

Universidade Federal do Paraná
Programa de Pós-graduação em Física
Dissertação de Mestrado

Cleber Fabiano do Nascimento Marchiori

Caracterização da estrutura eletrônica de complexos
doador/aceitador para aplicação em dispositivos
fotovoltaicos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Setor Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre em Física

Orientador: *Prof. Dr. Marlus Koehler*

Curitiba - PR

2013

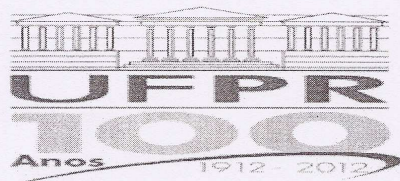
Marchiori, Cleber Fabiano do Nascimento

Caracterização da estrutura eletrônica de complexos doador/aceitador para aplicação em dispositivos fotovoltaicos / Cleber Fabiano do Nascimento Marchiori. – Curitiba, 2013.
79 f. : il.; graf., tab.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física.
Orientador: Marlus Koehler

1. Células solares - Polimeros conjugados. I. Koehler, Marlus.
II. Título.

CDD 547.70457

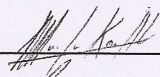
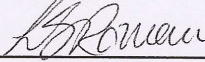
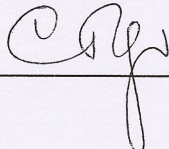


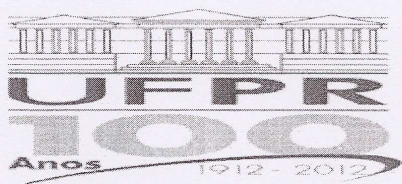
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado do aluno **CLEBER FABIANO DO NASCIMENTO MARCHIORI**, consideram aprovada a redação final da dissertação, cujo título é: **CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE COMPLEXOS DOADOR/ACEITADOR PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.**

Curitiba, 21 de fevereiro de 2013.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Marlus Koehler (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dra. Lucimara Stoltz Roman (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Luis G. de Carvalho Rego (UFSC)		<u>A</u>



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

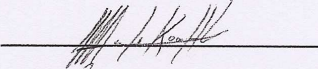
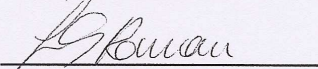
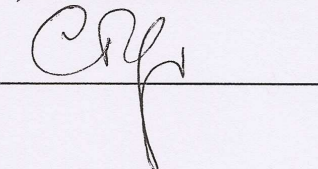
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE COMPLEXOS
DOADOR/ACEITADOR PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.

ALUNO

CLEBER FABIANO DO NASCIMENTO MARCHIORI

Em sessão pública iniciada às 14 horas do dia 21 de fevereiro de 2013, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu atribuir ao candidato o conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Marlus Koehler (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dra. Lucimara Stoltz Roman (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Luis G. de Carvalho Rego (UFSC)		<u>A</u>

Para Cláudia, pelo amor, companheirismo e paciência a mim dedicados.

Agradecimentos

- Ao Prof. Marlus Koeher pela orientação.
- Ao Dr. Denis Jeison Gulin pelas sugestões e pela sua amizade.
- Aos colegas dos grupos DINE e GOOD.
- Aos demais colegas que de alguma forma estiveram presentes no desenvolvimento desse trabalho.
- Ao Departamento de Física pelo suporte computacional.
- Às agências de fomento Capes e CNPq pelo financiamento dos trabalhos.

Resumo

Nesse trabalho a estrutura eletrônica de dois complexos doador-aceitador foi investigada buscando entender as razões que produzem a grande eficiência de dissociação de pares elétron-buraco em interfaces polímero-fulereno. Simulações usando Teoria do Funcional da Densidade revelam uma superposição dos orbitais do polímero com os orbitais do fullereno, de forma que os orbitais HOMO e LUMO do complexo são uma mistura dos orbitais das moléculas isoladas. Essa sobreposição leva a uma transferência de carga no estado fundamental da molécula doadora para a molécula aceitadora e, por consequência, a formação de estados eletrônicos situados energeticamente dentro do “*gap*” dos materiais isolados, os quais são chamados estados de transferência de carga. A consequência é o surgimento de uma banda de absorção em uma energia menor que a da banda do polímero isolado. O surgimento dessa nova banda de absorção é responsável por uma limitação no valor da tensão de circuito aberto do dispositivo. Por outro lado, a transferência de carga produz um dipolo, cuja interação com os dipolo permanentes da molécula doadora e da molécula aceitadora, bem como a polarização das nuvens eletrônicas, contribuem para a formação de um dipolo que, quando aponta do aceitador para o doador auxilia a dissociação dos pares elétron-buraco.

Abstract

In this study the electronic structure of two donor-acceptor complexes was investigated in order to understand the reasons that produce the efficient exciton dissociation in polymer-fullerene interfaces. By using Density Functional Theory simulation we show an orbital overlap of the two molecules, so the HOMO and LUMO of the complexes are a mixture of the isolated molecule orbitals. This superposition leads to a charge transfer in ground state from the donor molecule to the acceptor and consequently the formation of electronic states located inside the band gap of the isolated molecules, which are called charge transfer states. The consequence is the appearance of a new absorption band at an energy lower than the band gap energy of the isolated polymer. The appearance of this new absorption band is responsible for limiting the value of the open circuit voltage of the device. On the other hand, the charge transfer produces a dipole whose interaction with and permanent dipole of the donor molecule and the acceptor molecule and the polarization of electron density, contributes to the formation of a dipole that, when pointing from the acceptor donor, can assist the dissociation of electron-hole pairs.

Sumário

Agradecimentos	6
Resumo	7
Abstract	8
Sumário	9
1 Introdução	1
2 Conceitos Preliminares	5
2.1 Polímeros Conjugados	5
2.2 Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos	7
2.2.1 Caracterização de dispositivos fotovoltaicos	12
2.2.2 Modelo para a dissociação de excitons em interfaces doador-aceitador	15
2.2.3 Limite termodinâmico para a tensão de circuito aberto	17
2.3 Métodos Computacionais	20
2.3.1 Método Variacional	21
2.3.2 Método Hartree-Fock	23
2.3.3 Teoria do Funcional da Densidade	27
2.3.4 Análise de Decomposição de Carga	29

3	Interfaces P3HT-C₆₀	31
3.1	Introdução	31
3.2	Metodologia Computacional	33
3.3	Resultados e discussões	34
3.4	Conclusão	41
4	Interfaces P3HT-PCBM	43
4.1	Introdução	43
4.2	Metodologia Computacional	44
4.3	Resultados e discussões	45
4.4	Conclusão	54
5	Copolímeros baseados em di-hexil-fluoreno e tiofenos	57
5.1	Introdução	57
5.2	Metodologia Computacional	58
5.3	Resultados e discussões	59
5.4	Conclusão	62
6	Conclusão e sugestão de trabalhos futuros	63
A	Lista de artigos	65
B	Escolha do funcional e conjuntos de funções de base	67
B.1	Escolha do Funcional	68
B.2	Escolha do conjunto de funções de base	69
	Referências Bibliográficas	71

Introdução

A demanda por uma nova forma de geração de energia renovável e de baixo impacto ambiental tem sido um grande incentivo na busca de formas de desenvolvimento sustentável e, nesse contexto, uma possível alternativa é o aproveitamento da energia irradiada pelo Sol.

Embora o efeito fotovoltaico seja conhecido desde a primeira metade do século XIX, quando foi descoberto por Edmund Becquerel, apenas em 1954 a primeira célula solar foi reportada pelos pesquisadores do “*Bell Labs Pearson*”, Chapin e Fuller ¹, dispositivo esse baseado em silício, com uma eficiência de conversão de potência de 4,5%. O dispositivo foi otimizado posteriormente, pelo mesmo grupo, alcançando uma eficiência de 6%.

Algumas décadas após, com a descoberta de uma nova classe de materiais semicondutores, os polímeros conjugados [1–3], as pesquisas voltadas a uma nova geração de dispositivos semicondutores foram iniciadas. Dispositivos baseados nesses materiais apresentam características muito interessantes, resultantes das propriedades típicas desses materiais orgânicos.

No campo dos dispositivos fotovoltaicos, os polímeros conjugados introduziram a possibilidade de se produzir dispositivos mais leves, com propriedades mecânicas interessantes como flexibilidade. Além disso, as facilidades de se processar esse tipo de material, aliada ao baixo custo de síntese, possibilitam uma considerável redução nos custos de manufatura [4].

A figura 1.1, que mostra uma célula solar baseada em material orgânico, é um claro exemplo das propriedades desses dispositivos, como a reduzida espessura e a flexibilidade, possibilitando que esses dispositivos possam ser integrados em qualquer tipo de superfície,

¹extraído de <http://inventors.about.com/od/timelines/a/Photovoltaics.htm>

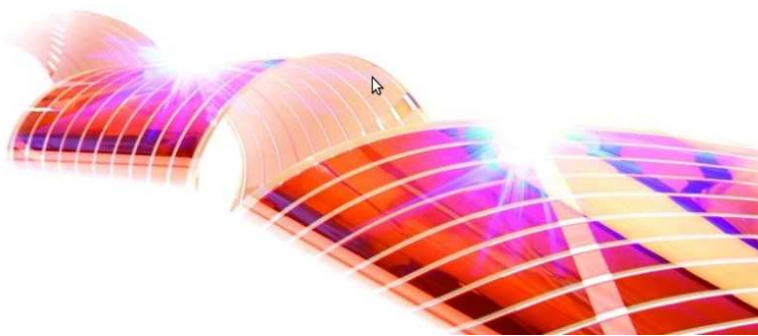


Figura 1.1: Exemplo de um dispositivo fotovoltaico orgânico produzido pela empresa americana Konarka (disponível em <http://www.konarka.com>).

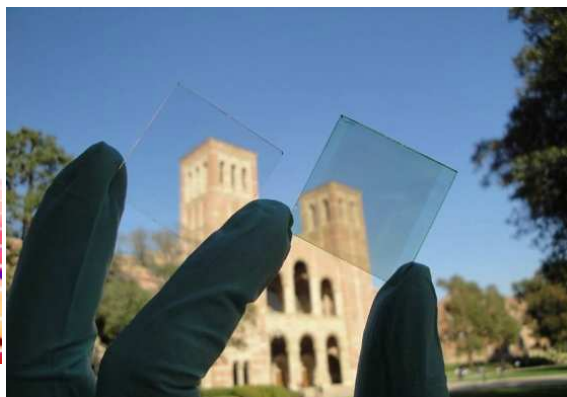


Figura 1.2: Dispositivo com alto grau de transparência desenvolvido por pesquisadores da UCLA [5].

como por exemplo roupas ou mochilas, funcionando como carregadores para dispositivos portáteis. Estudos recentes realizados na Universidade da Califórnia [5] relatam a substituição do eletrodo metálico por um eletrodo transparente, o que possibilitou a criação de um dispositivo com alto grau de transparência. A figura 1.2 compara a transparência do dispositivo, mostrado a direita com a transparência do substrato sem nenhuma camada o recobrindo, mostrado na mesma figura a esquerda. Esse tipo de célula solar tem o potencial de poder ser integrado em construções (como por exemplo em janelas de edifícios).

Outro ponto a ser destacado é que a síntese e manipulação de materiais orgânicos requer laboratórios bem menos sofisticados uma vez que os materiais orgânicos são bem mais tolerantes a contaminações, enquanto o manuseio e deposição de semicondutores inorgânicos deve ser feitos em ambientes estéreis para evitar a presença de impurezas [6]. Isso faz o custo de produção possa ser reduzido de forma significativa.

Embora as células solares baseadas em materiais orgânicos possuam inúmeras vantagens em relação as células tradicionais, o fator limitante para a ampla utilização desses dispositivos é a baixa eficiência de conversão de energia em comparação com os dispositivos construídos com materiais inorgânicos, em particular o silício. Dispositivos fotovoltaicos orgânicos apresentam uma eficiência de aproximadamente 10% (recentemente a empresa alemã Heliatek anunciou um dispositivo com eficiência de 12% [7]), nos melhores casos, contra aproximadamente 40% dos dispositivos de silício (ver figura 1.3). A linha do tempo na figura 1.3 mostra que, embora a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos tenha melhorado consideravelmente nos últimos anos, fruto de intensas pesquisas nessa área, seu desempenho ainda está muito longe dos seus análogos inorgânicos [8]. Deve-se ainda destacar que a estabilidade dos dispositivos é também um problema a ser solucionado.

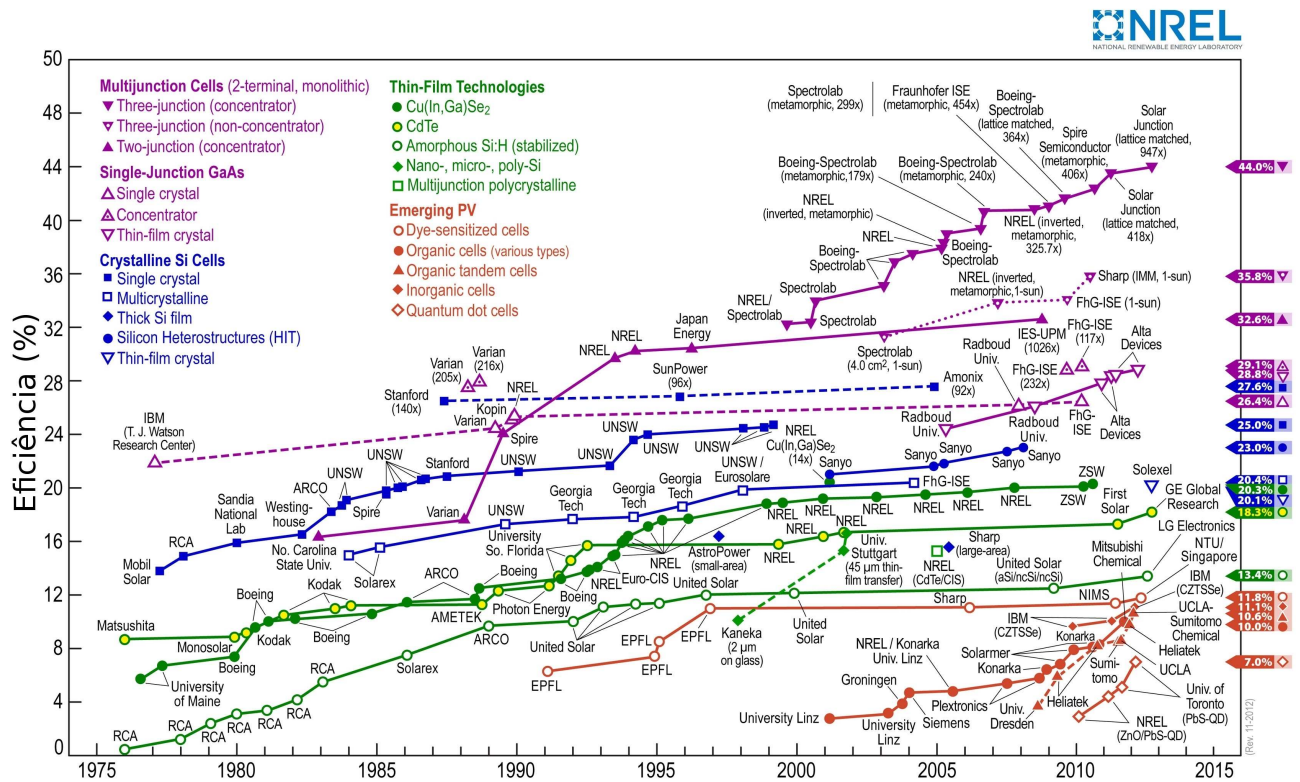


Figura 1.3: Linha do tempo da eficiência de conversão de potência para células solares (adaptada do National Renewable Energy Laboratory - USA [8]).

Portanto, o foco de um grande número de grupos de pesquisa ao redor do mundo tem sido encontrar formas de melhorar a eficiência de conversão de energia dos dispositivos orgânicos. Porém, há muitos parâmetros a serem aprimorados como a faixa do espectro solar em que os materiais absorvem fótons, a eficiência de conversão dos fótons absorvidos em cargas livres, o transporte dos portadores até os respectivos eletrodos e o tipo de contato formado entre os materiais orgânicos e os eletrodos.

Neste ponto, outra vantagem dos materiais orgânicos deve ser ressaltada. A facilidade de funcionalização desses materiais através da inserção de grupos funcionais (por exemplo os grupos tiofeno, selenofeno [9], benzotiadiazol [10]) faz com que seja possível produzir novos materiais com propriedades optoeletrônicas otimizadas. Entretanto, para que se possa determinar quais e como as características dos materiais devem ser alteradas, é necessário um conhecimento mais profundo da sua estrutura eletrônica e dos mecanismos envolvidos na transformação de energia.

O objetivo deste trabalho é buscar o entendimento dos processos que levam a uma dissociação de carga tão eficiente em interfaces doador-aceitador. Isso será feito através de um estudo da estrutura eletrônica de complexos formados pelos materiais mais usados

no estudo de células solares orgânicas, o polímero poli-3-hexil-tiofeno (P3HT) usado como doador e o fulereno (C_{60}) ou um dos seus derivados, o PCBM, usados como aceitador. Também é apresentado o estudo da estrutura eletrônica de novos copolímeros baseados em alquil-fluoreno e tiofeno, os quais se mostram alternativas promissoras para dispositivos fotovoltaicos.

No capítulo 2 são apresentados alguns conceitos básicos sobre os polímeros conjugados, enfatizando algumas de suas propriedades e como elas repercutem no uso desses materiais em dispositivos fotovoltaicos. Também será feita uma descrição breve desse tipo de dispositivo, seu funcionamento e caracterização, além de uma seção dos métodos usados na simulação da estrutura eletrônica dos materiais. No capítulo 3 são discutidos os resultados obtidos pela simulação do complexo P3HT: C_{60} , buscando entender como as características da estrutura eletrônica desse complexo influenciam na dissociação de carga e na tensão de circuito aberto do dispositivo. No capítulo seguinte é feita uma análise semelhante do complexo P3HT:PCBM. O capítulo seguinte é voltado à descrição de novos copolímeros baseados em alquil-fluoreno e tiofeno. Por se tratar de um trabalho adicional, realizado em paralelo ao trabalho central dessa dissertação (o qual é o estudo da estrutura eletrônica dos complexos P3HT: C_{60} e P3HT:PCBM), apenas um resumo dos resultados mais importantes será apresentado. A dissertação é concluída com um capítulo com sugestões de trabalhos a serem desenvolvidos no futuro.

Conceitos Preliminares

2.1 Polímeros Conjugados

Os polímeros conjugados têm sido largamente estudados devido as suas potenciais aplicações, principalmente ligadas a eletrônica e optoeletrônica [11, 12]. Por exemplo, os polímeros conjugados podem ser usados como camada ativa PLEDs (“Polymeric Light Emission Device”) para a fabricação de displays coloridos. Além disso, muitos grupos de pesquisa ao redor do mundo tem dedicado seus estudos a aplicação de materiais orgânicos na produção de transistores, memórias e sensores [13–15]. Outra grande aplicabilidade destes materiais está relacionada a construção de células fotovoltaicas.

São muitas as propriedades que fazem dos polímeros conjugados materiais tão atraivos para a construção de dispositivos optoeletrônicos. A flexibilidade é uma das suas características marcantes, pois possibilitam que filmes desses materiais possam ser integrados em qualquer tipo de superfície [16]. Esses polímeros possuem uma faixa de energia proibida, conhecida como “*gap*”, em torno de 2,0 eV (há polímeros conjugados que apresentam um “*gap*” bem mais baixo que esse valor, na faixa de 1,5 eV [17]), o que faz com que esses materiais se comportem como semicondutores. Do ponto de vista de suas propriedades óticas, esses polímeros apresentam um coeficiente de absorção da ordem de 10^5cm^{-1} , o que, somado com o fato de absorverem radiação na faixa do espectro visível, os torna bons cromóforos [18].

Essencialmente, os polímeros conjugados são cadeias formadas pela repetição de uma unidade fundamental (monômero), cuja característica principal é a alternância de duplas e simples ligações em toda sua cadeia ou em partes dela. Isso significa que os átomos de carbono apresentam hibridização do tipo sp^2 , fazendo com que sua estrutura eletrônica

seja formada por orbitais do tipo σ , os quais correspondem a estados localizados entre os átomos, dando formato à cadeia, e por orbitais do tipo π , que apresentam uma certa delocalização, como respresentado esquematicamente na figura 2.1 a).

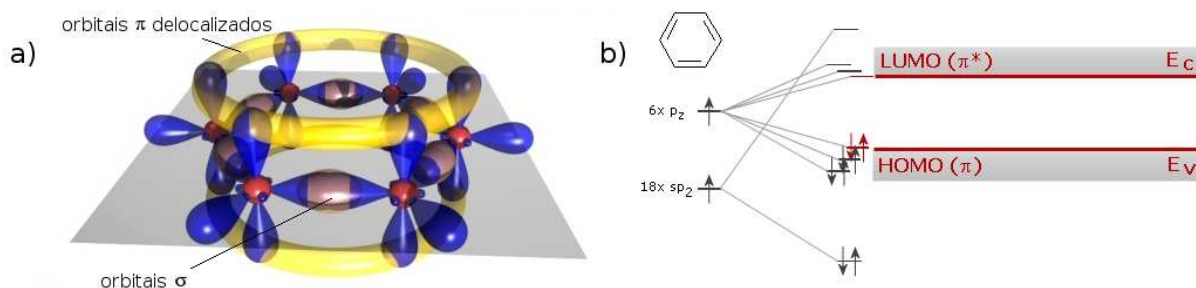


Figura 2.1: a) Esquema dos orbitais em ligações duplas C = C para a molécula de benzeno e b) diagrama de orbitais (figuras extraídas e adaptadas de <http://www.orgworld.de/>).

Outro fato importante é que a ligação σ formada pelos orbitais híbridos sp^2 apresenta forte sobreposição, produzindo um deslocamento significativo entre os orbitais ligante σ e o orbital anti-ligante σ^* (figura 2.1b)). Por outro lado, os orbitais p_z , devido ao fato de se encontrarem em um plano perpendicular ao plano formado pela ligação σ , apresentam uma sobreposição pequena [19], fazendo com que ocorra um deslocamento pequeno entre π e π^* . Esses orbitais constituem os orbitais de fronteira, chamados HOMO (do inglês “*Highest Occupied Molecular Orbital*” - orbital molecular ocupado de mais alta energia) e LUMO (“*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*” - orbital molecular não ocupado de mais baixa energia), possuindo um “*gap*” tipicamente entre 1 e 3 eV [20]. Devido a essa característica, ocorrem facilmente transições eletrônicas entre π e π^* , inclusive produzidas por excitações ópticas, podendo absorver e emitir luz na faixa do espectro visível, devido ao relaxamento do estado excitado.

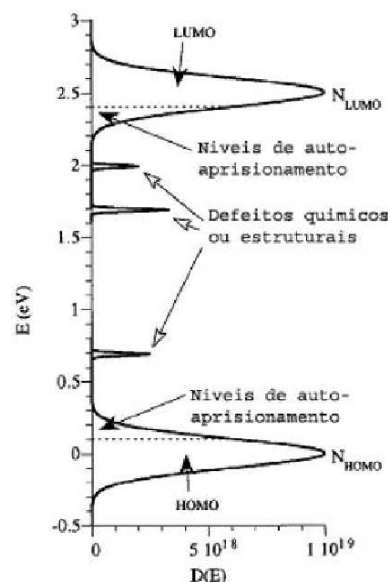


Figura 2.2: Densidade de estados em um semiconductor orgânico [19].

Entretanto, existem diferenças fundamentais entre os semicondutores inorgânicos e os polímeros conjugados. Nos semicondutores inorgânicos, a forma como a nuvem eletrônica se distribui ao longo da rede cristalina, leva à formação de níveis de energia não localizados, também chamados de bandas. A banda que a 0 K se encontra completa é chamada banda de valência, e a primeira banda vazia é chamada banda de condução. Essas bandas são separadas por um “*gap*” de energia. Como o “*gap*” de energia é geralmente de apenas

alguns elétron-Volts, o número de elétrons na banda de condução, em temperatura ambiente, é apreciável, porém menor que o número de elétrons livres em um metal, o que confere o caráter semicondutor. Já nos polímeros conjugados, a forma como os filmes são depositados leva à formação de defeitos estruturais ou mesmo à presença de impurezas, o que provoca alterações nas nuvens eletrônicas, afetando de forma diferenciada os orbitais LUMO e HOMO em regiões distintas dentro da amostra. Portanto, para polímeros, não se pode falar em níveis delocalizados de energia, mas em uma distribuição gaussiana de níveis localizados (figura 2.2), devido à desordem estrutural do filme desses materiais. Além disso, o transporte de carga em polímeros conjugados não se dá pelo transporte de portadores dentro da banda de condução, como nos semicondutores inorgânicos, mas através de “saltos” entre níveis localizados, dos elétrons π , o que explica uma mobilidade de carga mais baixa [21]. Em materiais inorgânicos, a absorção de fótons produz cargas livres que podem ser facilmente transportadas na banda de condução, no caso de buracos ou na banda de valência, no caso de elétrons. Em materiais orgânicos, a absorção de fótons leva à formação de pares elétron-buraco fortemente ligados por uma atração Coulombiana, chamados excitons [22, 23]. Isso se deva à baixa constante dielétrica dos materiais orgânicos ($\epsilon \approx 2-4$) uma vez que a energia potencial experimentada pelo elétron e pelo buraco é inversamente proporcional a constante dielétrica. A energia típica de ligação dos excitons está na faixa entre 0,3 eV e 1 eV [24].

Para que ocorra o transporte de portadores, é necessário dissociar primeiramente os excitons em cargas livres. Essa dissociação ocorre na presença de campos elétricos intensos, normalmente encontrados na interface polímero-metal ou em centros de dissociação, formados por impurezas com uma eletroafinidade maior que a do polímero. Tais impurezas atuam como armadilhas, aprisionando os elétrons. Uma vez que polímeros conduzem preferencialmente buracos, observa-se que a mistura de polímeros com moléculas com alta eletroafinidade, tais quais o fulereno e seus derivados, não só possibilitam a dissociação dos éxcitons como também contribuem para um transporte mais eficiente de elétrons no filme.

2.2 Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

Dispositivos fotovoltaicos são dispositivos que geram corrente elétrica quando submetidos à iluminação. Eles podem ser classificados, dependendo de sua aplicação, em dispositivos para detecção de luz, chamados fotodiodos, ou dispositivos para geração de energia elétrica, conhecidos como células solares. Enquanto um fotodiodo necessita apre-

sentar sensibilidade a apenas um comprimento de onda, uma célula solar deve apresentar uma ampla sensibilidade ao espectro de emissão do Sol [25].

