انجام رسیده است. این

که، تعداد اتم های کربن در سلول گرافین به تعداد 72 اتم افزایش می یابد.

اگر بردارهای بسیط گرافین را با a_1 و a_2 ($2,46 \text{\AA}$) ($a = |a_1| = |a_2| = a$) مشخص کنیم بردارهای ابرسلول مشخص شده در این پژوهش با a'_1 ($|a'_1| = \frac{12a}{\sqrt{3}} = 17,15 \text{\AA}$) و a'_2 ($|a'_2| = \frac{9a}{\sqrt{3}} = 12,86 \text{\AA}$) به دست می آیند.

ناحیه خلاء $14,8 \text{\AA}$ در امتداد عمود بر ساختار تضمین کننده عدم تعامل و برهم کنش میان سلول های تکراری است. در این شرایط، انرژی کل در امتداد مؤلفه Z ابرسلول به مقادیر کمتر از 2 meV همگرا است. با تکرار ابرسلول در امتداد دو محور صفحه، هر دو ساختار گرافین و PT ساخته شده است، این مطلب در شکل 1 ب نشان داده شده است. همچنین ابعاد ابرسلول به اندازه کافی بزرگ است تا از برهم کنش PT-PT که در فاصله $12,8 \text{\AA}$ از یکدیگر قرار گرفته اند جلوگیری شود. منطقه اول بریلوئن مربوط به ابرسلول و نیز دو مسیر در این منطقه از طریق سه نقطه پرتقارن مشخص شده در شکل 1 ج نشان داده شده است.



شکل 2. پیکربندی ساختار هندسی بهینه شده از الیگومر PT در ابرسلولی که در متن توضیح داده شده است. اتم ها در یک حلقه با توجه به پارامترهای موجود در جدول 1 نشان داده شده اند.

² Plasmon-pole approximation

¹ Troullier-Martins

تقریب LDA و پارامترهای ساختاری پلیمر به ترتیب در شکل‌های آب و 2 نشان داده شده‌اند. پارامترهای هندسی ساختار زنجیره پلیمر پس از بهینه‌سازی دستگاه در جدول 1 گزارش شده است. به منظور صحت سنجی و اطمینان از درستی محاسبات، نتایج حاصل با نتایج پژوهش‌های پیشین با روش LDA مقایسه شده‌اند. با قرار دادن ابرسلول در شرایط مرزی دوره‌ای (PBC)، در واقع از زاویه چرخش ممکن بین الیگومرها صرفه نظر کرده‌ایم. با این فرض، اوربیتال‌های π به‌بیشینه همگرایی می‌رسند [29]، که یک مدل مناسب برای زنجیرهای شامل بیش از 10 مونومر¹ محسوب می‌شود [25].

ساختار نوار الکترونی پلی‌تیوفین PT منزوی به دست آمده از تقریب LDA در شکل 3 نشان داده شده است. بیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار رسانش هر دو در نقطه Γ هستند. منشاء این دو نوار ناشی از ترازهای پیوندی π و غیرپیوندی π^* که به ترتیب دارای انرژی‌های $-0,54 \text{ eV}$ و $0,56 \text{ eV}$ از سطح فرمی می‌باشد. لذا گاف انرژی مستقیمی به مقدار $1,10 \text{ eV}$ در نقطه Γ ایجاد می‌شود. بسته به نوع شبه‌پتانسیل و سایر پارامترهای محاسبه شده در بخش جزئیات محاسباتی، گاف انرژی در حدود $0,26 \text{ eV} - 0,12 \text{ eV}$ کمتر از نتایج پژوهش‌های پیشین در تقریب LDA است [25,30]. همان‌طور که در شکل 3 نشان داده شده است، پهنای نوارهای ظرفیت و رسانش محاسبه شده در تقریب LDA میان نقاط Γ و A نسبتاً کوچک و به ترتیب دارای مقادیر $0,76 \text{ eV}$ و $0,60 \text{ eV}$ هستند. گاف

درحالی است که مقدار انرژی قطع بیشتر از $2,5 \text{ a.u.}$ برای محاسبه ماتریس دی‌الکترونیک لازم است.

جدول 1: مقادیر محاسبه شده طول پیوند و زوایای پیوندی پلی‌تیوفین PT بهینه شده با توجه به اتم‌هایی که در شکل 2 مشخص شده‌اند. برای مقایسه و صحت سنجی، مقدار پارامترهای مذکور از پژوهش‌های پیشین نیز به جدول اضافه شده‌اند. طول‌ها و زوایا به ترتیب برحسب آنگستروم و درجه هستند. α : نشان دهنده مقادیری است که از منبع [25] به دست آمده است.

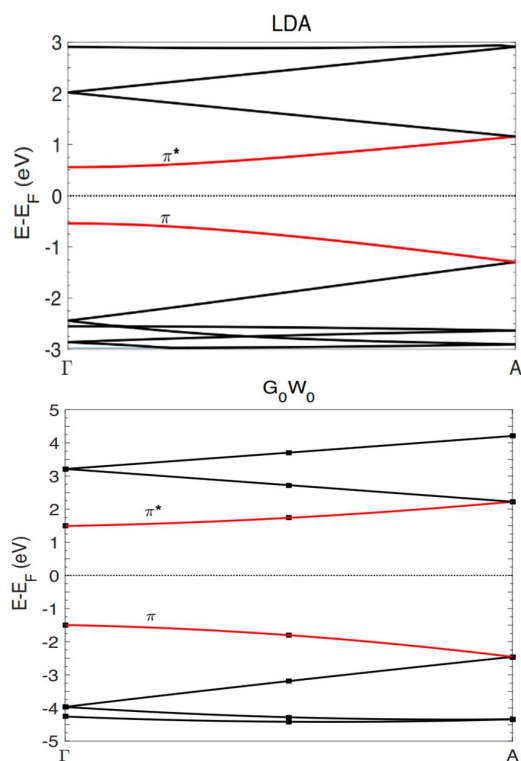
پارامتر	نتایج محاسبات انجام شده در تقریب LDA	نتایج حاصل از پژوهش‌های پیشین در تقریب LDA ^{α}
C6 – C3	1,42	1,40
C3 = C1	1,38	1,38
C1 – C2	1,40	
C1 – H1	1,09	
C4 – C5	1,42	1,42
S1 – C4	1,72	
$\angle(C3 - C1 - C2)$	113,3	113,3
$\angle(C2 - C4 - C5)$	128,9	128,9

