



Universidade de Brasília

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Tainá de Sousa Oliveira

**Estudo da Mobilidade de Portadores de Carga
em Heterojunções Orgânicas Através do
Método de Monte Carlo Cinético**

Brasília

2020

Tainá de Sousa Oliveira

**Estudo da Mobilidade de Portadores de Carga em
Heterojunções Orgânicas Através do Método de Monte
Carlo Cinético**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física pelo Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade de Brasília.

Universidade de Brasília

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: Prof. Luiz Antônio Ribeiro Júnior

Brasília

2020

Tainá de Sousa Oliveira

Estudo da Mobilidade de Portadores de Carga em Heterojunções Orgânicas Através do Método de Monte Carlo Cinético/ Tainá de Sousa Oliveira. – Brasília, 2020. 52 p.: il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Prof. Luiz Antônio Ribeiro Júnior

Dissertação (mestrado) – Universidade de Brasília

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física , 2020.

1. OPVs. 2. Mobilidade. 3. Teste de tempo de voo (TOF). 4. Eficiência quântica interna(IQE). I. Prof. Luiz Antônio Ribeiro Júnior. II. Universidade de Brasília. III. Instituto de Física. IV. Estudo da Difusão de Éxcitons em Heterojunções Orgânicas através do Método de Monte Carlo Cinético.

Tainá de Sousa Oliveira

Estudo da Mobilidade de Portadores de Carga em Heterojunções Orgânicas Através do Método de Monte Carlo Cinético

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física pelo Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade de Brasília.

Trabalho aprovado. Brasília, 25 de Agosto de 2020.



Prof. Luiz Antônio Ribeiro Júnior
Orientador



Prof. Fábio Ferreira Monteiro /UnB



Prof. Gesiel Gomes Silva /IFG

Brasília
2020

Dedico este trabalho à Deus e aos meus pais, Marques Edson e Teodolinda.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom da vida, e por ter me dado essa oportunidade e ao mesmo tempo ter me conduzido com sabedoria para concluí-la. Senhor sem ti nada sou!

Aos meus pais, Edson e Teodolinda, sem eles esse sonho não se concretizaria, e aos meus irmãos Wellison e Wemenson, obrigada de coração por todo apoio, vocês são minha base. E a todos meus familiares que sempre estão na torcida pelo meu sucesso.

Um agradecimento especial ao meu orientador Prof. Luiz Ribeiro, por toda paciência, compreensão, pelos seus ensinamentos para a realização desse trabalho e principalmente pela confiança em mim depositada.

Aos integrantes do grupo de pesquisa da Estrutura da Matéria, em especial aos amigos Marcelo, William e Kleuton, sem a ajuda de vocês esse trabalho não seria possível, obrigada de coração, por toda as contribuições e pela amizade.

Aos amigos de graduação João Paulo e Juliana, agradeço por todo apoio, pelas palavras de carinho nos momentos difíceis e por sempre acreditarem no meu potencial. A minha amiga de sala, Gláucia obrigada por suas contribuições.

Por último, mas não menos importante, agradeço ao Instituto de Física da Universidade de Brasília pela oportunidade. Também, agradeço ao CENAPAD-SP, pelo apoio computacional.

A todos, o meu muito obrigada!

“O grande inimigo do conhecimento não é a ignorância, é a ilusão de ter conhecimento.

Stephen Hawking

Resumo

Este trabalho descreve a aplicação da técnica de modelagem de Monte Carlo Cinético (MMC) para dispositivos fotovoltaicos orgânicos OPVs (do inglês *Organic Photovoltaics*). Esses dispositivos são uma nova forma de tecnologia fotovoltaica, que pode ajudar a levar a energia solar para o mercado de massa usando métodos de processamento de baixa energia, materiais baratos, leves, flexíveis, translúcidos e com fabricação sustentável. Este estudo trata de métodos de determinação da mobilidade no transporte de carga e da eficiência em células solares orgânicas. A eletrônica orgânica foi estabelecida como um dos campos mais importantes da pesquisa em tecnologia nos últimos anos, o interesse científico está sobre as propriedades ópticas e eletrônicas de novas moléculas. Embora a mobilidade dos portadores de carga seja baixa, esse estudo é de grande valia para o desenvolvimento de novas técnicas e para a melhoria da mobilidade. Na literatura existem diferentes métodos para a medição da mobilidade nesses materiais, porém o TOF (do inglês *Time of Flight*) se destaca pela simplicidade e eficiência na descrição desse parâmetro. Utilizamos a molécula NITI:PBDB-T para o estudo da medida de mobilidade. A literatura existente sobre as propriedades físicas do NITI:PBDB-T nos permitiu comparar os valores de mobilidade obtidos. Em nossas simulações, para o teste do TOF, os maiores valores encontrados para a mobilidade foram de $2,2 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{V.s}$ para o elétron e de $4,9 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{V.s}$ para o buraco, além de ter encontrado o valor de $1,9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{V.s}$ para a mobilidade do elétron concordando com a literatura. Já para as medições da IQE (do inglês *Internal Quantum Efficiency*), o maior valor encontrado foi de 86,6 %, usando um tamanho do sítio de 1,0 nm. Esses valores dependem do potencial aplicado (0,86 V), da variação da temperatura ambiente 280-310 K e do método usado na simulação (MMC). Os resultados obtidos sugerem, dentre outras conclusões, que os parâmetros mais influentes na variação da mobilidade são a taxa de salto e o tamanho do sítio. Já para a obtenção de altos valores para a IQE, os resultados revelam baixos valores para a taxa de recombinação.

Palavras-chaves: OPVs. Mobilidade. Teste de tempo de voo (TOF). Eficiência quântica interna (IQE).

Abstract

This work describes the application of the Monte Carlo Kinetic (MMC) modeling technique for organic photovoltaic devices OPVs. These devices are a new form of photovoltaic technology, which can help to bring solar energy to the mass market using low energy processing methods, cheap, light, flexible, translucent materials and with sustainable manufacturing. This study deals with methods of determining mobility in cargo transport and efficiency in organic solar cells. Organic electronics has been established as one of the most important fields of technology research in recent years, scientific interest lies in the optical and electronic properties of new molecules. Although the mobility of charge carriers is low, this study is of great value for the development of new techniques and for the improvement of mobility. In the literature there are different methods for measuring mobility in these materials, but the TOF stands out for its simplicity and efficiency in describing this parameter. We use the NITI:PBDB-T molecule for the study of mobility measurement. The existing literature on the physical properties of NITI:PBDB-T allowed us to compare the mobility values obtained. In our simulations, for the TOF test, the highest values found for mobility were $2.2 \times 10^{-1} \text{cm}^2/\text{V.s}$ for the electron and $4.9 \times 10^{-1} \text{cm}^2/\text{V.s}$ for the hole, besides having found the value of $1.9 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V.s}$ for the electron in agreement with the literature. For the IQE measurements, the highest value found was 86.6 %, using a site size of 1.0 nm. These values depend on the applied potential (0.86 V) , the ambient temperature variation 280-310 K and the method used in the simulation (MMC). The results obtained suggest, among other conclusions, that the most influential parameters in the mobility variation are the jump rate and the site size. In order to obtain high values for the IQE , the results reveal low values for the recombination rate.

Keywords: OPVs. Mobility. Flight Time Test (TOF). Internal quantum efficiency (IQE).

Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação de oligo-acenos e oligo-tiofenos: a) tetraceno b) quartiofeno. As bolas pretas, cinza e brancas representam respectivamente enxofre, átomos de carbono e hidrogênio. Figura retirada de (1) . . .	16
Figura 2 – Representação esquemática de um polímero.	17
Figura 3 – Representação da estrutura química do fluoreno.	17
Figura 4 – Exemplo de um painel solar orgânico.	18
Figura 5 – Movimento dos portadores de cargas na estrutura energética de um semiconductor inorgânico e um semiconductor orgânico. Figura retirada de (2)	19
Figura 6 – Processos ópticos no interior de uma célula solar orgânica. Figura retirada (3).	20
Figura 7 – Representação da estrutura molecular do PBDB-T e NITI. Figura retirada (4).	21
Figura 8 – Formação da estrutura π -conjugada e os respectivos níveis de energia. Figura retirada de (5).	22
Figura 9 – Diagrama de Jablonski ilustrando possíveis processos de absorção de fótons. Figura retirada de (5).	23
Figura 10 – Representação da estrutura de uma rede cristalina, os vizinhos mais próximos estão representados em vermelho. Figura retirada de (6) .	36
Figura 11 – Representação da morfologia de um BHJ com $50 \times 50 \times 50 \text{ nm}^3$	39
Figura 12 – Mobilidade líquida de elétrons para diferentes valores de taxas de salto intermolecular.	39
Figura 13 – Mobilidade líquida de buracos para diferentes valores de taxas de salto intermolecular.	40
Figura 14 – Mobilidade líquida de elétrons para diferentes valores de energia de reorganização.	41
Figura 15 – Mobilidade líquida de buracos para diferentes valores de energia de reorganização.	41
Figura 16 – Mobilidade líquida dos elétrons para diferentes valores do tamanho do sítio.	42
Figura 17 – Mobilidade líquida de buracos para diferentes valores do tamanho do sítio.	42
Figura 18 – Mobilidade líquida de elétrons para diferentes valores de localizações do polaron.	43
Figura 19 – Mobilidade líquida de buracos para diferentes valores de localizações do polaron.	43

Figura 20 – IQE do dispositivo NITI:PBD-T para diferentes tamanhos de sítio. . 45

Lista de tabelas

Tabela 1 – Parâmetros da simulação no Excimontec	38
Tabela 2 – Valores de mobilidade do elétron e buraco para a temperatura de 300 K em função dos parâmetros da simulação.	44
Tabela 3 – Variação do IQE para diferentes taxas de recombinação	45

Lista de abreviaturas e siglas

PCEs	Eficiência de Conversão de energia
OLEDs	Diodos emissores de luz orgânicos
OFETs	Transistores orgânicos de efeito de campo
OPVs	Fotovoltaicos orgânicos
MMC	Método de Monte Carlo Cinético
BHJ	<i>bulk-heterojunction</i> tipo de estruturas de dispositivo fotovoltaico cuja camada ativa é formada pela mistura de dois materiais, formando varias heterojunções D-A no volume do filme.
OSCs	Dispositivos orgânicos.
IQE	Eficiência quântica interna.
EQE	Eficiência quântica externa.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Semicondutores Orgânicos	14
1.1.1	Filmes Moleculares Amorfos	14
1.1.2	Cristais Moleculares	15
1.1.3	Polímeros Condutores	16
1.1.4	Fotovoltaicos Orgânicos	17
1.2	Propriedades Físico-Químicas dos semicondutores orgânicos	21
1.3	Estado da Arte	25
1.4	Estrutura da dissertação	26
2	METODOLOGIA	27
2.1	Modelo de Ising	27
2.2	Equações de Transporte de Carga	28
2.3	Método de Monte Carlo Cinético	30
2.4	Pacote computacional Ising-OPV	34
2.5	Pacote computacional Excimontec	34
2.6	Protocolo computacional (Simulações)	35
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
3.1	Simulações de TOF	37
3.1.1	Parâmetros da simulação	37
3.1.2	Simulação da Mobilidade dos portadores nas BHJ de NITI:PBDB-T	38
3.2	Simulações de IQE	44
4	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	47
	REFERÊNCIAS	49

1 Introdução

Nesse capítulo é apresentada uma breve introdução sobre os semicondutores orgânicos, assim como um estudo sobre as células solares orgânicas que são objeto de estudo deste trabalho.

1.1 Semicondutores Orgânicos

Semicondutores Orgânicos são sistemas constituídos principalmente por carbono e hidrogênio, onde os átomos de carbono se ligam, alternando em ligações simples e duplas. Esses tipos de materiais combinam as propriedades eletrônicas dos materiais semicondutores inorgânicos com as propriedades química e mecânica dos compostos orgânicos, produzindo dispositivos com a capacidade de conduzir eletricidade, absorvendo ou emitindo luz (1). Os dispositivos a base de semicondutores orgânicos podem ser fabricados usando duas técnicas, processamento à vácuo e processamento por via úmida porém já se utiliza técnicas de impressão, que é mais viável economicamente (1).

Os semicondutores orgânicos tem sido objeto de estudo nas últimas décadas, ganhando assim cada vez mais espaço no setor industrial pois tem levado à aplicações tecnológicas de custo acessível, que possuem vantagens em relação aos seus análogos inorgânicos. A tecnologia dos semicondutores orgânicos representam um avanço para a indústria que utiliza o silício para a fabricação dos dispositivos modernos, haja vista que com a química do carbono, é possível alterar ligeiramente as combinações dos elementos formando novos compostos. Logo a síntese de novos materiais semicondutores orgânicos e o desenvolvimento de novos métodos para a preparação desses materiais são duas questões importantes que têm atraído atenção da comunidade científica (7). A estrutura dos dispositivos orgânicos é baseada basicamente em camadas orgânicas entre dois eletrodos. Podemos citar como exemplo desses dispositivos, os diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs, do inglês *Organic Light-Emitting Diode*), os fotovoltaicos orgânicos (OPVs) e os transistores de efeito de campo (OFETs, do inglês *Organic FieldEffect Transistors*). A seguir, são destacados as classes mais utilizadas dos semicondutores orgânicos.

1.1.1 Filmes Moleculares Amorfos

Pequenas moléculas orgânicas que formam vidros amorfos, estáveis acima da temperatura ambiente são chamados de materiais orgânicos amorfos. Esses materiais

são aplicados na fabricação de OLEDs e também na indústria xerográfica (1). Os materiais moleculares amorfos são de interesse para os meios científico e indústrias devido suas inúmeras características, dentre elas está: a capacidade de apresentarem um estado de não-equilíbrio termodinâmico e, portanto, sofrer relaxamento estrutural, exibindo o fenômeno da transição vítrea geralmente associado a polímeros amorfos. Eles podem assumir vários estados organizacionais diferentes, por exemplo, vidro amorfo, cristal, líquido super-resfriado e fundido. Também, apresentam propriedades isotrópicas e homogêneas sem limites de grão. Possuem volume livre e desordem na distância e orientação molecular. São capazes de formar filmes finos amorfos uniformes por si mesmos por deposição a vácuo ou revestimento por rotação a partir da solução (8), demonstrando assim, uma adequação e versalidade para o uso de dispositivos eletroluminescentes orgânicos (9).