Esses dispositivos são construídos depositando um eletrodo transparente sobre um substrato (esse também transparente) seguida da deposição de uma camada fotossensível (como, por exemplo, um polímero conjugado) e, por fim, a deposição de outro eletrodo com função trabalho diferente da função trabalho do outro eletrodo utilizado. Esse tipo de estrutura de dispositivo é denominada estrutura em monocamada (figura 2.3 a)).

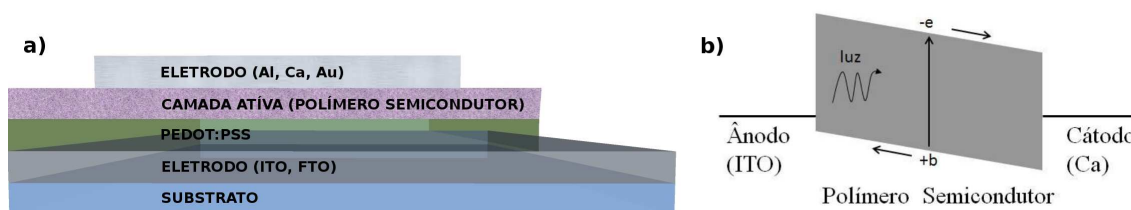


Figura 2.3: Desenhos esquemáticos: a) dispositivo em monocamada e b) níveis de energia. Nesse esquema e^- representa o elétron e b^+ representa o buraco.

Geralmente se usa o óxido de estanho e índio (ITO - Indium Tin Oxide) ou óxido de estanho dopado com fluor (FTO - Tin Oxide doped with Fluorine) como eletrodo transparente, o qual será o ânodo (eletrodo responsável pela coleta de buracos) e metais como alumínio, cálcio ou magnésio como cátodo (eletrodo responsável pela coleta de elétrons).

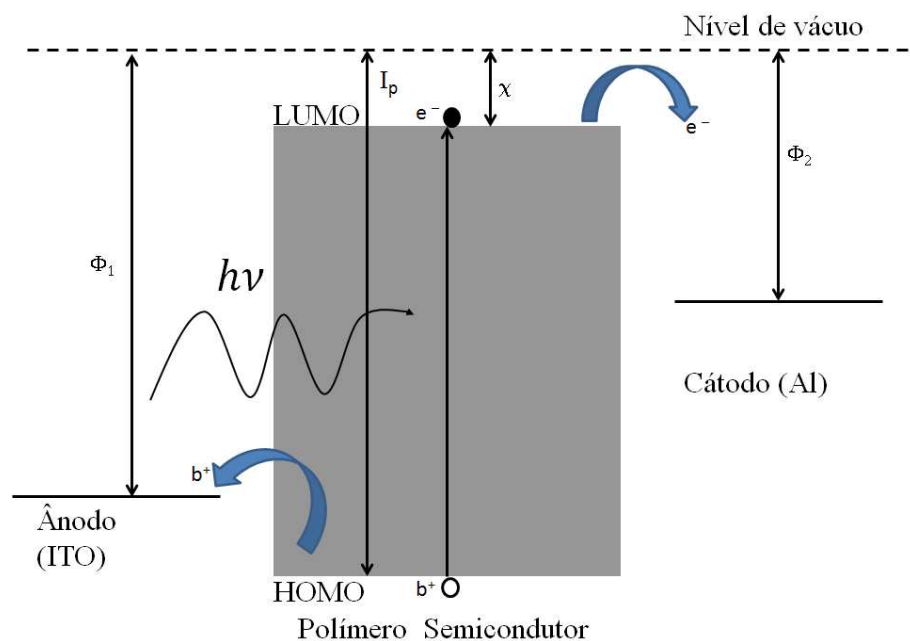


Figura 2.4: Esquema dos níveis de energia para um dispositivo fotovoltaico orgânico. ϕ_1 e ϕ_2 são as funções trabalho dos eletrodos I_p é o potencial de ionização e χ a eletroafinidade.

A figura 2.4 ilustra a geração da fotocorrente, ou seja, a geração de uma corrente

elétrica pela absorção de luz. Em um dispositivo fotovoltaico orgânico esse processo pode ser descrito através das seguintes etapas [18, 26]:

1. Absorção de fótons, provocando a formação de um estado excitado, isto é, um éxciton (par elétron-buraco ligados por interação de Coulomb).
2. Difusão dos pares elétron-buraco até um centro de dissociação (interface entre camada ativa e os eletrodos, no caso de dispositivos do tipo monocamada ou interface doador/aceitador, no caso de bicamadas ou heterojunções de volume).
3. Dissociação dos pares elétron-buraco.
4. Transporte dos portadores de carga até os respectivos eletrodos.
5. Coleta dos portadores de carga nos respectivos eletrodos.

O primeiro passo está diretamente associado ao “*gap*” de energia do polímero, determinado pela diferença entre o HOMO e o LUMO, os quais correspondem aos orbitais π e π^* , respectivamente, como já mencionado na seção anterior. Isso se deve ao fato de que o “*gap*” do polímero determina a faixa de energia do espectro eletromagnético na qual o polímero é capaz de absorver fótons. Para uma maior eficiência de geração de éxcitons, deve haver uma máxima sobreposição entre o espectro de absorção do material e o espectro de emissão solar. Estudos mostram que polímeros com “*gap*” de 1,1 eV são capazes de absorver 77% da radiação solar que chega à Terra. Entretanto, a maioria dos polímeros possuem “*gap*” em torno de 2 eV, estando limitados a aproveitar apenas 30% dos fótons provenientes da radiação solar [27].

Em dispositivos de monocamada, uma vez que fótons sejam absorvidos, os éxcitons formados devem difundir até uma interface onde há um campo elétrico produzido pelo gradiente entre as funções trabalho dos eletrodos (fig. 2.3 b)). Entretanto, o comprimento de difusão dos éxcitons, isto é, a distância média percorrida por esses antes que recombinem, é em torno de 10-20 nm [18]. Assim, os éxcitons devem ser formados o mais próximo possível da interface para aumentar a taxa de pares dissociados e coletados. Dessa forma, em dispositivos de monocamada, a taxa de recombinação de pares elétron-buraco limita enormemente a eficiência de conversão de energia (normalmente abaixo de 1%), desencorajando o uso desse tipo de estrutura em dispositivos fotovoltaicos.

Esse problema foi resolvido com a descoberta do fenômeno de transferência ultrarrápida de elétrons entre moléculas com baixo potencial de ionização, que atuam como

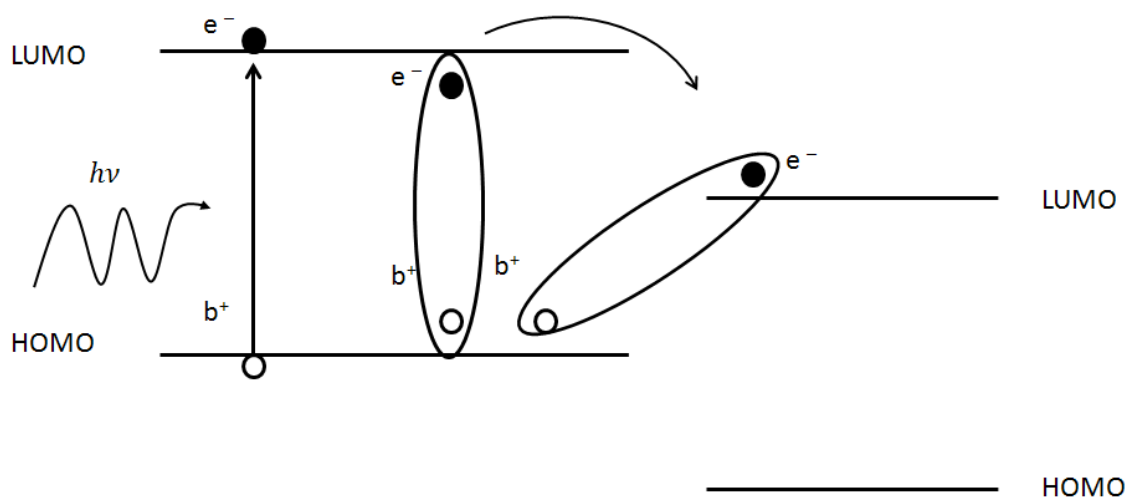


Figura 2.5: Diagrama esquemático do processo de transferência de elétrons em interfaces doador-aceitador.

doadoras de elétrons, e C_{60} , o qual possui uma alta afinidade eletrônica, o qual atua como aceitador de elétrons [28].

Conforme esquematizado na figura 2.5, os éxcitons formados por excitação ótica no doador difundem até encontrar a interface formada pelo doador e pelo aceitador. Ao encontrar a interface, o elétron é transferido para a molécula aceitadora, enquanto o buraco permanece no doador. Esse processo de transferência de carga ocorre numa escala de tempo muito pequena (da ordem de femtosegundo), levando à drástica diminuição do processo de fotoluminescência, o qual está relacionado à recombinação de pares elétron-buraco. Dessa forma, a eficiência de separação dos pares nessas interfaces é muito próxima de 100% [29, 30].

O fulereno e seus derivados são amplamente usados em dispositivos fotovoltaicos como aceptadores de elétrons. O emprego desses materiais aceptadores, formando interfaces com polímeros conjugados (ou outras moléculas semicondutoras utilizadas em dispositivos fotovoltaicos), fez com que a eficiência do dispositivos saltasse de menos de 1% para valores em torno de 3% [26]. Trabalhos relatam valores de eficiência maiores que 6% [31, 32] para dispositivos baseados em interfaces doador-aceitador. Recentemente, a empresa Konarka anunciou a obtenção de uma eficiência de 8,3% [33] porém, esse valor já foi superado por um dispositivo com eficiência de 12% anunciado no início do ano de 2013 pela empresa alemã Heliatek [7].

Os dispositivos baseados em interfaces doador-aceitador são construídos em duas arquiteturas diferentes, bicamada (figura 2.6 a)) ou heterojunção de volume, mostrada na figura 2.6 b)).

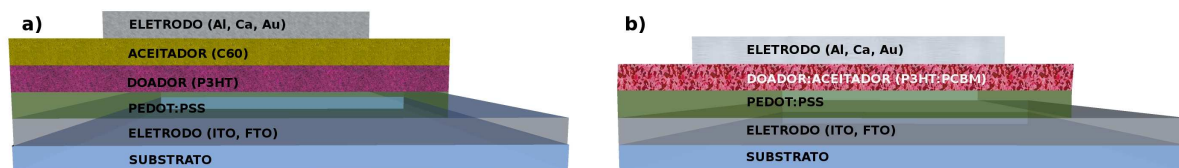


Figura 2.6: Esquema de um dispositivo fotovoltaico construído na estrutura de: a) bicamada e b) heterojunção de volume.

Dispositivos bicamada são construídos usando duas camadas ativas entre os eletrodos, uma composta pelo material doador, seguida de outra formada por um material aceitador. O C_{60} é comumente usado como aceitador na construção de dispositivos na forma de bicamada, uma vez que é uma molécula insolúvel na maioria dos solventes orgânicos. Assim, a camada polimérica é processada e depositada através de solução, seguida da evaporação do C_{60} sobre o filme de polímero. Para maximizar a eficiência do dispositivo em bicamada, os éxcitons devem ser formados o mais próximo possível da interface de dissociação. Por esse motivo, a espessura da camada ativa é um parâmetro muito importante.

Com a síntese de um derivado de fulereno, o [6,6]fenil-ácido butírico- C_{61} -metil-éster (PCBM) [34], o qual apresenta uma boa solubilidade devido à presença de um grupo funcional, surgiu a possibilidade de se processar e depositar ambos os materiais a partir do mesmo solvente ou de uma mistura de solventes, formando o que se denomina heterojunção de volume. Nesse caso a interface doador-aceitador está distribuída por todo o volume da camada ativa, aumentando a superfície de contato entre os materiais. Por outro lado, para que o transporte de portadores de carga não seja prejudicado, é necessário que ambos os materiais se distribuam de forma homogênea para que tanto elétrons possam ser transportados pelo aceitador até o eletrodo metálico quanto buracos possam ser transportados pelo polímero até o eletrodo transparente.

Tanto na estrutura em bicamada quanto na heterojunção de volume os éxcitons encontram na interface doador/aceitador um alinhamento de níveis de energia favorável para sua dissociação, conforme está ilustrado na figura 2.7.

Uma vez dissociados os pares elétron-buraco, os buracos devem ser transportados pelo polímero e os elétrons pelo aceitador. Aqui está outro fator crucial para o desempenho do dispositivo. Como a mobilidade dos buracos nos polímeros é bem menor que a mobilidade dos elétrons no fulereno, é comum o uso de um tratamento térmico (conhecido como “*annealing*”) do filme, buscando melhorar sua morfologia e por consequência aumentar a mobilidade de buracos no polímero, balanceando o transporte de elétrons e buracos [35].

Por fim, a coleta dos portadores depende do alinhamento dos níveis de energia dos

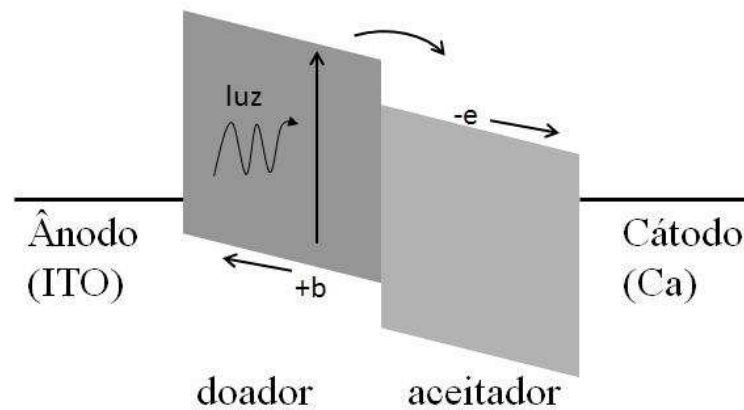


Figura 2.7: Alinhamento dos níveis de energia para dispositivos baseados em interfaces doador-aceitador.

materiais que compõem a camada ativa com a função trabalho dos respectivos eletrodos. Para melhorar a coleta de buracos pelo ânodo normalmente é usada uma camada de poli(etileno-dioxitiofeno) - PEDOT dopado com poliestireno-ácido sulfônico (PSS), uma vez que a inserção dessa camada diminui a altura de barreira de energia entre a camada ativa e o eletrodo, facilitando a coleta dos portadores de carga.

2.2.1 Caracterização de dispositivos fotovoltaicos

A caracterização do dispositivo é feita através do gráfico da densidade de corrente em função da tensão aplicada, conhecida como curva $J \times V$, mostrada na figura 2.8. Através da curva característica do dispositivo (curva $J \times V$) podem ser extraídos parâmetros para a comparação de dispositivos, como a tensão de circuito aberto (V_{oc}), a densidade de corrente de circuito aberto (J_{sc}) e o fator de preenchimento (FF - do inglês “*Fill Factor*”). Outro parâmetro importante para a caracterização de um dispositivo fotovoltaico é o IPCE (“*Incident Photon Converted in Electron Efficiency*”), o qual é obtido através da resposta espectral ou espectro dinâmico. As equações que definem e relacionam essas grandezas serão apresentadas posteriormente.

Quando os eletrodos são colocados em contato com a camada ativa ocorre um balanceamento de cargas. Quando o equilíbrio é atingido, o potencial eletroquímico dos eletrodos se igualam, criando um campo elétrico no interior do dispositivo (ver figura 2.9 a)).

Sob iluminação e após a dissociação dos excitons, os portadores de carga são transportados até os eletrodos devido a presença do campo elétrico interno (campo elétrico de *built in*). Isso fará com que o potencial químico do cátodo aumente e o potencial químico do ânodo diminua, atingindo um condição próxima de banda plana (figura 2.9

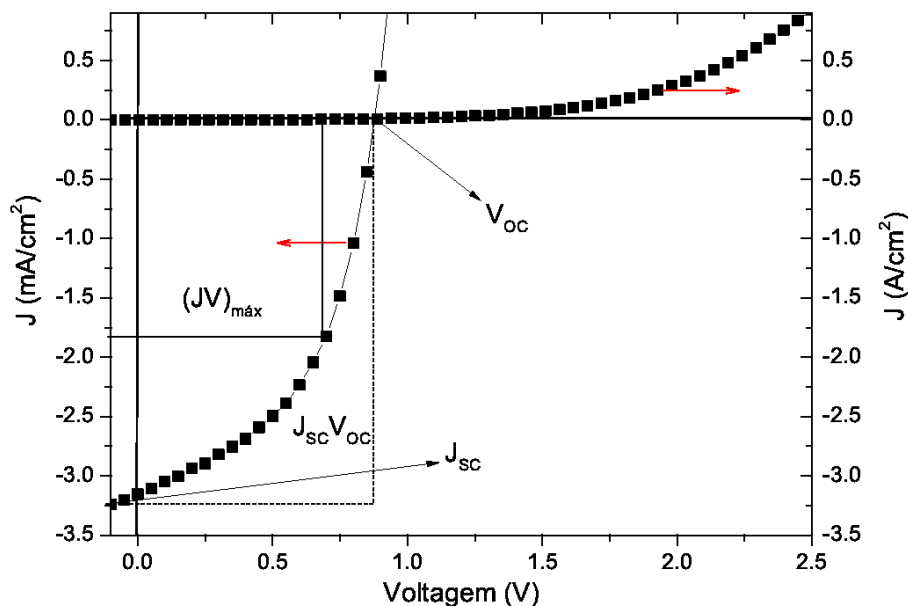


Figura 2.8: Curva $J \times V$ característica de um dispositivo fotovoltaico mostrando parâmetros importantes para a eficiência do mesmo: J_{sc} , que representa a corrente de curto circuito, V_{oc} , que representa a tensão de circuito aberto e $(JV)_{max}$ que quantifica a potência máxima do dispositivo. A curva no primeiro quadrante resulta de medidas feitas no escuro e a curva no quarto quadrante a medidas feitas sob incidência de luz. Figura adaptada a partir de dados da referência [35]

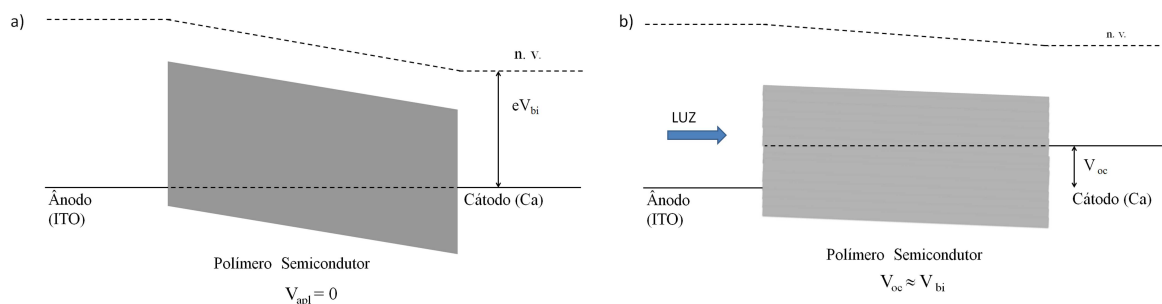


Figura 2.9: Diagrama mostrando os níveis de energia em um dispositivo na estrutura Ânodo/Polímero/Cátodo. Em a) na condição de alinhamento dos potenciais eletroquímicos e em b) sob iluminação quando a tensão de circuito aberto é aproximadamente o valor do potencial de *built in*. Nessa figura, n.v. indica o nível de vácuo.

b)), o que cria uma diferença de potencial chamada tensão de circuito aberto (V_{oc}). No caso do dispositivo em monocamada, o V_{OC} está relacionado com a diferença entre as funções trabalho dos eletrodos. Vários trabalhos mostram que, em dispositivos baseados em interfaces doador-aceitador, a tensão de circuito aberto está diretamente relacionada com a diferença de energia entre o HOMO do doador e o LUMO do aceitador [36, 37]. Os valores de V_{oc} obtidos em dispositivos fotovoltaicos orgânicos são baixos, o que limita a eficiência de conversão de potência, conforme será discutido posteriormente.

A densidade de corrente de curto circuito é o valor máximo de densidade de corrente que pode ser obtido em um dispositivo sem a aplicação de uma tensão externa, quando o dispositivo está submetido a uma iluminação. Assim sendo, ela está diretamente relacionada com a eficiência de conversão de fótons em portadores de cargas livres e com a tensão interna devida ao alinhamento dos níveis de energia dos materiais usados, além da mobilidade dos portadores nos materiais.

A eficiência de conversão de potência do dispositivo fotovoltaico (η_e) é dada pela razão entre a potência máxima (obtida pelo produto $(JV)_{max}$, mostrado na figura 2.8) e a potência de luz incidente P_{in} , como mostra a expressão 2.1.

$$\eta_e = \frac{(JV)_{max}}{P_{in}}. \quad (2.1)$$

É possível expressar a eficiência de conversão de potência em termos da potência nominal do dispositivo, isto é, a partir de seus valores nominais que são V_{oc} e J_{sc} . Para isso, se define uma grandeza chamada fator de preenchimento (FF). O FF é a razão entre a potência nominal do dispositivo e a potência máxima obtida pelo dispositivo, como mostra a equação 2.2

$$FF = \frac{(VJ)_{max}}{V_{oc}J_{sc}}. \quad (2.2)$$

Combinando as equações 2.1 e 2.2, se obtém a nova expressão para o η_e , mostrada abaixo:

$$\eta_e = FF \times \frac{J_{sc}V_{oc}}{P_{in}}. \quad (2.3)$$

A resposta espectral do dispositivo é obtida através da resposta elétrica do dispositivo sob iluminação monocromática, sem tensão aplicada, ou seja, a fotocorrente de curto circuito. Essa medida é realizada para vários comprimentos de onda. A partir dessas medidas se obtém o IPCE, o qual mede a razão entre o número (ou densidade) de portadores de carga que contribuem para a fotocorrente e o número (densidade) de fótons que incidiram na camada fotossensível. Sendo o número de portadores dado por:

$$N_c = \frac{J_{sc}}{q}, \quad (2.4)$$

onde q é a carga elétrica fundamental, e o número de fótons incidentes dado por:

$$N_f = \frac{I_\lambda}{hc/\lambda}, \quad (2.5)$$

sendo I_λ a intensidade da luz incidente, h a constante de Planck, c a velocidade da luz no vácuo e λ o comprimento de onda da radiação incidente. A razão entre os valores de N_c e N_f , que corresponde ao IPCE é dado por:

$$IPCE = \frac{hc}{q} \times \frac{J_{SC}}{I_\lambda \lambda} = \frac{1240 J_{sc}}{\lambda I_\lambda}. \quad (2.6)$$

Nessa expressão o valor de J_{SC} deve ser dado em $\mu A/cm^2$, I_λ em W/m^2 e λ em nm para se obter o valor do IPCE na forma de uma porcentagem.

2.2.2 Modelo para a dissociação de excitons em interfaces doador-aceitador

Embora tenha sido demonstrado experimentalmente que o processo de fotoluminescência sofre uma queda devido à inserção de moléculas aceitadoras de elétrons na matriz polimérica, pouco se sabia sobre o processo que leva a uma eficiência de dissociação de excitons tão grande. Acreditava-se que o processo de dissociação dos excitons ocorria pelo aprisionamento dos elétrons em centros de transferência de carga. Entretanto, os pares elétron-buraco devem permanecer ligados por uma atração eletrostática que gera uma barreira de energia para a dissociação do exciton. Devido à baixa constante dielétrica dos materiais orgânicos, essa barreira de energia é da ordem de 1 eV, sendo portanto, muito maior que a energia térmica a temperatura ambiente ($kT \approx 0,025eV$). Porém, experimentos mostraram que a energia de ativação para a fotogeração de portadores de carga em centros de transferência de carga é da ordem de 0,1 eV, o que indica que alguma outra forma de energia deve favorecer o processo de formação de portadores de carga livres.

Arkhipov, Heremans e Bäessler propuseram um modelo onde o processo de dissociação de excitons em interfaces doador-aceitador é assistido por uma barreira de potencial gerada por dipolos formados na interface entre os dois materiais [38]. Esse modelo é sustentado por medidas que mostram um deslocamento no nível de vácuo em uma interface polímero:C₆₀ de 0,25 eV [39]. A esse deslocamento no nível de vácuo está associado um momento de dipolo de 4,7D formado por uma carga parcial de 10% da carga elétrica fundamental, separadas por uma distância de 1nm.

A energia potencial do buraco na cadeia de polímero é determinada pela interação

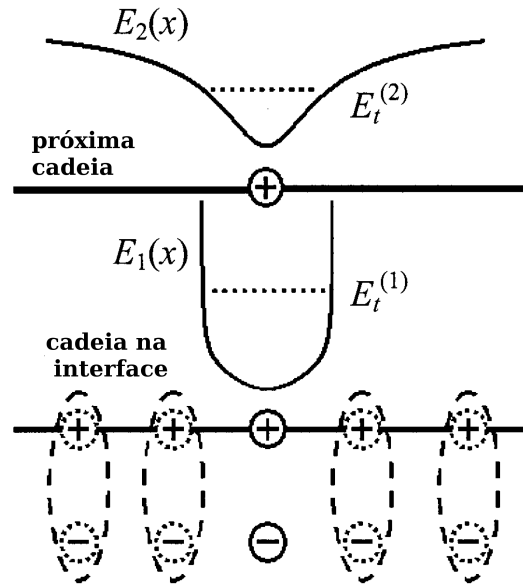


Figura 2.10: Distribuição de energia potencial ($E_i(x)$) e da energia total de um buraco ($E_t^{(i)}$) ocupando a cadeia na interface com o aceitador e a próxima cadeia. A energia potencial é causada pelos dipolos da interface e pelo elétron aprisionado na molécula de aceitador (figura adaptada da ref. [38]).

com a carga negativa localizada na molécula aceitadora e com os dipolos formados na interface, conforme o esquema mostrado na figura 2.10. Pode-se ver pelo esquema que o modelo assume que as cadeias de polímero estão alinhadas e são paralelas à interface com o doador, tendo sido mais tarde estendido, incluindo desordem na posição dos dipolos [40].