نتایج و بحث‌ها

پلیمر منفرد

ابتدا ساختار نواری زنجیره پلی تیوفن PT منزوی شکل 1 را از تقریب LDA محاسبه می‌کنیم. زنجیره پلیمر از اعمال شرایط مرزی دوره‌ای در دو جهت نشان داده شده بر ابرسلول واقع در این شکل به دست می‌آید. همان‌طور که در شکل 2 نشان داده شده است این الیگومر شامل چهار حلقه تیوفن است و جهت‌گیری آن موازی با قطر اصلی ابرسلول می‌باشد. ساختار بهینه شده در

¹ Monomer



شکل 3. ساختار نواری پلی تیوفن PT در تقریب LDA (بالا) و رهیافت G_0W_0 (پایین). مقدار انرژی فرمی روی صفر تنظیم شده است.

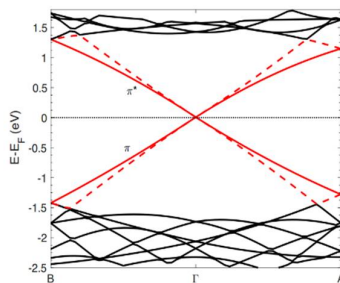
در اینجا ما ابتدا از روش $DFT+U$ برای اصلاح خطای خود برهم کنش استفاده می‌کنیم در حالی که تصحیح U را برای اربیتال‌های p اعمال خواهیم کرد. رهیافت ما در تعیین پارامترهای U و J نیمه تجربی و بر پایه کنترل گاف الکترونی است. با افزایش U و J تا مقادیر به ترتیب 6 eV و $0/6\text{ eV}$ گاف الکترونی افزایش و سپس در مقدار $1/4\text{ eV}$ اشباع می‌شود که بهبود چشم‌گیری را از گاف الکترونی پیش بینی شده توسط LDA نشان نمی‌دهد. بنابراین $DFT+U$ براساس مدل هوبارد، مدل مناسبی برای اصلاح گاف الکترونی پلیمرهای مزدوج² نیست. این موضوع با توصیف

انرژی به دست آمده از تقریب LDA در این مقاله و پژوهش‌های پیشین اختلاف زیادی با مقدار تجربی ($2,10\text{ eV}$) دارد [31]. خودبرهم‌کنشی (SIE) یکی از علل مهم این خطا است که ناشی از غیرجای‌گزیدگی توابع همبستگی تبادل (xc) الکترون‌ها در نظریه تابعی چگالی DFT است. می‌توان گفت نتیجه تقریب DFT پخش‌شدگی الکترون‌ها در ترازهای اشغال شده پایین تراز فرمی است که موجب افزایش برهم‌کنش کولنی میان آن‌ها شده و خطای خودبرهم‌کنشی را افزایش می‌دهد [17]. در بعضی موارد می‌توان به منظور حذف خطای خودبرهم‌کنشی و یا اصلاح آن از توابع هیبریدی استفاده کرد [25]. با این وجود، استفاده از توابع هیبریدی¹ همیشه یک راه حل کلی نیست و برای دستگاه‌هایی با تعداد زیاد اتم‌ها هزینه محاسباتی سنگینی به همراه دارد.

² conjugate

¹ Hybrid Functions

بنابراین به منظور کاهش حجم محاسبات، لازم است خطای خود انرژی را تا تعداد قابل قبولی از حالت‌های اشغال نشده اصلاح کنیم. محاسبات اولیه با تعداد 100 اوربیتال اشغال نشده انجام شده است. تصحیح خطای SIE (در تقریب G_0W_0) منجر به بهبود گاف انرژی پلی‌تیوفین PT از مقدار $1/10 \text{ eV}$ در تقریب LDA به مقدار $2/96 \text{ eV}$ در تقریب G_0W_0 برای نقطه Γ می‌شود. بزرگتر بودن گاف انرژی از مقدار تجربی مورد انتظار ما است. زیرا در این بررسی از بستگی الکترون و حفره که مقدار آن در نیمه‌رساناهای زیستی تا 1 eV افزایش می‌یابد چشم‌پوشی شده است. با افزایش تعداد حالت‌های اشغال نشده به 200 حالت، گاف انرژی تنها در حدود $0/03 \text{ eV}$ نسبت به حالت قبل (100 حالت اشغال نشده) تغییر می‌کند و مقدار آن تا $2/99 \text{ eV}$ بهبود یافته و به مقدار مورد انتظار حاصل از نتایج تجربی نزدیکتر می‌گردد. همچنین تقریب G_0W_0 ، پهنای نواری وسیع‌تری را برای نوارهای ظرفیت و رسانش به ترتیب با مقادیر $0/96 \text{ eV}$ و $0/74 \text{ eV}$ در مقایسه با تقریب LDA، پیش‌بینی می‌کند.



شکل 4. ساختار نواری محاسبه شده گرافین مجزا در ابرسلول با بهره‌گیری از تقریب LDA انرژی فرمی برابر با صفر در نظر گرفته شده است. چهار نوار دخیل در تشکیل دو مخروط دیراک در نقطه Γ با رنگ قرمز مشخص شده‌اند.

دقیق‌تر همبستگی الکترونی قابل توجیه است. در واقع توصیف دقیق همبستگی الکترونی موجب کاهش خطای خود انرژی می‌شود. بر طبق یافته‌های ما دافعه برهم‌کنش محلی که در مدل هوبارد اعمال می‌شود، نمی‌تواند به طور کامل برهم‌کنش دور برد الکترون-الکترون را در زنجیره پلیمری با هیبرید SP^2 توصیف کند. در واقع، برای بهبود بیشتر لازم است تا همبستگی غیر محلی ناشی از دافعه بین الکترون‌ها در اتم‌های سایت‌های مجاور نیز به مدل هوبارد اضافه شود، که به آن مدل هوبارد تعمیم یافته می‌گویند. به عنوان مثال مدل هوبارد تعمیم یافته Pariser-Parr-Pople (PPP) شامل برهم‌کنش‌های دافعه بین الکترون‌های سایت‌های همسایه است و نشان داده است که می‌تواند گاف الکترونی پلیمر پلی‌تیوفین PT را اصلاح کند [32,33]. هرچند مدل هوبارد تعمیم یافته هدف این مطالعه نیست و ما مطالعه خود را به کمک مدل GW ادامه می‌دهیم.