A morfologia desses materiais depende de alguns fatores como a correlação entre a estrutura molecular, propriedade de formação do vidro, temperatura de transição, estabilidade de estado e moléculas com estruturas não planas. Todas essas características levam a formação de vidros amorfos (8). Esses materiais, ao serem sintetizados em laboratório, têm suas características alteradas formando uma variedade de novos materiais, por exemplo, a temperatura de transição pode ser alterada adicionando estruturas rígidas como o naftaleno ou introduzindo constituintes pesados alterando assim o tamanho e o peso molecular. Os materiais moleculares amorfos são também caracterizados por suas T_g s¹ bem definidas para formação de filmes amorfos finos.

Geralmente os materiais moleculares amorfos tem uma vantagem sobre os cristalinos, pois são materiais cuja a eficiência quântica para a luminescência no estado sólido não é reduzida em relação aos materiais cristalinos devidos as interações π (8).

1.1.2 Cristais Moleculares

Os cristais moleculares são moléculas ligadas pela força de Van der Waals, que apresentam alta mobilidade dos portadores de carga em relação aos semicondutores orgânicos não cristalinos. Esses, por sua vez, são ligados tanto por forças intramoleculares quanto por forças intermoleculares, os mesmos só interagem com as moléculas vizinhas. (10). As moléculas desses cristais são caracterizadas como planas, grandes e aromáticas. Podemos citar, como exemplo de materiais dessa classe, o naftaleno, antraceno, tetraceno e pentaceno (1).

O atual interesse tecnológico nos cristais moleculares, surge principalmente no campo dos transístores orgânico. Uma versão básica de um OFET consiste em uma camada semicondutora orgânica com uma fonte e um eletrodo de dreno em cada

¹ T_g s: É um fator chave que determina a estabilidade térmica dos materiais moleculares amorfos, no caso é a temperatura ocasionada pelo movimento entre as moléculas que altera o calor específico.

extremidade. Quando o potencial é aplicado ao eletrodo de porta, a corrente pode fluir entre a fonte adequadamente polarizada e o eletrodo de dreno (1). Um parâmetro importante para o funcionamento desses dispositivos além da pureza e estrutura do material cristalino, é a orientação das moléculas em relação a superfície do material isolante e também em relação a fonte e o eletrodo.

Em um cristal, as moléculas orgânicas preservam sua identidade, uma vez que os cristais moleculares são mantidos juntos pelas interações de Van der Waals, sem a formação de ligações covalentes intermoleculares. Isso resulta em uma pequena sobreposição entre a função de onda dos elétrons localizados em moléculas adjacentes, o que leva a bandas eletrônicas bastante estreitas. Esse é o porque das pequenas larguras de banda eletrônicas nesses materiais (11).

Como exemplo de cristais moleculares podemos citar os oligo-acenos e oligo-tiofenos, duas classes de moléculas frequentemente usadas em aplicações eletrônicas orgânicas (1).

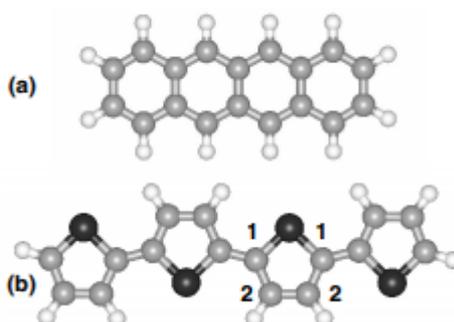


Figura 1 – Representação de oligo-acenos e oligo-tiofenos: a) tetraceno b) quaterthiopheno. As bolas pretas, cinza e brancas representam respectivamente enxofre, átomos de carbono e hidrogênio. Figura retirada de (1)

1.1.3 Polímeros Condutores

Os polímeros condutores são macromoléculas constituídas por unidades menores denominadas monômeros, a ligação entre os monômeros é covalente. Os polímeros conjugados dopados são mais controláveis que os cristais moleculares orgânicos, sendo mais aplicáveis para o meio de indústria e para a tecnologia, formando assim mais uma classe de materiais semicondutores orgânicos.

Através dos diferentes tipos de design de materiais da família dos polímeros, obtêm-se cada vez mais materiais com altos (PCEs, do inglês *Energy Conversion Efficiency*). Além do novo design da estrutura, é muito importante notar que a pureza do polímero, peso molecular, a poli dispersividade e a escolha da cadeia lateral solu-

bilizante são também essenciais para determinar o desempenho. É obvio que maior pureza levará a menos defeitos e, portanto, um melhor transporte de carga (12). Veja a representação de um polímero na figura abaixo:

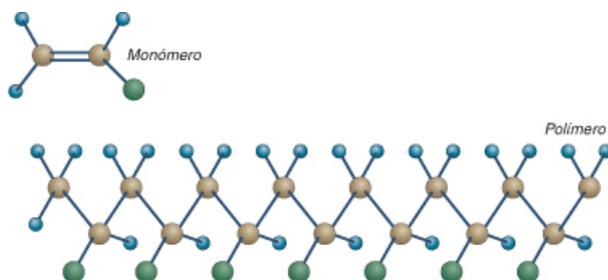


Figura 2 – Representação esquemática de um polímero.

A "espinha dorsal" de um polímero semiconductor é formada por uma cadeia de átomos de carbono com alternância de ligações simples e duplas. Anéis aromáticos e heteroaromáticos também podem fazer parte dessa estrutura. A grande maioria dos polímeros semicondutores de hoje contém cadeias laterais,² que os tornam solúveis em solventes orgânicos comuns (1). As cadeias laterais controlam o grau de interação eletrônica que pode ocorrer entre as cadeias poliméricas. Interações inter-cadeias, no entanto, determinam a eficiência da luminescência, que é a principal característica em OLEDs (1), (13), (14).

Um polímero bastante usado na fabricação de OLEDs, é o fluoreno, é um hidrocarboneto aromático muito simples. Através dos avanços no processo de síntese, foi possível criar novas formas de melhorar as propriedades de emissão do fluoreno e conseqüentemente melhorar as propriedades finas dos OLEDs. Outra aplicação importante dos polímeros, são os OPVs.

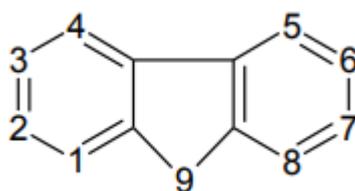


Figura 3 – Representação da estrutura química do fluoreno.

1.1.4 Fotovoltaicos Orgânicos

Podemos definir a célula solar orgânica como um dispositivo que transforma energia luminosa em energia elétrica através dos processos optoeletrônicos que ocorrem em seu interior. Uma característica fundamental de semicondutores orgânicos que teve

² Cadeias laterais : É uma sequência de cadeias paralelas com baixo acoplamento eletrônico.

impacto no projeto e geometria de dispositivos fotovoltaicos orgânicos para as últimas décadas é o caráter excitônico de suas propriedades ópticas. Esta característica é a razão pela qual as células solares orgânicas são muitas vezes referida como células solares excitônicas (15).

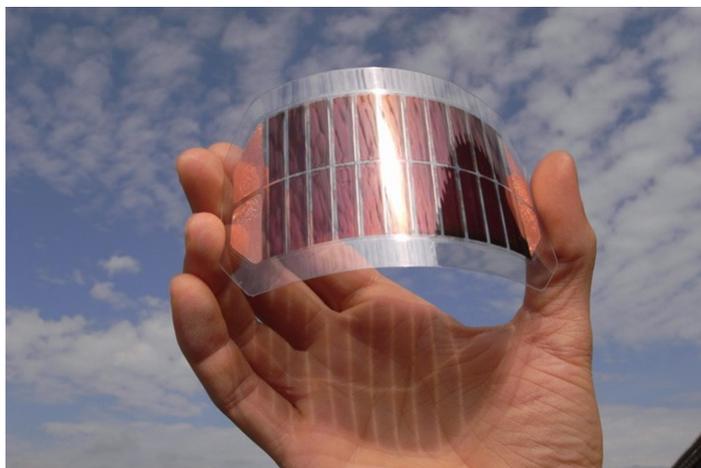


Figura 4 – Exemplo de um painel solar orgânico.

A principal diferença entre as células convencionais a base de semicondutores inorgânicos e as orgânicas é que na primeira a formação e dissociação do éxciton ocorre instantaneamente. Já nas orgânicas, não ocorre a dissociação instantânea dessa espécie. Enquanto a Física das células convencionais é razoavelmente bem compreendida, suas propriedades são derivadas a partir dos parâmetros dos materiais e da natureza dos contatos elétricos com os eletrodos. A compreensão da ciência subjacente de células solares orgânicas é menos avançada e continua a ser um intenso objeto de investigação (16).

Nos semicondutores orgânicos, a fraqueza dos acoplamentos eletrônicos (devido seu caráter intermolecular) e os grandes acoplamentos dos elétrons de vibração (que levam ao relaxamento da geometria) levam à mobilidades mais modestas em relação as células de silício. Porém, as células orgânicas apresentam inúmeras vantagens em relação as suas análogas inorgânicas, pois possuem baixo custo, são feitas de materiais leves, flexíveis e requerem uma menor quantidade de material em sua fabricação, objetivando assim tornar a geração de eletricidade mais barata. Apesar de todos esses benefícios, a comercialização de dispositivos solares orgânicos tem sido limitada por sua baixa eficiência. Um caminho para aumentar a eficiência é entender melhor como a morfologia e a estrutura interna da célula solar influencia o transporte de carga. Logo a finalidade de estudos a cerca de novas tecnologias para produção de energia solar são: aumento da eficiência, redução da quantidade de material e conseqüentemente, redução do custo de montagem dos módulos.

Os estados de energia são distribuídos de maneira diferente em uma célula solar

orgânica em relação as inorgânicas. Para uma célula solar inorgânica, a periodicidade da rede cristalina do semiconductor inorgânico leva à formação de bandas de condução e de valência. As cargas se movem ao longo dessas bandas e o movimento do portador de carga pode ser resolvido analiticamente com as funções de onda de Bloch (17), (18). Já as células solares orgânicas possuem dois estados importantes de energia: o maior orbital molecular ocupado (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) e o orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Em vez de formar faixas de energia, a desordem da célula orgânica leva a estados altamente localizados. O movimento da carga é descrito saltando do estado localizado para o estado delocalizado, veja a Figura 5.

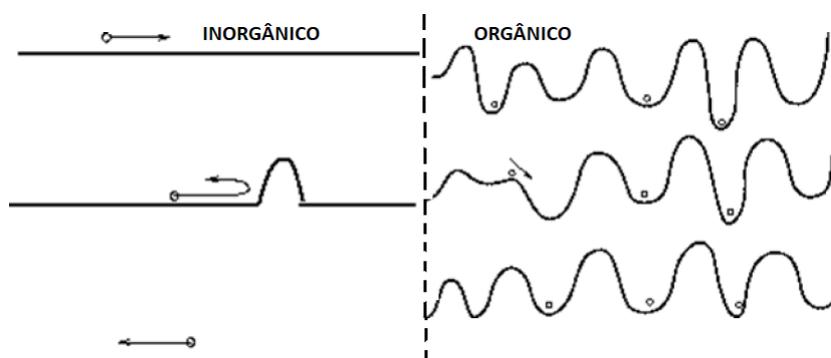


Figura 5 – Movimento dos portadores de cargas na estrutura energética de um semiconductor inorgânico e um semiconductor orgânico. Figura retirada de (2)

Semicondutores orgânicos podem formar filmes finos com morfologias complexas e com diferentes graus de ordem e modos de empacotamento, através da relação de uma variedade de interações não-covalentes. A sua estrutura molecular apresenta consistentemente um *backbone* no qual os carbonos são átomos sp^2 -hibridizado e, portanto, possuem um orbital atômico π . A conjugação (sobreposição) desses orbitais π ao longo do *backbone*, os resultados na formação dos orbitais moleculares delocalizado π , definem a fronteira de níveis eletrônicos HOMO e LUMO determinam as propriedades ópticas e elétricas das (macro)moléculas (16).

A sobreposição dos orbitais π , entre as moléculas adjacentes ou as cadeias de polímeros caracteriza a resistência das ligações intramoleculares (chamados também de integrais de transferência) (16), tais elementos carregam as informações para os parâmetros que definem a mobilidade no transporte de carga.

O funcionamento de uma célula solar orgânica se dá por alguns processos: absorção óptica e formação de éxciton (passos 1-3), migração e dissociação do éxciton (passos 3-4) e transporte de carga (passos 4-5). Veja todos esses processos na figura abaixo:

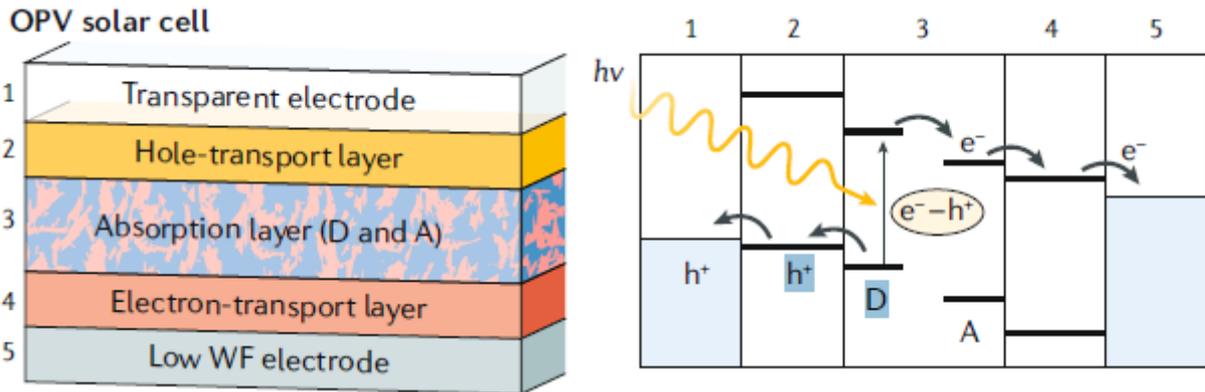


Figura 6 – Processos ópticos no interior de uma célula solar orgânica. Figura retirada (3).

O processo óptico nos OPVs ocorre da seguinte forma: a camada do material orgânico é posta entre dois eletrodos, onde a luz será absorvida em forma de fótons (passos 1-2), tal camada é composta por uma rede interpenetrada de dois materiais diferentes, um sendo o doador de elétrons e o outro o aceitador elétrons (passo 3). O elétron será excitado onde passará do HOMO para o LUMO indo da camada doadora até a interface (passo 3). A dissociação subsequente acarretará no deslocamento do elétron para a camada aceitadora para alcançar o cátodo e o buraco para a camada doadora e desta para o ânodo, produzindo assim corrente elétrica (passos 3-5).