O buraco localizado na cadeia de polímero não pode ser mover livremente devido a presença das cargas parciais positivas dos dipolos, as quais, juntamente com a carga negativa localizada no aceitador, geram uma barreira de potencial que restringe o movimento do buraco ao longo da cadeia (no esquema da figura 2.10, a barreira de potencial é representado por $E_1(x)$). As energias totais do buracos ($E_t^{(1)}$ e $E_t^{(2)}$) no estado fundamental são a soma das energias cinética de ponto zero e a energia potencial mínima. Se o buraco é transferido para a próxima cadeia de polímero a sua energia potencial aumenta porém a sua energia cinética diminui muito devido a ausência do efeito de confinamento. O modelo mostra que a diferença de energia $E_t^{(1)} - E_t^{(2)}$ é positiva para pequenos valores da massa efetiva do buraco ($m_{efet} \approx 0,3m_e$ onde m_e é a massa da partícula livre), ou seja, nesse caso há uma barreira repulsiva separando o buraco da carga negativa localizada na molécula aceitadora a qual impede a recombinação dos excitons, fazendo com que interfaces doador-aceitador sejam centros de dissociação muito eficientes. Os detalhes dos cálculos podem ser encontrados na referência [38].

Esse modelo foi recentemente explorado por Baranovskii et al. [41], porém com algumas modificações. Embora baseado no modelo proposto por Arkhipov essa nova abordagem difere do modelo anterior principalmente em dois aspectos. Primeiramente, os autores levam em consideração um número de 100 dipolos no cálculo da energia potencial experimentada pelo buraco, ao contrario do trabalho anterior que leva em conta apenas os primeiros dipolos vizinhos ao par elétron-buraco que chegou ou foi gerado na interface. Em segundo lugar, como critério para dissociação não é avaliada a diferença entre as energias $E_t^{(1)}$ e $E_t^{(2)}$, mas definem uma probabilidade de dissociação a qual depende das energias citadas anteriormente $E_t^{(1)}$ e $E_t^{(2)}$.

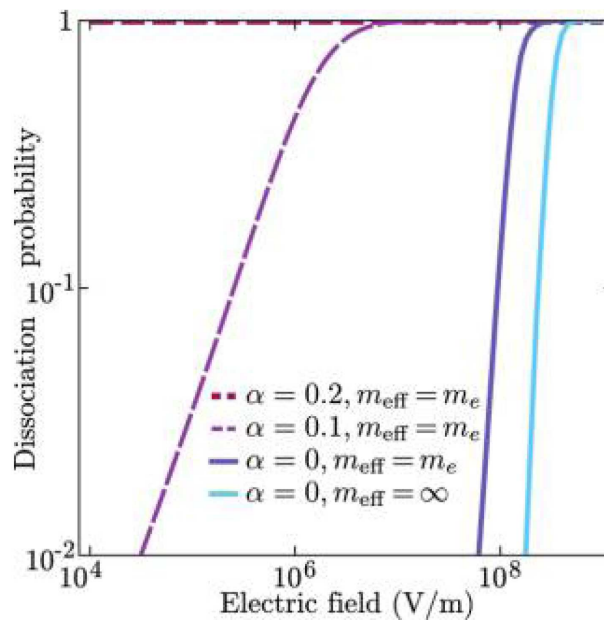


Figura 2.11: Probabilidade de dissociação de par elétron-buraco em interface doador/aceitador, na presença de dipolos elétricos com diferentes magnitudes α e para diferentes valores de massa efetiva do buraco m_{ef} . Figura extraída da referência [41]

Conforme mostra a figura 2.11, para $\alpha = 0,2$ e $m_{ef} = m_e$ a probabilidade de dissociação está próxima da unidade para quase toda a faixa de campo elétrico considerado nesse estudo. Por outro lado, para $\alpha = 0$ ou para $m_{ef} = \infty$ a probabilidade de dissociação decai rapidamente a medida que o campo elétrico decresce. Esse resultado reforça a ideia de que a presença de dipolos com alinhamento favorável desempenham um papel importante no processo de dissociação de excitons.

2.2.3 Limite termodinâmico para a tensão de circuito aberto

Conforme discutido anteriormente, a eficiência do dispositivo é proporcional a magnitude da tensão de circuito aberto. Sendo assim, o V_{oc} é um parâmetro que deve ser levado

em conta quando se busca entender os mecanismos que estão por trás do funcionamento desses dispositivos. A relação entre o V_{oc} e os estados de transferência de carga (CTs), formados pela interação entre o material doador e o material aceitador, pode ser entendida usando argumentos termodinâmicos, como descrito a seguir.

De acordo com o modelo baseado no limite de Shockley-Queisser [42] e no princípio do balanço detalhado [43], na condição de equilíbrio termodinâmico, o processo que leva a transformação de fótons em cargas livres deve ser compensado pelo seu processo inverso, isto é, a emissão de fótons pela recombinação de pares elétron-buraco. Desta forma, a Eficiência Quântica Externa do processo fotovoltaico (EQE_{PV}) está relacionada com a Eficiência Quântica Externa do processo de eletroluminescência (EQE_{EL}) pela equação 2.7.

$$J_0 EQE_{EL}(E) = q EQE_{PV}(E) \phi_{BB}(E), \quad (2.7)$$

onde J_0 é a densidade de corrente de saturação do fotodiodo no escuro, q é a carga elétrica fundamental e $\phi_{BB}(E)$ o espectro da radiação de corpo negro para a temperatura de 300K, integrada sobre todos os ângulos de incidência. A partir dessa relação, pode-se obter J_0 integrando o produto a esquerda da igualdade sobre todos os valores de energia.

$$J_0 = \frac{q}{EQE_{EL}} \int EQE_{PV}(E) \phi_{BB}(E) dE. \quad (2.8)$$

Sendo EQE_{EL} a eficiência quântica externa de eletroluminescência integrada sobre todos os valores de energia. As grandezas EQE_{PV} , EQE_{el} e o V_{oc} podem ser relacionadas usando a equação de um diodo ideal, dada por:

$$J_{inj} = J_0 \left(\exp \left(\frac{qV}{kT} \right) - 1 \right). \quad (2.9)$$

Na condição de circuito aberto, a densidade de corrente injetada (J_{inj}) se torna a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}). Invertendo a equação 2.9 e usando essa condição se pode obter a expressão para o V_{oc} :

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{SC}}{J_0} + 1 \right). \quad (2.10)$$

A dependência do V_{oc} com as eficiências quânticas externas está implícita na expressão 2.10, uma vez que este depende de J_0 que por sua vez está relacionado com EQE_{PV} e

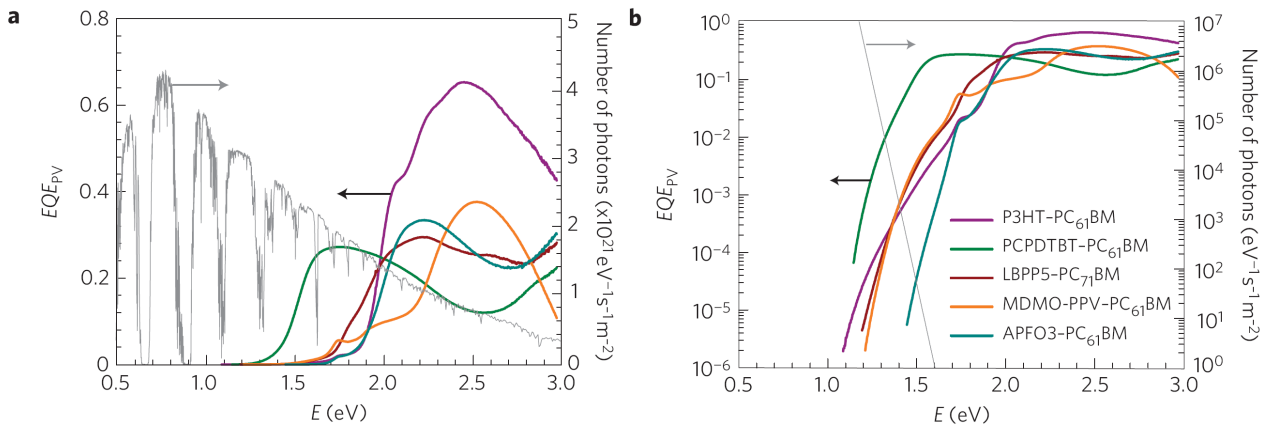


Figura 2.12: EQE_{PV} para dispositivos baseados em interfaces polímero/derivado de fulereno. a) Espectros em escala linear e espectro AM1.5G (eixo da direita). b) Espectro em escala logarítmica junto com o espectro de emissão de corpo negro à temperatura ambiente, no eixo da direita (figuras extraídas da ref. 23).

EQE_{EL} pelo princípio do balanço detalhado (eq. 2.7). Analisando as expressões, fica evidente que um aumento na eficiência quântica (EQE_{PV}) causado pela absorção de fótons com menor energia leva a um aumento da corrente de recombinação e por consequência, a uma redução do V_{OC} . Essa absorção de fótons com energia menor que a energia do “*gap*” do polímero é causada pela formação dos estados de transferência de carga na interface. A figura 2.12 mostra EQE_{PV} para cinco diferentes dispositivos, todos em estrutura de heterojunção de volume. Para todos os dispositivos pode-se ver claramente o aparecimento de uma banda de absorção na faixa de energia entre 1 e 1,5 eV, valor esse que está abaixo dos valores de “*gap*” típico de polímeros conjugados [43]. Essa absorção em baixas energia está relacionada com o surgimento dos CTs.

Um outro estudo mostra a influência da densidade de corrente J_0 no valor do V_{oc} . Variando o material usado como doador de elétrons (todos os doadores usados são pequenas moléculas e não polímeros) em dispositivos construídos em estrutura de bicamada, Perez et al. mostram que materiais com estruturas mais planares proporcionam uma maior interação entre doador e aceitador (nesse caso C₆₀), isto é, uma maior superposição de orbitais, levando a um valor maior de J_0 quando comparado com moléculas não planares ou com presença de grupos funcionais laterais, que impedem que o fulereno interaja com a molécula doadora [44].

Os autores ressaltam os valores obtidos para dispositivos construídos com tetraceno e rubreno, ambos acenos formados por quatro anéis aromáticos. O que difere as duas moléculas é a presença de quatro ligantes fenil na molécula de rubreno. Conforme mostrado na tabela 2.1, a presença dos ligantes laterais na molécula de rubreno reduz a interação

doador	$J_0(mA/cm^2)$	$V_{oc}(V)$
rubreno	0,43	0,92
tetraceno	150	0,55

Tabela 2.1: Tabela dos valores de J_0 e V_{oc} obtidos para dispositivos contruídos na estrutura ITO/doador/ C_{60} /BCP/Al sob iluminação de 0,5 Sol (tabela adaptada da ref. 44).

entre os orbitais π da estrutura central dessa molécula com os orbitais π do C_{60} , reduzindo o valor de J_0 em duas ordens de grandeza em comparação com o valor obtido para o dispositivo construído com tetraceno. Como resultado, pode-se observar um aumento significativo no valor da tensão de circuito aberto. Para maiores detalhes recomenda-se a leitura da referência [44].

De acordo com o modelo apresentado, uma maneira de aumentar o valor da tensão de circuito aberto é aumentar o valor de EQE_{EL} , pois dessa forma o valor da corrente de saturação J_0 é diminuído (ver equações 2.8 e 2.10). Para que isso aconteça, é necessário garantir que apenas haja recombinação radiativa de pares elétron-buraco, conforme já previsto pelo modelo de Shockley-Queisser, eliminando todas as formas de recombinação não-radiativa.

Tendo em vista a participação de cada uma das grandezas discutidas no desempenho final do dispositivo, é possível buscar novos materiais com propriedades que levem a uma melhor eficiência de conversão de potência. Isso pode ser conseguido, por exemplo, através da inserção de determinados grupos químicos na estrutura dos polímeros, o que leva a uma alteração dos níveis de energia do material, modificando as propriedades da estrutura eletrônica da interface formada com o aceitador, bem como alterar o valor do “*gap*” de energia, fazendo com que o material seja sensível a uma faixa maior do espectro de emissão solar.

2.3 Métodos Computacionais

Para descrever a estrutura eletrônica de sistemas atômicos ou moleculares, bem como obter propriedades relacionadas com essa estrutura, devemos resolver um problema de muitos corpos cuja dinâmica é descrita pela equação de Schrödinger. Como esse tipo de problema não pode ser resolvido de forma exata, mesmo para sistemas muito pequenos, é necessário o uso de métodos aproximados, como o método variacional e métodos perturbativos. Nesta seção será feito um breve resumo de alguns métodos usados no estudo da estrutura eletrônica de moléculas. Para maiores detalhes sobre o formalismo usado nesses

métodos recomenda-se a leitura das referências citadas ao longo dessa seção.

A descrição de sistemas moleculares se tornou possível com o desenvolvimento de teorias de aproximação que viabilizaram a solução de um problema de muitos corpos de uma forma simplificada, como por exemplo a aproximação de Born-Oppenheimer, o método de Hückel e o método de Hartree-Fock, os dois últimos baseados no teorema variacional. Os métodos aproximativos podem ser classificados como métodos de mecânica molecular (esse um método clássico), métodos “*ab initio*” ou de primeiros princípios e métodos semi-empíricos [45].

Embora o método Hartree-Fock seja bastante poderoso e muito utilizado, ele não leva em conta a correlação eletrônica. Além disso, o número de integrais a serem calculadas escala com o número de funções de base usadas. Dessa forma, a precisão dos resultados e o custo computacional são fatores limitantes para o uso desse método em sistemas com muitos átomos.

Algumas aproximações adicionais podem ser inseridas para minimizar os esforços computacionais e melhorar a concordância entre dados experimentais e simulações. Essas aproximações adicionais dão origem aos métodos semi-empíricos. Nesses métodos algumas das integrais eletrônicas que precisam ser calculadas são negligenciadas outras são parametrizadas por dados experimentais ou por simulações mais precisas.

Um método alternativo ao de Hartree-Fock e aos semi-empíricos é a Teoria do Funcional da Densidade [46]. Essa teoria trata as propriedades a serem estudadas como um funcional da densidade eletrônica ρ [46]. A maneira como os funcionais podem ser escritos confere a esse método uma grande versatilidade, permitindo a inclusão da correlação eletrônica.

Os pontos mais importantes desses métodos citados serão discutidos em maiores detalhes nas próximas seções. Antes, porém, é interessante uma breve revisão do método variacional, baseado no qual estão construídos os demais métodos a serem discutidos.

2.3.1 Método Variacional

A descrição de um sistema molecular usando o formalismo da mecânica quântica consiste em resolver a equação de Schrödinger para o sistema em questão e obter seus auto-estados e suas auto-energias para a molécula. Em outras palavras, obtendo a função de onda molecular, podemos obter todas as outras propriedades do sistema. Essa função de onda é obtida através da solução da equação de Schrödinger independente do tempo,

dada por:

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (2.11)$$

onde H é o operador Hamiltoniano que descreve a dinâmica do sistema, Ψ é a função de onda molecular e E é a auto-energia. O operador Hamiltoniano da equação 2.11 pode ser escrito como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha}e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right). \quad (2.12)$$

Na equação 2.12, o primeiro e o terceiro termos correspondem à energia cinética dos núcleos e à energia de repulsão entre os núcleos. O segundo e o quinto termos à energia cinética dos elétrons e à energia de repulsão entre os elétrons, enquanto que o quarto termo corresponde à energia atrativa entre os núcleos e os elétrons. Levando em conta o fato de que os núcleos são muito mais massivos que os elétrons e, portanto, muito mais lentos, é possível desprezar instantaneamente seu movimento, descartando o termo de energia cinética dos núcleos e acrescentando uma simplificação adicional no termo de atração entre elétrons e núcleos, uma vez que os núcleos estarão com seu movimento congelado. Com essa aproximação, conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer [47], a dinâmica de elétrons e núcleos pode ser desacoplada e o Hamiltoniano reescrito como a soma de um Operador Hamiltoniano eletrônico e um termo de interação entre os núcleos:

$$H = H_{el} + V_{NN}, \quad (2.13)$$

onde o Hamiltoniano eletrônico (H_{el}) é dado por:

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha}e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (2.14)$$

e o termo de interação entre os núcleos é

$$V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{r_{\alpha\beta}}. \quad (2.15)$$

O método variacional é uma ferramenta muito útil para se obter uma solução aproxi-

mada desse tipo de problema, uma vez que a função de onda Ψ não pode ser encontrada de forma exata. Esse método está baseado no teorema variacional, o qual garante que, para toda função ψ' bem comportada e que obedeça as condições de contorno do problema, o valor médio da energia (E) será sempre maior que o valor real da energia do estado fundamental (E_0), ou seja, o valor médio da energia quando calculado usando uma função de onda que não é a exata, será sempre maior que valor exato. Isso é representado através da seguinte desigualdade:

$$E = \frac{\langle \psi' | H | \psi' \rangle}{\langle \psi' | \psi' \rangle} \geq E_0. \quad (2.16)$$

A equação 2.16 é o passo inicial para a construção do método variacional, pois podemos usar uma função de onda tentativa e ajustar um parâmetro para que a energia seja mínima. Para isso, a função de onda aproximada pode ser escrita como uma combinação linear de funções de base da seguinte forma:

$$\psi = \sum_i^N c_i \phi_i, \quad (2.17)$$

onde os ϕ_k são as funções de base. Usando, por exemplo, os coeficientes c_i como parâmetros variacionais, resta buscar a função ψ que obedece a equação:

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0, \quad (2.18)$$

onde E é calculada usando a equação 2.16.

Resolvendo as i equações para os coeficientes c_i , temos a função de onda ψ como uma solução aproximada do problema.

2.3.2 Método Hartree-Fock

O método Hartree-Fock (HF) [48] foi desenvolvido para resolver de forma aproximada as equações da mecânica quântica para sistemas de muitos corpos, onde as partículas em questão são férmions, como por exemplo os elétrons. Esse método é muito utilizado em física atômica e molecular, uma vez que os problemas de átomos hidrogenóides e da molécula de hidrogênio ionizada, H_2^+ (ambos problemas de um elétron) são os únicos em que a equação de Schrödinger pode ser resolvida de forma exata.

Trata-se de é um método autoconsistente no qual se busca encontrar a função de

onda ψ de um sistema de muitos elétrons, na aproximação de Born-Oppenheimer, usando o teorema variacional, como descrito na seção anterior. A função de onda ψ é escrita como um produto antissimétrico de spin-orbitais atômicos, podendo ser escrita na forma de um determinante, conhecido como Determinante de Slater (dado pela equação 2.19), para garantir que o princípio de exclusão de Pauli seja atendido. Para simplificar o problema, a função de onda é descrita por um único determinante. conhecido como Determinante de Slater (dado pela equação 2.19).

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) & \cdots & \phi_N(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) & \cdots & \phi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(r_N) & \phi_2(r_N) & \cdots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (2.19)$$

Na expressão 2.19 os ϕ_i são os spin-orbitais (funções das coordenadas espaciais e de spin) e N é uma constante de normalização. A simplificação introduzida pela aproximação do determinante único consiste em substituir o problema de se encontrar uma função de onda que depende de N coordenadas pelo problema de se encontrar N funções de onda de um elétron.

A expressão para a energia eletrônica nesse método é dada por:

$$E_{HF} = \langle \psi | H_{el} + V_{NN} | \psi \rangle. \quad (2.20)$$

Os spin-orbitais podem ser escritos como um produto entre uma função das coordenadas espaciais e uma função das coordenadas de spin:

$$\phi = \begin{cases} \varphi(r)\alpha(\omega), & \text{para } spin \text{ "up"}, \\ \varphi(r)\beta(\omega), & \text{para } spin \text{ "down"}. \end{cases} \quad (2.21)$$

Considerando sistemas de camada fechada, pode-se fazer uma soma sobre as coordenadas de spin, restando apenas a parte espacial. Fazendo essa soma e usando as expressões dadas pelas equações 2.14 e 2.15 para o operador Hamiltoniano eletrônico e para o operador energia potencial de interação entre os núcleos, respectivamente, a energia E_{HF} pode ser escrita como:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} H_{ii} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN}, \quad (2.22)$$

sendo que as integrais de um elétron H_{ii} e as integrais de dois elétrons J_{ij} e K_{ij} , chamadas integrais de Coulomb e integrais de troca, respectivamente, são dadas pelas expressões:

$$H_{ii} = \langle \varphi_i(1) | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha i}}{r_{i\alpha}} | \varphi_i(1) \rangle, \quad (2.23)$$

$$J_{ij} = \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i(1) \varphi_j(2) \rangle, \quad (2.24)$$

$$K_{ij} = \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j(1) \varphi_i(2) \rangle. \quad (2.25)$$

Busca-se, então, por orbitais ϕ_i que minimizem a energia E_{HF} . Mostra-se que, para sistemas de camada fechada, os orbitais que atendem à condição anterior podem ser obtidos pela equação abaixo [49, 50].

$$F(1)\varphi_i(1) = \varepsilon_i\varphi_i(1), \quad (2.26)$$

onde F é o operador de Fock [47], que é escrito em termos dos operadores de Coulomb e de troca.

$$F(1) = H(1) + \sum_{j=1}^{N/2} [2J_j(1) - K_j(1)]. \quad (2.27)$$

A energia ε de cada orbital é obtida multiplicando ambos os lados da equação 2.26 por $\varphi_i(1)$ e integrando em todo o espaço. Somando sobre todos os $N/2$ estados ocupados, temos a expressão:

$$\sum_{i=1}^{N/2} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{N/2} H(1) + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (2.28)$$

Usando a expressão 2.28, a energia total, dada pela equação 2.22 pode ser escrita como:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + v_{NN}. \quad (2.29)$$

Uma forma mais operacional de se resolver o problema de Hartree-Fock foi introduzida

por Clemens C. J. Roothaan [51, 52], propondo a expansão dos orbitais $\varphi_i(1)$ como uma combinação linear de um conjunto de funções de base χ_s , dada por 2.30.

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s, \quad (2.30)$$

onde os c_{si} são os coeficientes da expansão, usados como parâmetros variacionais. As funções mais utilizadas em cálculos dos orbitais são as funções do tipo gaussiana, devido à facilidade de se calcular as integrais de um e dois elétrons.

Introduzindo essa equação na equação de autovalores 2.26, obtém-se a equação secular

$$\det(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0. \quad (2.31)$$

Essa expressão, após alguns passos de álgebra, pode ser escrita na forma matricial:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon, \quad (2.32)$$

conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothaan, onde \mathbf{C} é conhecida como matriz dos coeficientes e \mathbf{S} é a matriz de sobreposição. Essas equações são resolvidas de forma autoconsistente como esquematizado na figura 2.13 [53].

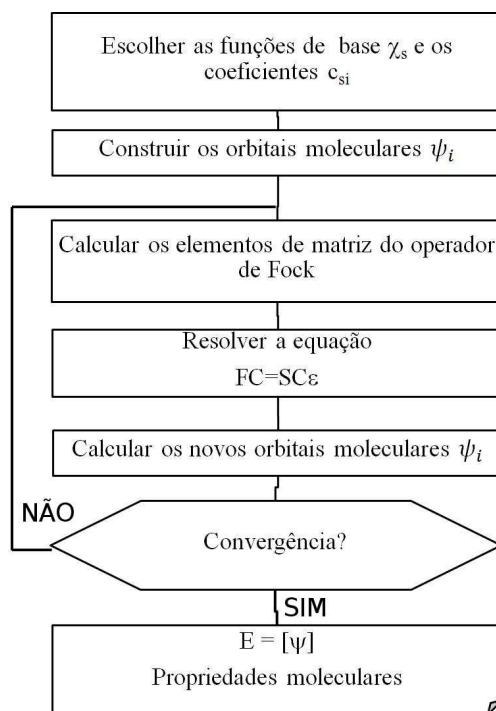


Figura 2.13: Fluxograma do ciclo autoconsistente para a determinação da energia e das propriedades do sistema.

2.3.3 Teoria do Funcional da Densidade

Nesse método, a energia total do sistema é escrita não como um funcional da função de onda Ψ , como no método Hartree-Fock, mas como um funcional da densidade eletrônica ρ [46], definida por:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i|^2. \quad (2.33)$$

Essa troca introduz uma grande simplificação, uma vez que a função de onda de um sistema contendo N elétrons é uma função de $3N$ coordenadas, enquanto a densidade eletrônica é uma função de apenas 3 coordenadas.

Os pilares desse método são os dois teoremas demonstrados por Hohenberg e Kohn em 1964 [54, 55]. O primeiro teorema mostra como pode ser determinado o potencial externo ao qual o sistema está sujeito.

Teorema 2.3.1 *O potencial externo $v(r)$ é determinado, a menos de uma constante aditiva, pela densidade eletrônica $\rho(r)$.*

A expressão para o potencial externo e, portanto, a prova desse teorema é obtida através do valor médio da energia, dado pela primeira parte da expressão 2.16.

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i(1) | \nabla_i^2 | \psi_i(1) \rangle - \sum_{\alpha} \int \frac{Z_{\alpha} \rho(1)}{r_{1\alpha}} dv_1 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(1)\rho(2)}{r_{1\alpha}} dv_1 dv_2 + E_{xc}[\rho] \quad (2.34)$$

Os três últimos termos da expressão 2.34 estão relacionados com o potencial externo. Esse potencial é formado por dois termos clássicos, relacionados com atração elétron-núcleo e repulsão elétron-elétron e por um termo não-clássico, chamado de potencial de troca-correlação, que pode ser obtido pela relação abaixo:

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.35)$$

Aqui se pode ver claramente uma das vantagens desse método sobre o método Hartree-Fock, pois é possível a inclusão desse termo de troca-correlação de forma aproximada, o que torna os resultados obtidos por esse método mais precisos, pois, embora o termo de troca seja exato no método Hartree-Fock, o termo de correlação é negligenciado.

O segundo teorema mostra a forma de se obter os orbitais de Kohn-Sham (orbitais-KS), os quais são a solução do problema. Baseado no teorema variacional, esse teorema determina um limite inferior para o valor da energia $E_v[\rho'(r)]$.

Teorema 2.3.2 *Para uma densidade eletrônica não exata $\rho'(r)$, de modo que $\rho'(r) \geq 0$, a energia E_0 do estado fundamental, obtida usando a densidade eletrônica exata ρ , obedece a desigualdade:*

$$E_v[\rho'(r)] \geq E_0 .$$

Dessa forma, conforme assegurado por esse teorema, podemos fazer o uso de uma função não exata para descrever os orbitais-KS, o que irá produzir uma densidade eletrônica $\rho'(r)$ não exata, e, ajustando um parâmetro variacional, determinar os orbitais-KS que minimizam o funcional E . Esse procedimento é feito de forma análoga ao adotado no método Hartree-Fock, mostrando que os orbitais que extremizam o funcional obedecem a equação de auto-valor dada por 2.36

$$F_{KS}\psi_i(1) = \varepsilon_i\psi_i(1), \quad (2.36)$$

onde o operador F_{KS} , denominado operador de Kohn-Sham é dado por:

$$F_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \sum_{j=1}^N J_j(1) + v_{xc}[1], \quad (2.37)$$

sendo $J_j(1)$ o operador de Coulomb e v_{xc} dado pela equação 2.35, o operador de troca-correlação. Ainda de forma análoga ao método Hartree-Fock, usando a expansão introduzida por Roothaan (equação 2.30), serão encontradas as equações a serem resolvidas de forma auto-consistente. A aproximação adicional inserido nesse método é a determinação do funcional de troca-correlação.