نظریه اختلال دستگاه‌های بس‌ذره‌ای مبتنی بر روش محاسبات ابتدا به ساکن برای ساختار نواری شبه‌ذرات (QP) در تقریب خودسازگار GW که اغلب برای دستگاه‌های بسیار اندک از لحاظ الکترونی به کار می‌رود، موجب بروز اثرات مخرب خود انرژی بر روی گاف انرژی مواد شده و مقدار آن را به طور مؤثری کاهش می‌دهد [34,35]. به همین علت در اینجا، از تقریب GW به صورت غیرخودسازگار که از اوربیتال‌ها و ویژه‌مقادیر به دست آمده در تقریب LDA استفاده می‌کند و به روش G_0W_0 موسوم است استفاده می‌شود. روش G_0W_0 از لحاظ محاسباتی برای ابرسلول معرفی شده در شکل 1 بسیار پرهزینه است.

برهم‌کنش‌های میان زنجیره‌ای در پلیمر حجیم¹ است [30,35].

گرافین منزوی²

در ابتدا، تمام اتم‌های کربن در صفحه گرافین در حالت پایه با کمترین مقدار انرژی پتانسیل قرار گرفته‌اند. در تقریب LDA پیش‌بینی می‌شود که طول پیوند C-C، دارای مقدار $1/429 \text{ \AA}$ برای گرافین است. شکل 4 ساختار نواری صفحه گرافینی شکل 1 (الف) که شامل 36 یاخته تکراری و 72 اتم کربن است را نشان می‌دهد. با توجه به شکل 1 ج دو نقطه از شش نقطه دیراک که در گوشه‌های شش ضلعی منطقه اول بریلوئن قرار گرفته‌اند به نقطه Γ ، مرکز منطقه اول بریلوئن مربوط می‌شوند. به همین ترتیب در این نقطه تقارن چهارگانه‌ای با انرژی $-2/13 \text{ eV}$ وجود دارد که منجر به تشکیل دو جفت از مخروط‌های دیراک در نقطه Γ می‌گردند.

پلی‌تیوفین PT جذب شده بر روی گرافین

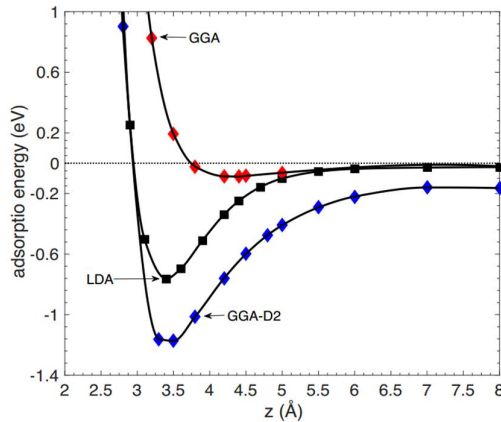
فاصله بهینه میان مولکول پلی‌تیوفین PT و گرافین با توجه به مقداری که انرژی کل دستگاه (گرافین و پلی‌تیوفین) را به حداقل می‌رساند تعیین می‌شود. انرژی جذب پلی‌تیوفین PT بر روی سطح گرافین به عنوان تابعی از فاصله جذب در تقریب‌های مختلف محاسبه شده و در شکل 5 نشان داده شده است.

لازم به ذکر است، هنگامی که جذب فیزیکی پلی‌تیوفین PT بر روی صفحه گرافین در محاسبات G_0W_0 مد نظر باشد به علت افزایش تعداد اتم‌ها در ابرسلول شبیه‌سازی، افزایش بیشتر حالت‌های اشغال نشده تنها منجر به افزایش حجم محاسبات و چالش‌های محاسباتی جدی می‌گردند. گاف انرژی در پژوهش پیشین به کمک روش G_0W_0 در چارچوب مدل پلاسمون قطبی تعمیم یافته و با جمع خود انرژی 1592 حالت اشغال نشده در ابرسلولی کوچکتر شامل دو حلقه تیوفن، مقدار $3/10 \text{ eV}$ را نشان می‌دهد. این مقدار تطابق خوبی با نتایج ما از 200 حالت اشغال نشده دارد [35]. در اینجا به این نکته اشاره می‌شود که در یک محاسبه در تقریبی بالاتر که بر پایه محاسبات خودسازگار GW استوار است (و نه G_0W_0) گاف انرژی با مقدار $3/59 \text{ eV}$ گزارش شده است [30]. همچنین لازم به ذکر است تغییرات گاف انرژی پلی‌تیوفین PT از روش GW به روش G_0W_0 تنها در حدود $0/50 \text{ eV}$ است و روش G_0W_0 ، گاف انرژی حاصل از DFT را $1/90 \text{ eV}$ اصلاح می‌کند بنابراین استفاده از تقریب G_0W_0 انتخاب مناسبی به نظر می‌رسد. علاوه بر این، محاسبه گاف‌های انرژی شبه‌ذرات در تقریب G_0W_0 که در این پژوهش انجام شده و نتایج آن در این بخش گزارش گردید، حدود 1 eV بیشتر از مقدار تجربی است. چنانچه قبلاً اشاره شد، این اختلاف بیشتر ناشی از برهم‌کنش‌های الکترون-حفره و همچنین