Esses elétrons excitados e os buracos que eles deixam para trás são espécies móveis carregadas, livres para se mover ao longo da célula solar. Elétrons e buracos, no entanto, têm uma vida útil limitada. Quando qualquer elétron e buraco se encontram o par pode recombinar, o que resulta na perda da energia associada a essa excitação. O objetivo do projeto de células solares é encontrar algumas maneiras de "coagir" elétrons a viajar preferencialmente em uma direção enquanto os buracos se movem na direção oposta. Isso leva a um acúmulo de elétrons e buracos no lado oposto das laterais do dispositivo, criando um potencial que pode ser usado para realizar trabalhos em um circuito externo, levando assim a dispositivos com altas eficiências.

Para analisarmos a eficiência de um OPV, alguns parâmetros são de fundamental importância, para verificar a eficácia com que o material absorve um fóton e o converte em carga elétrica (19). Tais parâmetros são: eficiência quântica interna (IQE), eficiência de conversão de energia (PCE) e eficiência quântica externa (EQE, do inglês *External quantum efficiency*). A eficiência de conversão de energia pode ser determinada pela seguinte equação:

$$PCE = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P}, \quad (1.1)$$

onde o V_{oc} é a tensão de circuito aberto, J_{sc} é a densidade de corrente do curto-circuito, FF é o fator de preenchimento e P é a densidade de energia solar. Em qualquer

voltagem operacional específica, uma célula solar converte luz em corrente e, conforme uma célula solar perfeita extrairia um par de cargas para cada fóton incidente. Na prática, a eficiência pode ser perdida em vários estágios entre a primeira e a última etapa da conversão.

A eficiência quântica é a razão entre o número de portadores coletados no circuito externo e os fótons incidentes com um dado comprimento de onda. A EQE e IQE se diferem pelos fótons refletidos pela célula. Todos os fótons incidentes na superfície da célula são considerados no valor da EQE, mas somente os fótons não refletidos são considerados no valor da IQE. Devido à baixa mobilidade dos portadores de carga dos materiais orgânicos, a eficiência quântica interna (IQE) tende a diminuir à medida que a espessura da camada ativa aumenta. Para camadas ativas com uma espessura de 100 nm, em um sistema de heterojunção em massa (*bulk heterojunction*), é difícil absorver todos os fótons incidentes. Devido a essa espessura ultrafina de filme, a baixa absorção de luz tende a atuar como gargalo, impedindo a alta eficiência em células solares orgânicas (20).

O material de estudo desse trabalho é o NITI:PBDB-T, sua estrutura está representada na figura abaixo: O PBDB-T foi usado como material doador, materiais

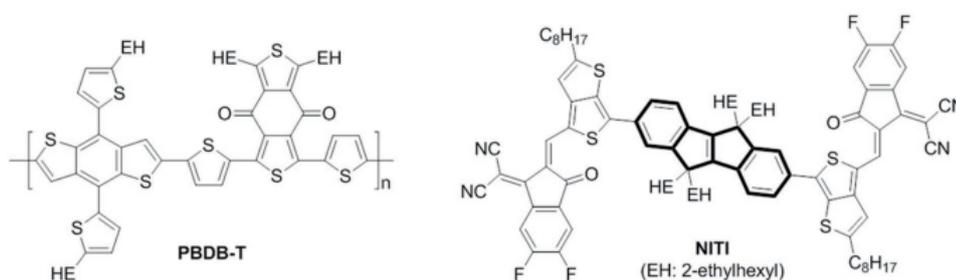


Figura 7 – Representação da estrutura molecular do PBDB-T e NITI. Figura retirada (4).

ricos em enxofre tem uma forte tendência para ser doador de elétrons. Já o NITI foi usado como o material aceitador de elétrons, materiais compostos por nitrogênio e hidrogênio e com núcleo fundido são bons aceitadores de elétrons (21).

1.2 Propriedades Físico-Químicas dos semicondutores orgânicos

Os materiais semicondutores orgânicos são materiais à base de carbono e sua estrutura eletrônica é a base para o desenvolvimento dos materiais semicondutores e dispositivos orgânicos. Nas subseções anteriores, foram mostrados os diferentes tipos

de semicondutores orgânicos, em resumo a diferença entre eles está na forma como são processados para formar filmes finos. Eles tem em comum um sistema eletrônico π -conjugado, sendo formados por orbitais p_z de átomos de carbono hibridizados com moléculas sp^2 (5).

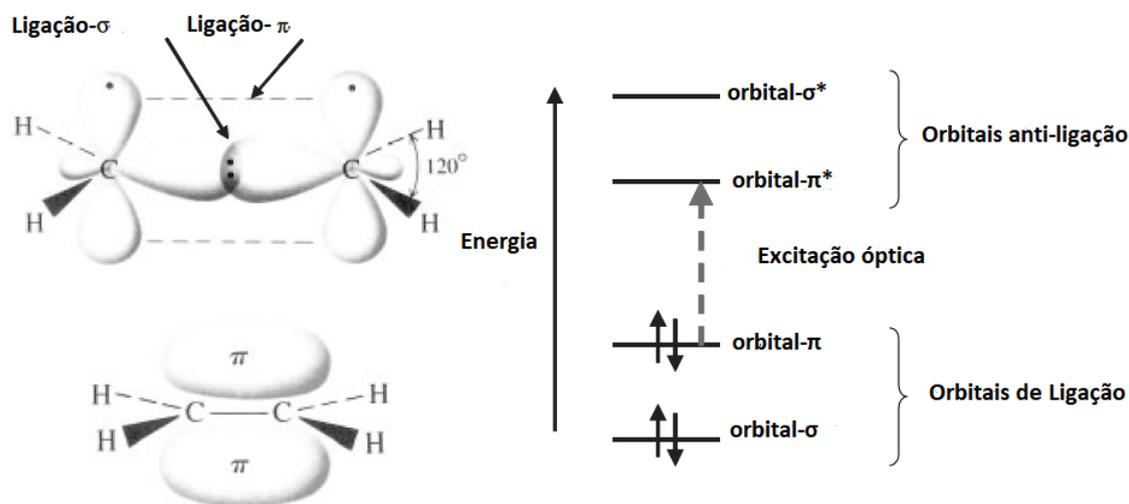


Figura 8 – Formação da estrutura π -conjugada e os respectivos níveis de energia. Figura retirada de (5).

As ligações π são mais fracas em comparação com as ligações σ . Logo, as transições $\pi - \pi^*$ de moléculas eletrônicas conjugadas operam com um gap de energia tipicamente entre 1,5 e 3,0 eV, levando à absorção ou emissão de luz na faixa visível (5). Devido a fraca delocalização eletrônica, os semicondutores orgânicos tem duas peculiaridades importantes em relação aos inorgânicos: possuem os estados de spin (singleto e tripleto) bem definidos, o que tem consequências importantes para a fotofísica desses materiais; e a segunda diferença origina-se do fato de que as excitações ópticas (“excitons”) são geralmente localizadas em uma molécula, portanto possuem uma energia de ligação considerável de tipicamente 0,5 a 1,0 eV (5). O estado singleto é anti-simétrico sob troca de partícula, enquanto o estado tripleto contém três possíveis estados e todos são simétricos sob mudança de partículas. Devido ao princípio de Pauli, transições ópticas só ocorrem entre estados inicial e final de mesma simetria. Veja a Figura 9, com a representação do processo de absorção de fótons.

O estado fundamental é singleto (estado S_0). Quando excitado por luz, o material pode absorvê-la excitando um elétron para um estado singleto, caso a energia do fóton seja maior ou igual a separação energética entre os estados. O excesso de energia de uma partícula excitada pode ser dissipado nos processos intra e inter moleculares.

Um dos processos de conversão interna (CI) é responsável pela rápida relaxação energética dos elétrons excitados para o nível de menor energia do estado singleto

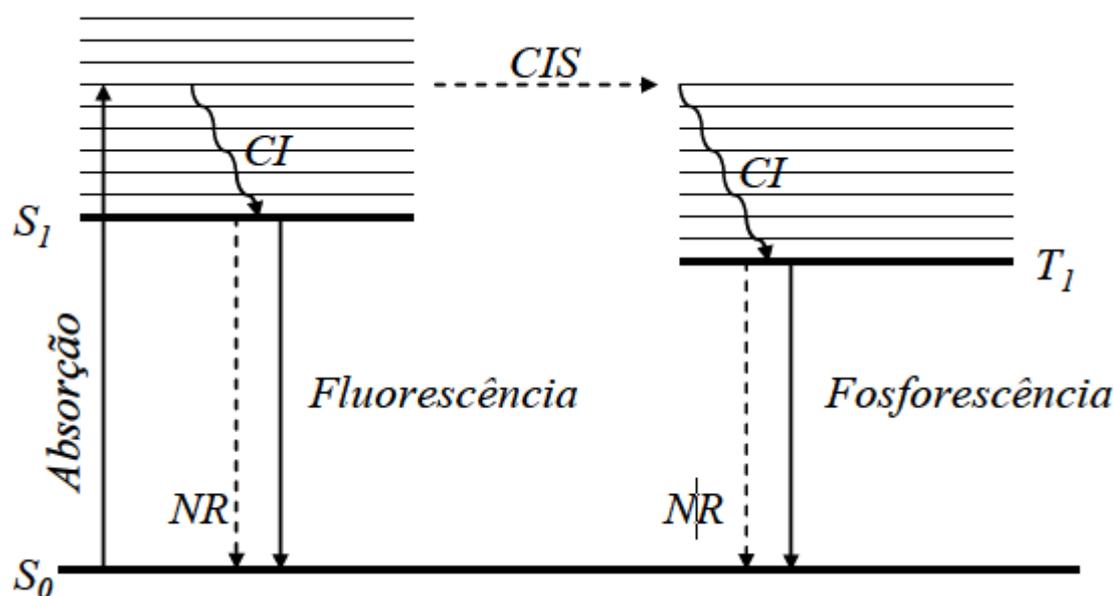


Figura 9 – Diagrama de Jablonski ilustrando possíveis processos de absorção de fótons. Figura retirada de (5).

excitado. Outro processo que ocorre é o cruzamento de sistema (CIS), permite uma inversão de spin devido a interação órbita-spin, levando o elétron excitado ao estado tripleto de mais baixa energia (22). Por fim pode ocorrer decaimento radiativo do elétron no estado S_1 para o estado S_0 (fluorescência, tempo da ordem de 10^{-9} s) ou de T_1 para S_0 (fosforescência, tempo da ordem de 10^{-3} s), o decaimento pode ocorrer sem a emissão de fótons, ocorrendo assim emissão de fônons. A importância de cada processo é relativo, pois depende da vizinhança e da estrutura molecular.

Além dos processos intramoleculares, existem também os intermoleculares, que são basicamente a transferência de energia e o transporte de carga. Em semicondutores amorfos, por exemplo, as larguras de bandas são tipicamente menores. Para que o transporte ocorra, é necessário que ocorra baixas temperaturas. Como as cargas estão fortemente ligadas, a transferência se dá através de saltos de uma molécula à outra. Pode ainda haver transferência de energia por meio de acoplamento de longa distância via interação dipolo-dipolo, mais conhecida como transferência de Forster (5).

Dependendo do grau de ordem, o mecanismo do transporte de carga em semicondutores orgânicos pode cair entre dois casos extremos: banda ou salto. O transporte de banda é normalmente observado em cristais moleculares altamente puros à baixas temperaturas. No entanto, como a delocalização eletrônica é fraca, a largura de banda é pequena, se comparada aos semicondutores inorgânicos (normalmente alguns kT apenas à temperatura ambiente) (5).

Uma característica crucial de um semicondutor é a capacidade de controlar a

condutância elétrica (23). A grandeza mais importante na caracterização da capacidade do transporte de carga é a mobilidade do portador (μ), definida como a razão entre a velocidade de deriva da carga (v) e o campo elétrico (E):

$$\mu = \frac{v}{E}. \quad (1.2)$$

Geralmente, a mobilidade à temperatura ambiente para semicondutores inorgânicos como o silício monocristalino pode atingir $10^2 - 10^3 \text{ cm}^2 / \text{V.s}$ e para monocamadas de grafeno e nanotubos, a mobilidade pode ultrapassar $10^5 \text{ cm}^2 / \text{V.s}$. Tradicionalmente, os materiais orgânicos possuem mobilidades por volta de $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{V.s}$, valor muito pequeno para aplicações cotidianas (23, 24). Desenvolver dispositivos orgânicos funcionais com altas mobilidades é um dos objetivos principais no campo da eletrônica orgânica. Porém, esse quadro ainda é bastante limitado devido as complexidades dos materiais e a grande variedade de estruturas.

A mobilidade depende diretamente do grau de ordem e da pureza dos materiais semicondutores orgânicos. Os mais altos valores de mobilidade possíveis hoje, em filmes finos são comparáveis ao silício amorfo, que são de ordens de magnitude inferiores ao silício cristalino (5, 25). O segundo parâmetro é a densidade do transportador de carga (N). A densidade intrínseca do portador em um semicondutor com um gap de energia, por exemplo, e uma densidade efetiva de estados N_0 (que é estritamente o produto das densidades das bandas de valência e condução (5)). A densidade pode ser calculada usando:

$$N_i = N_0 \exp(-E_g / KT); \quad (1.3)$$

onde o N_i , é uma densidade hipotética à baixas temperaturas, essa densidade nunca é alcançada devido as impurezas levando em consideração os materiais reais. Para superar as limitações impostas pela baixa densidade intrínseca de portadores, diferentes meios para aumentar a densidade de portadores em semicondutores orgânicos podem ser aplicados: dopagem (eletro-química), injeção do transportador dos contatos, geração fotográfica e doping por efeito de campo (5).

Na Física do estado sólido, os elétrons em um semicondutor inorgânico podem permanecer em duas faixas de energias, chamadas banda de condução e banda de valência. Entre essas duas bandas pode existir uma outra, chamada banda proibida. Entretanto, a banda proibida é estreita e apenas alguns elétrons possuem energia suficiente para mudar de uma banda para outra. Quando um elétron possui energia E_g (largura da banda proibida) e passa para a banda de valência, ele pode depois se recombinar com o buraco. Nos semicondutores orgânicos a desordem do material faz com que os éxcitons³ sejam excitados.

³ Éxcitons: São considerados quase-partículas, sendo compreendido como o par elétron-buraco.

Em resumo, os semicondutores orgânicos em sua maioria são materiais desordenados e o transporte de carga nesses sistemas ocorre devido a “saltos” termicamente ativados entre estados localizados. A densidade de estados eletrônica nesses materiais possui distribuição do tipo gaussiana, portanto, existem estados localizados existentes dentro do gap energético.