Existem várias aproximações para o termo de troca-correlação, as quais são comumente classificadas como aproximações de densidade local (LDA), aproximações de gradiente generalizado (GGA), dentre outras. Na aproximação LDA, o funcional de troca-correlação é escrito em termos da energia de troca e correlação de um elétron mergulhado em um gás homogêneo de elétrons com densidade eletrônica ρ [56]. Nessa aproximação, a energia de troca-correlação é dada por:

$$E_{xc}^{LDA} = \int d^3r \epsilon_{xc}^{unif.}(\rho), \quad (2.38)$$

sendo ρ a densidade eletrônica. A aproximação GGA inclui uma dependência com o gradiente da densidade eletrônica, sendo, portanto, a energia E_{xc} dada por:

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3r \epsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (2.39)$$

Exemplos de funcionais da classe LDA são os funcionais de Slater (S) e o funcional escrito usando o funcional de Slater para o termo de troca e o funcional de Vosko-Wilk-Nusair para o termo de correlação (SVWN). Da classe GGA podem ser citados os funcionais BLYP, o qual é uma combinação dos funcionais de Becke-88 usado para o termo de troca e Lee-Yang-Parr para o termo de correlação e o funcional B3LYP, semelhante ao anterior exceto pelo fato de usar uma contribuição do funcional de Hartree-Fock para o termo de troca, motivo pelo qual é chamado de funcional híbrido. Maiores detalhes podem ser obtidos nas referências [53, 55, 56].

2.3.4 Análise de Decomposição de Carga

A função de onda molecular obtida através dos métodos descritos nas seções anteriores é muito complexa, mesmo para sistemas moleculares muito pequenos. Por isso costuma-se apresentar os resultados na forma de diagramas, como os diagramas de níveis de energia, diagramas de interação de orbitais, gráficos de Densidade de Estados (DOS, do inglês “*Density of states*”) ou através de isosuperfícies mostrando a distribuição espacial dos orbitais. Utilizando essas formas de representação torna-se possível entender algumas propriedades da molécula estudada, bem como determinar como cada grupo químico que a constitui contribui para a formação dos orbitais moleculares e, por consequência, para as propriedades relacionadas com sua estrutura eletrônica.

Para determinar a contribuição de cada grupo químico na formação dos orbitais moleculares utiliza-se a decomposição da molécula em questão em fragmentos. Dessa forma, os orbitais moleculares podem ser escritos como uma combinação linear de orbitais dos fragmentos. Essa técnica permite analisar a natureza das ligações químicas, a influência de ligantes na estrutura eletrônica, monitorar mudanças na estrutura eletrônica ocasionadas por excitações de elétrons e ainda quantificar transferências de carga.

A quantidade de carga transferida pode ser quantificada usando um método desenvolvido por Frenking e seus colaboradores [57, 58] e posteriormente aperfeiçoado [59], conhecido como Análise de Decomposição de Carga (CDA - do inglês “*Charge Decomposition Analysis*”). Nesse método, a fração de carga doada do fragmento A para o fragmento

B ou retro-doada, isto é, transferida do fragmento B para o fragmento A é quantificada analisando a contribuição dos orbitais ocupados dos fragmentos (OFOs - do inglês “*Occupied Fragment Orbital*”) e dos orbitais não-ocupados dos fragmentos (UFOs - do inglês “*Unoccupied Fragment Orbital*”) na composição dos orbitais moleculares (tanto ocupados quanto não ocupados). Juntamente com o termo de doação e retrodoação obtém-se o termo de polarização, devido à reorganização da densidade eletrônica, conforme esquematizado na figura 2.14

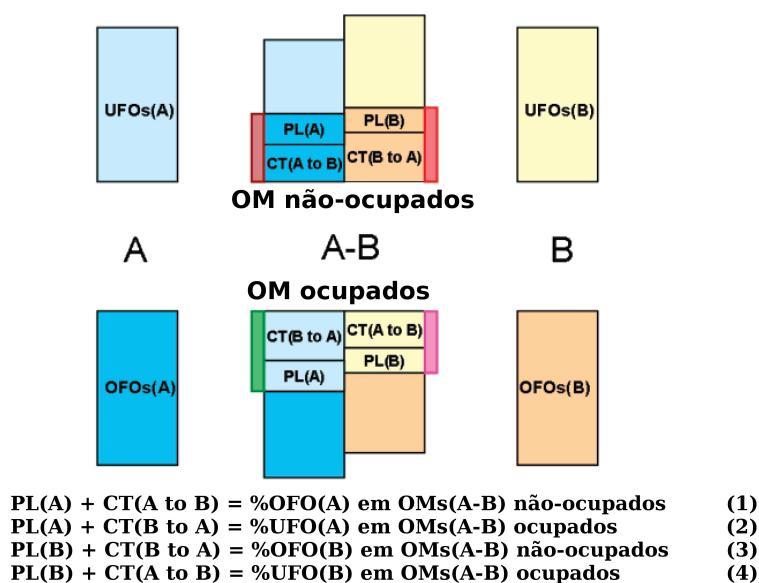


Figura 2.14: Composição dos orbitais moleculares (MO) em termos dos orbitais ocupados dos fragmentos (OFO) e orbitais não-ocupados dos fragmentos (UFOs). Figura adaptada da ref. [59].

O termo de transferência de carga (CT) resulta da interação entre OFOs de um fragmento (o qual será chamado de doador) com UFOs do outro fragmento (o qual se denomina aceitador), enquanto o termo de polarização (PL) é resultado da interação entre os OFOS dos fragmentos bem como dos UFOs. Para se obter a carga líquida transferida basta subtrair as linhas (1) e (2) mostradas na figura 2.14, enquanto o termo de polarização pode ser obtido subtraindo as linhas (2) e (3). Em caso de orbitais duplamente ocupados o termo CT deve ser multiplicado por 2. A fração de carga transferida será expressa em termos da carga elétrica fundamental.

Interfaces P3HT-C₆₀

3.1 Introdução

Sabe-se que um dos pontos chave para a eficiência de conversão de energia ótica em elétrica é a dissociação de pares elétron-buraco em interfaces doador-aceitador. Por isso dispositivos fotovoltaicos baseados em interfaces polímero-fulereno, onde os polímeros atuam como doadores e o fulereno atua como aceitador de elétrons, são amplamente estudados.

Apesar dos grandes avanços no campo experimental, pouco se sabe sobre o processo que faz a dissociação dos pares elétron-buraco em interfaces polímero-fulereno ser tão eficiente. Estudos propõem que dipolos formados em interfaces doador-aceitador criam uma barreira eletrostática capaz de auxiliar a dissociação dos pares [38, 40]. Entretanto, alguns aspectos deste mecanismo de dissociação devem ser considerados. A função de onda da molécula aceitadora e a função de onda da molécula doadora podem se sobrepor, criando estados eletrônicos que estão energeticamente situados dentro do “*gap*” do polímero, os quais são conhecidos como estados de transferência de carga (CT). Esses estados são formados pela sobreposição de estados ocupados do material doador com estados desocupados do aceitador e vice-versa, atuando como passos intermediários no processo de dissociação de cargas. A sobreposição destes estados produz uma transferência parcial de carga no estado fundamental que, somada ao rearranjo das distribuições eletrônicas e a interação dos dipolos permanentes das moléculas, leva à formação de um dipolo na interface, ao qual se atribui a eficiente dissociação de pares elétron-buraco.

Alguns trabalhos teóricos abordam esse problema através do estudo estrutura eletrônica de complexos formados por moléculas doadoras e aceitadoras. Em particular os

estudos de Linares et. al. e Bejonne et al. investigam a formação de um complexo doador-aceitador formado por pentaceno, atuando como doador e C_{60} atuando como aceitador [60, 61]. Nesses dois trabalhos duas moléculas apolares foram utilizadas. Devido a esse fato, o surgimento do dipolo na interface é resultado da polarização das nuvens eletrônicas e da transferência de carga no estado fundamental. Variando a distância entre as duas moléculas, os autores conseguiram separar a contribuição da transferência de carga no estado fundamental e da polarização, que é uma interação de longo alcance em comparação a interação responsável pela transferência de carga. Os resultados das simulações realizadas para esses complexos revelou que a polarização das nuvens eletrônicas é a maior responsável pela formação desse dipolo na interface, sendo a contribuição da transferência de carga minoritária uma vez que, para grandes distâncias de separação das moléculas, quando a fração de carga transferida tende para zero, a magnitude do dipolo sofre um decréscimo de apenas 15 %.

Kanai e Grossman realizaram um estudo da estrutura eletrônica da interface P3HT: C_{60} , porém usando condições periódicas [62]. Embora esse estudo apresente resultados importantes para o melhor conhecimento da estrutura eletrônica do sistema em questão, alguns aspectos locais, como por exemplo a formação de estados de transferência de carga são perdidos.

Outro ponto que deve ser levado em consideração é o fato de que a tensão de circuito aberto (V_{oc}) está diretamente relacionada com a diferença de energia entre o HOMO do doador e o LUMO do aceitador, diferença essa conhecida como gap efetivo [36, 37]. A interação entre esses orbitais de fronteira dos dois tipos de moléculas pode afetar mais esse parâmetro, que é de grande importância para a eficiência final do dispositivo.

Buscando ganhar algum conhecimento da estrutura eletrônica desse tipo de interface, bem como dos possíveis impactos que as interações já citadas podem causar no desempenho do dispositivo, dois dos materiais mais estudados no contexto de dispositivos fotovoltaicos (P3HT atuando como doador e C_{60} atuando como aceitador) foram simulados usando métodos semi-empíricos e DFT. Esse tipo de simulação pode ser útil para ganhar algum entendimento sobre interações, em nível molecular, que podem ser relevantes para entender e explicar fenômenos que são os fatores limitantes para um bom desempenho do dispositivo. Podem também servir de guia para o desenvolvimento de novos materiais com características que levem a uma melhor eficiência.

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos através das simulações para o complexo formado por um oligômero de 3-hexil-tiofeno (3HT, o qual será chamado de P3HT) e C_{60} . O intuito dessas simulações é entender como a estrutura eletrônica do

complexo influencia em parâmetros importantes para o desempenho do dispositivo: a tensão de circuito aberto (V_{oc}) e a eficiência de dissociação de excitons. Os resultados serão discutidos com base nos modelos apresentados nas seções 2.2.2 e 2.2.3.

3.2 Metodologia Computacional

O primeiro passo das simulações foi a determinação do funcional e do conjunto de funções de base a ser utilizado. Para esse procedimento foi escolhida a molécula de C_{60} , devido ao seu tamanho e alto grau de simetria. Nesse passo, a estrutura do C_{60} foi otimizada usando o método DFT, primeiramente variando o funcional usado e depois variando o conjunto de funções de base. Esses resultados são apresentados em maiores detalhes no Apêndice B. As simulações foram inicialmente feitas sem o uso de grupos de simetria (ou seja, o grupo de ponto $C1$) e posteriormente repetidas usando o grupo de ponto Ih , ao qual a molécula pertence. Ambos os casos apresentaram resultados equivalentes.

Uma vez que buscamos comparar os resultados de simulação com dados experimentais, bem como associar esses resultados com características operacionais de um dispositivo, deseja-se obter valores de níveis de energia dos orbitais de fronteira (os quais são responsáveis pelas características optoeletrônicas do material) próximos dos valores medidos. Como se sabe, é uma característica intrínseca dos métodos aproximados utilizados apresentar limitações na reprodução das energias de orbitais, em particular dos orbitais não-ocupados (também chamados orbitais virtuais). Assim, foi escolhido usar a combinação entre funcional e conjunto de funções de base que melhor reproduz esses valores, dentro das limitações do método, e cujo “*gap*” de energia (diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO) mais se aproxima dos valores experimentais. Os funcionais que melhor satisfizeram esse critério foram os funcionais BLYP [63, 64] e B3LYP [65–67], usados como funcional de troca-correlação e o conjunto de funções de base 3-21G(d,p) [68, 69], pois além de fornecer resultados satisfatórios é também o menor dentre os conjuntos de base que foram testados.

O segundo passo foi a determinação da estrutura usada para representar o polímero. Como se sabe, os polímeros são formados por cadeias muito longas, ou seja, possuem um alto grau de polimerização. Como o esforço computacional dos cálculos a serem realizados escala com o número de funções de onda a ser utilizado (o que aumenta com o número de átomos envolvidos), a simulação de estruturas contendo um número grande de átomos se torna proibitiva. Para resolver esse problema, escolheu-se a menor estrutura a partir da qual as energias dos orbitais de fronteira não sofrem variação com o aumento do

número de unidades de repetição (monômeros). Para isso, foram realizadas simulações de estruturas contendo três, quatro, cinco, sete e nove unidades de repetição. Cada uma dessas estruturas foi previamente otimizada usando o método semi-empírico PM3 [70], para reduzir o tempo de computação. Após as otimizações, foi realizado um cálculo de energia usando o método DFT, no qual o funcional de troca-correlação e o conjunto de funções de base usados foram os citados acima.

Tendo as estruturas otimizadas das moléculas isoladas, deu-se início o terceiro passo desse estudo, a simulação da estrutura eletrônica do complexo P3HT:C₆₀. Para construir essa estrutura, a molécula de fulereno foi colocada interagindo com o anel de tiofeno central do oligômero de P3HT contendo nove unidades (também foi utilizado o oligômero com 5 unidades). A distância de separação entre as duas estruturas foi mantida constante em 3,5 Å, de acordo com valores experimentais [62]. Foram consideradas duas orientações diferentes para o fulereno: uma com a molécula interagindo com a cadeia do polímero com sua face pentagonal (que chamaremos de configuração PF) e outra interagindo com sua face hexagonal (que será denotada configuração HF), conforme as simulações descritas na referência 20. Para essas duas diferentes conformações foram calculadas as propriedades eletrônicas, através de cálculos de energia, como já descritos. Usamos os pacotes GAMESS [71] e Gaussian03 [72]. As informações da estrutura eletrônica obtidas como resultados das simulações para o complexo foram tratadas usando os pacotes EASTCHEM [73] para obter informações sobre a composição dos orbitais e AOMIX [74, 75] para descrever a interação entre os orbitais e quantificar a fração de carga transferida da molécula doadora para a aceitadora.

3.3 Resultados e discussões

A Figura 3.1 mostra como variam as energias dos orbitais HOMO e LUMO dos oligômeros à medida que aumenta o número de unidades de repetição. Pode-se ver que as energias apresentam um comportamento assintótico, e, como as energias dos orbitais para oligômeros com 7 e 9 unidades apresentam pequena variação, concluiu-se que os cálculos das propriedades eletrônicas podem ser realizados com a estrutura contendo 9 unidades de 3HT.

O comprimento de um anel de tiofeno observado na estrutura otimizada (ver Figura 3.2) é de 3,90 Å, o que está perfeitamente de acordo com o valor medido que é de aproximadamente 3,91 Å ([38]). Os dados relacionados com a estrutura da molécula de C₆₀, mostrados no Apêndice B, também apresentam uma boa concordância com valores en-

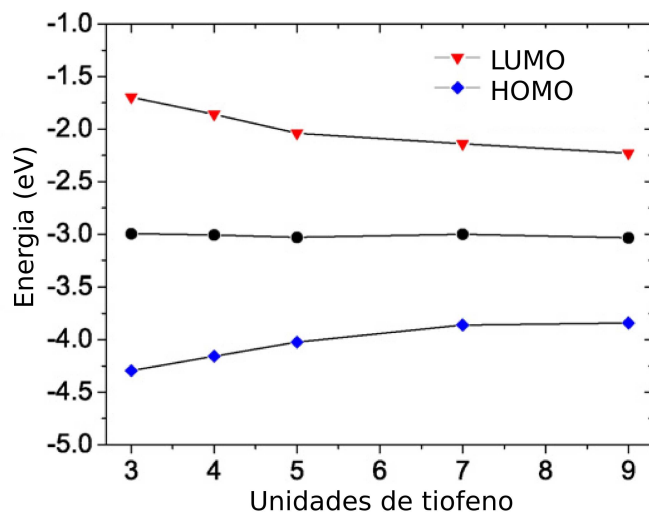


Figura 3.1: Variação da energia dos orbitais de fronteira de oligômeros de 3HT em função do número de unidades de repetição. A linha central corresponde a energia Fermi (figura retirada da referência [76]).

contrados na literatura.

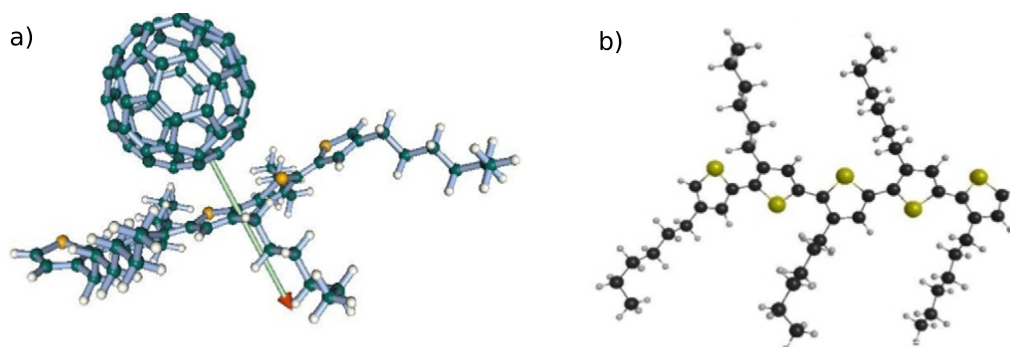


Figura 3.2: a) Dipolo elétrico formado na interface P3HT:C₆₀, b) estrutura de um oligômero contendo 5 unidades (extraída de ref. [76]).

Analisando a composição dos orbitais de fronteira, verificamos que o HOMO do complexo é formado 96,99% por funções de onda centradas no P3HT e 3,01% por funções de onda centradas na molécula de C₆₀, ou seja, há uma sobreposição entre as funções de onda das duas moléculas. Esse comportamento se inverte na formação do LUMO, o qual é formado predominantemente por funções de onda provenientes do C₆₀ (99,27% contra apenas 0,71% de contribuição do P3HT), mostrando que a sobreposição das funções de onda é maior na formação do HOMO em comparação com o LUMO. Esse resultado mostra que quando um par elétron/buraco é formado na interface, o que ocorre de fato é uma transferência de um elétron do doador para a molécula aceitadora, enquanto o buraco permanece no doador. O mesmo ocorre com pares elétron-buraco que foram gerados no polímero e difundiram, alcançando a interface antes de recombinarem.

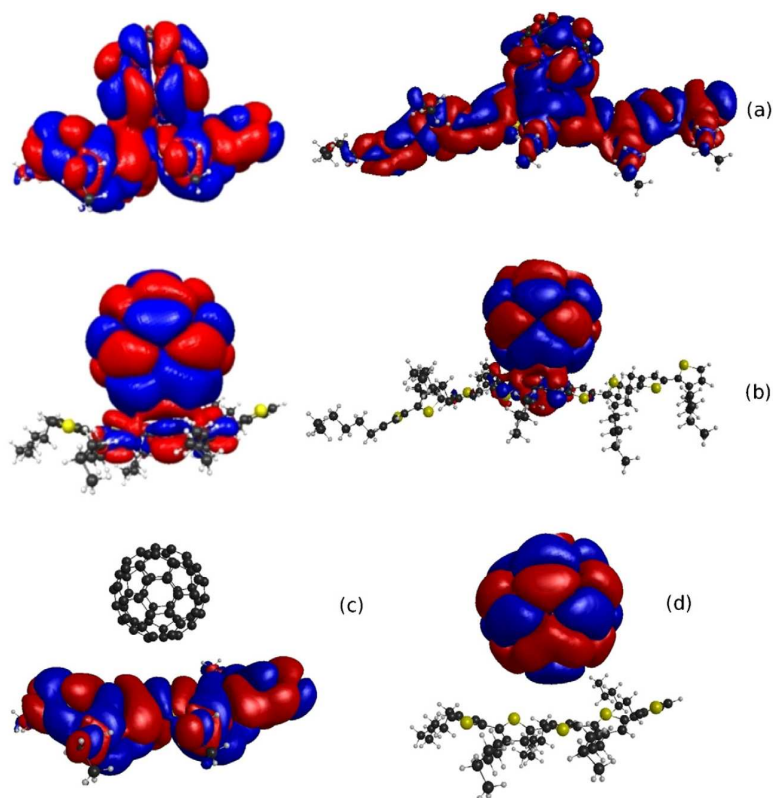


Figura 3.3: a) HOMO e b) LUMO de complexos P3HT:C₆₀ contendo cinco (esquerda) e nove (direita) unidades de tiofeno. em c) e d) são mostrados orbitais HOMO e LUMO, respectivamente para um complexo onde a distância entre as moléculas é de 6 Å [76].

Entretanto, analisando a Figura 3.3 a), é possível ver que, embora o HOMO seja predominantemente formado por orbitais do P3HT, há uma distribuição espacial desse orbital em torno do fulereno, o que é um indício de uma transferência de carga no estado fundamental. Por outro lado, o LUMO permanece bem mais concentrado em torno da molécula de C₆₀, com uma pequena distribuição na cadeia do P3HT, apenas na região próxima da interface entre as duas moléculas (figura 3.3 b)). Repetindo os mesmos cálculos realizados para o complexo, porém alterando a distância entre as moléculas para 6 Å, vemos que o HOMO passa a ser formado apenas pelo HOMO do P3HT isolado e o LUMO é formado apenas pelo LUMO da molécula de C₆₀ isolada, conforme mostrada na figura 3.3 c) e d). Esse fato reforça o resultados de que, na distância de equilíbrio entre as duas estruturas, os orbitais interagem produzindo uma transferência de carga, ou seja, produzindo estados híbridos que são conhecidos como estados de transferência de carga (CT).

Como consequência da transferência parcial de carga ocorrida no estado fundamental nessa interface, o P3HT adquire uma carga parcial positiva, enquanto o C₆₀ adquire uma carga parcial negativa, o que caracteriza um dipolo elétrico. A soma vetorial desse dipolo

de transferência de carga com o dipolo intrínseco do P3HT, bem como o rearranjo de carga devido à interação entre as nuvens eletrônicas das duas moléculas, leva à formação de um dipolo resultante que aponta da molécula de C_{60} para a de P3HT, conforme mostra a figura 3.2 a). Esse dipolo obtido através das simulações está alinhado de acordo com o que foi assumido em estudos prévios [38, 40] no qual o valor desse dipolo foi estimado em 4,7 D.

	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	p(D)
S3	-4,46	-3,62	3,42
S5	-4,19	-3,48	4,00
S5*	-4,90	-3,26	3,51
S7	-4,00	-3,62	2,19
S9	-4,00	-3,62	2,45

Tabela 3.1: Valores de energias dos orbitais HOMO e LUMO e do momento de dipolo obtidos nas simulações de complexos com diferentes números de unidades de tiofenos [76]. Os valores mostrados na tabela foram obtidos de simulações usando BLYP/3-21G(d,p), exceto para a estrutura S5*, cujo valores foram obtidos de simulações usando B3LYP/3-21G(d,p)

A tabela 3.1 mostra os valores do momento de dipolo para complexos formados por oligômeros de 3HT com o número de unidades de repetição variando de 3 até 9 (foram usados apenas números ímpares para que o C_{60} estivesse sempre interagindo com o anel de tiofeno central para a formação do complexo). Os valores obtidos são comparáveis com o valor estimado nos trabalhos citados [38, 40], podendo atuar como mediador no processo de dissociação dos pares elétron-buraco.

Para quantificar a altura da barreira sentida pelo buraco, localizado na cadeia de polímero, após a transferência do elétron para o fulereno, deve-se levar em consideração a interação do dipolo formado na interface com o dipolo gerado pelo excesso de carga de $-e$ que surge no C_{60} e o buraco que permanece no polímero, conforme mostrado na figura 3.4. O par elétron-buraco produz um forte campo elétrico \vec{E} nas vizinhanças do complexo. Esse campo elétrico forma um ângulo θ com o dipolo \vec{p} da interface, polarizando a molécula de polímero, induzindo um novo momento de dipolo \vec{p}_i .

Dessa forma, os níveis de energia do P3HT sofrem um deslocamento devido à energia potencial de orientação gerada pela interação entre \vec{p} (momento de dipolo formado no estado fundamental), \vec{p}_i (momento de dipolo induzido) e o campo elétrico \vec{E} . Nessas condições, a energia do HOMO do polímero sujeito a essas interações pode ser escrito como:

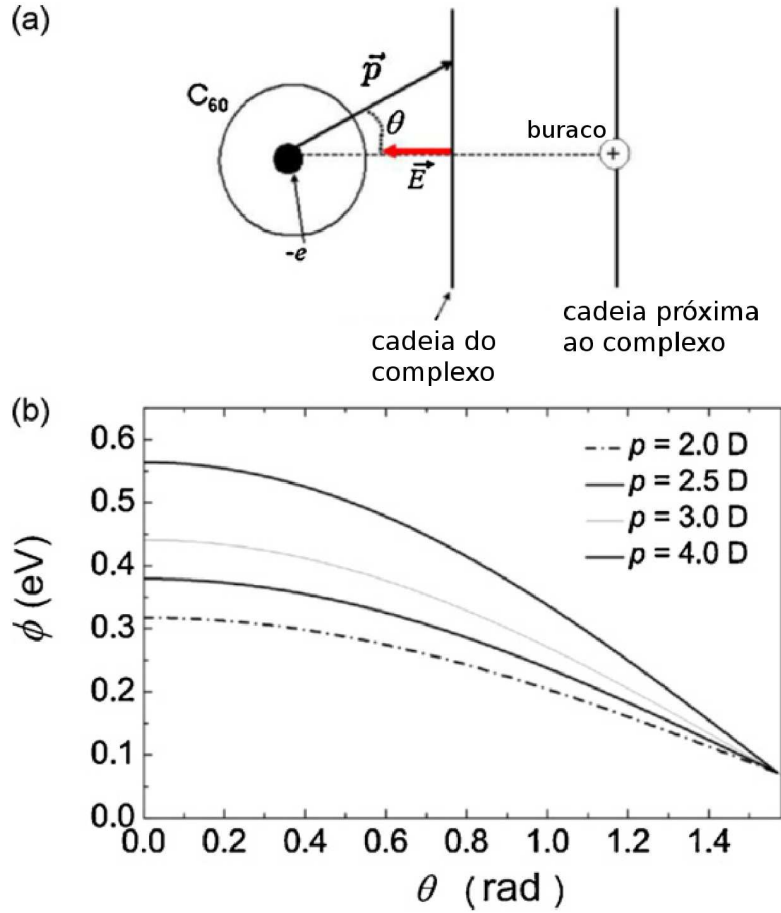


Figura 3.4: (a) Esquema para o complexo P3HT:C₆₀ após a transferência do elétron do polímero para o fulereno. (b) Altura da barreira de potencial para o buraco localizado na cadeia de polímero após a transferência do elétron para o aceitador [76].

$$E_{HOMO} = E_{0_{HOMO}} + \vec{p}\vec{E} + \vec{p}_i\vec{E}, \quad (3.1)$$

onde $E_{0_{HOMO}}$ é a energia do HOMO da molécula isolada. Usando a aproximação de que $\vec{p}_i = \alpha\vec{E}$, onde α é a polarizabilidade transversal do polímero, a equação 3.2 pode ser re-escrita como:

$$E_{HOMO} = E_{0_{HOMO}} + pE\cos\theta - \alpha E^2, \quad (3.2)$$

onde θ é o ângulo entre \vec{p} e \vec{E} .