² Covered graphene

¹ Bulk

تقریب GGA-PBE حاصل از وجود نیروهای پراکندگی بلند برد⁴ می‌باشد. انرژی پیوندی محاسبه شده بر اساس تقریب LDA ممکن است قابل اعتماد نباشد زیرا LDA برهم‌کنش‌های بلند برد واندروالس vdW را در نظر نمی‌گیرد [36]. در حقیقت، تأثیرات بیش از حد پیوند که در تابعی‌های LDA در نظر گرفته می‌شود، جبران‌کننده این قسمت گمشده (لحاظ نشدن برهم‌کنش‌های واندروالس vdW در این تقریب) است و موجب از بین بردن خطاها می‌گردند [36]. در تقریب GGA با تابعی PBE، ابتدا باید یک نیروی پراکندگی⁵ غیرجایگزیده کوچک واندوالس vdW، که یک نیروی پیوندی⁶ برای اکثر مواد آلی است مشارکت کند⁷ [37]. بهره‌گیری از اصلاح DFT-D2 در طرح تجربی گرایم⁸ [38]، همان‌طور که در بسته محاسباتی *ABINIT* به‌کار رفته است، موجب افزایش انرژی پیوندی تابعی PBE به مقدار 1/16 eV در فاصله جذب $z_0 = 3/5 \text{ \AA}$ می‌شود. محاسبات DFT-D2 شامل اصلاح پراکندگی‌های دور برد بوده و بر مبنای رهیافت گرایم می‌باشد. این رهیافت معمولاً در شبیه‌سازی‌های مربوط به دستگاه‌های انبوه و ساختارهای سطحی مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین استفاده از این رهیافت هنگامی مناسب است که دستگاه شامل برهم‌کنش‌های میان اتم‌ها و مولکول‌های بزرگ باشد [39]. به‌همین علت در این پژوهش از DFT-D2 استفاده شده است.



شکل 5. انرژی جذب پلی‌تیوفین PT بر روی صفحه گرافین به‌دست آمده با استفاده از رهیافت‌های مختلف: GGA-PBE، LDA، و GGA-D2.

در توافق با نتایج گزارشات قبلی مبنی بر جذب پلی‌فنلین (PPP) روی گرافین [13]، در این مقاله مشاهده شد که انرژی جذب و فاصله به‌تابعی DFT مورد استفاده وابسته است. علاوه بر این، هر یک از تابعی‌های LDA و GGA رفتارهای متفاوتی نشان می‌دهند. با توجه به‌روش LDA، پایدارترین پیکرندگی در فاصله جذب $z_0 = 3/4 \text{ \AA}$ با انرژی پیوندی 0/77 eV رخ می‌دهد. تابعی GGA-PBE نقطه کمینه انرژی پتانسیل پیکرندگی را در فاصله $4/2 \text{ \AA}$ با انرژی پیوندی 0/17 eV پیش‌بینی می‌کند. از آنجایی که جذب فیزیکی³ در فواصل بیش از 3 \AA اتفاق می‌افتد، لذا نتایج به‌دست آمده با استفاده از هر دو تابعی مذکور حاکی از روی دادن جذب فیزیکی PT بر روی صفحه گرافین است (نه جذب شیمیایی). انرژی پیوندی کوچک به‌دست آمده در نظریه تابعی چگالی DFT با

⁶ Binding force

⁷ Contribute

⁸ Grimme

³ Physisorption

⁴ Long-range dispersion forces

⁵ Dispersion force

بنابراین، سهم برهم‌کنش‌های واندروالس vdW در انرژی پیوندی 1 eV است و نشان‌دهنده یک جذب فیزیکی قوی¹ است. همپوشانی ترازها و برهم‌کنش واندروالس vdW چگالی بار را بازآرایی می‌کنند که به‌نوبه خود سطوح انرژی ظرفیت و رسانش پلیمر را تحت تأثیر قرار داده و موجب تغییر گاف انرژی می‌شوند. به‌طور کلی برهم‌کنش جذب سطحی واندروالس vdW، به‌عواملی چون فاصله جذب، قطبش‌پذیری بستر، تعداد و نوع اتم‌های درون ابرسلول بستگی دارد. انرژی پیوندی در تقریب GGA به‌دست آمده با در نظر گرفتن برهم‌کنش واندروالس vdW بر روی سطح گرافین برای PPP حدود 0/39 eV است [13]. این مقدار بسیار کوچکتر از آنچه که در این پژوهش برای پلی‌تیوفین PT به‌دست آمده می‌باشد.

با توجه به نتایج فوق فاصله جذب تعادلی به‌دست آمده میان گرافین و پلیمر حدود 3/5 Å است. به‌منظور درک بیشتر سازوکار جذب سطحی پلی‌تیوفین PT روی گرافین تک لایه، لازم است تغییرات چگالی بار دستگاه مرکب (G + PT) نسبت به مجموع چگالی بارهای اجزاء منزوی (G و PT) به‌کمک رابطه⁵ بررسی شود:

$$\Delta\rho = \rho(G + PT) - (\rho(PT) - \rho(G)) \quad (5)$$

در اینجا $\rho(G + PT)$ نشان‌دهنده چگالی بار دستگاه مرکب (G + PT) است و $\rho(G)$ و $\rho(PT)$ به ترتیب چگالی بارهای صفحه گرافین و مولکول PT منزوی را نشان می‌دهند. چگالی بار کل صفحه گرافین و مولکول پلی‌تیوفین PT و اختلاف آنها به‌همراه پتانسیل

الکترواستاتیک در شکل 6 نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل بالایی آن نشان داده شده است، تقریباً هیچ تغییری در چگالی بار پلیمر PT به‌وجود نمی‌آید، این مطلب نشان‌دهنده این موضوع است که هیچ انتقال باری بین گرافین و PT انجام نمی‌شود. با مقایسه نتایج محاسبات اختلاف چگالی بار در نزدیکی صفحه گرافین که در این پژوهش به‌دست آمده است با نتایج مربوط به مسئله جذب سطحی PPP بر روی صفحه گرافین که در مرجع 13 گزارش شده است مشخص گردید که تغییر چگالی بار در حدود یک مرتبه بزرگتر شده است. این موضوع نقش کلیدی اتم گوگرد² گوگرد² را در این مطالعه نشان می‌دهد، و منشاء جذب فیزیکی قوی PT بر گرافین است. با مطالعه تغییرات چگالی بار $\Delta\rho$ ، مشخص شد که چگالی بار الکترونی گرافین به سمت PT متمایل می‌شود، و ناحیه‌ای با انباشت بار ($\Delta\rho > 0$) و ناحیه‌ای خالی از بار ($\Delta\rho < 0$) تشکیل می‌شود. بنابراین برهم‌کنش بین پلیمر PT و گرافین موجب تشکیل دو قطبی الکتریکی لحظه‌ای در نزدیکی سطح گرافین، یعنی در ناحیه بین دو جزء (G و PT) می‌گردد. با جذب پلی‌تیوفین PT، انرژی فرمی گرافین به مقدار 1/09 eV کاهش می‌یابد. در واقع گشتاور دو قطبی در نزدیکی سطح گرافین القا می‌شود، که موجب تغییر تابع کار گرافین و کاهش انرژی فرمی آن به اندازه -0/19 eV از مقدار اولیه (4/34 eV) می‌شود. ساختار نواری پلی‌تیوفین PT در تقریب LDA که در فاصله 3/4 Å بالای صفحه گرافین قرار دارد در شکل 7 نشان داده شده است. برای