1.3 Estado da Arte

Como já mencionado anteriormente, o transporte de carga em semicondutores orgânicos tem sido objeto de estudo para pesquisadores nas últimas décadas. A seguir, apresentaremos alguns estudos relevantes na presente área de pesquisa.

Kaiser *et al.* estudaram as propriedades optoeletrônicas de OPVs e OLEDs usando o Método de Monte Carlo Cinético, assim como a mobilidade dos portadores de carga. Nesse estudo foi utilizado uma energia de desordem $\sigma = 0,1$ eV em cadeias de polímeros. Foi obtido que para maiores taxas de salto intra-cadeia, a mobilidade aumenta um pouco, mas ao aumentar as taxas de salto da intra-cadeia por um fator de 100, a mobilidade só aumenta em um fator de 2,2. Ao incluir saltos muito rápidos em cadeias de polímeros não direcionadas, apenas uma quantidade muito pequena contribui para a mobilidade ao longo da direção do campo. O fator limitante para a mobilidade é o salto mais lento entre as cadeias. Por outro lado, a orientação da corrente na direção do campo mostra uma influência maior na mobilidade dos portadores de carga. As simulações foram feitas com quatro elétrons na caixa de simulação, resultando assim em uma densidade de carga $n = 3,2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ (6).

Heiber e Dhinojwala estudaram o transporte de carga em semicondutores orgânicos através do teste do éxciton e do teste de tempo de voo (TOF), usando como parâmetros de entrada, a densidade de estado sendo na ordem de 75 meV e a temperatura de 300 K. No estudo foram utilizadas as energias de interação (0,4 kT, 0,6 kT, 0,8 kT e 1,0 kT). Foi observado que o uso da energia de interação de 0,6 kT é melhor para gerar um modelo controlado de morfologia do tipo *bulk-heterojunction*(BHJ). Os domínios crescem muito mais rápido com energias de interação mais altas, o que reduz o tempo computacional, e os domínios também são mais uniformes em tamanho. Além disso, a tortuosidade da morfologia é bastante constante à medida que os domínios aumentam de tamanho, o que permite o impacto do tamanho do domínio independente da tortuosidade (26).

Xu, investigou computacionalmente alguns parâmetros que contribuem para a eficiência de um OPV, dentre eles, a eficiência quântica interna e externa na geração de éxcitons. Esse estudo foi feito com duas morfologias: a bicamada e a heterojunção em massa(BHJ), e com dois materiais o CuPc-C60 e P3HT-PCBM. Para o primeiro

material, foi encontrado uma taxa da geração do exciton de 5.12×10^7 excitons/segundo e uma eficiência de absorção de 0,8133. Já para o segundo material, usando a mesma morfologia, foi obtido 2.22×10^7 excitons/segundo para uma taxa de geração do exciton e 0,7023 para uma eficiência da absorção. Conclui-se que o segundo material estudado teve resultados mais condizentes com a literatura, porém o CuPc-C60 mostrou-se mais eficiente (17).

Xu *et.al* estudaram experimentalmente um novo material aceitador o (NITI), foi projetado e sintetizado com sucesso (4). Apesar de ter sua estrutura molecular distorcida, o NITI mostra um baixo gap óptico de 1,49 eV em filme fino. O NITI com um doador (PBDB-T) de polímero de *bandgap* grande mostrou uma extraordinária conversão de energia, com uma eficiência de 12,74%, o que está entre os melhores desempenhos até agora relatado para energia fotovoltaica orgânica livre de fulereno, inspirando assim novos estudos sobre aceitadores de elétrons, além de uma boa mobilidade com o valor de $1,9 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V.s}$ para o elétron e $1,34 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V.s}$ para o buraco (4).

Wang e colaboradores estudaram computacionalmente a mobilidade dos portadores de carga em função da temperatura com o rubreno e tetraceno, a partir da taxa de Marcus. A temperatura variou de 0 K a 300 K. A mobilidade cresceu de 0 K a 200 K, ficando aproximadamente constante depois desse intervalo (23). Coropceanu *et.al* fizeram um estudo similar, também analisando o transporte de carga em semicondutores orgânicos, a temperatura variou entre 3 K e 300 K. Foi obtido que a mobilidade dos elétrons e buracos diminuiu com o aumento da temperatura (27).

1.4 Estrutura da dissertação

O objetivo deste trabalho é determinar a mobilidade de portadores de carga em modelos de OPVs a partir do teste de tempo de voo (TOF) e comparar os valores obtidos com valores experimentais da literatura. Além do teste do TOF, será realizado o teste do IQE para a análise da eficiência quântica interna do dispositivo. O material escolhido para o estudo foi o NITI:PBDB-T devido à sua boa mobilidade, PCE e riqueza bibliográfica.

Essa dissertação conta com quatro capítulos: o presente capítulo apresentou uma abordagem teórica do objeto de estudo, no caso os OPVs, relatando a Físico-Química dos semicondutores orgânicos e o funcionamento das células solares orgânicas. O capítulo 2 trata dos modelos de transporte de carga, além do Método de Monte Carlo e Modelo de Ising, que são a base para esse trabalho. No capítulo 3, são apresentados os resultados e a análise das simulações realizadas. A conclusão é apresentada no capítulo quatro.

2 Metodologia

O modelo usado como base deste trabalho consiste em duas partes: o modelo de Ising para gerar morfologias BHJ e o Método de Monte Carlo Cinético para simular o transporte de carga em uma célula solar orgânica. Esses modelos serão abordados no presente capítulo.

2.1 Modelo de Ising

O modelo de Ising trata do comportamento de elementos individuais como os componentes de spins, presença de átomos ou moléculas em sítios, etc. Esses elementos modificam suas propriedades de acordo com os outros elementos da vizinhança e também com o ambiente que está inserido, no caso dos spins o ambiente é influenciado pela temperatura e pelo campo magnético externo (28). Esse modelo é uma ferramenta importante para o estudo de materiais com propriedades magnéticas, definindo que cada elemento pode estar em dois estados, que é o caso do estudo em questão (29).

O modelo de Ising estudado nesse trabalho consiste num plano com N spins espalhados nos sítios de uma rede cúbica. No processo de simulação, as grandezas físicas são obtidas simplesmente calculando a média de seus valores durante os passos de Monte Carlo, sob as mesmas condições de temperatura (T) e do tamanho da rede (N). O modelo de Ising é definido pelo Hamiltoniano de spin:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{ij} \sigma_i \sigma_j - H \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad (2.1)$$

onde σ_i é uma variável aleatória que pode assumir os valores ± 1 nos sítios $i=1,2,\dots,N$ de uma rede cristalina em D dimensões. O primeiro termo, onde a soma deve ser realizada sobre os pares de sítios vizinhos mais próximos, representa as energias de interação que devem ser capazes de produzir um estado ferromagneticamente ordenado (quando $J>0$) (28). Já o segundo termo, envolvendo as interações entre um campo externo H e o sistema de spins, tem um caráter puramente paramagnético. Como a interação de troca diminui rapidamente com a distância, precisamos considerar apenas os vizinhos mais próximos na rede. Se a orientação dos spins for energeticamente favorável, essa interação leva a uma melhoria no alinhamento paralelo. Por outro lado, se o valor da integral de troca é negativo, o alinhamento antiparalelo é o preferido (30).

Em $T = 0$, todos os spins serão alinhados paralelamente, o que leva a um momento dipolo magnético, logo, para grandes temperaturas $kT \gg J$, a interação não

desempenha nenhum papel, e devido à maior entropia, uma orientação estatística das rotações será preferida. No entanto, ainda não é óbvio que esse sistema modelo realmente exibe uma transição de fase a uma certa temperatura T_c (que dependerá de J), uma vez que a magnetização também pode desaparecer continuamente com o aumento da temperatura (30).

Resolver o modelo de Ising significa escrever a função de partição canônica, ou seja somar todas as possíveis configurações e fazer a conexão com a termodinâmica, através dos parâmetros macroscópicos do sistema (energia interna, magnetização, calor específico e suscetibilidade magnética). Veja a função partição abaixo:

$$Z_n = Z(T, H, N) = \sum_{\sigma_i} \exp(-\beta\mathcal{H}), \quad (2.2)$$

onde o T é a temperatura, H é o campo externo e N é o tamanho da rede. A energia livre magnética por sitio é calculada através da equação abaixo:

$$g = g(T, H) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[-\frac{1}{\beta N} \ln Z_N \right]. \quad (2.3)$$

A solução do modelo de Ising é facilmente obtida em redes unidimensionais. Já para redes bidimensionais, as soluções são aproximadas. Até o momento, não existe solução analítica para rede tridimensional, apenas simulações computacionais, e alguns bons procedimentos aproximados (30).

2.2 Equações de Transporte de Carga

O transporte de carga em dispositivos orgânicos ocorre pelo salto de elétrons entre moléculas, que são mantidas juntas por Interações Van der Waals, interações dipolo-dipolo ou ligação de hidrogênio. Isso permite que as moléculas individuais tenham muitos graus de liberdade conformacional, enquanto um conjunto de moléculas pode adotar uma variedade de orientações. Esse distúrbio estrutural, juntamente com impurezas químicas e interações eletrostáticas, dá origem ao distúrbio estático que atua para localizar as cargas.

Outra causa da localização de carga em semicondutores orgânicos são vibrações moleculares, que interagem para distorcer a molécula hospedeira e formar um polaron¹(19). A distorção molecular permite a carga adotar um estado que seja mais baixo em energia e mais localizado que os níveis da molécula (19). Independentemente da

¹ Polaron: São formados a partir de um conjunto de excitações coletivas que causam deformação da rede na presença de carga, assim, a carga adicional se acopla a rede de maneira que carga e deformações de rede se movimentam juntas no material durante o transporte, possuindo massa efetiva, momento de spin e outras características que fazem do polaron uma quase-partícula (31).

localização, o transporte de carga é considerado como sendo realizado por uma série de reações de transferência de elétrons entre estados localizados e não por transporte de banda.

Na literatura, duas taxas são usadas para descrever uma transição em função da diferença de energia do local δE_{ij} e da temperatura T, são elas Miller-Abrahams e Marcus (32). A taxa de Miller-Abrahams assume a troca de um único fônon durante a transferência de elétrons fracamente acoplados nos sítios (19). Sua forma simplificada pode ser escrita como:

$$W_{ij} = v_0 \exp[-2\alpha r_{ij}] f(E_i, E_j), \quad (2.4)$$

onde:

$$f(E_i, E_j) = \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{kT}\right). \quad (2.5)$$

quando o $f(E_i, E_j) = 1$, e o $E_j > E_i$, o r_{ij} é a separação entre os sítios i e j, α é o comprimento da localização, E_i e E_j são as energias do local que incluem variações nos níveis de energia (ou seja, distúrbio energético). O v_0 é a frequência de tentativa de salto (ou taxa máxima de salto), que é da ordem da média da frequência de oscilação dos fônons à temperatura ambiente. A expressão de Miller-Abrahams também permite saltar a uma taxa que decai exponencialmente com o aumento do comprimento do salto, ou seja, salto de faixa variável. Em muitos casos, é previsto, ou assumido, que a função de onda é suficientemente localizada para que seja necessário apenas calcular taxas de salto para sítios vizinhos (os chamados salto do vizinho mais próximo) (19).

A outra taxa de transferência de carga, (a de Marcus), ela pode ser escrita da seguinte forma:

$$W_{ij} = \frac{|Z_{ij}|^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda kT}} \exp\left[-\frac{(E_j - E_i + \lambda)^2}{4\lambda kT}\right], \quad (2.6)$$

onde, Z_{ij} é a integral de transferência eletrônica e λ é a energia de reorganização associada à transferência de elétrons. Para um polaron, essa energia de reorganização é $\lambda = E_p/2$, onde E_p é a energia de ligação do polaron (19). A energia de reorganização é a barreira energética que precisa ser superada para ir de uma célula para outra (33).

As duas taxas são independentes entre si, possibilitando uma escolha de qual usar, de acordo com as características do sistema. A taxa Miller-Abrahams é válida no caso em que a temperatura é pequena ou o acoplamento elétron-fônon é fraco, enquanto a expressão de Marcus é válida no caso em que a temperatura é alta ou o acoplamento elétron-fônon é forte (27). Em ambas as expressões, o produto da constante de Boltzmann k e a temperatura T está presente, pois este produto $kT = \frac{1}{\beta}$ determina a escala de energia (33). Para pequenas diferenças positivas ou negativas de energia na ordem da energia de reorganização, o comportamento quantitativo das

duas taxas é bastante semelhante. Por outro lado, para diferenças de energia negativas elevadas, as taxas obviamente discordam.

2.3 Método de Monte Carlo Cinético

O Método de Monte Carlo Cinético (MMC) é empregado para estudar a evolução temporal de um sistema baseado em eventos. No caso do transporte de carga, presume-se que as partículas saltem de um sítio i para um sítio j dentro de um material a uma determinada taxa W_{ij} determinada por exemplo pelas energias de diferentes sítios (34).

O MMC descreve as condições iniciais de um sistema para prever o comportamento de acordo com as regras estatísticas e repete os passos para construir uma imagem detalhada no decorrer do tempo. Cada simulação individual do MMC pode levar a um resultado diferente e várias simulações são necessárias para criar uma média de como um sistema opera. As soluções fornecidas por esse método nunca são, portanto, exatas e também não possuem a "limpeza" dos tratamentos analíticos, mas são, no entanto, corretas em sua natureza (19). Uma grande vantagem da estrutura do Método de Monte Carlo é que ela pode ser usada para modelar o comportamento de sistemas complexos além de considerar diretamente todos os efeitos microscópicos relevantes de um sistema.

Para nosso estudo, usaremos o MMC para descrever o BHJ de um OPV. A primeira tarefa para o desenvolvimento do MMC é dividir a matriz em sítios de duas ou três dimensões, assumindo uma geometria cartesiana. Normalmente as energias dos sítios são escolhidas para não serem correlacionadas com a posição na simulação. No entanto, para materiais com momento de dipolo forte, as energias dos sítios podem ser escolhidas, pois eles estão espacialmente correlacionados. O comportamento das cargas no dispositivo é então determinado da seguinte maneira: Primeiro, os processos que uma carga pode realizar, como saltos para diferentes sítios ou eventos de recombinação, são listados (19, 35). A taxa para cada processo W , é calculada e um tempo de espera τ correspondente é gerado, os cálculos do tempo de espera permitem que a simulação seja executada.