A figura 3.4(b) mostra o gráfico da barreira de energia gerada definida como $\phi = E_{0_{HOMO}} - E_{HOMO}$ em função do ângulo θ para diferentes valores de \vec{p} . Esse resultado foi gerado usando $E = \frac{2e}{(4\pi\epsilon_0)r^2}$ com $r = 7 \text{ \AA}$, $\alpha = 32,8 \times 10^{-41} C^{-2} m^2 J^{-1} (\approx 20 a.u.)$ [76]. Fica claro que há um deslocamento energia considerável para o HOMO do polímero que forma o complexo após a transferência do elétron proveniente de um exciton gerado

por excitação ótica. Esse deslocamento de energia produz uma barreira de energia para o buraco, impedindo que esse seja transferido para a cadeia de polímero que compõe o complexo, confinando-o na cadeia de polímero adjacente. Também fica evidenciado a altura dessa barreira de energia é maior para o caso em que o dipolo \vec{p} (momento de dipolo formado no estado fundamental) está alinhado com o campo elétrico \vec{E} , ou seja, a configuração mais favorável para a dissociação de excitons é aquela em que o dipolo está apontando do aceitador para o doador alinhado a direção que une as duas moléculas que formam o complexo.

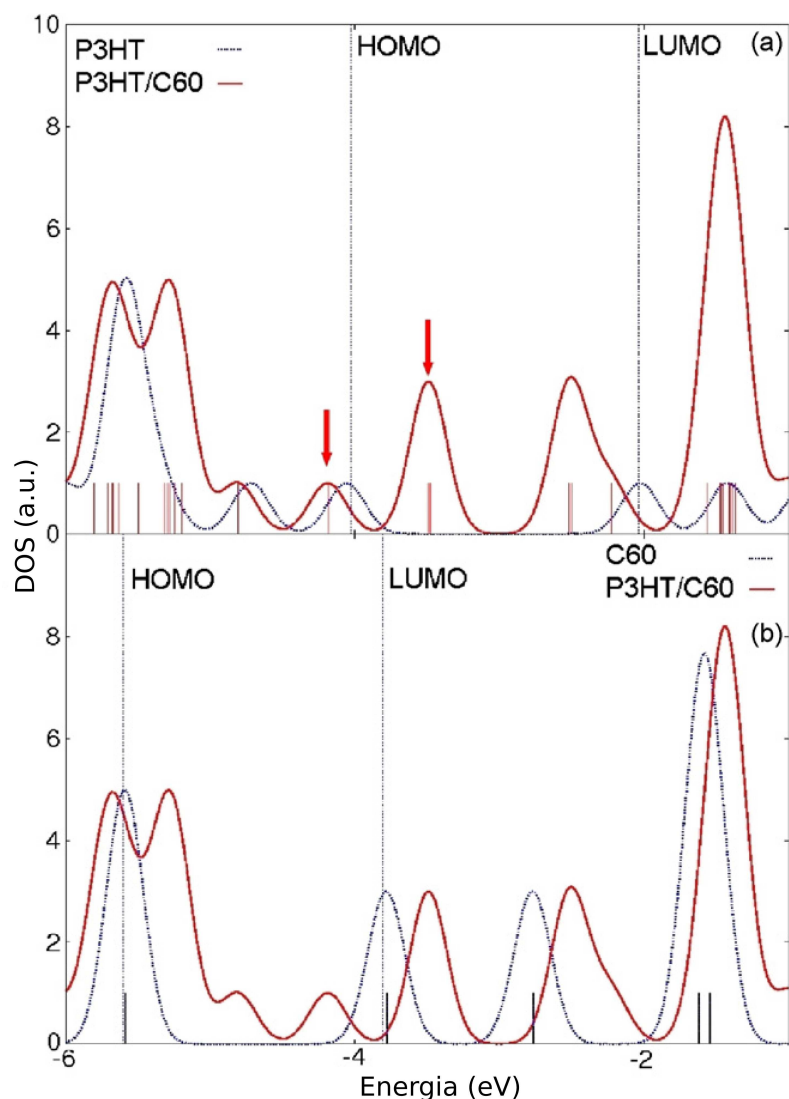


Figura 3.5: Comparação entre as densidades de estados do complexo P3HT:C₆₀ e a) P3HT e b) C₆₀. As setas indicam o HOMO (à esquerda) e o LUMO (à direita) do complexo [76].

Na comparação entre a densidade de estados (DOS) do complexo com as densidades de estados das moléculas isoladas, fica evidente que a interação entre os orbitais do doador e do aceitador levam à formação de estados eletrônicos que estão energeticamente situados dentro do “*gap*” das moléculas isoladas. A figura 3.5 mostra que o HOMO do complexo

possui uma energia que está situada dentro do gap do fulereno, enquanto o LUMO possui uma energia que está situada dentro do gap do P3HT.

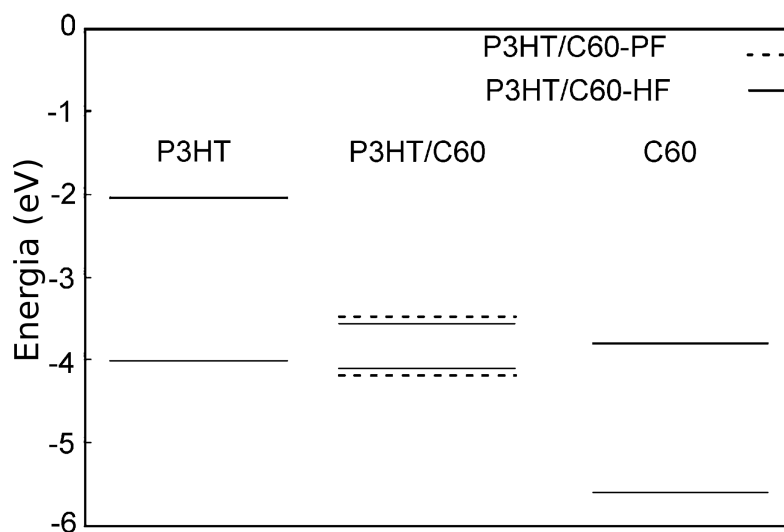


Figura 3.6: Níveis de energia do P3HT e C_{60} e do complexo formado pelas duas moléculas [76].

Para quantificar a transferência de carga no estado fundamental entre as moléculas que formam o complexo será usado método CDA [57, 58]. Esse método quantifica a transferência de carga analisando a contribuição de orbitais ocupados e não-ocupados na formação do HOMO do complexo. No complexo estudado essa transferência é dada pela combinação de orbitais ocupados do doador com orbitais não-ocupados do aceitador, formando orbitais ocupados do complexo. Usando a análise CDA, foi possível verificar que a contribuição do P3HT na formação do HOMO do complexo se dá majoritariamente pelos seus orbitais ocupados, enquanto o C_{60} contribui predominantemente com seus orbitais não ocupados, o que resulta em uma transferência de 0.06 elétron (resultado obtido usando BLYP/3-21G(d,p)) e 0.035 elétron para cálculos usando B3LYP/3-21G(d,p). Isso caracteriza de fato o HOMO do complexo como um CT.

Conforme discutido na seção sobre dispositivos fotovoltaicos do capítulo 2, a eficiência do dispositivo é diretamente proporcional à tensão de circuito aberto. Sendo assim, o V_{oc} é um parâmetro que deve ser levado em conta quando se busca entender os mecanismos que estão por trás do funcionamento desses dispositivos.

Alguns trabalhos propõem que o V_{oc} varia linearmente com a diferença de energia entre o HOMO do doador e o LUMO do aceitador, o que é conhecido com “*gap*” efetivo [77, 78]. Conforme mostra a figura 3.7, os níveis de energia do complexo estão deslocados com relação aos níveis de energia do P3HT e do C_{60} isolados. Assim, se for levada em consideração a diferença entre $HOMO_{doador} - LUMO_{complexo}$ na estimativa para o V_{oc} ,

pode-se esperar um aumento no seu valor. Isso se deve a uma contribuição de LUMO do P3HT para a formação do LUMO do complexo.

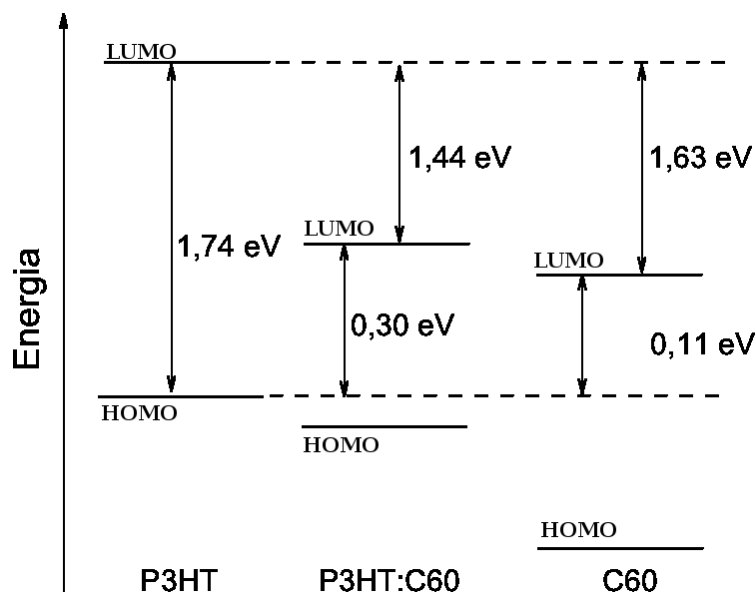


Figura 3.7: Diferença de energia $\text{HOMO}_{\text{doador}} - \text{LUMO}_{\text{aceitador}}$, a qual está relacionada com o V_{OC} e a diferença $\text{LUMO}_{\text{doador}} - \text{LUMO}_{\text{aceitador}}$, esta relacionada a perda de V_{oc} .

De acordo com o modelo baseado no limite de Shockley-Queisser e no princípio do balanço detalhado [43], descrito na seção 2.2.3, a formação dos CTs tem um papel prejudicial para o valor do V_{oc} . A formação desses estados leva ao surgimento de uma nova banda de absorção em energias menores que o gap do polímero, causando um aumento em (J_0) e, por consequência, uma redução no V_{oc} (ver equações 2.8 e 2.10).

As simulações do complexo P3HT:C₆₀ realizadas mostram a formação de estados de transferência de carga, resultando em um gap de energia para o complexo de 1,32 eV, valor esse que está dentro da faixa de valores medidos e mostrados na figura 2.12. Sendo o “gap” do P3HT aproximadamente 2 eV, fica claro que a formação dos CTs na interface doador/aceitador leva ao surgimento de uma nova banda de absorção com valor abaixo do “gap” do polímero, cuja consequência é uma limitação do valor de V_{oc} .

3.4 Conclusão

As simulações apresentadas nesse trabalho mostram que as funções de onda do doador (P3HT) e do aceitador (C₆₀) se sobrepõem na formação do complexo. Como consequência ocorre o surgimento de estados eletrônicos situados energeticamente dentro do “gap” das moléculas isoladas, conhecidos como estados de transferência de carga.

Pela análise da composição dos orbitais pode-se observar que o HOMO do complexo é formado 96,99% por funções de onda centradas no P3HT e 3,01% por funções de onda centradas na molécula de C_{60} . Embora haja uma contribuição majoritária do P3HT na formação do HOMO, há uma considerável distribuição espacial desse orbital ao redor da molécula de C_{60} . Esse comportamento se inverte na formação do LUMO, o qual é formado predominantemente por funções de onda provenientes do C_{60} (99,27% contra apenas 0,71% de contribuição do P3HT). Esse resultado mostra que quando um par elétron/buraco fotoexcitado é formado na interface, o que ocorre de fato é uma transferência de um elétron do doador para a molécula aceitadora, enquanto o buraco permanece no doador. O mesmo ocorre com pares elétron-buraco que foram gerados no polímero e difundiram, alcançando a interface antes de recombinarem.

Como consequência da sobreposição dos orbitais, ocorre uma transferência parcial de carga no estado fundamental do P3HT para o C_{60} . Essa transferência dá origem a um dipolo elétrico na interface. A soma vetorial desse dipolo de transferência de carga com o dipolo intrínseco do P3HT, bem como o rearranjo de carga devido à interação entre as nuvens eletrônicas das duas moléculas, leva à formação de um dipolo resultante que aponta da molécula aceitadora para a molécula doadora. Esse dipolo obtido através das simulações está alinhado de acordo com o que foi assumido no modelo proposto por Arkhipov.

Embora os CTs contribuam para a formação do dipolo na interface auxiliando o processo de dissociação dos éxcitons, eles contribuem de forma desfavorável para o V_{oc} , uma vez que levam a um aumento da J_0 e em consequência uma redução do valor do V_{oc} . Por outro lado a formação dos CTs faz com que os níveis de energia do complexo estejam deslocados em relação aos níveis de energia do P3HT e do C_{60} isolados, o que pode ocasionar um aumento no seu valor da tensão de circuito aberto. Esses resultados sugerem a existência de dois efeitos que concorrem entre si. Por um lado os CTs diminuem a perda de V_{OC} , devido a contribuição de LUMO do P3HT para a formação do LUMO do complexo, por outro lado a absorção de luz em energias abaixo do gap do polímero provoca um aumento do corrente de saturação medida no escuro (J_0), e por consequência uma redução do V_{oc} , se sobrepondo ao outro efeito.

Interfaces P3HT-PCBM

4.1 Introdução

A molécula de C_{60} possui características muito interessantes, dentre as quais a sua alta eletroafinidade. Essa propriedade se deve em parte a grande simetria que a molécula apresenta, pertencendo ao grupo de ponto I_h , o que faz com que o LUMO da molécula seja formado por um estado triplamente degenerado, com simetria T_{1u} , e com uma energia mais baixa em comparação com a maioria dos semicondutores orgânicos. Isso faz com que o fulereno seja uma excelente molécula aceitadora em dispositivos fotovoltaicos. Entretanto, sua alta simetria faz com que essa molécula seja apolar, sendo insolúvel em praticamente todos os solventes usados no processamento dos materiais usados como camada ativa nesses dispositivos. Assim, o C_{60} deve ser evaporado e não depositado através de solução para a formação de filmes. Por isso dispositivos usando esse material são sempre construídos na arquitetura de bicamada.

Uma alternativa para esse problema apresentado por dispositivos em bicamada é o uso de uma mistura entre os materiais doadores e aceptadores, formando o que é chamado de heterojunção de volume. Nesse caso, os materiais doadores e aceptadores devem ser solúveis no mesmo solvente para que possam ser depositados a partir de uma solução contendo partes dos dois materiais. Para atender essa necessidade, é comum o uso de um derivado do fulereno funcionalizado, chamado *[6,6]-fenil - ácido butirico C61-metil-ester* (PCBM), que é solúvel nos solventes orgânicos mais usados.

A molécula de PCBM é obtida pela funcionalização do C_{60} através da inserção de um grupo funcional oxigenado (éster), tornando a molécula polar. Essa funcionalização tem impacto direto na estrutura da molécula, quebrando a simetria do C_{60} , o que repercute na

estrutura eletrônica, quebrando a degenerescência do seu orbital LUMO. Por consequência, ocorrem mudanças drásticas na formação do complexo com um material doador, como por exemplo o P3HT.

Como foi discutido na seção anterior, a estrutura eletrônica do complexo formado entre doador/aceitador tem influência direta nas propriedades fotovoltaicas do dispositivo.

Dada a larga utilização de heterojunções polímero:PCBM e o fato de que a heterojunção P3HT:PCBM produz os dispositivos com as maiores eficiências reportadas na literatura (dispositivos baseados nesse tipo de interface atingem eficiência de conversão de potência maior do que 8% [79, 80]), as mesmas simulações da estrutura eletrônica realizadas para o complexo P3HT:C₆₀ foram repetidas para essa interface, buscando entender quais as diferenças e semelhanças da estrutura eletrônica desses complexos e como isso pode influenciar no funcionamento de dispositivo fotovoltaicos.

4.2 Metodologia Computacional

Nas simulações do complexo P3HT:PCBM foi usada a mesma estrutura com 9 unidades de 3HT usada nas simulações do complexo P3HT:C₆₀. A molécula de PCBM foi construída seguindo um procedimento semelhante ao adotado para as outras moléculas. Partindo da estrutura do C₆₀ usada nas simulações do complexo envolvendo essa molécula, foi inserido o grupo funcional que compõem esse derivado do fulereno. Então a nova molécula foi otimizada usando o mesmo método semi-empírico PM3 e, após a otimização, um cálculo de energia usando o método DFT no qual os funcionais de troca e correlação bem como os conjuntos de funções de base usados foram os mesmos usados nas simulações discutidas no capítulo anterior (BLYP e B3LYP).

Partindo das estrutura de P3HT e PCBM otimizadas, foi construída a estrutura do complexo. Entretanto, para calcular as propriedades eletrônicas do complexo P3HT:PCBM temos que considerar um passo adicional em relação às simulações do complexo P3HT:C₆₀. A quebra de simetria causada pela inserção de um grupo funcional na molécula de fulereno faz com que a orientação do grupo funcional do PCBM, relativo à cadeia do polímero, altere as propriedades eletrônicas do complexo. Foi necessário, portanto, gerar a curva de energia potencial a fim de encontrar todas as configurações que correspondem a mínimos de energia. A simulação para obter a curva de energia potencial consiste em uma varredura da energia total da molécula (conhecida como “*scan*” de energia), variando o ângulo formado por um ponto de referência, definido por uma ligação contida no grupo funcional

do PCBM e um plano paralelo à cadeia do polímero, conforme ilustrado na Figura 4.1.

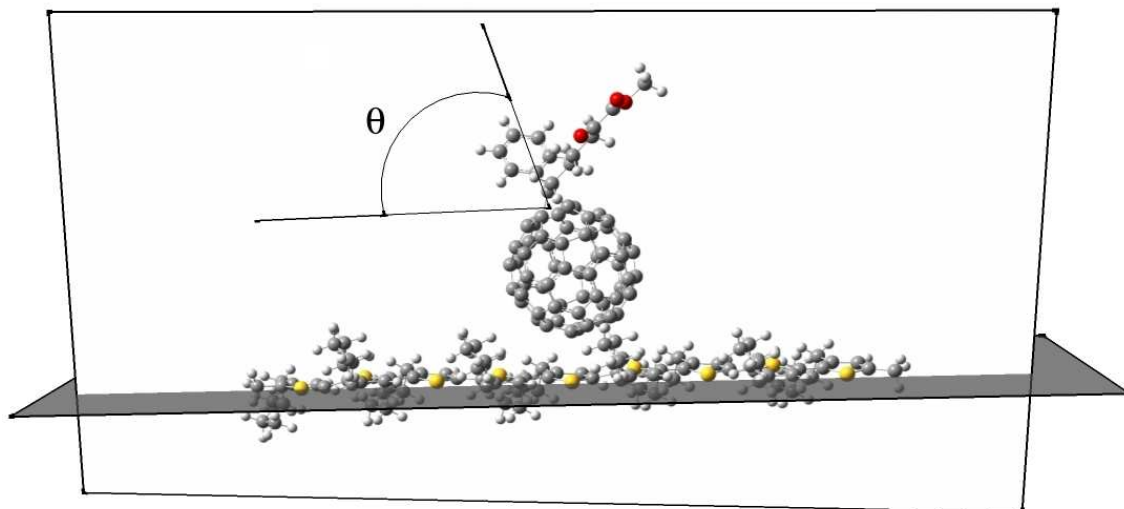


Figura 4.1: Esquema da estrutura utilizada para gerar a curva de energia potencial.

Essa simulação foi feita usando tanto o método Hartree-Fock com o conjunto de funções de base 3-21G(d,p) como com o método DFT, usando BLYP como funcional de troca e correlação e o mesmo conjunto de funções de base.

Após encontradas as conformações estáveis, cálculos de energia foram realizados para cada uma das estruturas, usando o método DFT (BLYP/3-21G(d,p) e B3LYP/3-21G(d,p)). Essas simulações, bem como as simulações de “scan” de energia foram realizadas usando o pacote Gaussian03 [72]. Na sequência, as propriedades da estrutura eletrônica, como a densidade de estados (DOS) e quantidade de carga transferida, foram obtidas usando o pacote AOMIX [74, 75] e a composição dos orbitais foi obtida usando o pacote EASTCHEM [73].

4.3 Resultados e discussões

Os valores de energia dos orbitais de fronteira do PCBM, mostrados na tabela 4.1 estão em boa concordância com os valores encontrados na literatura, porém, com uma particularidade. O funcional BLYP reproduz melhor a energia do HOMO, em comparação com o B3LYP, enquanto este último reproduz com maior fidelidade a energia do LUMO. Isso se deve à maneira diferente com que os dois funcionais tratam os termos de troca e correlação (o funcional B3LYP é um funcional híbrido, inserindo uma parcela de Hartree-Fock no termo de troca-correlação enquanto o funcional BLYP é um funcional puro, isto é, não inclui parcela de Hartree-Fock). Por isso, todas as simulações a serem realizadas para

o complexo P3HT:PCBM foram realizadas usando ambos os funcionais. Um resultado importante obtido dessas simulações é o valor do momento de dipolo da molécula de PCBM, 4.91 D (obtido com o funcional BLYP) e 5.04 D (obtido com o funcional B3LYP). Esse dipolo permanente, cuja componente de maior valor aponta na direção do grupo funcional, terá um impacto significativo na formação do dipolo no complexo P3HT:PCBM.

	BLYP	B3LYP	Literatura [81, 82]
E_{HOMO} (eV)	-6,15	-5.25	-6,1
E_{LUMO} (eV)	-3,47	-3.62	-3,70

Tabela 4.1: Valores de energias dos orbitais HOMO e LUMO obtidos nas simulações para o PCBM.

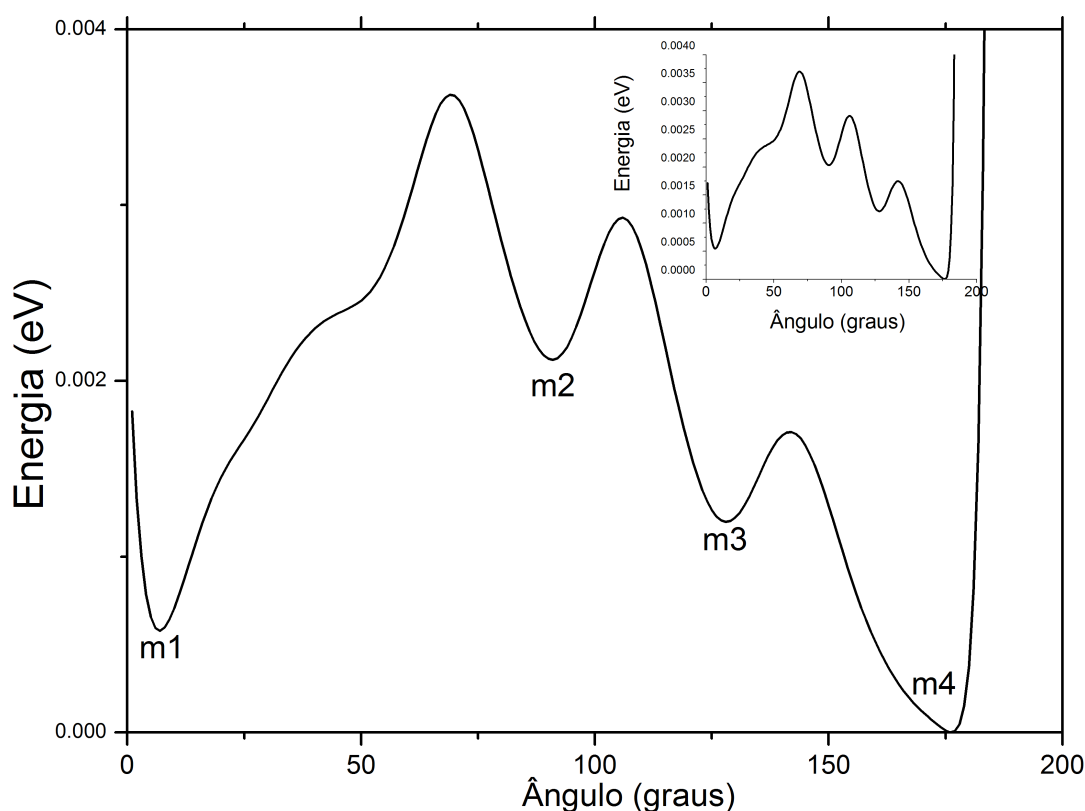


Figura 4.2: Curva de potencial em função da orientação do grupo funcional do PCBM com relação à cadeia de P3HT de simulação BLYP/3-21G(d,p). No alto a mesma curva, porém obtida com simulação HF/3-21g(d,p).

A curva de potencial obtida mostra a existência de quatro conformações estáveis, rotuladas por m1, m2, m3 e m4, respectivamente, as quais são mostradas na figura 4.3. Todos os quatro mínimos estão muito próximos em energia, com uma máxima altura de barreira entre dois mínimos de aproximadamente 0,003 eV, o que é muito menor que a energia térmica média à temperatura ambiente ($kT \approx 0,025$ eV). Isso significa que todos são estatisticamente equiprováveis, ou seja, as quatro configurações identificadas como estáveis podem estar presentes em uma amostra do material à temperatura ambiente.