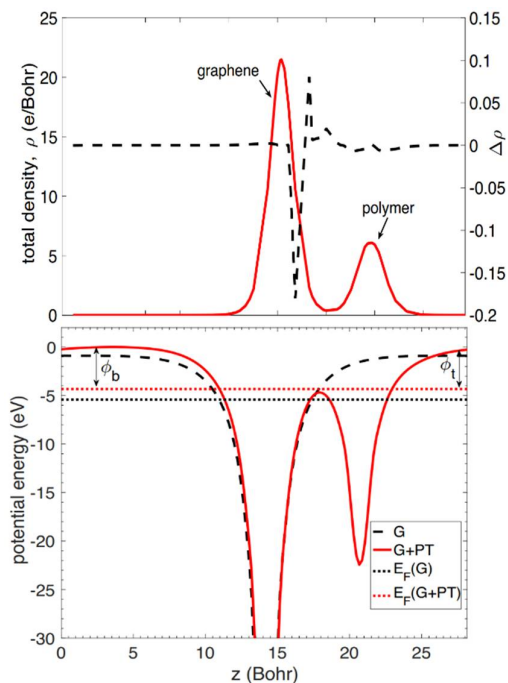
بنابراین، سهم برهم‌کنش‌های واندروالس vdW در انرژی پیوندی 1 eV است و نشان‌دهنده یک جذب فیزیکی قوی¹ است. همپوشانی ترازها و برهم‌کنش واندروالس vdW چگالی بار را بازآرایی می‌کنند که به‌نوبه خود سطوح انرژی ظرفیت و رسانش پلیمر را تحت تأثیر قرار داده و موجب تغییر گاف انرژی می‌شوند. به‌طور کلی برهم‌کنش جذب سطحی واندروالس vdW، به‌عواملی چون فاصله جذب، قطبش‌پذیری بستر، تعداد و نوع اتم‌های درون ابرسلول بستگی دارد. انرژی پیوندی در تقریب GGA به‌دست آمده با در نظر گرفتن برهم‌کنش واندروالس vdW بر روی سطح گرافین برای PPP حدود 0/39 eV است [13]. این مقدار بسیار کوچکتر از آنچه که در این پژوهش برای پلی‌تیوفین PT به‌دست آمده می‌باشد.

با توجه به نتایج فوق فاصله جذب تعادلی به‌دست آمده میان گرافین و پلیمر حدود 3/5 Å است. به‌منظور درک بیشتر سازوکار جذب سطحی پلی‌تیوفین PT روی گرافین تک لایه، لازم است تغییرات چگالی بار دستگاه مرکب (G + PT) نسبت به مجموع چگالی بارهای اجزاء منزوی (G و PT) به‌کمک رابطه⁵ بررسی شود:

$$\Delta\rho = \rho(G + PT) - (\rho(PT) - \rho(G)) \quad (5)$$

در اینجا $\rho(G + PT)$ نشان‌دهنده چگالی بار دستگاه مرکب (G + PT) است و $\rho(G)$ و $\rho(PT)$ به ترتیب چگالی بارهای صفحه گرافین و مولکول PT منزوی را نشان می‌دهند. چگالی بار کل صفحه گرافین و مولکول پلی‌تیوفین PT و اختلاف آنها به‌همراه پتانسیل

² Sulphur¹ Strong physisorption



شکل 6. شکل بالا: مجموع چگالی بار کل به دست آمده از گرافین منزوی و پلیمر منزوی (خط قرمز رنگ) و اختلاف آن با چگالی بار دستگاه مرکب (G + PT) (خط چین مشکی) در امتداد عمود بر سطح گرافین. در نواحی دور از گرافین و پلیمر تغییرات چگالی بار اندک است. شکل پایین: انرژی پتانسیل الکترواستاتیک در امتداد عمود بر سطح گرافین در داخل ابرسلول. تابع‌های کار (ϕ) دستگاه مرکب و گرافین منزوی (G) از انرژی‌های فرمی مربوط به این دستگاه‌ها تعیین می‌شوند. تابع کار در طرفین سلول یعنی در پایین (ϕ_b) و بالا (ϕ_t) تقریباً یکی هستند. خط چین مشکی رنگ، انرژی پتانسیل الکترواستاتیک گرافین منزوی را نشان می‌دهد. نقطه چین‌های مشکی انرژی فرمی گرافین منزوی را تعیین می‌کنند.

شناسایی و مطالعه تغییرات نوارهای ظرفیت و رسانش پلی تیوفین PT در حالت‌های دستگاه ترکیبی، حالت‌های متناظر (نوارهای ظرفیت و رسانش) پلی تیوفین PT منزوی نیز به این شکل اضافه شده‌اند. مشاهده می‌شود که با توجه به تقریب LDA، گاف انرژی پلی تیوفین PT اندکی و به مقدار حدود 50 meV تغییر می‌کند. نتایج نشان می‌دهند که با ورود پلی تیوفین PT به مجاورت گرافین، نوار رسانش در نقطه Γ فقط یک شیفت کوچک رو به پایین به مقدار 40 meV را تجربه می‌کند. این مطلب نتیجه تغییر چگالی بار پس از فرایند جذب فیزیکی است. به علت فرایند هیبریداسیون اوربیتال‌ها¹ از نقطه Γ به سمت نقطه A، انرژی ترازهای پلی تیوفین PT اندکی دچار تغییر می‌شوند.