Para chegar na equação que calcula esse tempo de espera, começaremos com o caso geral, em que a taxa de variação de P é proporcional à sua magnitude:

$$\frac{dP}{dt} = -WP(t), \quad (2.7)$$

onde W é uma constante de taxa. O momento exato no qual ocorre uma reação, ou seja, o tempo de espera τ antes da transição inicial do estado σ ao estado final σ' , seguirá

uma distribuição de probabilidade baseada na reação da taxa. Adotando a seguinte nomenclatura:

$$\frac{dP_{\sigma}}{dt} = -WP_{\sigma}(t). \quad (2.8)$$

o valor negativo indica que o estado pode ser visto como decadente de $P = 1$ em $t = 0$ a $P = 0$ em $t = \infty$. A solução pode então ser expressa como:

$$P_{\sigma\sigma}(t) = e^{-Wt}, \quad (2.9)$$

onde $P_{\sigma\sigma}$ é a probabilidade de permanecer no estado σ . Alternativamente, esta é a probabilidade de que a reação $\sigma \rightarrow \sigma'$ não tenha ainda ocorrido depois de decorrido um tempo, t . Portanto, a probabilidade de que a reação tenha ocorrido após um tempo t , é:

$$P_{\sigma\sigma'}(t) = 1 - e^{-Wt}, \quad (2.10)$$

A probabilidade de uma reação ocorrer em um determinado momento t , é a solução da equação diferencial desta expressão em relação a t :

$$P'_{\sigma\sigma'}(t) = We^{-Wt}. \quad (2.11)$$

isso pode ser demonstrado integrando essa expressão de 0 a ∞ , o que produzirá a probabilidade de que uma reação ocorra ao longo desse tempo, que deve ser igual a 1:

$$P_{\sigma\sigma'}(t) = \int_0^t We^{-Wt} dt = 1 - e^{-Wt}. \quad (2.12)$$

agora, se uma variável t tem uma função de distribuição cumulativa $P(t)$, que tem uma inversa $P^{-1}(t)$, e X é um número aleatório, distribuído uniformemente no intervalo $[0:1]$, então t tem a mesma função de distribuição que $P^{-1}(X)$:

$$t_{\sigma\sigma'}(t) = P^{-1}(X) = -\ln(1 - X) \frac{1}{W}. \quad (2.13)$$

como X é um número aleatório entre 0 e 1, e admitindo que $t_{\sigma\sigma'}$ foi representado por τ , portanto, a solução final pode ser reescrita como:

$$\tau = \frac{-\ln(x)}{W}, \quad (2.14)$$

onde o x é um número aleatório que é distribuído no intervalo $[0,1]$ e, o processo com o menor tempo de espera é selecionado como o comportamento dessa carga. A simulação é, portanto, organizada em eventos discretos que são os comportamentos das cargas, separados pelos tempos de espera, calculados usando a equação acima. Durante a simulação, o tempo de espera para todos os eventos independentes é calculado e

armazenado em uma fila. Em seguida, o evento com o menor tempo de espera é executado e o tempo de espera do evento executado se torna o instante de tempo para a interação. Após a execução de cada evento, a fila é atualizada adicionando ou removendo quaisquer eventos recentemente ativados ou desativados, respectivamente, e o tempo de espera dos eventos restantes são decrementados pelo instante de tempo (32).

Para dispositivos eletrônicos orgânicos, o estado do sistema é definido pelas posições de todos os transportadores de carga e éxcitons nas camadas semicondutoras ativas. As transições ocorrem sempre que um éxciton ou carga adicional é criado ou destruído, ou quando algum deles se mover. Para então construir uma simulação MMC, a constante da taxa de transição deve ser conhecida para todos os mecanismos optoeletrônicos relevantes no material de interesse e os mecanismos ausentes sempre serão uma fonte potencial de erro sistemático (32).

A equação de transporte capaz de descrever o salto de um sítio localizado para outro, é a equação mestre. Em geral, a equação Mestre é conhecida por descrever a evolução temporal de um sistema que pode ser modelado como estando em exatamente um número contável de estados a qualquer momento e onde a alternância entre estados é tratado probabilisticamente (34), ou seja,

$$\frac{dP(\sigma, t)}{dt} = \sum_{\sigma'} W(\sigma \rightarrow \sigma') P(\sigma, t) - \sum_{\sigma'} W(\sigma' \rightarrow \sigma) P(\sigma, t) \quad (2.15)$$

onde, $P(\sigma, t)$ é a probabilidade do sistema estar no estado σ no tempo t e $W(\sigma, \sigma')$ é a probabilidade de transição na qual o sistema passa de um estado σ para um estado σ' . O MMC corresponde a uma solução estatística da Equação Mestra, acompanhando passo a passo um grande número de excitações, durante a migração até a emissão, ou seja, quando a excitação deixa de existir. Uma vez obtida a configuração anterior, os primeiros passos para resolver a dinâmica de Monte Carlo consistem em: sortear o sítio excitado inicialmente, calcular as taxas de transferências para outros sítios, sortear o processo de decaimento, repetir até que aconteça a emissão.

Para executar uma simulação MMC em um período de tempo razoável, várias simplificações foram sugeridas na literatura (34). No entanto, a maneira mais precisa, para executar uma simulação MMC consistiria nas seguintes etapas (34):

1. Recalcule o tempo de espera para que cada partícula salte para qualquer sítio usando a Fórmula 2.14, considerando as seguintes energias:

- a) Interação de Coulomb com qualquer partícula e , na presença de uma interface de metal com suas cargas de imagem, considerando as condições de contorno periódicas.

- b) A energia intrínseca devido a uma dada densidade de estados.
- c) Energia devido a um campo elétrico externo.

2. Escolha o menor tempo de espera e execute o salto correspondente.
3. Volte para a etapa 1.

Vale ressaltar que, em termos matemáticos o MMC resolve numericamente a equação mestre, resolvendo assim o problema da dinâmica em uma determinada configuração definida por um conjunto de N posições, energias e orientações. Com a técnica da equação mestre, as taxas de salto usadas na simulação podem ser alternadas entre Marcus e Abrahams-Miller, calculando também as interações de Coulomb.

Na simulação, começamos dividindo o espaço real em volumes finitos. A cada volume é atribuído um ponto dentro do volume que pode ser, por exemplo, o meio dele. Com esses pontos, acabamos com um espaço real discreto. Em geral, esses volumes são cubos e, portanto, os pontos descrevem uma rede cúbica simples. Cada volume pode aceitar no máximo um portador de carga. A posição da célula é referente ao ponto no espaço real discreto do volume correspondente. O tamanho da célula é o volume em si e o comprimento das bordas da célula cúbica serão chamados constantes de rede. Vale ressaltar que para as simulações usamos o método desenvolvido por Michael Heiber, com os softwares Excimontec e Ising-OPV (26) (36).

Em nossas simulações, consideramos apenas um dos tipos de portadores, isto é, elétrons ou buracos. Nessa abordagem, assumimos que os portadores de carga estão localizados em nossa célula e não é delocalizado em todo o volume de simulação. Como consequência, um semiconductor orgânico desordenado é muito bem adequado para ser mapeado em uma simulação MMC. Para modelar o processo de geração de carga elétrica em OPVs, deve-se considerar a absorção de fótons, transporte, relaxamento e dissociação de éxcitons (19) (37) (38). De acordo com a modelagem MMC, para calcular as características de tensão e corrente de um dispositivo, é necessário permitir que as cargas saltem para o eletrodo do semiconductor doador (aceitador). O dispositivo modelo BHJ é construído usando uma rede tridimensional com as superfícies superior e inferior designadas como eletrodos e condições de contorno periódicas usadas para as superfícies laterais. Os materiais doadores e aceitadores são modelados como semicondutores energeticamente desordenados a partir de uma distribuição gaussiana das energias do local (39), de acordo com a equação abaixo:

$$p(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{\frac{-\epsilon^2}{2\sigma^2}}. \quad (2.16)$$

como a desordem tem uma natureza estocástica, temos que fornecer uma certa densidade de probabilidade, $p(\epsilon)$, onde ϵ representa o nível de energia de cada célula e

σ representa a desordem energética (33). As propriedades do doador e aceitador são atribuídas com base no volume correspondente.

2.4 Pacote computacional Ising-OPV

O Ising-OPV é um pacote de códigos C++ de natureza gratuita usado para criar e analisar morfologias de BHJ para uso posterior em ferramentas cinéticas de simulação de Monte Carlo (40). Esse algoritmo é baseado no modelo de Ising capaz de gerar rapidamente e eficientemente morfologias BHJ tridimensionais em uma estrutura cúbica em um ambiente computacional, onde tais morfologias podem ser importadas por outras ferramentas como o Excimontec (40). As morfologias geradas ou importadas são analisadas rigorosamente para determinar as características morfológicas importantes, tais como o tamanho do sítio, a tortuosidade, a área interfacial em relação ao volume. (40).

A compreensão do impacto da morfologia complexa em meso escala é de fundamental importância para o desenvolvimento de materiais e dispositivos semicondutores orgânicos. Isto é particularmente importante para os fotovoltaicos orgânicos (OPVs), em que uma mistura de dois ou mais materiais separa a fase para formar uma estrutura de (BHJ). Para construir melhores modelos de estrutura-propriedade para os OPVs com morfologias do tipo BHJ, o modelo simples de morfologia baseado em Ising provou ser uma ferramenta altamente útil quando acoplada às simulações de MMC. (36).

O Ising-OPV cria diversos tipos de morfologias, com misturas separadas de fases binárias controladas com energias de interação ajustáveis e duração da separação de fases. Cria, também, conjuntos de morfologia a partir de tomogramas tridimensionais experimentais importados, além de calcular a análise estrutural detalhada do conjunto de morfologias. Usamos esse algoritmo para gerar as morfologias do tipo BHJ.

2.5 Pacote computacional Excimontec

O Excimontec é um pacote de códigos C++ de natureza gratuita em MMC que serve para modelar os processos optoeletrônicos em materiais e dispositivos semicondutores orgânicos, como OPVs, OLEDs, OFETs, dentre outros (41). Aqui, simulamos um OPV.

As simulações cinéticas de Monte Carlo são uma poderosa ferramenta computacional usada em conjunto com experimentos e métodos teóricos mais detalhados para entender e otimizar materiais e dispositivos semicondutores orgânicos. No entanto, apesar de mais de 30 anos aplicando ferramentas MMC a semicondutores orgânicos,

nenhuma ferramenta de software generalizada ou padronizada se estabeleceu na comunidade. Em vez disso, muitos grupos de pesquisa em todo o mundo mantêm bases de código privadas de complexidade, eficiência e confiabilidade variadas. Como resultado, houve grandes barreiras à entrada de novos pesquisadores e muito esforço repetido em toda a comunidade, que seria muito melhor aplicado a aumentar as capacidades da técnica e refinar ainda mais os modelos físicos (42).

Dentre as inúmeras características do algoritmo Excimontec, estão: as condições de contorno periódicas são ajustáveis nas três direções (x,y,z); escolha entre várias arquiteturas de filme, incluindo um filme puro, um filme de duas camadas ou um filme de mistura aleatória; simulações de transporte de carga no teste do tempo de voo de elétrons ou buracos podem ser realizadas em filmes simples, aleatórios ou mistos a granel; simulações internas de eficiência quântica podem ser realizadas em filmes de bicamada, mistura aleatória ou BHJ; escolha entre vários algoritmos MMC (método da primeira reação, método de recálculo seletivo ou método de recálculo completo); importação das morfologias de heterojunção em massa geradas pelo Ising-OPV; escolha das equações de transporte de carga (Marcus ou Miller-Abrahams) (42). Para nosso estudo optamos por usar a taxa de Marcus, pois os sistemas estudados possuem um acoplamento elétron-fônon forte.

O Excimontec dispõe da biblioteca KMC-Lattice, que contém uma estrutura geral para simulações em MMC. Essa estrutura consiste em várias funções e classes base que devem ser estendidas para criar uma simulação MMC totalmente operacional. Além do KMC-Lattice, o software dispõe também do Excimontec-Analysis, que é um pacote para carregar, analisar e plotar dados gerados pela ferramenta de simulação Excimontec.

2.6 Protocolo computacional (Simulações)

Nesse trabalho simulamos uma BHJ, NITI:PBDB-T, a partir de duas ferramentas: o Ising-OPV e o Excimontec. Para o estudo desse sistema, foram usadas 10 morfologias BHJ em uma proporção de mistura volumétrica 50:50 e com redes de tamanho $50 \times 50 \times 50$, criadas no Ising-OPV e posteriormente importadas pelo Excimontec. Na simulação foram usados 1000 passos de Monte Carlo.

Os métodos de medida de mobilidade tipicamente utilizados em dispositivos orgânicos, é o TOF (Teste do tempo de voo), e o IQE (Eficiência quântica interna). O primeiro, é um método canônico de medida de mobilidade que consiste em criar um pacote localizado de um certo tipo de portador de carga perto da interface e analisar seu transporte através da camada orgânica até uma outra interface. O segundo fornece a média da eficiência interna do dispositivo durante um intervalo de tempo, além de

outas informações como quantidade de éxcitons criados, éxcitons no estado singlete, éxcitons no estado tripleto, etc.

No Excimontec, o sistema foi representado por uma matriz cartesiana tridimensional, de dimensões $x \times y \times z$. Essa matriz representa uma rede física, z é tirado como a dimensão perpendicular aos eletrodos e, portanto, paralela ao campo elétrico. Logo as condições de contorno periódicas são aplicadas nas dimensões x e y . Cada ponto na matriz pode ser considerado como um ponto de localização para cargas e éxcitons.

A partícula pode pular para um dos vizinhos mais próximos, onde cada salto tem um determinado tempo de espera 2.14. A partícula experimenta uma interação Coulomb com sua própria carga. Uma partícula pode saltar para um local adjacente, se condições periódicas de contorno se aplicarem.

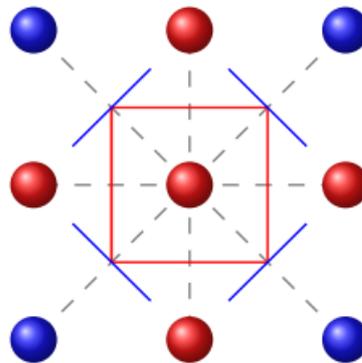


Figura 10 – Representação da estrutura de uma rede cristalina, os vizinhos mais próximos estão representados em vermelho. Figura retirada de (6)

O transporte de carga foi simulado usando a taxa de Marcus 2.6, e variando os valores da taxa de salto ($1e11-1e15 s^{-1}$), quando a localização do polaron ($2,0-3,0 nm^{-1}$), tamanho do sítio ($1,0-2,0 nm$) e a de energia de reorganização ($0,2-0,3 eV$). Para a taxa de recombinação de carga, $10^{15}s^{-1}$.