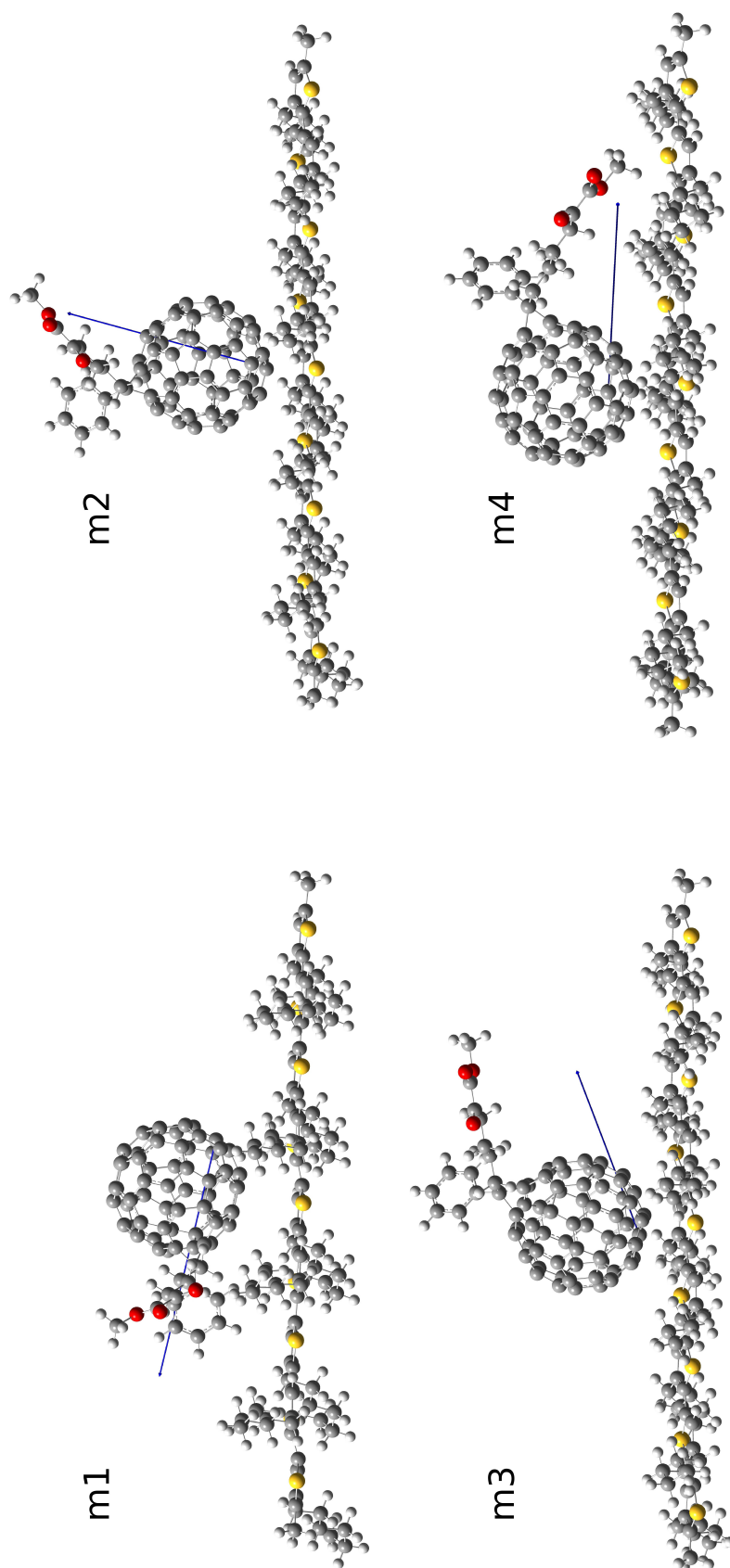


Figura 4.3: Estruturas e momentos de dipolos para as quatro conformações de equilíbrio. Figuras obtidas através de cálculos DFT B3LYP/3-21G(d,p)

A Figura 4.4 a) e b) ilustra a distribuição espacial do HOMO e LUMO do complexo, respectivamente.

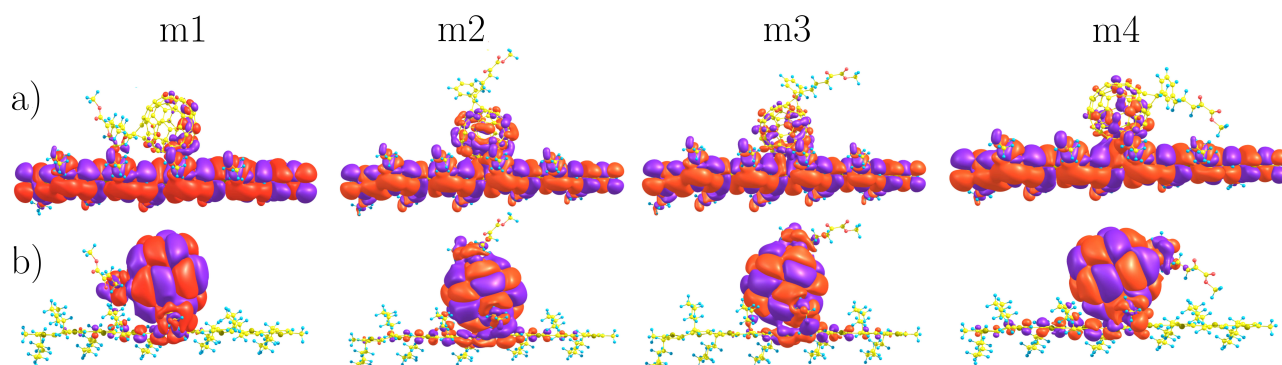


Figura 4.4: a) HOMO do complexo e b) LUMO do complexo. Figuras obtidas através de cálculos DFT B3LYP/3-21G(d,p)

É possível ver que os HOMOs são formados, principalmente, pela função de onda centrada na cadeia do polímero e do LUMO são formadas predominantemente por funções de onda centradas na molécula do PCBM, de forma semelhante ao que ocorre com o complexo discutido anteriormente. Essa semelhança mostra que a característica de sobrepor os orbitais do aceitador com os orbitais do doador foi preservada na molécula de PCBM e, portanto, é esperada uma transferência de carga também nesse complexo.

	m1	m2	m3	m4
P3HT	99,61 %	99,37 %	99,66 %	99,69 %
PCBM	0,25 %	0,44 %	0,26 %	0,16 %

Tabela 4.2: Contribuições do P3HT e PCBM na formação do HOMO do complexo. Resultados obtidos através de cálculos DFT B3LYP/3-21G(d,p).

As contribuições de cada molécula na formação do HOMO e LUMO do complexo é mostrada na tabela 4.2. Verificou-se que o HOMO é composto majoritariamente por orbitais provenientes do P3HT. A contribuição de cada molécula na formação do LUMO do complexo é mostrada na tabela 4.3.

	m1	m2	m3	m4
P3HT	0,80 %	2,17 %	1,48 %	0,71 %
PCBM	99,12 %	97,78 %	98,49 %	99,24 %

Tabela 4.3: Contribuições do P3HT e PCBM na formação do LUMO do complexo. Resultados obtidos através de cálculos DFT B3LYP/3-21G(d,p).

Pode-se ver que em duas das conformações (m2 e m3) há uma maior sobreposição dos orbitais do P3HT e do PCBM. Em particular, a conformação m2 é também a que possui

maior sobreposição de orbitais na formação do HOMO do complexo (99,3 %(P3HT) + 0,4 %(PCBM)).

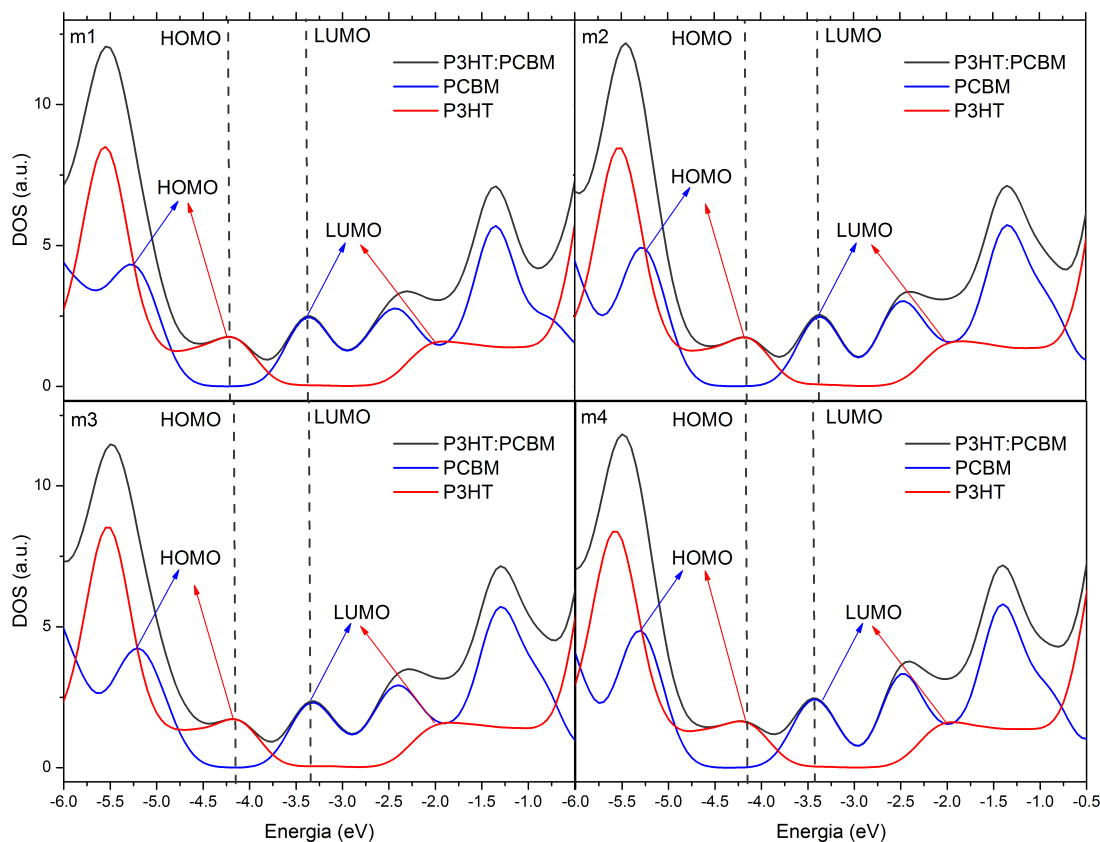


Figura 4.5: Comparação entre as densidades de estado do complexo P3HT:PCBM com as densidades de estado do P3HT e PCBM isolados. Resultados obtidos através de simulações usando B3LYP/3-21G(d,p).

Os resultados obtidos através da análise da composição dos orbitais mostra que o HOMO do complexo é predominantemente formado pelo HOMO do P3HT, enquanto o LUMO é majoritariamente formado pelo LUMO do PCBM, como também evidencia a comparação das densidades de estados, mostrada na Figura 4.5.

De forma análoga ao que foi discutido no capítulo 3 para o complexo P3HT:C₆₀, pode-se concluir que quando um par elétron/buraco encontra o complexo ou quando o próprio complexo é excitado opticamente o que ocorre de fato é uma transferência de um elétron do doador para a molécula aceitadora, enquanto o buraco permanece no doador.

A tabela 4.4 mostra que todas as conformações estáveis têm uma transferência de carga maior em comparação com o complexo formado por C₆₀ (a fração da carga fundamental transferida no complexo P3HT:C₆₀ foi de 0,06 e 0,035 obtida com os funcionais BLYP e B3LYP, respectivamente). Uma possível explicação para essa transferência de carga bem mais pronunciada nesse complexo é a quebra da simetria dos orbitais, fazendo com

	m1	m2	m3	m4
BLYP	0,176 <i>e</i>	0,198 <i>e</i>	0,321 <i>e</i>	0,118 <i>e</i>
B3LYP	0,170 <i>e</i>	0,183 <i>e</i>	0,308 <i>e</i>	0,112 <i>e</i>

Tabela 4.4: Valores obtidos para a carga transferida do P3HT para o PCBM em termos de fração da carga elétrica fundamental. Esses valores foram obtido utilizando a análise CDA [57–59].

que haja uma maior sobreposição de orbitais. Para verificar essa possível explicação foram realizadas simulações para o complexo, porém, fazendo algumas alterações nos grupos funcionais da molécula de PCBM. As estruturas desses complexos modificados são mostradas na figura 4.6. Vale ressaltar que essas estruturas de PCBM modificadas são idealizadas, não correspondendo a que já tenham sido sintetizadas. O intuito dessas simulações é apenas avaliar como os grupos funcionais influenciam na quantidade de carga transferida no estado fundamental.

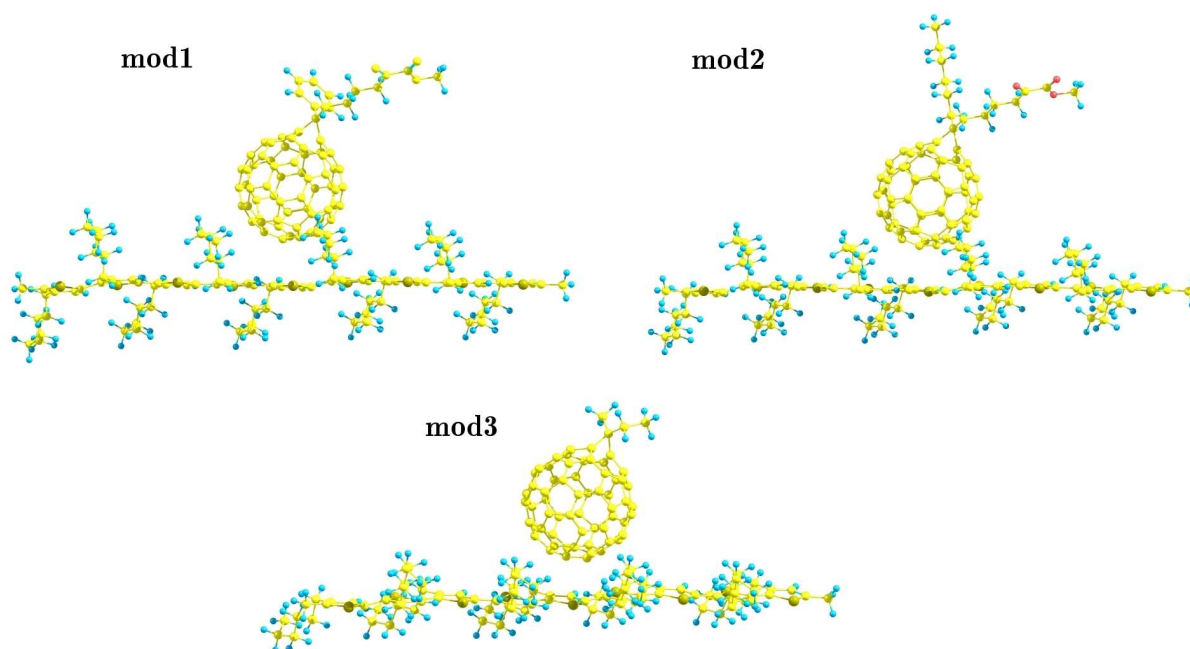


Figura 4.6: Estruturas dos complexos com modificações nos grupos funcionais da molécula de fulereno. mod1 consiste em uma estrutura onde os oxigênios do grupo éster foram substituídos por carbonos, em mod2. o ligante fenil foi substituído por um ligante alquil e em mod3 ambos os grupos foram substituídos por ligantes alquil (fenil substituído por metil e ligante oxigenado por etil).

Realizando os mesmos procedimentos já relatados, a quantidade de carga transferida (CT) foi quantificada para esses três complexos modificados.

Conforme mostra a tabela 4.5, embora os grupos funcionais sejam substituídos trocados, não há alteração nos valores de CT, mesmo quando são usados os grupos funcionais mais simples (metil e etil, no caso da estrutura mod3). Portanto, é possível concluir que

	mod1	mod2	mod3
CT	0,308 e	0,307 e	0,307 e

Tabela 4.5: Valores obtidos para a carga transferida para as modificações do complexo P3HT:PCBM. Esses valores foram obtido utilizando a análise CDA [57–59] a partir de simulações DFT B3LYP/3-21G(d,p).

a quebra da simetria da molécula, e por consequência dos orbitais, é responsável pelo aumento da transferência de carga quando comparado ao complexo P3HT:C₆₀.

De acordo com o modelo para a dissociação de excitons, discutido na seção 2.2.2, a orientação favorável para a dissociação dos éxcitons é aquela onde o dipolo aponta da molécula doadora para a molécula aceitadora. A figura 4.3 mostra que, apesar desta maior transferência de carga, o dipolo formado na interface não apresenta uma orientação favorável para assistir à dissociação dos pares elétron-buraco como ocorre com o complexo P3HT:C₆₀ (ver figura 3.2). Isso se deve ao fato de que no complexo P3HT:C₆₀ o dipolo é o resultado apenas da interação entre o dipolo permanente do P3HT, o dipolo resultante da transferência de carga e do rearranjo intermolecular de cargas, devido à interação entre as moléculas. No complexo P3HT:PCBM há um fator adicional aos três fatores citados: o dipolo permanente do PCBM.

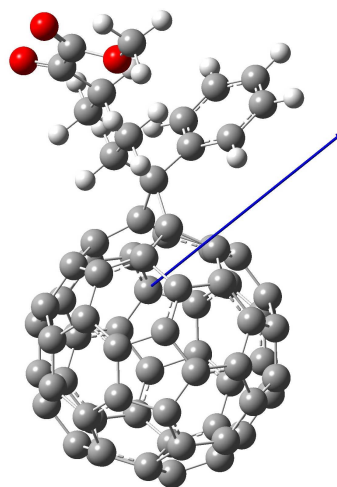


Figura 4.7: Momento de dipolo da molécula de PCBM. Obtido a partir de simulações DFT B3LYP/3-21G(d,p).

O dipolo permanente do PCBM de 4,9D, mostrado na figura 4.7, possui uma componente de intensidade 1,86D apontando na direção vertical, ou seja, na direção onde está o átomo de carbono ligado aos grupos funcionais. Isso faz com que a orientação do dipolo no complexo formado com o P3HT varie de acordo com a orientação da molécula em relação à cadeia do polímero, uma vez que o dipolo resultante depende das orientações e magnitudes tanto do dipolo permanente do P3HT como do dipolo gerado pela transferência de carga intermolecular e pelo rearranjo de carga. A figura 4.4 mostra que as configurações m1, m2 e m3 possuem uma componente do momento de dipolo que aponta na direção que une a molécula de PCBM à cadeia do polímero.

A tabela 4.6 mostra que a componente μ_z das configurações m1, m2 e m3 aponta

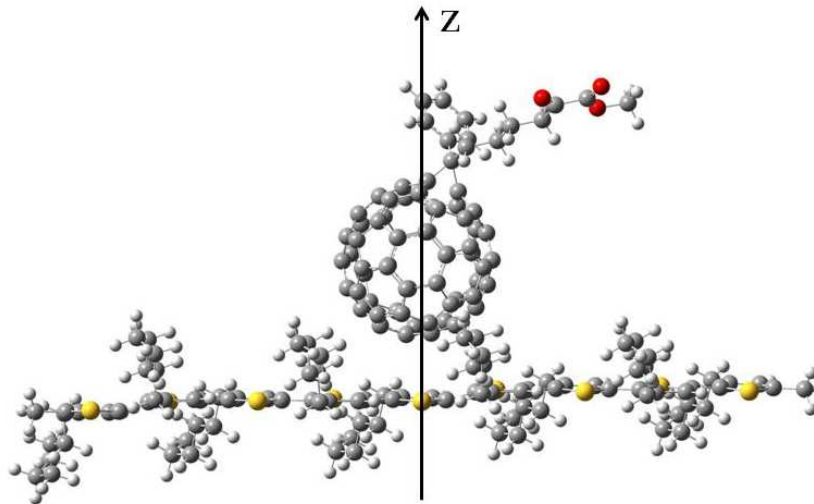


Figura 4.8: Estrutura do complexo P3HT:PCBM indicando a orientação do eixo z.

	m1	m2	m3	m4	P3HT:C ₆₀
$ \vec{\mu} $	5,01D	5,38D	5,08D	6,26D	3,16D
μ_z	$\approx 2,70D$	$\approx 2,76D$	$\approx 1,25D$	$\approx -2,40D$	$\approx 3,14D$
CT	0,170 e	0,183 e	0,308 e	0,112 e	0,035 e

Tabela 4.6: Valores dos momento de dipolo ($|\vec{\mu}|$) e da componente μ_z para as quatro conformações. Resultado obtido a partir de simulações DFT B3LYP/3-21G(d,p)

na direção oposta à direção do dipolo formado na interface P3HT:C₆₀, isto é, aponta da molécula doadora para a molécula aceitadora, embora nesse complexo haja uma transferência de carga bem maior em comparação com o complexo onde o fulereno não possui grupos funcionais em sua estrutura. Apenas a conformação m4 apresenta uma orientação de dipolo favorável para adissociação de excitons, de acordo com o modelo descrito na seção 2.2.2.

Um fato notável é que a configuração m3, a qual apresenta a orientação menos favorável das três citadas acima é também a que apresenta a maior transferência de carga, porém, o dipolo permanente da molécula de PCBM acaba por se sobrepôr às outras componentes que formam o momentos de dipolo resultante. Deve-se, porém, ter em mente que essas configurações mostradas nesse estudo são, de certa forma, uma idealização do problema. Em amostras reais, o PCBM forma aglomerados, os quais estão circundados por cadeias de polímero. Dessa forma, é possível que a orientação desse dipolo de interface sofra alteração não só na sua magnitude como também na sua orientação.

Analisando o alinhamento dos níveis de energia, podemos obter algumas informações sobre a tensão de circuito aberto. Conforme já discutido no capítulo anterior, a diferença $HOMO_{doador} - LUMO_{aceitador}$ é diretamente proporcional ao V_{oc} [77, 78]. A figura 4.9

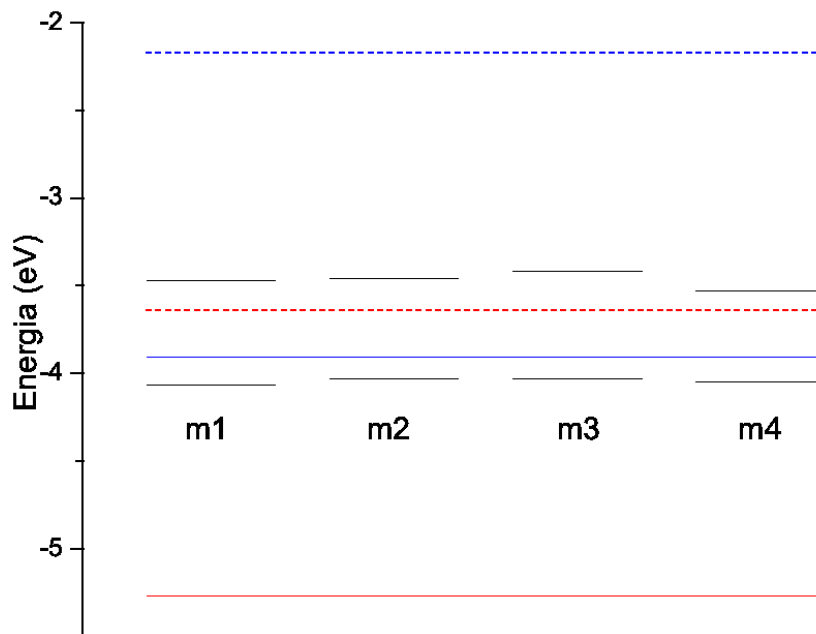


Figura 4.9: Níveis de energia para as diferentes configurações do complexo P3HT:PCBM comparados aos níveis das moléculas isoladas. Em vermelho estão representados os níveis de energia do P3HT e em azul os níveis do PCBM, sendo que as linhas contínuas representam as energias do HOMO de cada molécula e as linhas tracejadas as energias do LUMO.

mostra que, levando em conta apenas essa diferença (correspondente à diferença entre as linhas azul e a linha tracejada vermelha) o V_{oc} é bem mais reduzido se comparado com o caso em que se leva em consideração os estados de transferência de carga, isto é, quando se estima o valor do V_{oc} pela diferença $HOMO_{doador} - LUMO_{complexo}$.

Esse resultado revela que, de forma análoga ao que foi observado para o complexo P3HT: C_{60} , os CTs diminuem a perda de V_{OC} , uma vez que a sobreposição dos orbitais do doador com os orbitais do aceitador faz com que o orbital LUMO do complexo esteja deslocado na escala de energia na direção do LUMO do doador. Vale ressaltar que esse deslocamento depende da orientação do grupo funcional. Cada uma das quatro orientações de equilíbrio possui um grau de sobreposição diferente, produzindo um alinhamento de níveis de energia diferente. Pode-se notar que a conformação m3 é a que possui o maior deslocamento do LUMO, sendo portanto, a conformação mais favorável para reduzir a perda da tensão de circuito aberto. Essa conformação é também a que possui a maior transferência de carga, o que é mais um indicativo de que essa é a conformação com a maior sobreposição dos orbitais das duas moléculas que formam o complexo. Contudo, a conformação m3 não é a configuração que possui o momento de dipolo com a orientação mais favorável para assistir à dissociação de pares elétron-buraco.

Os valores das diferenças $HOMO_{doador} - LUMO_{aceitador}$ e $HOMO_{doador} - LUMO_{complexo}$

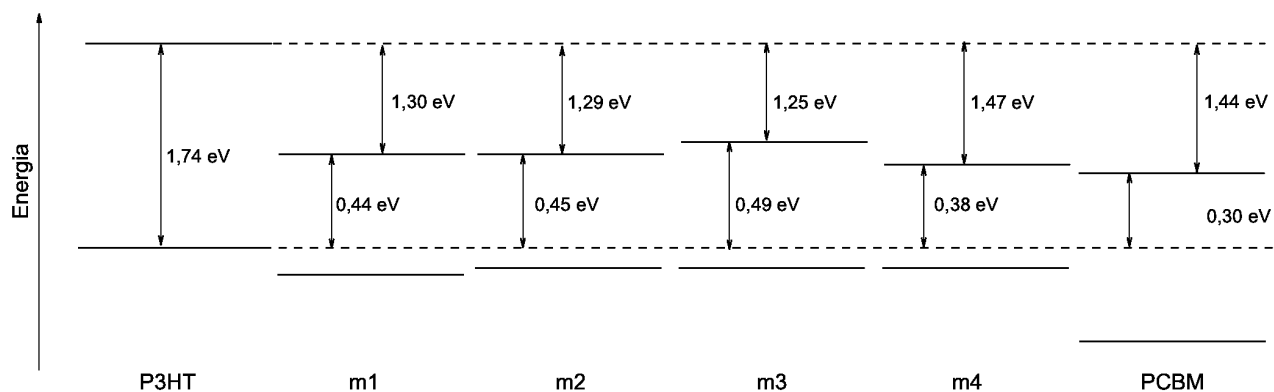


Figura 4.10: Diferença de energia $\text{HOMO}_{\text{doador}} - \text{LUMO}_{\text{aceitador}}$, a qual está relacionada com o V_{oc} e diferença $\text{LUMO}_{\text{doador}} - \text{LUMO}_{\text{aceitador}}$, esta relacionada a perda de V_{oc} .

associadas ao V_{oc} , bem como a diferença de energia relacionada com a perda de V_{oc} são mostradas na figura 4.10. Fica evidente que os CTs diminuem a perda de tensão de circuito aberto. Essa melhora nos valores da tensão de circuito aberto é bem mais pronunciada nessa interface que na interface P3HT:C₆₀ (0,49 eV, para a melhor conformação contra 0,30 eV).