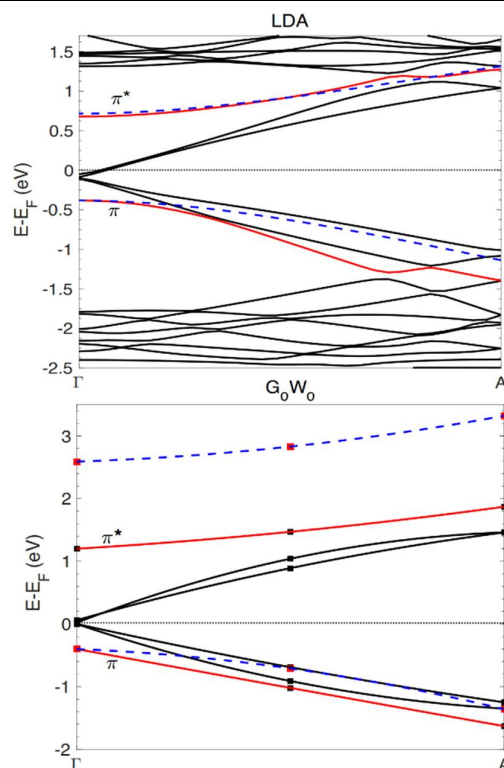
در واقع روش DFT روش موفقی در توصیف ساختار نوار الکترونی مولکول‌هایی که در مجاورت یک بستر قطبیده هستند، نمی‌باشد. بنابراین یک اثر مهم در جذب فیزیکی که DFT آن را به درستی توصیف نمی‌کند، برهم‌کنش کولنی بین صفحه گرافین و الکترون‌ها و حفره‌های حالت‌های اشغال شده و اشغال نشده مولکول جذب شده است. نتیجه این برهم‌کنش ممکن است منجر به قطبیدگی صفحه گرافینی شود. همچنین برهم‌کنش بین سطح قطبیده (گرافین G) و مولکول (پلی تیوفین PT)، بر سطوح انرژی مولکول تأثیر می‌گذارد و ممکن است گاف انرژی آن را به شدت تغییر دهند.

¹ Orbital hybridization

برهم‌کنش الکترواستاتیک با استفاده از رابطه زیر قابل محاسبه است [40]:

$$V = \frac{qq'}{4(z-z_0)} \quad 2$$

در فرمول فوق اندازه بار تصویری می‌توان نتیجه گرفت که انرژی حالت‌های اشغال نشده باید به سمت پایین جابه‌جا شوند، زیرا با توجه به معادله² تحت تأثیر یک پتانسیل جاذب¹ قرار می‌گیرند. برای حالت‌های اشغال شده، وضعیت معکوس است زیرا برهم‌کنش با بار تصویری مثبت، پیوند الکترون را به هسته مولکولی کاهش می‌دهد، این حالت‌ها (حالت‌های اشغال شده) به سمت بالا جابه‌جا می‌شوند. در مقایسه با تقریب LDA، اثرات تصویری بلند برد پتانسیل الکترواستاتیک، برای یک الکترون در نزدیکی سطح گرافین² می‌تواند به خوبی با تقریب GW شرح داده شود. مطالعات GW نشان می‌دهند که سطوح انرژی الکترونی یک مولکول در خارج از سطح جاذب نیز با پتانسیل تصویری معادله² مطابقت خوبی دارد. همچنین پاسخ سطح به یک الکترون یا حفره اضافه شده در روش G_0W_0 با استفاده از پتانسیل کولنی W_0 حاصل می‌شود [12,13,15,16,41,42]. در این رهیافت برهم‌کنش با بار تصویری، موجب می‌شود که ترازهای اشغال نشده به سمت پایین و ترازهای اشغال شده به سمت بالا جابه‌جا شوند و در نتیجه موجب کاهش مقدار گاف انرژی می‌شوند.



شکل 7. بالا، ساختار نواری پیش بینی شده در تقریب LDA برای دستگاه (G + PT) در فاصله $3/4 \text{ \AA}$. برای وضوح و مقایسه نوارهای ظرفیت و رسانش PT منزوی، خطوط نقطه چین آبی رنگ به شکل اضافه شده است. شکل پایین، ساختار نواری دستگاه (G + PT) در تقریب G_0W_0 . برای وضوح و مقایسه نوارهای ظرفیت و رسانش PT منزوی با خطوط نقطه چین آبی رنگ به شکل اضافه شده است. نتایج محاسبات G_0W_0 با علامت مربع در هر حالت نشان داده شده است. توسط علامت مربع در هر حالت انجام شده است. انرژی نقطه دیراک گرافین (خط سیاه در نقطه Γ) در دستگاه (G + PT) به عنوان انرژی نقطه صفر تعیین شده است. در هر شکل انرژی‌های فرمی با خطوط خط چین نشان داده شده‌اند.

در تصویر کلاسیکی، این موضوع را می‌توان با یک بار نقطه q واقع در موقعیت Z_0 بالای صفحه قطبیده با ضریب دی‌الکتریک ϵ_0 در حالی که صفحه دی‌الکتریک در فضای $Z < Z_0$ قرار دارد توصیف کرد. پتانسیل

² An interface

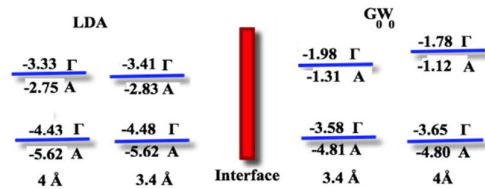
¹ Attractive potential

واندروالسی vdW شکافته می‌شود³، و به این ترتیب گاف انرژی 60 meV در نقطه Γ ایجاد می‌گردد⁴.

ما همچنین تأثیر فاصله جذب بر روی نحوه قرارگیری و چینش نوارهای انرژی را بررسی کردیم. با توجه به هزینه‌های سنگین محاسباتی، بررسی تنها به دو مورد در فاصله‌های 3/4 Å و 4 Å پلی‌تیوفین PT از صفحه گرافین محدود شدند. در شکل 8، انرژی نوارهای ظرفیت و رسانش پلی‌تیوفین، در فواصل جذب فوق‌الذکر برای دو نقطه Γ و A در منطقه اول بریلونن با استفاده از دو رهیافت LDA و G_0W_0 نشان داده شده‌اند. از آنجایی که در تقریب LDA نوارهای ظرفیت و رسانش پلی‌تیوفین PT تغییرات بسیار جزئی و جهت‌گیری مشابه دارند، لذا تغییرات گاف انرژی بسیار اندک است (30 meV در نقطه Γ). با رهیافت G_0W_0 با کاهش فاصله جذب پلی‌تیوفین از مقدار 4 Å به 3/4 Å، افزایش انرژی نوار ظرفیت به مقدار 70 meV و کاهش انرژی نوار رسانش به مقدار 200 meV دیده می‌شود. بنابراین می‌توان گفت در این رهیافت (G_0W_0) گاف انرژی به مقدار 270 meV کاهش می‌یابد. بنابراین، رهیافت G_0W_0 نه تنها می‌تواند گاف انرژی دقیق را بر روی سطح قطبیده توصیف کند، بلکه می‌تواند تأثیر فاصله سطح جاذب را نیز توضیح دهد.