3 Resultados e Discussões

Nesse capítulo apresentaremos os resultados obtidos com as simulações realizadas a partir da metodologia apresentada no capítulo anterior, para o estudo da mobilidade e eficiência da heterojunção NITI:PBDB-T. Mas, simulações como o TOF, requerem um número muito grande de realizações, e por isto somente são apresentados alguns gráficos típicos como as curvas $\mu \times T$.

3.1 Simulações de TOF

Nessa seção, serão apresentados os resultados obtidos utilizando os programas Ising-OPV e Excimontec para a investigação da mobilidade dos portadores de carga na heterojunção orgânica estudada. A mobilidade do portador de carga é uma característica crucial para a aplicabilidade de semicondutores. Os OPVs exigem alta mobilidade, o que melhora o desempenho do dispositivo. Além disso, a mobilidade depende fortemente da morfologia.

3.1.1 Parâmetros da simulação

Para a simulação e obtenção dos resultados, foram utilizados um conjunto de parâmetros, adequadamente escolhidos que descrevem de maneira acurada a BHJ simulada. Os parâmetros foram escolhidos com base em resultados teóricos e experimentais encontrados na literatura. Os principais parâmetros de entrada, que quando alterados influenciam fortemente os valores de mobilidade são: tamanho do sítio, taxa de salto, energia de reorganização e localização do polaron. Estes foram variados para compreender o comportamento da mobilidade do material estudado.

Para uma primeira investigação, foram realizados cálculos no Ising-OPV. Posteriormente, foram usados os parâmetros da Tabela 1 para o estudo da mobilidade e eficiência do dispositivo. Alguns dos principais parâmetros utilizados no Ising-OPV foram: energia de interação (0,7 KT), tamanho do sítio (1,0 nm) e passos de Monte Carlo (1000). A temperatura ambiente é uma suposição razoável, haja vista que o dispositivo simulado estaria exposto a essas temperaturas, sendo assim um dispositivo de fato realista.

Tabela 1 – Parâmetros da simulação no Excimontec

Parâmetros	Valores	Referências
Taxa de transporte	Marcus	(23)
Altura da rede	50 sítios	(6)
Largura da rede	50 sítios	(6)
Comprimento da rede	50 sítios	(6)
Tamanho do sítio	1,0 nm - 2,0 nm	-
Temperatura	280 K - 310 K	-
Taxa de salto	$1e11 s^{-1} - 1e15s^{-1}$	-
Energia de reorganização	0,20 eV - 0,30 eV	-
Taxa de recombinação	$1e11 s^{-1}$	(23)
Lumo doador	5,33 eV	(4)
Homo doador	3,53 eV	(4)
Lumo aceitador	5,68 eV	(4)
Homo aceitador	3,84 eV	(4)
Localização do polaron	$2,0 nm^{-1} - 3,0nm^{-1}$	-
Potencial	0,86 V	(4)

3.1.2 Simulação da Mobilidade dos portadores nas BHJ de NITI:PBDB-T

A mobilidade de carga é uma grandeza com grande impacto no funcionamento de OPVs, OLEDs e OFETs. Dessa forma, o entendimento do transporte de carga em semicondutores orgânicos é de fundamental importância, tanto do ponto de vista científico como tecnológico. A mobilidade de carga em um semicondutor é uma grandeza intrínseca que determina quão eficiente é o transporte de carga sob a ação de um campo elétrico. Portanto, a mobilidade pode ser influenciada por fatores como: presença de armadilhas, temperatura, densidade de carga, campo elétrico e morfologia (43, 44).

Na simulação feita com o Ising-OPV, foi gerado um conjunto de 10 morfologias do tipo BHJ, que posteriormente foram importadas pelo Excimontec. Veja a Figura 11 a representação da morfologia gerada. As regiões azul e vermelho, representam, respectivamente os materiais doadores e aceitadores utilizados para definir a morfologia do dispositivo. Apesar de termos outros tipos de morfologias disponíveis no Excimontec (como o bilayer), a simulação de dispositivos com morfologias do tipo BHJ tem sido de interesse significativo para o meio científico, por apresentar bons resultados de conversão de energia (6).

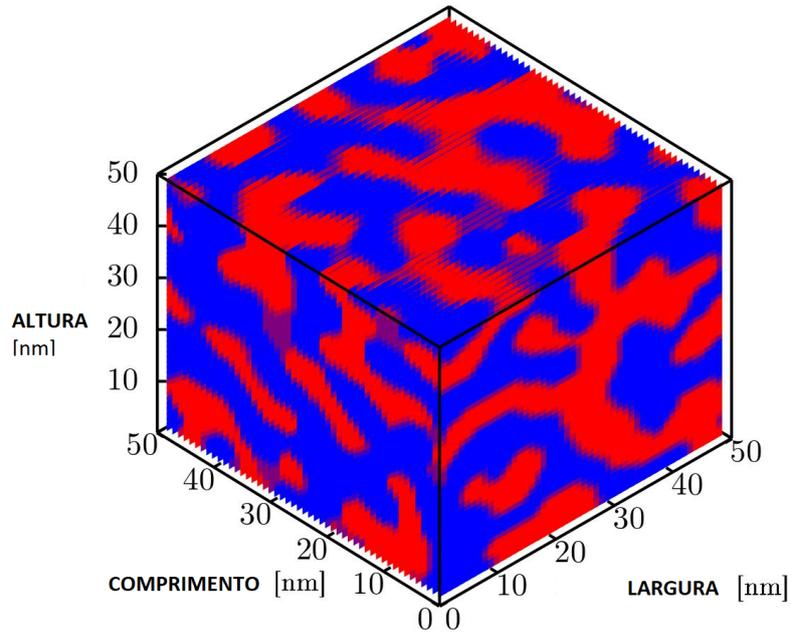


Figura 11 – Representação da morfologia de um BHJ com $50 \times 50 \times 50 \text{ nm}^3$.

O primeiro comportamento a entender é o efeito da taxa de salto sobre a mobilidade dos elétrons e buracos. Veja nas Figuras 12 e 13 a mobilidade de elétrons e buracos respectivamente, para diferentes valores da taxa de salto intermolecular.

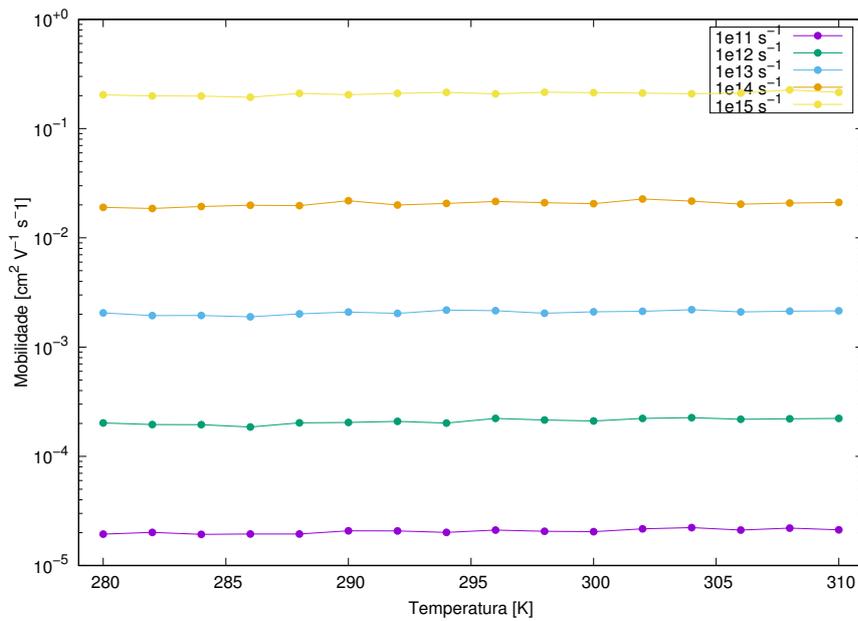


Figura 12 – Mobilidade líquida de elétrons para diferentes valores de taxas de salto intermolecular.

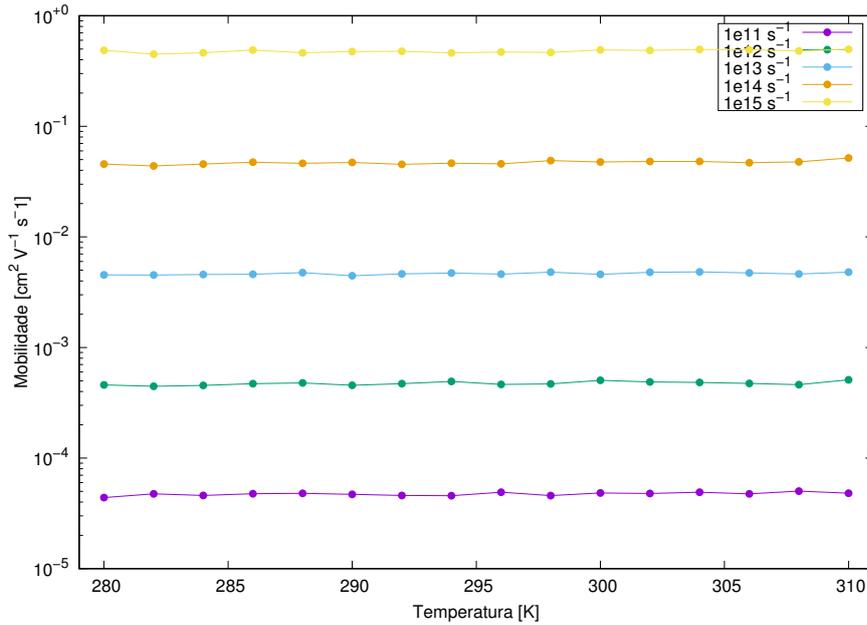


Figura 13 – Mobilidade líquida de buracos para diferentes valores de taxas de salto intermolecular.

Observamos que com o aumento da taxa de salto intermolecular, temos um aumento considerável da mobilidade do elétron, aumentando em ordem de grandeza. Esse mesmo comportamento pode ser observado na referência (6). Observamos, também, um leve aumento da mobilidade para os diferentes valores da temperatura, vale ressaltar que a variação foi pequena, pois usamos a temperatura ambiente. Na referência teórica (45) é usado o valor de $1 \times 10^{15} \text{s}^{-1}$, com esse valor alcançamos o maior valor para a mobilidade em relação aos demais valores de taxa de salto, porém, esse valor de mobilidade na ordem de 10^{-1} , ainda não foi obtido na literatura para a BHJ estudada. Para a taxa de recombinação $1 \times 10^{12} \text{s}^{-1}$ obtivemos a mobilidade com a mesma ordem de grandeza encontrada em (4), ou seja, esse valor de taxa de salto é o melhor para ser utilizado nas simulações.

Nas Figuras 14 e 15, é investigada a mobilidade em função da energia de reorganização.

Podemos observar que, ao aumentar a energia de reorganização, a mobilidade diminui. Porém, permanecendo na mesma ordem de grandeza. A literatura sugere valores entre 0,2 eV a 0,5 eV (46). Como cada material possui sua própria energia de reorganização, para o material aceitador (PBDB-T), usamos $\lambda_e = 0,266 \text{ eV}$ e $\lambda_h = 0,247 \text{ eV}$ (47). Na Figura 14, observamos que o maior valor para a mobilidade é quando $\lambda = 0,28 \text{ eV}$ esse valor foi uma exceção em relação aos demais. Embora energia de reorganização e mobilidade sejam inversamente proporcionais, ainda temos valores de mobilidade maiores para o buraco do que para o elétron. Logo é perceptível que a energia de reorganização não é um dos principais parâmetros para o estudo da mobilidade, haja

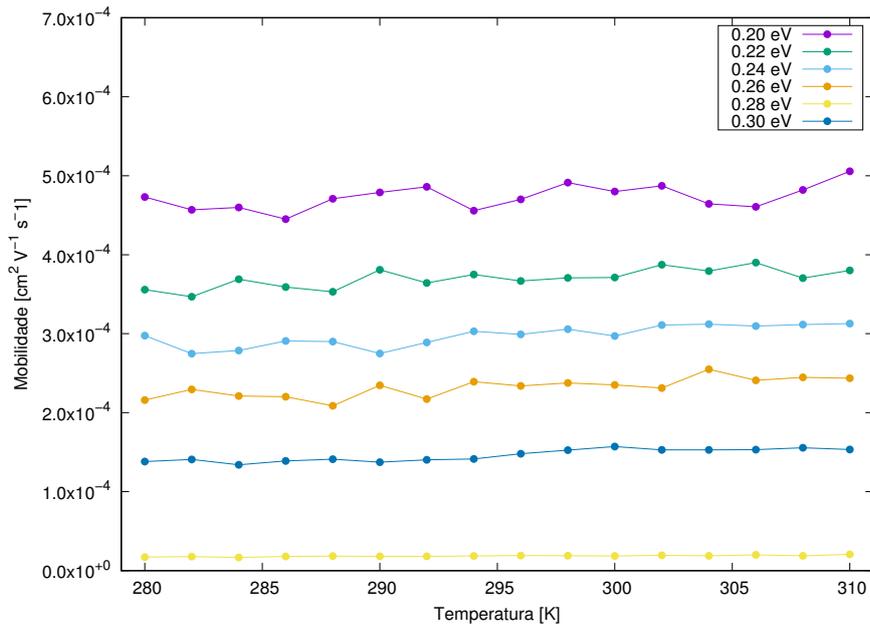


Figura 14 – Mobilidade líquida de elétrons para diferentes valores de energia de reorganização.