4.4 Conclusão

O estudo do complexo P3HT:PCBM mostrou a existência de quatro conformações estáveis muito próximas em energia. A altura de barreira entre dois mínimos é muito menor que a energia térmica média à temperatura ambiente. Sendo assim, todas as quatro conformações podem estar presentes em uma amostra do material à temperatura ambiente.

Analisando os orbitais de fronteira do complexo, é possível ver que o HOMO é formado, principalmente, por orbitais centrados na cadeia do polímero e do LUMO são formadas predominantemente por orbitais centrados na molécula do PCBM, de forma semelhante ao que ocorre com o complexo P3HT:C₆₀. Entretanto, há uma contribuição, mesmo que minoritária, de orbitais do PCBM na formação HOMO do complexo e do P3HT no LUMO do complexo. Dessa forma, assim como no complexo discutido no capítulo anterior, há a formação de estados de transferência de carga. A análise CDA mostra que todas as conformações estáveis têm uma transferência de carga maior em comparação com o complexo formado pelo C₆₀. Apesar desta maior transferência de carga, o dipolo formado na interface não apresenta uma orientação favorável para assistir à dissociação dos pares elétron-buraco como ocorre com o complexo P3HT:C₆₀ devido à contribuição do dipolo

permanente do PCBM, cuja maior componente aponta na direção do grupo funcional, na composição do dipolo resultante.

Esse resultado sugere que, no que diz respeito à eficiência de dissociação de excitons, o uso do C_{60} resulta na formação de um complexo, cujo momento de dipolo leva à formação de uma barreira de potencial para o buraco maior em comparação com a barreira formada no complexo P3HT:PCBM. Isso deve ao fato de que a componente do dipolo na direção que une as duas moléculas é maior no complexo P3HT: C_{60} . Pode-se portanto esperar que o complexo P3HT: C_{60} seja mais favorável a dissociação dos excitons.

Um estudo experimental revela que, de fato, esse resultado pode ser verificado [83]. Através de um estudo da supressão do efeito de fotoluminescência em dispositivos baseados em interfaces P3HT: C_{60} e P3HT:PCBM, os autores avaliaram o fator de supressão Q (“*Quenching Factor*”, definido como $Q = \frac{I_0}{I} - 1$, onde I_0 e I são as intensidades de fotoluminescência para o polímero e para a interface polímero:aceitador, respectivamente) em função da concentração de aceitador C .

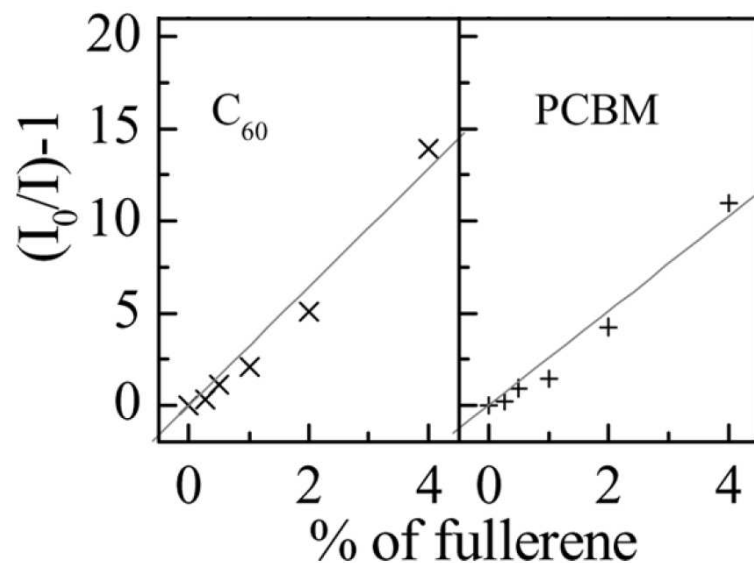


Figura 4.11: Ajuste de reta para a dependência do fator de supressão Q com concentração de aceitador C (figura adaptada da ref 83).

É possível ver na figura 4.11 que a inclinação da reta para o dispositivo onde o C_{60} foi usado. O coeficiente angular da reta (k) pode ser interpretado como uma taxa de supressão da fotoluminescência. Os valores de k obtidos foram 3,21 e 2,56 para o C_{60} e para PCBM respectivamente. Esse resultado indica que, de fato, a interface P3HT: C_{60} é mais efetiva na dissociação de excitons em comparação com a interface P3HT:PCBM, o que corrobora os resultados obtidos através das simulações discutidas nesse capítulo.

De forma análoga ao que foi observado para o complexo P3HT: C_{60} , a formação dos

CTs diminuem a perda de V_{oc} , uma vez que a sobreposição dos orbitais do doador com os orbitais do aceitador faz com que o orbital LUMO do complexo esteja deslocado na escala de energia na direção do LUMO do doador. A conformação m3 é a que possui o maior deslocamento do LUMO, sendo portanto, a conformação mais favorável para reduzir a perda da tensão de circuito aberto. Entretanto, a conformação m3 não é a configuração que possui o momento de dipolo com a orientação mais favorável para assistir à dissociação de pares elétron-buraco, embora essa seja a conformação que possui a maior transferência de carga.

Tanto as diferenças $HOMO_{doador} - LUMO_{aceitador}$ e $HOMO_{doador} - LUMO_{complexo}$ (diferenças essas que estão associadas ao V_{oc}), são maiores para o complexo P3HT:PCBM em comparação com os valores obtidos para o complexo P3HT:C₆₀. Assim, baseado nos resultados das simulações realizadas, pode-se esperar que dispositivos baseados em interfaces P3HT:PCBM apresentem valores tensões de circuito aberto maiores em comparação com dispositivos baseados interfaces P3HT:C₆₀.

Copolímeros baseados em di-hexil-fluoreno e tiofenos

5.1 Introdução

Embora o P3HT tenha apresentado bons resultados como camada ativa em células solares orgânicas, algumas de suas propriedades poderiam ser melhoradas, visando maximizar a eficiência do dispositivo, como por exemplo, diminuir o seu gap de energia, fazendo com que o espectro de absorção do polímero cubra uma maior faixa do espectro de emissão solar. Outra propriedade a ser melhorada é a mobilidade de portadores de carga.

Uma maneira de controlar essas propriedades opto-eletrônicas é a combinação de grupos funcionais com propriedades distintas (combinações de unidades doadoras e aceitadoras, por exemplo), ou ainda pela inserção de diferentes ligantes ao longo da cadeia polimérica [84, 85]. Além dos polímeros derivados de tiofeno, copolímeros baseados em polifluoreno demonstram propriedades interessantes em dispositivos orgânicos, embora possuam um gap de energia elevado (em torno de 3 eV). Esse valor pode ser consideravelmente melhorado pela inserção de tiofeno na sua composição [84, 86, 87]. Trabalhos recentes demonstram que dispositivos construídos em forma de heterojunção usando o copolímero poli[9,9'-dioctil-fluoreno-co-bitiofeno], conhecido comercialmente como F8T2 e PCBM apresentam um V_{oc} de 1V e eficiência de conversão de potência (η) de 2,13% [88, 89]. Em outro dispositivo construído usando a heterojunção F8T2/C₇₀ foi obtida uma eficiência de 3,4% após tratamento térmico [90].

Devido a esses resultados promissores, foram testados três copolímeros baseados em

di-hexil-fluoreno e tiofeno em dispositivos na arquitetura de bicamada. Esses copolímeros foram sintetizados no Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa - LaPPS, vinculado ao Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná e os dispositivos foram construídos e caracterizados no Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados - DINE, vinculado ao Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná. Simulações da estrutura eletrônica foram realizadas buscando entender a influência de cada grupo funcional nas propriedades do copolímero, bem como entender o comportamento desses materiais no funcionamento do dispositivo.

5.2 Metodologia Computacional

As estruturas usadas nas simulações são compostas por oligômeros contendo cinco unidades. A figura 5.1 mostra as estruturas dos copolímeros estudados, os quais são denominados poli(9,9'-dihexilfluoreno-2,7-diil-alt-2,5-tiofeno), chamado usualmente LaPPS23 ou simplesmente L23, poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluoreno-alt-2,5-bitiofeno) - L43 e poli(9,9'-n-dihexil-2,7fluoreno-alt-2,5-tertiofeno) - L45.

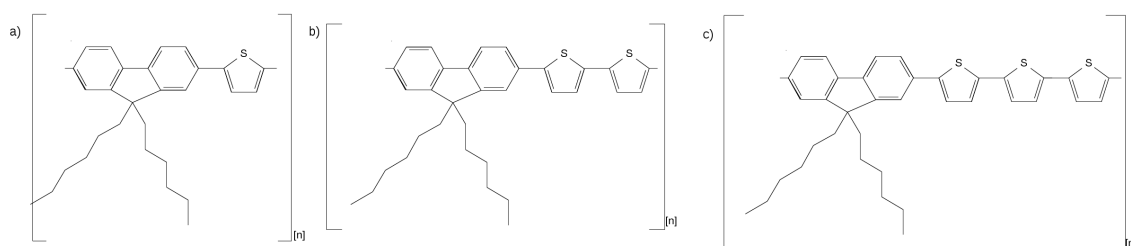


Figura 5.1: Estrutura química dos copolímeros estudados: a) L23, b) L43 e c) L45.

Primeiramente as estruturas foram otimizadas usando o método semi-empírico PM3. Na sequência foram realizadas simulações de energia usando o método DFT para obtenção da estrutura eletrônica. Nessas simulações foram usados o funcional B3LYP como funcional de troca-correlação e o conjunto de funções de base 3-12G(d,p).

Devido à presença de mais de um anel de tiofenos nas estruturas dos copolímeros L43 e L45 duas conformações foram consideradas nas simulações, uma com os tiofenos alinhados, como mostrado na figura 5.1, a qual denominamos conformação “sym” (de simétrica), e outra com os tiofenos alternados, denominada conformação alt (anti-simétrica ou alternados). Os cálculos de otimização e de energia foram executados usando o pacote Gaussian03 [72] e as propriedades da estrutura eletrônica foram obtidas como auxílio do pacote AOMIX [57–59].

5.3 Resultados e discussões

Um primeiro resultado importante obtido nas simulações é a planaridade apresentada pela conformação sym do L43, a qual apresenta um ângulo médio de torção entre o fluoreno e o tiofeno adjacente de aproximadamente 4° e um ângulo médio de torção entre os tiofenos de aproximadamente 30° , valores bem abaixo dos obtidos para o L23 ($\approx 30^\circ$, nesse caso apenas há um ângulo médio de torção entre o fluoreno e o tiofeno) e para as conformações alt do próprio L43 ($\approx 40^\circ$ fluoreno-tiofeno e $\approx 30^\circ$ tiofeno-tiofeno) e do L45 ($\approx 50^\circ$ fluoreno-tiofeno e $\approx 30^\circ$ tiofeno-tiofeno). A conformação sym do L45 apresenta ângulos de torção comparáveis com os da conformação análoga do L43, porém, devido à repulsão entre os enxofres dos anéis de tiofeno, a estrutura apresenta uma grande curvatura, o que reduz a delocalização principalmente do seu orbital LUMO (ver figura 5.2 e))

Pode-se ver pela figura 5.2 que, tanto o HOMO como o LUMO dos copolímeros apresentam uma grande delocalização ao longo da cadeia, exceto o LUMO da conformação sym do L45, onde a perda da delocalização pode ser atribuída pela curvatura apresentada pela cadeia, o que diminui a sobreposição dos orbitais π [91]. Essa delocalização é um indício de que esses materiais devem apresentar mobilidade de portadores elevada.

Em particular, o L43 apresenta uma característica interessante no que diz respeito às suas propriedades de transporte. Dispositivos construídos em estrutura de bicamada apresentaram uma mobilidade de buracos de $\approx 3,0 \times 10^{-11} \text{cm}^2/(\text{Vs})$ e uma eficiência de conversão de energia de 0,4%. Após tratamento térmico do filme a uma temperatura de 200° Celsius, a mobilidade aumenta drasticamente, atingindo um valor de $\approx 2,0 \times 10^{-5} \text{cm}^2/(\text{Vs})$, levando a uma eficiência de 2,8% [35, 92]. Esse resultado deixa evidente o quanto a eficiência dos dispositivos é limitada pela mobilidade de portadores em materiais orgânicos.

A figura 5.3 mostra como a densidade de estados (DOS) é modificada a medida em que são inseridas unidades de tiofeno na composição do copolímero. Enquanto a DOS do L23 é basicamente determinada pelos estados do fluoreno, a medida que se inserem mais unidades de tiofeno se observa uma redução no gap de energia e uma sobreposição dos estados eletrônicos do tiofeno e do fluoreno. Dada a sobreposição de estados de ambos os grupos que constituem esses copolímeros e as diferenças de energia do HOMO e LUMO, há a possibilidade da existência de uma transferência de carga intra-cadeia, a qual foi quantificada usando o método CDA .

A tabela 5.1 mostra os valores líquidos de carga transferida entre os grupos fluoreno e

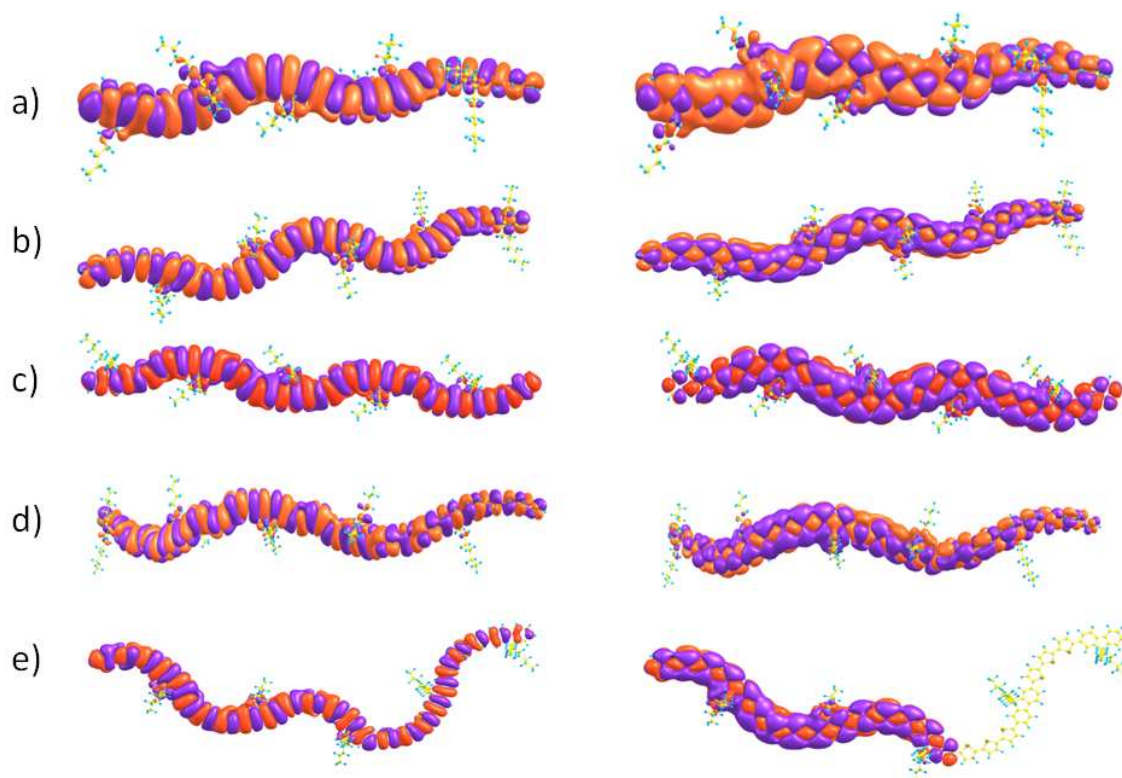


Figura 5.2: Orbitais HOMO (esquerda) e LUMO (direita) obtidos nas simulações dos copolímeros. a) L23, b) e c) L43 nas conformações alt e sym, respectivamente e em d) e e) L43 nas conformações alt e sym. Resultados obtidos através de simulações usando B3LYP/3-21G(d,p).

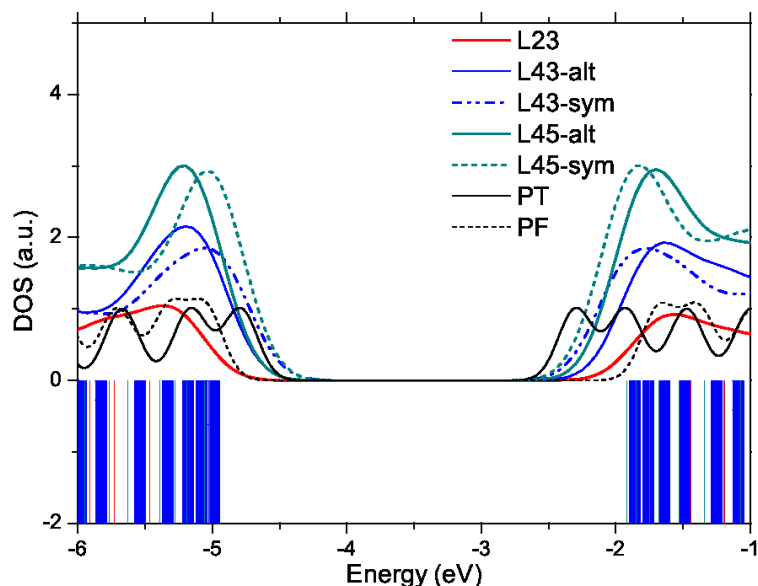


Figura 5.3: Comparação entre as densidades de estado dos copolímeros e do politiofeno.

tiofeno em termos da carga elétrica fundamental. Curiosamente, as estruturas que apresentam maior transferência de carga intramolecular correspondem aos copolímeros que resultam em dispositivos com maior eficiência (L43 e L45, para o qual foi conseguida uma

	L23	L43-alt	L43-sym	L45-alt	L45-sym
CT	0,411 <i>e</i>	0,450 <i>e</i>	0,436 <i>e</i>	0,436 <i>e</i>	0,425 <i>e</i>

Tabela 5.1: Carga líquida transferida - CT entre os grupos tiofeno e fluoreno.

eficiência de 2.33%). Entretanto, é necessário uma análise mais cuidadosa para verificar a correlação entre a transferência de carga intermolecular e a eficiência do dispositivo.

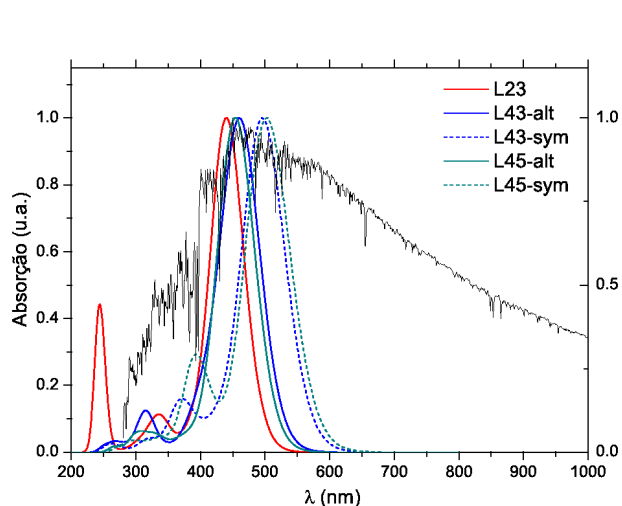


Figura 5.4: Espectro de absorção simulado dos copolímeros comparados e espectro de emissão solar (Espectro AM1.5).

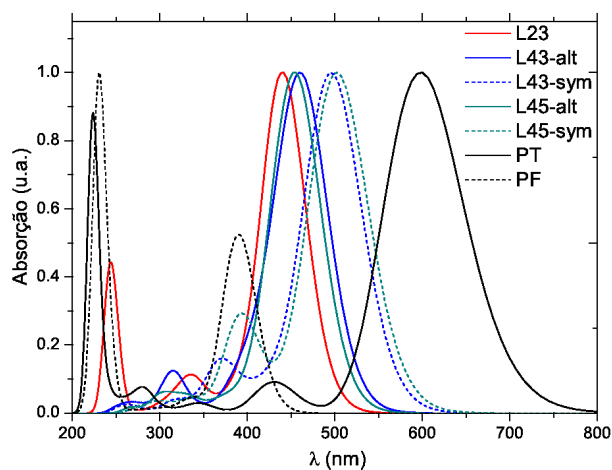


Figura 5.5: Comparação entre os espectros de absorção dos copolímeros e do politiofeno e polifluoreno. Obtido através de simulações usando B3LYP/3-21G(d,p).

A figura 5.4 mostra os espectros de absorção simulados para os três copolímeros estudados (em ambas as conformações) comparados com o espectro de emissão solar. Vê-se que há uma grande faixa do espectro não aproveitada (a partir do comprimento de onda de 600 nm), o que mostra que há ainda a possibilidade de melhorar o desempenho de dispositivos, por exemplo, projetando materiais com um espectro de absorção mais amplo. Comparando os espectros de absorção dos copolímeros com o espectro do politiofeno (PT) e do polifluoreno (PF) é possível ver que, devido à presença de fluoreno e tiofenos na composição de uma mesma cadeia, o pico de maior intensidade do espectro dos copolímeros está localizado na faixa de energia limitada pelo pico de maior intensidade do PF e do PT. Esse resultado sugere que a inserção de uma espécie química cuja absorção esteja deslocada para maiores comprimentos de onda pode levar ao surgimento de uma nova banda de absorção deslocada para o vermelho, cobrindo de forma mais ampla o espectro de emissão solar.

5.4 Conclusão

As simulações realizadas nesse trabalho mostram como o HOMO dos três copolímero estudados são delocalizados ao longo da cadeia, sendo um indício de que esses materiais podem apresentar propriedades de transporte interessantes. Em particular, o L43 apresenta uma característica interessante no que diz respeito à sua propriedade de transporte, pois os dispositivos construídos em estrutura de bicamada apresentaram uma mobilidade de buracos de $\approx 3,0 \times 10^{-11} \text{cm}^2/(\text{Vs})$ e uma eficiência de conversão de energia de 0,4%. Após tratamento térmico do filme a uma temperatura de 200° Celsius, a mobilidade aumenta drasticamente, atingindo um valor de $\approx 2,0 \times 10^{-5} \text{cm}^2/(\text{Vs})$, levando a uma eficiência de 2,8% [35, 92]. Esse copolímero também apresenta os menores ângulos de torção, em particular na sua conformação sym, o que está de acordo com o resultado experimental mostrado para sua mobilidade, uma vez que em uma cadeia mais plana o alto grau de sobreposição dos orbitais π leva a uma maior mobilidade de portadores de carga.

A densidade de estados (DOS) mostra como as os dois grupos, hexil-fluoreno e tiofenos, interagem na formação do copolímero. Enquanto a DOS do L23 é basicamente determinada pelos estados do fluoreno, à medida que se inserem mais unidades de tiofeno se observa uma redução no gap de energia e uma sobreposição dos estados eletrônicos do tiofeno e do fluoreno, levando a uma transferência de carga intra-cadeia. Verificou-se que as estruturas que apresentam maior transferência de carga intramolecular correspondem aos copolímeros que resultam em dispositivos com maior eficiência (embora esse seja um resultado preliminar, necessitando análise mais cuidadosa para verificar a correlação entre a transferência de carga intramolecular e a eficiência do dispositivo.

Conclusão e sugestão de trabalhos futuros

Para melhorar o desempenho de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, bem como projetar novos materiais mais funcionais, é necessário entender profundamente os processos físicos que estão por trás de cada uma das etapas envolvidas na conversão de energia ótica em energia elétrica.

O objetivo deste trabalho foi aprofundar o conhecimento da estrutura eletrônica de complexos formados por polímero e fulereno. Com essa análise busca-se entender as razões que levam à grande eficiência de dissociação de éxcitons em interfaces polímero-fulereno.

Trabalhos anteriores apresentam a proposta de que dipolos formados na interface entre os materiais geram uma barreira de potencial que confina o buraco na cadeia de polímero mais próxima da interface, enquanto o elétron é transferido para a molécula aceitadora, aumentando a separação espacial entre os portadores de carga, o que reduz a interação coulombiana, resultando na separação efetiva dos portadores de carga.

Através de simulações da estrutura eletrônica do complexo formado por um polímero conjugado e dois tipos diferentes de moléculas aceitadoras (a saber, P3HT, C_{60} e seu derivado PCBM), foi estudado o comportamento dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) resultantes da interação das moléculas envolvidas na formação do complexo e as possíveis influências dessa interação no processo de dissociação de pares elétron-buraco. Os cálculos realizados usando a teoria do funcional da densidade revelam uma sobreposição dos orbitais das duas moléculas, de forma que os orbitais HOMO e LUMO do complexo são uma mistura dos orbitais das moléculas isoladas. Embora o HOMO do complexo seja formado majoritariamente pelo HOMO do doador, há uma distribuição espacial desse orbital em torno da molécula aceitadora, em ambos os complexos, o que é um indício de uma transferência de carga no estado fundamental. Usando a Análise de Decomposição de

Carga, a fração de carga transferida no estado fundamental foi quantificada para ambas as interfaces. Verificou-se que a transferência de carga no complexo P3HT:PCBM é pelo menos uma ordem de grandeza maior que no complexo P3HT:C₆₀.

No caso do complexo P3HT:C₆₀, a interação entre o dipolo formado pela transferência de carga, a polarização das nuvens eletrônicas e o dipolo permanente do P3HT leva à formação de um dipolo que aponta do aceitador para o doador, com alinhamento e intensidade compatíveis com o modelo de dissociação éxcitons assistida por dipolos de formados na interface doador-aceitador. Entretanto, esse alinhamento e intensidade não foram verificados no complexo P3HT:PCBM, embora a fração de carga transferida nessa interface seja maior. Isso se deve ao fato de que, além das interações citadas para o complexo P3HT:C₆₀, no complexo com PCBM há a influência do dipolo permanente do PCBM, cuja intensidade e orientação se sobrepõe aos outros dipolos, não permitindo uma orientação do dipolo adequada para a separação de carga. Entretanto, analisando a componente do momento de dipolo que aponta na direção que une as duas moléculas, ainda é possível a formação de uma barreira de energia para os buracos, confinando-os na cadeia de polímero mais próxima do complexo, facilitando a dissociação dos éxcitons.