بحث و نتیجه‌گیری

به‌طور خلاصه، به‌کمک تقریب چگالی محلی LDA در چارچوب نظریه تابعی چگالی DFT و تقریب



شکل 8. ترازهای الکترونی پلیمر PT به‌دست آمده از محاسبات DFT- LDA و G_0W_0 در نزدیکی سطح گرافین در دو فاصله مختلف جذب (4 Å و 3/4 Å). محاسبات این دو تقریب به‌وسیله مستطیل قرمز رنگ از هم تفکیک و سطوح انرژی پلیمر PT به‌کمک خطوط آبی رنگ مشخص شده‌اند. مقادیر انرژی نوارها در نقاط Γ و A برحسب eV نشان داده شده است. انرژی‌ها نسبت به حالت خلاء در نظر گرفته شده‌اند. فاصله میان خطوط آبی رنگ به‌صورت دلخواه¹ رسم شده‌اند.

با توجه به محاسبات انجام شده در تقریب G_0W_0 ساختار نواری دستگاه مرکب (G + PT) در فاصله جذب 3/4 Å در شکل 7 نشان داده شده است. به‌منظور درک بهتر مسأله، نوارهای ظرفیت و رسانش دستگاه مرکب (G + PT) به‌صورت خطوط قرمز جامد و مربع‌های مشکی مشخص شده‌اند. نوارهای ظرفیت و رسانش پلی‌تیوفین PT منزوی نیز در این شکل به‌ترتیب با خطوط آبی منقطع و مربع‌های قرمز نشان داده شده است. در مقایسه با نتایج به‌دست آمده در تقریب LDA، بارهای تصویری صفحه گرافین، به‌طور قابل توجهی موجب تغییر انرژی الکترون‌های پلی‌تیوفین PT شده و گاف انرژی آن را از مقدار 2/99 eV به 1/60 eV ($\Delta E = 1/39$ eV) کاهش می‌دهند. تبهگنی مرتبه چهارم² صفحه گرافین نیز در نقطه Γ از طریق وجود برهم‌کنش

³ Split

⁴ Is opened

¹ Arbitrarily

² Fold degeneracy

- [1] L. RuoChen, L. ZhengPing, Polythiophene: Synthesis in aqueous medium and controllable morphology, *Chinese Science Bulletin*, (2009).
- [2] S. Skotheim, A. Terje, J. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers, 2 Volume Set*, (2007).
- [3] E. Perzon, X. Wang, F. Zhang, W. Mammo, J.L. Delgado, Design synthesis and properties of low band gap polyfluorenes for photovoltaic devices, *Synthetic metals*, (2005).
- [4] H.A. Ho, A. Najari, M. Leclerc, Optical detection of DNA and proteins with cationic polythiophenes, *Accounts of chemical research* **41.2** (2008).
- [5] J.K. Mwuira, M.R. Pinto, D. Witker, N. Ananthakrishnan, Spectral broadening in nanocrystalline TiO₂ solar cells based on poly (p-phenylene ethynylene) and polythiophene sensitizers, *Chemistry of materials* **18.26** (2006).
- [6] Y. Zou, W. Wu, G. Sang, Y. Yang, Y. Liu, Y. Li, Polythiophene derivative with phenothiazine- vinylene conjugated side chain: Synthesis and its application in field-effect transistors, *Macromolecules* **40.20** (2007).
- [7] T.P Kaloni, G. Schreckenbach, M.S. Freund, Band gap modulation in polythiophene and polypyrrole-based systems, *Scientific reports* **6** (2016).
- [8] E. Zhou, K. Hashimoto, K. Tajima, Low band gap polymers for photovoltaic device with photocurrent response wavelengths over 1000nm, *Polymer* **54.24** (2013).
- [9] Z. Liu, Q. Liu, Y. Huang, Y. Ma, S. Yin, X. Zhang, Organic photovoltaic devices based on a novel acceptor material: graphene, *Advanced Materials* **20.20** (2008).
- [10] V. Skrypnichuk, N. Boulanger, V. Yu., Enhanced vertical charge transport in a semiconducting P3HT thin film on single layer graphene, *Advanced Functional Materials* **25.5** (2015).
- [11] T. Wang, T.R. Kafle, B. Kattel, Q. Liu, J. Wu, W.L. Chan, Growing Ultra-flat Organic Films on Graphene with a Face-on Stacking

در نظریه اختلال بس ذره‌ای، خواص الکترونی و تغییرات احتمالی ساختار نواری پلی تیوفین PT در فرایند جذب بر روی صفحه گرافین بررسی شدند. بررسی چگالی بار الکترونی تشکیل یک دوقطبی الکتریکی در نزدیکی سطح گرافین را پیش‌بینی می‌کند، اما نتایج نشان می‌دهند که انتقال بار الکتریکی میان آنها بسیار ناچیز است. تجزیه و تحلیل پتانسیل الکترواستاتیک در امتداد عمود بر سطح گرافین، تغییری به مقدار $-0/19 \text{ eV}$ را در تابع کار گرافین از مقدار اولیه آن، $4/53 \text{ eV}$ نشان می‌دهد. با توجه به تقریب LDA، جذب PT بر روی سطح گرافین موجب تغییر گاف انرژی PT نمی‌شود، اما همپوشانی مدار پلی تیوفین PT و گرافین موجب تغییر سطوح انرژی PT در نواحی¹ دور از نقطه Γ (مرکز منطقه اول بریلوئن) می‌گردد. با کاهش فاصله جذب در تقریب LDA، نوارهای ظرفیت و رسانش در جهت مشابهی جابه‌جا می‌شوند که منجر به تغییر کوچکی در گاف انرژی پلی تیوفین PT می‌شود. درحالی که با استفاده از رهیافت G_0W_0 مشخص شد که نوارهای ظرفیت و رسانش به ترتیب به طرف بالا و پایین جابه‌جا می‌شوند. این موضوع سبب کاهش گاف انرژی پلی تیوفین PT به مقدار $1/6 \text{ eV}$ می‌شود. طبق نتایج به دست آمده در این پژوهش پیش‌بینی می‌شود که رفتار الکترونی پلی تیوفین PT در حضور گرافین دچار تغییر چشم‌گیری شود.