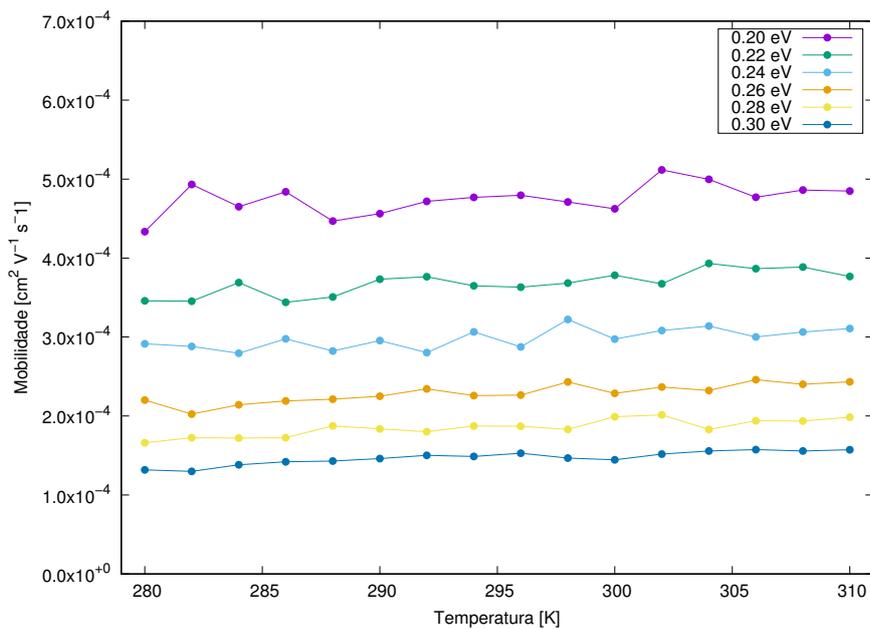


Figura 15 – Mobilidade líquida de buracos para diferentes valores de energia de reorganização.

vista que a intenção é cada vez mais encontrar maiores valores para a mobilidade do dispositivo. Na Figura 15, o maior valor para a mobilidade foi obtido para $\lambda=0,2 \text{ eV}$, logo esse valor de energia de reorganização é o ideal para o nosso estudo.

Nas Figuras 16 e 17, vamos analisar a dependência da mobilidade com a variação do tamanho do sítio.

Quando aumentamos o tamanho do sítio a mobilidade diminuiu drasticamente,

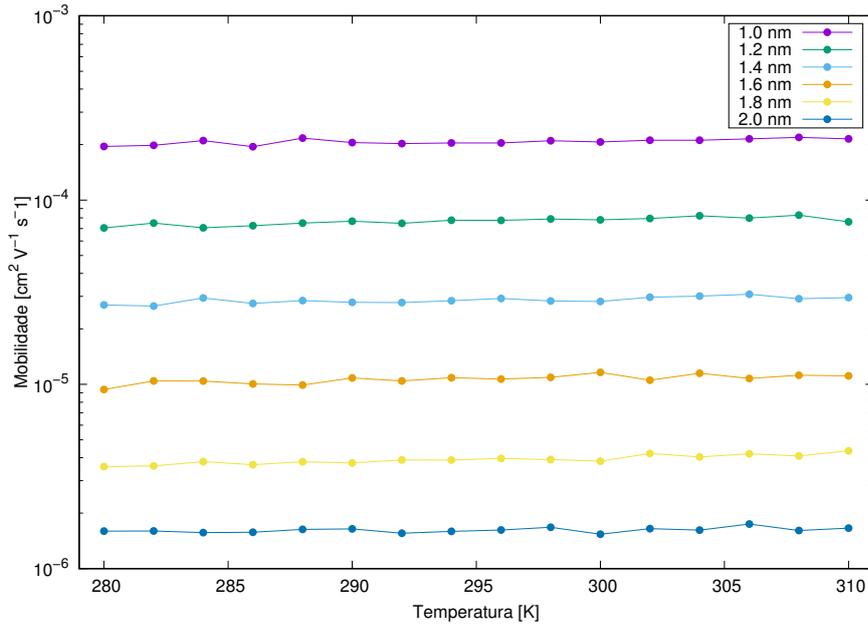


Figura 16 – Mobilidade líquida dos elétrons para diferentes valores do tamanhos do sítio.

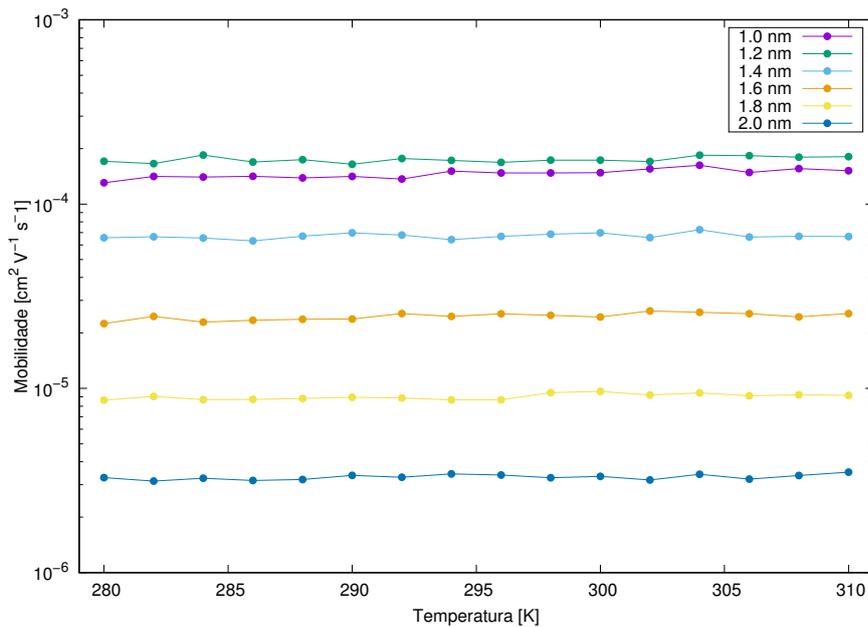


Figura 17 – Mobilidade líquida de buracos para diferentes valores do tamanhos do sítio.

diminuindo em ordem de grandeza. Isso acontece por quanto maior o sítio mais tempo será gasto pelo elétron para encontrar a interface, aumentando as chances de elétron e buraco se recombinarem. Nas referências o valor usado é 1,0 nm (6, 19, 46), logo é o valor ideal para alcançar altas mobilidades. Para o buraco, a maior mobilidade alcançada foi para o tamanho do sítio sendo 1,2 nm, um valor bem próximo do valor padrão (6, 26, 39, 46).

Nas Figuras 18 e 19, temos a mobilidade em função da localização do polaron.

Notamos aqui que esse é o parâmetro que mais influenciou os valores da mobilidade (além do potencial interno V_{oc}).

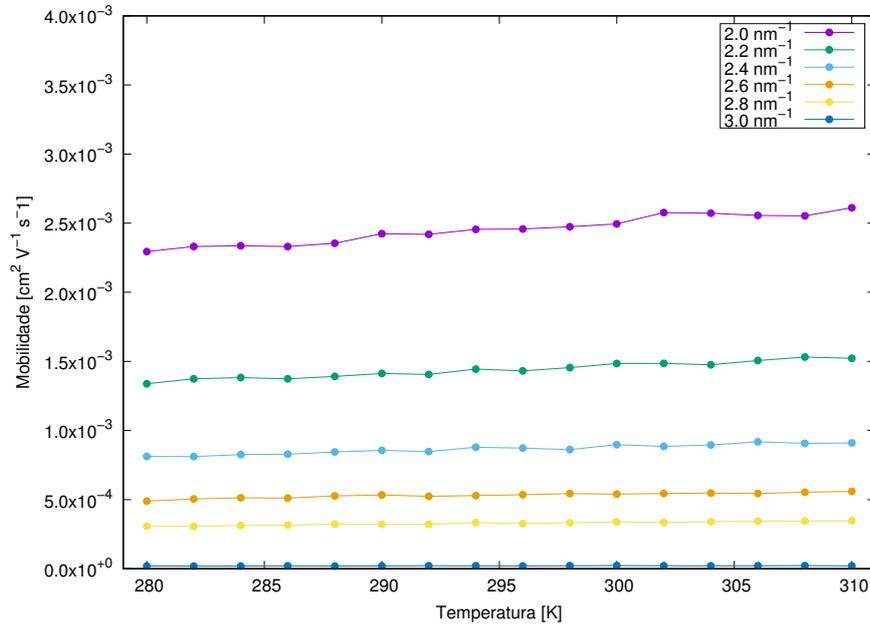


Figura 18 – Mobilidade líquida de elétrons para diferentes valores de localizações do polaron.

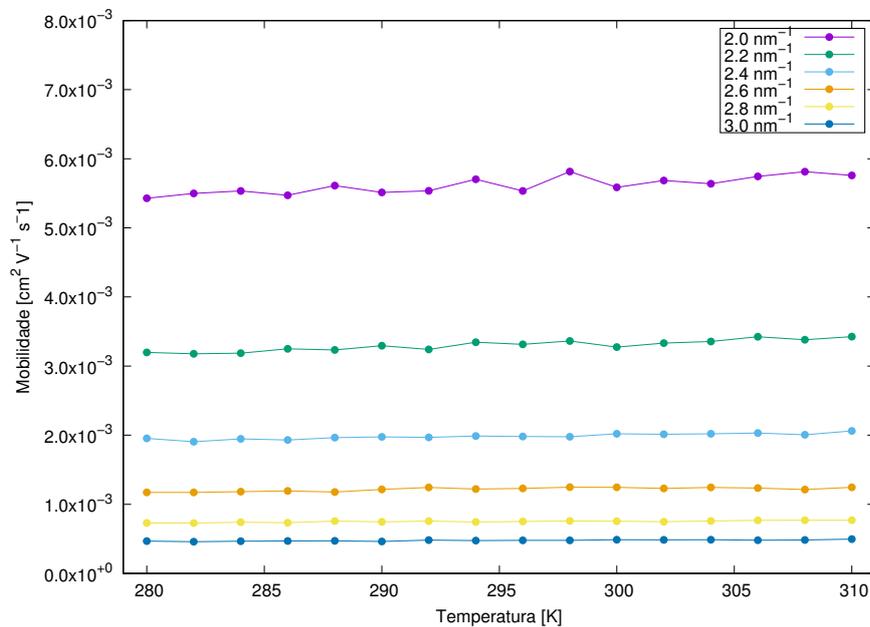


Figura 19 – Mobilidade líquida de buracos para diferentes valores de localizações do polaron.

Quando diminuimos a localização do polaron, em contraste com outros parâmetros, a mobilidade do portador de carga conseqüentemente diminuiu, quanto mais localizada for a carga, menor será a mobilidade. No entanto, conseguimos um melhor valor do que valores experimentais encontrado na literatura (4). Porém para uma loca-

lização de polaron de $3,0 \text{ nm}^{-1}$ e temperatura de 300 K encontramos $1,9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{V.s}$, que é o mesmo valor da referência (4). A literatura (Teórico) sugere o valor de $2,0 \text{ nm}^{-1}$ (45, 48, 49), podemos observar que para esse valor de localização do polaron, encontramos o maior valor para a mobilidade.

Para melhor compararmos os valores das mobilidades, a Tabela 2 apresenta os valores obtidos com a variação dos parâmetros descritos anteriormente (valores padrões), com um valor fixo de temperatura. Vale ressaltar que os valores não variados na simulação, são iguais aos da Tabela 1.

Tabela 2 – Valores de mobilidade do elétron e buraco para a temperatura de 300 K em função dos parâmetros da simulação.

Parâmetros	$\mu_e [\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}]$	$\mu_b [\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}]$
Taxa de salto ($1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$)	$2,1 \times 10^{-4}$	$5,1 \times 10^{-4}$
Energia de reorganização (0,2 eV)	$4,8 \times 10^{-4}$	$4,3 \times 10^{-4}$
Tamanho do sítio (1,0 nm)	$2,1 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-4}$
Localização do polaron ($2,0 \text{ nm}^{-1}$)	$2,2 \times 10^{-5}$	$4,9 \times 10^{-4}$

Podemos observar que a maior mobilidade obtida foi para o buraco quando a taxa de salto foi de $1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ e a menor foi para o buraco, quando o tamanho do sítio foi 1,0 nm. As Simulações exibem uma leve variação da mobilidade em função da temperatura em todos os casos. Esse comportamento também é visto na referência (23). Os principais parâmetros que influenciaram na variação da mobilidade são a localização do polaron e o potencial interno V_{oc} . Porém, para altas temperaturas, a mobilidade do portador de carga diminui com a temperatura, isso acontece devido as moléculas ficarem mais agitadas e conseqüentemente distante, dificultando assim o salto do elétron e aumentando a probabilidade de recombinação, comportamento observado na referência (23). Os melhores resultados foram obtidos com a variação da taxa de salto intermolecular, pois obteve-se para a mobilidade o valor de $2,2 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{V.s}$ para o elétron e $4,9 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{V.s}$ para o buraco. No entanto, todos descreveram bem o transporte de carga no material estudado.

3.2 Simulações de IQE

Um dos fatores importantes quando se fala em OPVs é sua eficiência, pois é um parâmetro que ajuda na comparação com seus análogos inorgânicos. A eficiência estudada aqui é a IQE. Podemos determiná-la como sendo as cargas que atingem os eletrodos que foram geradas a partir de éxcitons (50), para a eficiência quântica interna ser máxima (100%), cada fóton absorvido teria que dar origem a um par dissociado (e coletado) de elétron e buraco.

Para a análise da eficiência quântica interna de um dispositivo, é imprescindível a compreensão da sua dependência em relação a outros parâmetros. A IQE depende principalmente da taxa de recombinação do portador de carga e do tamanho do sítio. A Figura 20, apresenta a curva da IQE para diferentes valores do tamanho do sítio.

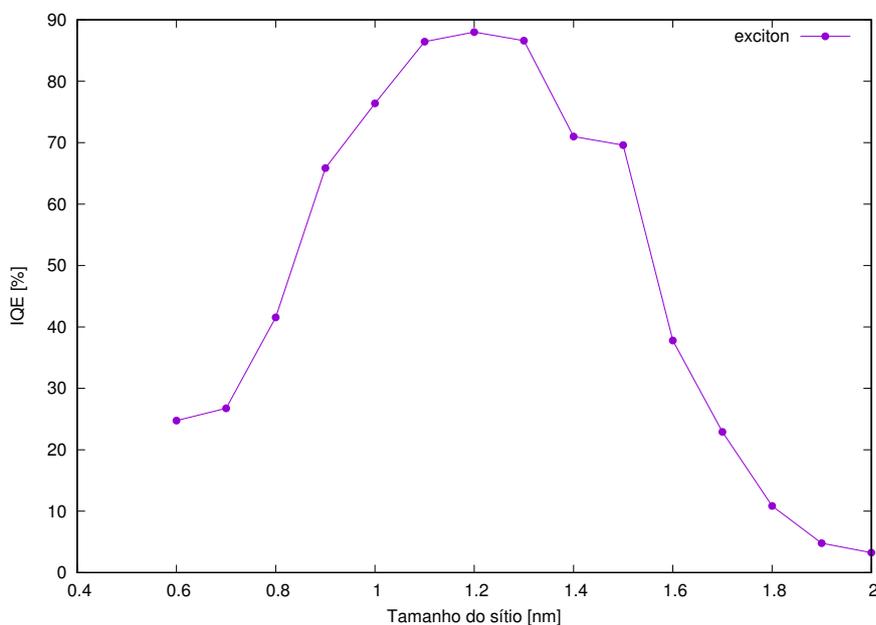


Figura 20 – IQE do dispositivo NITI:PBD-T para diferentes tamanhos de sítio.