مرجع‌ها

¹ Lineshapin

- [23] H.J. **Monkhorst**, J.D. **Pack**, Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical review B* **13.12** (1976).
- [24] N. **Troullier**, J.L. **Martins**, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Physical review B* **43.3** (1991).
- [25] S. Pesant, P. Boulanger, M. Côté, M. Ernzerhof, Ab initio study of ladder-type polymers: Polythiophene and polypyrrole, *Chemical Physics Letters*, (2008).
- [26] G. Onida, L. Reining, A. Rubio, Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches, *Reviews of Modern Physics* **74.2** (2002).
- [27] L. Hedin, S. Lundqvist, Effects of electron-electron and electron-phonon interactions on the one-electron states of solids, *Solid state physics* **23** (1970).
- [28] A. Marini, C. Hogan, M. Grüning, D. Varsano, Yambo: an ab initio tool for excited state calculations, *Computer Physics Communications* **180.8** (2009).
- [29] U. Scherf, K. Müllen – D. Makromolekulare, C. Rapid, 7. A soluble ladder polymer via bridging of functionalized poly (p-phenylene)-precursors, *Macromolecular Rapid Communications* **12.8** (1991).
- [30] V. Horst, Ab initio calculation of the electronic and optical excitations in polythiophene: Effects of intra-and interchain screening, *Physical review letters* **83.21** (1999).
- [31] M. Kobayashi, J. Chen, T.C. Chung, F. Moraes, A.J. Heeger, Synthesis and properties of chemically coupled poly (thiophene), *Synthetic metals* **9.1** (1984).
- [32] M. Das, Low-lying excitations of poly-fused thiophene within Pariser–Parr–Pople model: A density matrix renormalization group study, *The Journal of chemical physics* **132.19** (2010)
- [33] R. Pariser, R.G. Parr, A Semi-Empirical Theory of the Electronic Spectra and Electronic Structure of Complex Unsaturated Molecules. I., *The Journal of Chemical Physics* **21.3** (1953).
- [34] H. Sun, Z. Hu, C. Zhong, S. Zhang, Quantitative estimation of exciton binding energy of polythiophene-derived polymers via Moderate Molecule-Substrate Interaction, *Scientific reports* **6** (2016).
- [12] Q. Fu, D. Nabok, C. Draxl, Energy-Level Alignment at the Interface of Graphene Fluoride and Boron Nitride Monolayers: An Investigation by Many-Body Perturbation Theory, *The Journal of Physical Chemistry C* **120.21** (2016).
- [13] P. Puschnig, P. Amiri, C. Draxl, Band renormalization of a polymer physisorbed on graphene investigated by many-body perturbation theory, *Physical Review B* **86.8** (2012).
- [14] N.A. Lanzillo, N. Kharche, S.K. Nayak, Substrate-induced band gap renormalization in semiconducting carbon nanotubes, *Scientific reports* **4** (2014).
- [15] G. Lastra, J. Maria, Polarization-induced renormalization of molecular levels at metallic and semiconducting surfaces, *Physical Review B* **80.24** (2009).
- [16] J.B. Neaton, M.S. Hybertsen, S.G. Louie, Renormalization of molecular electronic levels at metal-molecule interfaces, *Physical review letters* **97.21** (2006).
- [17] P. Mori-Sánchez, A.J. Cohen, W. Yang, Discontinuous nature of the exchange-correlation functional in strongly correlated systems, *Physical review letters* **102.6** (2009).
- [18] D. **Baeriswyl**, D.K. Campbell, G.C. Clark, G. Harbeke. *Conjugated conducting polymers*, Vol. 102. Springer Science & Business Media, (2012).
- [19] J.C. Inkson, Many-body effect at metal-semiconductor junctions. II. The self energy and band structure distortion, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **6.8** (1973).
- [20] P. Darancet, Ab initio G W electron-electron interaction effects in quantum transport, *Physical Review B* **75.7** (2007).
- [21] D. Waroquiers, Band widths and gaps from the Tran-Blaha functional: Comparison with many-body perturbation theory, *Physical Review B* **87.7** (2013).
- [22] X. Gonze, B. Amadon, P.M. Anglade, J.M. Beuken, ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties, *Computer Physics Communications* **180.12** (2009).

- (001),(011), and (111) surfaces of violarite, FeNi₂S₄: a DFT-D2 study, *The Journal of Physical Chemistry C* **118.4** (2014).
- [40] R. Spiess, L. Peruzzo, D.J. Prior, Dynamic image potential at an Al (111) surface, *Physical review letters* **80.19** (1998).
- [41] F. Marsusi, I.A. Fedorov, S. Gerivani, Graphene-induced band gap renormalization in polythiophene: a many-body perturbation study, *Journal of Physics: Condensed Matter* **30.3** (2017).
- [42] M. Rohlfing, Image states and excitons at insulator surfaces with negative electron affinity, *Physical review letters* **91.25** (2003).
- using polarizable continuum model tuned range-separated density functional, *The Journal of Physical Chemistry C* **120.15** (2016).
- [35] G. Samsonidze, F.J. Ribeiro, M.L. Cohen, S.G. Louie, Quasiparticle and optical properties of polythiophene-derived polymers. *Physical Review B*, (2014).
- [36] D. Nabok, P. Peter, A. Claudia, Cohesive and surface energies of π -conjugated organic molecular crystals: A first-principles study, *Physical Review B* **77.24** (2008).
- [37] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D.C. Langreth, Van der Waals density functional for general geometries, *Physical review letters* **92.24** (2004).
- [38] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *Journal of computational chemistry* **27.15** (2006).
- [39] S. Haider, A. Roldan, N.D. Leeuw, Catalytic dissociation of water on the