Podemos observar que de 0,6 nm a 1,3 nm a IQE cresce, tendo seu pico em 1,3 nm com a IQE de 86,6%. A partir desse valor crítico, a IQE decresce exponencialmente. Compreende-se então que para obter os maiores valores da IQE, o tamanho do sítio tem que estar entre 1,0 nm a 1,3 nm, isso reafirma o que já havíamos discutido na subseção anterior. Para pequenos valores do sítio temos uma queda na IQE, isso acontece porque se o sítio for pequeno, teremos muitos elétrons e buracos confinados no mesmo lugar, o que pode aumentar a probabilidade deles se recombinarem.

Outro parâmetro que interfere na eficiência do dispositivo OPV é a taxa de recombinação, para compreendermos essa dependência, vamos analisar a tabela abaixo que representa a IQE em função da taxa de recombinação.

Tabela 3 – Variação do IQE para diferentes taxas de recombinação .

Taxa de recombinação[s ⁻¹]	IQE[%]
1x10 ⁸	74,15
1x10 ⁹	58,3
1x10 ¹⁰	55,1
1x10 ¹¹	45,4
1x10 ¹²	32,35

A Tabela 3 revela que a redução da taxa de recombinação por ordem de magnitude aumenta a eficiência do transporte de carga. Esse comportamento pode ser observado na referência (51). Isso acontece devido as cargas estarem inicialmente separadas, onde elétron e buraco terão várias tentativas de se recombinarem, se essa taxa for pequena eles não conseguirão se recombinar o que pode aumentar a IQE.

4 Conclusão e Perspectivas

Este trabalho faz um estudo computacional no intuito de estudar as propriedades optoeletrônicas de uma BHJ composta por NITI:PBDB-T. A nossa abordagem descreveu a mobilidade nesse material à temperatura ambiente, em concordância com valores experimentais. Dentre as técnicas utilizadas para o cálculo da mobilidade, destaca-se a medida de tempo-de-voo, principalmente pela sua simplicidade e possibilidade de se obter as mobilidades de elétrons e buracos separadamente.

Vários parâmetros foram analisados para obtenção de bons valores para a mobilidade, como energia de reorganização, taxa de salto, localização do polaron e tamanho do sítio. O estudo foi feito em uma rede tridimensional com diversas morfologias BHJ. Usamos o método de Monte Carlo Cinético, onde todos processos microscópicos relevantes estão intrinsecamente contidos no modelo, as simulações indicaram que a teoria clássica de Marcus é eficiente para descrever as taxas de transferência de carga a temperatura ambiente para o material estudado.

Várias medidas de tempo de voo foram feitas no NITI:PBDT para a determinação da mobilidade dos portadores de carga. As medidas obtidas com o TOF resultaram em valores satisfatórios e relativamente altos para materiais orgânicos como $1,9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{V.s}$. Estes valores são atribuídos a menores tamanhos do sítio e energia de reorganização (4).

A estimativa de mobilidade por simulações computacionais é algo recorrente na literatura, pois nas últimas décadas estão em constante busca por "melhores" OPVs, ou seja, células solares orgânicas mais eficientes, o que está intrinsecamente relacionado com o transporte de carga no interior do dispositivo. As nossas medidas mostram valores próximos ao da literatura (4).

Outro teste realizado, foi o do IQE, onde analisamos a eficiência do dispositivo. Percebemos que a eficiência quântica interna diminui com o aumento da taxa de recombinação, e que aumenta com o aumento do tamanho do sítio de 0,6-1,3 nm. Concluindo que o melhor valor do tamanho do sítio está entre de 1,0-1,3 nm, para obtenção de altos valores da IQE. Portanto, conforme o tamanho do sítio aumenta, a proporção relativa das cargas ao longo das superfícies do material também aumenta, aumentando assim a taxa de recombinação. Logo tem que haver um equilíbrio entre o tamanho do sítio e taxa de recombinação para se alcançar uma boa eficiência. É importante ressaltar que a natureza completa do processo de recombinação é mais complexo do que se pode considerar usando esse modelo.

A partir dos resultados deste trabalho, observou-se que a a mobilidade e a

eficiência das células solares orgânicas estão diretamente ligada aos parâmetros citados no início deste capítulo, sendo que diversos fatores influenciam no transporte de carga destes materiais, dentre eles a temperatura. Assim, é de fundamental importância entender estes fatores para obter melhores descrições de sistemas reais. Por fim, esses resultados podem contribuir para o entendimento dos processos ópticos em um OPV.

Embora haja muitos estudos em torno dos OPVs, métodos para descrever os fenômenos de transferência de carga em semicondutores orgânicos requer mais explorações. Ir além das eficiências descritas no transporte de cargas é ainda de grande interesse teórico. Como perspectivas futuras investigaremos a dependência da IQE para diferentes tipos de morfologias para o NITI:PBDB-T, pois não há indícios desses estudos na literatura para esse material, além de investigar os mesmos parâmetros para outros materiais.

Referências

- 1 KOHLER, A.; BASSLER, H. *Electronic processes in semiconductors: an introduction*. [S.l.]: John Wiley Sons, 2015.
- 2 POPE, M.; SWENBERG, C. E. *Electronic processes in organic crystals and polymers*. [S.l.]: Oxford University Press on Demand, 1999.
- 3 FAHLMAN, M. et al. Interfaces in organic electronics. *Nature Reviews Materials*, Nature Publishing Group, v. 4, n. 10, p. 627–650, 2019.
- 4 XU, S. j. et al. A twisted [3, 4-b] thiophene-based electron acceptor featuring a 14- π -electron indenoindene core for high-performance organic photovoltaics. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 29, n. 43, p. 1704510, 2017.
- 5 BRUTTING, W. Introduction to the physics of organic semiconductors. *Physics of organic semiconductors*, Wiley Online Library, p. 1–14, 2005.
- 6 KAISER, W. et al. Generalized kinetic monte carlo framework for organic electronics. *Algorithms*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 11, n. 4, p. 37, 2018.
- 7 HUANG, F.; YIP, H.-L.; CAO, Y. *Polymer photovoltaics: materials, physics, and device engineering*. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2015.
- 8 SHIROTA, Y. Amorphous electroactive molecular photo and materials - molecular design, syntheses, reactions, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry*, v. 15, n. 1, p. 75–93, 2005.
- 9 KINOSHITA, M.; KITA, H.; SHIROTA, Y. A new family of amorphous molecular materials containing boron blocks for blue and blue organic electroluminescent devices - violet light emitters. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 12, n. 11-12, p. 780–786, 2002.
- 10 SCHWOERER, M.; WOLF, H. C. *Organic molecular solids*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2007.
- 11 BROCKS, G.; BRINK, J. V. D.; MORPURGO, A. F. Electronic correlations in organic molecular crystals of oligoacene and thiophene. *physical review letters*, APS, v. 93, n. 14, p. 146405, 2004.
- 12 DOU, L. et al. 25th anniversary article: a decade of organic / polymeric photovoltaic research. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 25, n. 46, p. 6642–6671, 2013.
- 13 ARNOLD, M. S. et al. Direct steam jet printing of three color segment organic light-emitting devices for white light illumination. *Letters of Applied Physics*, AIP, v. 92, n. 5, p. 29, 2008.
- 14 ISHII, H. et al. Alignment of energy level and electronic interfacial structures in the organic / metallic and organic / organic interfaces. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 11, n. 8, p. 605–625, 1999.

- 15 JEAN-LUC et al. Molecular understanding of organic solar cells: the challenges. *Chemical research accounts*, Publicações da ACS, v. 42, n. 11, p. 1691–1699, 2009.
- 16 KIPPELEN, B.; BREDAS, J. *Energy Environ. Sci.* 2009, 2, 251–261.(b) Bredas, J.L. [S.l.]: Norton, JE.
- 17 XU, X. *Monte Carlo simulation of charge transport in organic solar cells*. Tese (Doutorado) — Thesis, Duke University.
- 18 LI, L. et al. Compact model for organic thin-film transistor. *IEEE Electron Device Letters*, IEEE, v. 31, n. 3, p. 210–212, 2010.
- 19 GROVES, C. Simulating cargo transport in semiconductors and organic devices: a review. *Progress reports in physics.*, Institute of Physics, v. 80, n. 2, p. 026502, 2017.
- 20 BAEK, S.-W. et al. Effect of direct plasma scattering on organic solar cells: a powerful method of optical engineering. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 3, p. 1726, 2013.
- 21 SAHA, A. et al. Sulfur rich electron donors–formation of singlet versus triplet radical ion pair states featuring different lifetimes in the same conjugate. *Chemical science*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 2, p. 1360–1368, 2017.
- 22 GUILLET, J. *Polymer photophysics and photochemistry*. Cambridge University Press, Nova York, NY, 1985.
- 23 WANG, L. et al. Computational methods for the design of organic materials with high load mobility. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 39, n. 2, p. 423–434, 2010.
- 24 DURKOP, T. et al. Extraordinary mobility in semiconductor carbon nanotubes. *Nano letters*, ACS Publications, v. 4, n. 1, p. 35–39, 2004.
- 25 BLOM, P. W.; VISSENBERG, M. Charge transportation on poly (p-phenylene vinylene) light-emitting diodes). *Materials science and engineering: R: Reports*, Elsevier, v. 27, n. 3-4, p. 53–94, 2000.
- 26 HEIBER, M. C.; DHINOJWALA, A. Efficient generation of model bulk heterojunction morphologies for organic photovoltaic device modeling. *Physical Review Applied*, APS, v. 2, n. 1, p. 014008, 2014.
- 27 COROPCEANU, V. et al. Charge transportation in organic semiconductors. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 107, n. 4, p. 926–952, 2007.
- 28 SALINAS, S. R. *Introdução a Física Estatística vol. 09*. [S.l.]: Edusp, 1997.
- 29 COSTA, L. M. da. O modelo de ising 2d. *Física Estatística*, p. 1, 2006.
- 30 GREINER, W.; NEISE, L.; STOCKER, H. *Classical theoretical physics, thermodynamics and statistical mechanics*. [S.l.]: Springer Verlag, 1997.
- 31 HOROWITZ, G. Organic field-effect transistors. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 10, n. 5, p. 365–377, 1998.

- 32 HEIBER, M. C.; WAGENPFAHL, A.; DEIBEL, C. Advances in physics modeling of disordered organic electronic devices. In: *Organic materials manual for electronic and photonic devices*. [S.l.]: Elsevier, 2019. p. 309–347.
- 33 KRAMMER, M. *Coulomb Interactions in Kinetic Monte Carlo Simulations for Charge Transport in Organic Semiconductors*. [S.l.]: Graz University of Technology, 2016.
- 34 PHILIPP, B. *Kinetic Monte Carlo Solver for the Charge Transport in Disordered Solids*. [S.l.]: Graz University of Technology, 2015.
- 35 GROVES, C.; BLAKESLEY, J. C.; GREENHAM, N. C. Effect of charge trapping on twinning recombination and on the performance of polymer solar cells. *Nano letters*, ACS Publications, v. 10, n. 3, p. 1063–1069, 2010.
- 36 HEIBER, M. Ising-opv v4.0: Experimental tomography data import, interpretation, and analysis. *Journal of Open Source Software*, v. 3, n. 31, p. 1072, 2018.
- 37 SCHEIDLER, M. et al. Monte carlo study of relaxation and dissociation of exciton picoseconds in poly (phenylenevinylene). *Physical Review B*, APS, v. 54, n. 8, p. 5536, 1996.
- 38 ATHANASOPOULOS, S. et al. Diffusion of exciton in energetically disordered organic materials. *Physical Review B*, APS, v. 80, n. 19, p. 195209, 2009.
- 39 HEIBER, M. C.; DHINOJWALA, A. Monte carlo dynamic modeling of the dissociation of excitons in organic solar cells accepting donors. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 137, n. 1, p. 014903, 2012.
- 40 HEIBER, MICHAEL. *Ising-OPV*. Disponível em: <https://github.com/MikeHeiber/Ising_OPV>. Acesso em: 16 mar. 2020.
- 41 HEIBER, M. Excimontec: An open-source software tool for kinetic monte carlo simulations of organic electronic devices. 03 2019.
- 42 HEIBER, MICHAEL. *Excimontec*. Disponível em: <<https://github.com/MikeHeiber/Excimontec>>. Acesso em: 16 mar. 2020.
- 43 LAQUAI, F.; WEGNER, G.; SSLER, H. B. "a. What determines the mobility of charge carriers in conjugated polymers? *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society London, v. 365, n. 1855, p. 1473–1487, 2007.
- 44 BORSENBERGER, P. et al. Orifice transport no. 1, 1-bis (di-4-tolylaminophenyl) cyclohexane. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 94, n. 12, p. 8276–8281, 1991.
- 45 HEIBER, M. C.; NGUYEN, T.-Q.; DEIBEL, C. Dependence of the load carrier concentration of bimolecular recombination limited to the encounter in phase-separated organic semiconductor mixtures. *Physical Review B*, v. 93, n. 20, p. 205204, 2016.
- 46 ALBES, T. et al. Optimization of organic solar cells by monte carlo kinetic simulations. In: *14th IEEE International Conference on Nanotechnology*. [S.l.]: IEEE, 2014. p. 1023–1028.

- 47 LU, Q. et al. Modification of nfa-conjugated bridges with symmetrical structures for high efficiency non-fullerene pscs. *Polymers*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 11, n. 6, p. 958, 2019.
- 48 HEIBER, M. C. et al. Encounter of charge-limited carrier per encounter in phase-separated organic semiconductor mixtures. *physical review letters*, APS, v. 114, n. 13, p. 136602, 2015.
- 49 HEIBER, M. C.; DHINOJWALA, A. Monte carlo dynamic modeling of the dissociation of excitons in organic solar cells accepting donors. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 137, n. 1, p. 014903, 2012.
- 50 ALBES, T. *Monte Carlo kinetic modeling of bulk organic solar cells with heterojunction*. [S.l.]: unprecedented, 2014.
- 51 KIMBER, R. G. E. *Charge and transport of energy in organic semiconductors*. Tese (Doutorado), 2011.