Por outro lado, a sobreposição dos orbitais das moléculas que formam o complexo, e a consequente transferência de carga, leva à formação dos chamados estados de transferência de carga, os quais estão situados energeticamente dentro do gap dos materiais isolados. A consequência é o surgimento de uma banda de absorção em uma energia menor que a da banda do polímero isolado e também uma banda de emissão numa energia mais baixa em comparação com a banda de emissão do polímero. Usando o princípio do balanço detalhado e as equações de diodo ideal [43], foi demonstrado o surgimento dessas bandas de energia de emissão e absorção abaixo do “*gap*” ótico do polímero levam a uma redução no valor máximo da tensão de circuito aberto que pode ser atingido pelo dispositivo. Assim sendo, a mesma transferência de carga que contribui para a formação do dipolo na interface, ao qual se atribui uma influência no processo de dissociação de carga, limita o valor obtido para a tensão de circuito aberto.

Sugerimos como trabalhos futuros o estudo dos complexos formados entre esses copolímeros mostrados no capítulo 5 e fulereno e seu derivado PCBM, de forma similar à apresentada nesse trabalho. Outras possíveis extensões desse trabalho são o estudo, através de simulações de dinâmica molecular, dos efeitos da temperatura na morfologia tanto dos materiais isolados quanto do complexo, com o subsequente estudo do impacto das mudanças na morfologia e na estrutura eletrônica e o estudo de efeitos de estado sólido na estrutura eletrônica desses materiais e complexos.

Lista de artigos

Os seguintes artigos estão reacionados com os trabalhos apresentados nessa dissertação:

1. Marchiori, Cleber Fabiano Do Nascimento; Koehler, M., “*Dipole assisted exciton dissociation at conjugated polymer/fullerene photovoltaic interfaces: A molecular study using density functional theory calculations*”. *Synthetic Metals*, v. 160, p. 643-650, 2010. (DOI: 10.1016/j.synthmet.2009.12.026).
2. Canestraro, Carla D.; Rodrigues, Paula C.; Marchiori, Cleber F.N.; Schneider, Camila B.; Akcelrud, Leni; Koehler, Marlus; Roman, Lucimara S., “*The role of the double peaked absorption spectrum in the efficiency of solar cells based on donor acceptor donor copolymers*”. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 95, p. 2287-2294, 2011. (DOI: 10.1016/j.solmat.2011.03.043).
3. Macedo, Andreia G.; Marchiori, Cleber F. N.; Grova, Isabel R.; Akcelrud, Leni; Koehler, Marlus; Roman, Lucimara S., “*Hole mobility effect in the efficiency of bilayer heterojunction polymer/C₆₀ photovoltaic cells*”. *Applied Physics Letters*, v. 98, p. 253501, 2011. (DOI: 10.1063/1.3601476).
4. Yamamoto, Natasha A. D.; Silva, Daniel C.; Grova, Isabel L.; Macedo, Andreia G.; Marchiori, Cleber F. N.; Koehler, Marlus; Akcelrud, Leni; Roman, Lucimara S., “*Effect of the Temperature of Annealing on the Performance of Fluorene and Bithiophene Copolymer in Bilayer Solar Cells*”. *MRS Proceedings*, v. 1390, p. h13-65, 2012. (DOI: 10.1557/opl.2012.651).
5. Marchiori, Cleber F.N.; Yamamoto, Natasha A.D.; Grova, Isabel R.; Macedo, Andreia G.; Paulus, Michael; Sternemann, Christian; Huotari, Simo; Akcelrud, Leni;

Roman, Lucimara S.; Koehler, Marlus, “*Performance of fluorene and terthiophene copolymer in bilayer photovoltaic devices: The role of the polymer conformations*”. *Organic Electronics*, v. 13, p. 2716-2726, 2012. (DOI: 10.1016/j.orgel.2012.08.002).

Artigo com a contribuição do autor cujo assunto não está relacionado com esse trabalho:

1. Ahmed, Mohammad F.; Seidel, Keli F.; Marchiori, Cleber F. N.; Mello, Regina M. Q.; Koehler, Marlus; Hümmelgen, Ivo A., “*Hybrid vertical transistor based on controlled lateral channel overflow*”. *Journal of Applied Physics*, v. 112, p. 074509, 2012. (DOI: 10.1063/1.4757959).

Escolha do funcional e conjuntos de funções de base

Os estudos realizados buscaram sempre comparar resultados obtidos através das simulações com dados experimentais. Tendo em mente que fazemos uso de métodos aproximados e que, dado as dimensões dos sistemas que foram estudados, foi necessário determinar qual nível de teoria poderia proporcionar valores de energias de orbitais comparáveis com outros cálculos documentados na literatura ou com resultados de medidas experimentais, dentro das limitações impostas pelos recursos computacionais dos quais disponibilizamos.

Nesse contexto, procurou-se por um funcional de troca e correlação que reproduzisse os valores experimentais dos níveis de energia dos materiais pesquisados e a dependência desses valores com o tamanho do conjunto de funções de base escolhido. A seguir serão mostrados os resultados obtidos para os níveis de energia dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) calculados para o C_{60} usando diferentes funcionais e diferentes conjuntos de funções de base, seguindo a mesma metodologia descrita no capítulo 3. Nesse estudo prévio escolhemos usar a molécula de C_{60} devido ao seu tamanho e ao fato de que, dada a alta simetria da estrutura, poderiam ser usados conjuntos de base maiores, bem como funcionais que exigem mais esforço computacional sem aumentar consideravelmente o tempo de cálculo. A seguir serão mostrados os resultados obtidos para as energias dos orbitais de fronteira e dados estruturais. Busca-se determinar a combinação funcional-conjunto de funções de base que proporcionam um comprometimento entre uma boa concordância com valores experimentais com um menor custo computacional.

B.1 Escolha do Funcional

Na busca pelo funcional que produzisse energias de orbitais de fronteira compatíveis com os valores experimentais, foram testados funcionais de três classes: funcionais de densidade local (“Local Density Approximation - LDA”), funcionais do tipo GGA (“Generalized Gradient Approximation”) e GGA híbrido (contendo uma parcela de Hartree-Fock para o termo de troca). Os funcionais utilizados foram SVWN (LDA), BLYP (GGA), B3LYP e X3LYP (GGA híbrido).

	Funcional	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$\Delta E_{HOMO-LUMO}$
Nossos Valores	B3LYP	-5,90 eV	-3,13 eV	2,76 eV
	X3LYP	-5,99 eV	-3,13 eV	2,86 eV
	BLYP	-5,14 eV	-3,48 eV	1,66 eV
	SVWN	-5,88 eV	-4,19 eV	1,69 eV
Literatura	LDA/6-31G, 3-31G [93]	-	-	3,75 eV
	Experimental [93]	-	-	2,15, 1,85 eV ^a
	DFT-KS ^b [62]	-	-	2,6 eV
	DFT ^c [94]	-	-	1,77 eV
	Hückel ^c [95]	-	-	2,0 eV
	PEB/6-31G [96]	-5,50 eV	-3,83 eV	1,67 eV
	HCTH/6-31G	-5,60 eV	-3,90 eV	1,70 eV
	B3LYP/6-31G ^d	-5,99 eV	-3,23 eV	2,76 eV
	LDA-Gaussian basis [97]	-	-	1,90 eV
	Experimental [98]	-6,10 eV	-4,30 eV	1,80 eV
- [99–101]	-6,20 eV	-4,50 eV	1,70 eV	

Tabela B.1: Valores de energias dos orbitais HOMO e LUMO obtidos nas simulações usando diferentes funcionais e comparação com dados de literatura.

^a Outros valores de “*gap*” citados pelo autor: 2,30 - 2,70 eV.

^b Base não especificada pelo autor.

^c Base e funcional não especificados pelo autor.

^d Autor relata que as bases 6-311G e 6-31G+ não causam diferenças significativas nos níveis de energia, resultando em um “*gap*” de 1,656 eV e 1,650 eV, respectivamente.

A tabela acima mostra que todos os valores de energia tanto do HOMO quanto do LUMO obtidos nas simulações realizadas estão em perfeito acordo com valores de outras simulações relatadas na literatura. Em comparação com dados experimentais, os valores que estão em melhor concordância foram obtidos com o funcional SVWN da classe LDA. Os funcionais da classe GGA que foram testados também produzem valores aceitáveis de energias para os orbitais, sendo que os funcionais B3LYP e BLYP apresentam ainda a vantagem de exigirem menos custos computacionais, gastando menos tempo de

processamento.

Nossos valores	Funcional	$C - C_{penta-hexa}$	$C - C_{hexa-hexa}$	Diâmetro
	B3LYP	1,45 Å	1,37 Å	7,05 Å
	X3LYP	1,45 Å	1,39 Å	6,95 Å
	BLYP	1,46 Å	1,41 Å	6,71 Å
	SVWN	1,45 Å	1,40 Å	7,10 Å
Literatura	- [95, 97]	1,46 Å	1,40 Å	7,00 Å
	Raio-X [102]	1,45 Å	1,40 Å	7,10 Å

Tabela B.2: Valores de distâncias de ligação obtidos através de simulações usando diferentes funcionais.

A tabela B.2 mostra que todos os funcionais reproduzem perfeitamente as distâncias características de ligação entre os átomos da molécula.

Pelos resultados mostrados nas tabelas B.1 e B.2 pudemos concluir que as melhores escolhas de funcionais, ou seja, os funcionais que melhor reproduzem os valores experimentais com o menor custo computacional são os funcionais da classe GGA B3LYP e BLYP.

B.2 Escolha do conjunto de funções de base

Uma vez determinados quais funcionais são os mais viáveis para a realização das simulações, investigamos qual é a influência do conjunto de funções de base nos resultados. Escolheu-se usar bases gaussianas, em particular uma classe de funções de base conhecidas no jargão da química teórica como “bases de Pople” ([68, 69]). Os cálculos cujos resultados serão mostrados e discutidos nessa seção foram realizados seguindo o mesmo procedimento já descrito na seção anterior, usando o funcional BLYP, variando apenas as funções de base.

Base	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$\Delta E_{HOMO-LUMO}$	E_F
3-21G	-5,61 eV	-3,81 eV	1,80 eV	-4,71 eV
3-21G(d,p)	-5,14 eV	-3,48 eV	1,66 eV	-4,31 eV
6-31G	-5,14 eV	-3,48 eV	1,66 eV	-4,31 eV
6-311G	-5,58 eV	-3,92 eV	1,66 eV	-4,75 eV

Tabela B.3: Valores de energias dos orbitais HOMO e LUMO obtidos nas simulações usando diferentes conjuntos de funções de base.

A tabela B.3 mostra os valores obtidos das energias de HOMO e LUMO para quatro diferentes conjuntos de funções de base. É possível ver que não há uma grande variação

dos valores a medida que aumentamos o número de funções de base usadas na expansão da função de onda. O mesmo comportamento pode ser observado para os valores das distâncias de ligação, mostrados na tabela B.4. Dessa forma, as combinações funcional/conjunto de funções de base que mais se adequaram às demandas das simulações que foram realizadas foram BLYP/3-21G(d,p) e B3LYP/3-21G(d,p)

Base	$C - C_{penta-hexa}$	$C - C_{hexa-hexa}$	Diâmetro
3-21G	1,47 Å	1,40 Å	7,01 Å
3-21G(d,p)	1,46 Å	1,41 Å	7,00 Å
6-31G	1,46 Å	1,41 Å	6,71 Å
6-311G	1,46 Å	1,41 Å	6,99 Å

Tabela B.4: Valores de distâncias de ligação obtidos com diferentes conjuntos de funções de base.

Como se deseja fazer uma comparação entre níveis de energia, seria necessário realizar as simulações para as demais estruturas usando a mesma combinação funcional - conjunto de funções de base. Assim sendo, não foi repetida essa seqüência de simulações para o P3HT nem para os demais materiais (LaPPS23, LaPPS43 e LaPPS45), dado a boa concordância das energias de orbitais de fronteira em comparação com valores experimentais.

Referências Bibliográficas

- [1] A. J. Heeger. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials. Nobel Lecture páginas 380–417 (2000).
- [2] A. G. MacDiarmid. "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers. Nobel Lecture páginas 427–447 (2000).
- [3] H. Shirakawa. The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers. Nobel Lecture páginas 453–462 (2000).
- [4] S. Sun e N. Sariciftci. *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices* (CRC Press, 2005).
- [5] C. Chen, L. Dou, r. Zhu, C. Chung, T. Song, Y. Zheng, S. Hawks, G. Li, P. Weiss e Y. Yang. Visibly transparent polymer solar cell produced bu solution processing. *ACS Nano* **8** (2012).
- [6] F. von Kieseritzky. Ph.D Thesis. KTH Chemistry, Stockholm (2004).
- [7] <http://www.heliatek.com/>. Acessado em 01/02/2013.
- [8] <http://www.nrel.gov/ncpv/>.
- [9] R. Kroon, M. Lenes, J. Hummelen, P. Blom e B. D. Boer. Small bandgap polymers for organic solar cells (Polymer materials developed in the last 5 years). *Polym. Rev.* **48**, 531–582 (2008).
- [10] C. Canestraro, P. Rodrigues, C. Marchiori, C. Schneider, L. Akcelrud, M. Koehler e L. Roman. The role of the double peaked absorption spectrum in the efficiency of solar cells based on donor acceptor donor copolymers. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 2287–2294 (2011).

- [11] T. A. Skotheim e J. R. R. (Editores). *Conjugated Polymers Processing and Applications* (CRC Press, 2007), terceira edição.
- [12] C. W. (Editor). *Organic Electronics* (WILEY-VCH Verlag, 2009).
- [13] M. Durban, P. D. Kazarinoff e C. K. Luscombe. Synthesis and Characterization of Thiophene-Containing Naphthalene Diimide n-Type Copolymers for OFET Applications. *Macromolecules* **43**, 6348–6352 (2010).
- [14] M. F. Ahmed, K. F. Seidel, C. F. N. Marchiori, R. M. Q. Mello, M. Koehler e I. A. Hümmelgen. Hybrid vertical transistor based on controlled lateral channel overflow. *J. Appl. Phys.* **112**, 074509–074514 (2012).
- [15] A. Sugimoto, H. Ochi, S. Fujimura, A. Y. T. Miyadera e M. Tsuchida. Flexible OLED displays using plastic substrates. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **10**, 107–114 (2004).
- [16] E. Dechaumphai, Z. Zhang, N. P. Siwak, R. Ghodssi e T. Li. Resonant frequency of gold/polycarbonate hybrid nano resonators fabricated on plastics via nano-transfer printing. *Nanos. Res. Lett.* **6**, 90–97 (2011).
- [17] J. Hou, H. Chen, S. Zhang, R. Chen, Y. Yang, Y. Wu, e G. Li. Synthesis of a Low Band Gap Polymer and Its Application in Highly Efficient Polymer Solar Cells. *J. AM. CHEM. SOC.* **131**, 15586–15587 (2009).
- [18] S. Günes, H. Neugebauer e N. Sariciftci. Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chem. Rev.* **107**, 1324–1338 (2007).
- [19] I. Hümmelgen. *Dispositivos Eletrônicos e Optoeletrônicos Orgânicos*. .
- [20] I. Perepichka e D. P. (Editores). *Handbook of thiophene-based materials* (John Wiley & Sons Ltd, 2009).
- [21] H. de Oliveira, R. Cossielo, T. Atvars e L. Akcelrud. Dispositivos poliméricos eletroluminescentes. *Quim. Nova* **29**, 277–286 (2006).
- [22] M. Chandross, S. Mazumdar, S. Jeglinski, X. Wei, Z. Vanderny, E. Kwock e T. Miller. Excitons in poly(para-phenylenevinylene). *Phys. Rev. B* **50**, 14702–14705 (1994).
- [23] T. Clarke e J. Durrant. Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. *Chem. Rev.* **110**, 6736–6767 (2010).

- [24] G. Li, R. Zhu e Y. Yang. Polymer solar cells. *Nat. Phot.* **6**, 153–161 (2012).
- [25] L. Roman. Ph.D Thesis. Linköping University (2000).
- [26] C. Braberc, V. Dyakonov e J. P. e N.S. Sariciftci. *Organic Photovoltaics Concepts and Realization* (Springer, 2003).
- [27] J. Nunzi. Organic photovoltaic materials and devices. *Physique* **3**, 523–542 (2002).
- [28] N. Sariciftci, L. Smilowitz, A. Heeger e F. Wudl. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science* **258**, 1474–1476 (1992).
- [29] L. Smilowitz, N. Sariciftci, R. Wu, C. Gettinger, A. Heeger e F. Wudl. Photoexcitation spectroscopy of conducting-polymer-C60 composites: Photoinduced electron transfer. *Phys. Rev. B* **47**, 13835–13842 (2007).
- [30] C. Brabec, N. Sariciftci e J. Hummelen. Plastic solar cells. *Adv. Func. Mat.* **11**, 15–26 (2001).
- [31] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Lelerc, K. Lee e A. J. Heeger. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nat. Phot.* **3**, 297–302 (2009).
- [32] J. Hou, H. Chen, S. Zhang, R. I. Chen, Y. Yang, Y. Wu e G. Li. Synthesis of a Low Band Gap Polymer and Its Application in Highly Efficient Polymer Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 15586–15587 (2009).
- [33] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa e W. Warta. Solar cell efficiency tables (version 37). *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **19**, 84–92 (2011).
- [34] F. Wudl. The chemical properties of buckminsterfullerene (C60) and the birth and infancy of fullerenes. *Acc. Chem. Res.* **25**, 157–161 (1992).
- [35] A. Macedo, C. Marchiori, I. Grova, L. Akcelrud, M. Koehler e L. Roman. Hole mobility effect in the efficiency of bilayer heterojunction polymer/C60 photovoltaic cells. *App. Phys. Lett.* **98**, 253501–1–253501–3 (2011).
- [36] T. Yamanari, T. Taima, J. Sakai e K. Saito. Origin of the open circuit voltage of organic thin-film solar cells based on conjugated polymers. *Sol. En. Mat and Sol. Cells.* **93**, 759–761 (2009).

- [37] P. P. Boix, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen e G. Garcia-Belmonte. Open circuit voltage limitation in low-bandgap diketopyrrole-based polymer solar cells processed from different solvents. *J. Phys. Chem. C* **115**, 15075–15080 (2011).
- [38] V. Arkhipov, P. Heremans e H. Bassler. Why is exciton dissociation so efficient at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor? *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4605–4607 (2003).
- [39] S. Veenstra. Ph.D Thesis. University of Groningen (2002).
- [40] M. Koehler, M. Santos e M. da Luz. Positional disorder enhancement of exciton dissociation at donor/acceptor interface. *J. Appl. Phys.* **99**, 053702–053705 (2006).
- [41] S. Baranovskii, M. Wiemer, A. Nenashev, F. Jansson e F. Gebhard. Calculating the Efficiency of Exciton Dissociation at the Interface between a Conjugated Polymer and an Electron Acceptor. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1214–1221 (2012).
- [42] W. Shockley e H. Queisser. Detailed Balance Limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J. App. Phys.* **32**, 510–519 (1961).
- [43] K. Vanderwal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs e J. Manca. On the origin of the open-circuit voltage of polymer-fullerene solar cells. *Nat. Mat.* **8**, 904–909 (2009).
- [44] M. Perez, C. Borek, S. Forrest e M. Thompson. molecular and Morphological Influences on the Open Circuit Voltage of Organic Photovoltaic Devices. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 9281–9286 (2009).
- [45] E. Lewars. *Computational Chemistry, Introduction to the Theory and Application of Molecular and Quantum Mechanics* (Kluwer Academic Publishers, 2003).
- [46] W. Kohn. Electronic Structure of Matter - Wave functions and Density Functionals. Nobel Lecture (1998).
- [47] I. N. Levine. *Quantum Chemistry* (Prentice Hall, 1991), quarta edição.
- [48] A. Szabo e N. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry* (Dover, 1989).
- [49] J. P. Lowe. *Quantum Chemistry* (Academic Press, New York, 1978).
- [50] R. G. Parr. *Quantum Theory of Molecular Electronic Structure* (Benjamin, New York, 1963).

- [51] C. Roothaan. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Reviews of Modern Physics* **23**, 69–89 (1951).
- [52] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry* (John Wiley and Sons, 1999).
- [53] N. Morgon e R. Custódio. Teoria do Funcional de Densidade. *Química Nova* **18**, 44–55 (1995).
- [54] P. Hohenberg e W. Khon. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).
- [55] R. G. Parr e W. Yang. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, 1989).
- [56] K. Burke e O. Wagner. DFT in a nutshell. *Int. J. of Quant. Chem.* **113**, 96–101 (2012).
- [57] S. Dapprich e G. Frenking. Investigation of Donor-Acceptor Interactions: A Charge Decomposition Analysis Using Fragment Molecular Orbitals. *J. Phys. Chem.* **99**, 9352–9362 (1995).
- [58] G. Frenking e N. Frohlich. The Nature of the Bonding in Transition-Metal Compounds. *Chem. Rev.* **100**, 717–774 (2000).
- [59] S. I. Gorelsky, S. Ghosh e E. I. Solomon. Mechanism of N₂O Reduction by the μ_4 -S Tetranuclear CuZ Cluster of Nitrous Oxide Reductase. *J. AM. CHEM. SOC.* **128**, 278–290 (2006).
- [60] M. Linares, D. Beljone, J. Cornil, K. Lancaster, J. Brédas, S. Verlaak, A. Mityashin, P. Heremans, A. Fuchs, C. Lennartz, J. Idé, R. Méreau, P. Aurel, L. Ducasse e F. Castet. On the Interface Dipole at the Pentacene-Fullerene Heterojunction: A Theoretical Study. *J. Phys. Chem. C* **114**, 3215–3224 (2010).
- [61] D. Beljone, J. Cornil, L. Muccilo, C. Zannoni, J. Brédas e F. Castet. Electronic Processes at Organic-Organic Interfaces: Insight from Modeling and Implications for Opto-electronic Devices. *Chem. Mater.* **23**, 591–609 (2011).
- [62] Y. Kanai e J. C. Grossman. Insights on Interfacial Charge Transfer Across P3HT/Fullerene Photovoltaic Heterojunction from Ab Initio Calculations. *Nano Letters* **7**, 1967–1972 (2007).
- [63] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys.Rev. A* **38**, 3098–3100 (1988).

- [64] C. Lee, W. Yang e R. G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys.Rev. B* **37**, 785–789 (1988).
- [65] A. D. Becke. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J.Chem.Phys.* **98**, 5648–5642 (1993).
- [66] P.J.Stephens, F.J.Devlin, C.F.Chablowski e M.J.Frisch. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J.Phys.Chem.* **98**, 11623–11627 (1994).
- [67] R.H.Hertwig e W.Koch. On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP? *Chem.Phys.Lett.* **268**, 345–351 (1997).
- [68] J. S. Binkley, J. A. Pople e W. J. Hehre. Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements. *J.Am.Chem.Soc.* **102**, 939–947 (1980).
- [69] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro e W. J. Hehre. Self-consistent molecular-orbital methods. 22. Small split-valence basis sets for second-row elements. *J.Am.Chem.Soc.* **104**, 2797–2803 (1982).
- [70] J. J. P. Stewart. Optimization of parameters for semiempirical methods I. *Method. J. Comp. Chem.* **10**, 209–220 (1989).
- [71] C.E.Dykstra, G.Frenking, K.S.Kim e G. (editors). *Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later, M.S.Gordon, M.W.Schmidt pp. 1167-1189, in Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years* (Elsevier, Amsterdam,, 2005).
- [72] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz,

- I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez e J. A. Pople. Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [73] <http://www.eastchem.ac.uk/rcf>.
- [74] S. I. Gorelsky. AOMix: Program for Molecular Orbital Analysis. <http://www.sg-chem.net/>, **University of Ottawa**, version 6.5 (2011).
- [75] S. I. Gorelsky e A. B. P. Lever. Electronic structure and spectra of ruthenium diimine complexes by density functional theory and INDO/S. Comparison of the two methods. *J. Organomet. Chem.* **635**, 187–196 (2001).
- [76] C. Marchiori e M. Koehler. Dipole assisted exciton dissociation at conjugated polymer/fulerene photovoltaic interface: A molecular study using density functional theory calculations. *Synth. Met.* **160**, 643–650 (2010).
- [77] M. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. Heeger e C. Brabec. Design rules for donor in bulk-heterojunction solar cells - toward 10 % energy conversion efficiency. *Adv. Mater.* **189**, 789–794 (2006).
- [78] B. Rand e S. Forrest. Offset energies at organic semiconductor heterojunctions and their influence on the open-circuit voltage of thin-film solar cells. *Phys. Rev. B* **75**, 115327–115337 (2007).
- [79] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa e W. Warta. Solar cell efficiency tables (version 37). *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.* **19**, 84–92 (2011).
- [80] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta e E. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 39). *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.* **20**, 12–20 (2012).
- [81] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C. Chu e Y. Yang. Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells. *App. Phys. Lett.* **88**, 073508–073510 (2006).
- [82] H. Derouiche, S. Saidi e A. B. Mohamed. The Effect of Energy Levels of the Electron Acceptor Materials on Organic Photovoltaic Cells. *Smart Grid and Renewable Energy.* **2**, 278–281 (2011).
- [83] S. Nikitenko, J. Mayorova, R. L. P.A. Troshin e M. Kaplunov. Photoluminescence Quenching Study of Composite Comprising Novel Fullerene-Based Acceptor and MDMO-PPV. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **468**, 591–596 (2007).

- [84] L. A. . Electroluminescent polymers. *Prog. Polym. Sci.* **28**, 875–962 (2003).
- [85] D. Stevens, J. Speros e M. H. C. Frisbie. Relationship between Diode Saturation Current and Open Circuit Voltage in Poly(3-alkylthiophene) Solar Cells as a Function of Device Architecture, Processing Conditions, and Alkyl Side Chain Length. *J. Phys. Chem. C* **115**, 20806–20816 (2011).
- [86] O. Ingänas, F. Zahang e M. A. . Alternating Polyfluorenes Collect Solar Light in Polymer Photovoltaics. *Acc. Chem. Res.* **42**, 1731–1739 (2009).
- [87] A. Charas, J. Morgado, J. Martinho, L. Alcácer e F. Cacialli. Tuning the optoelectronic properties of polyfluorenes by copolymerisation with thiophene moieties. *Synth. Met.* **127**, 251–254 (2002).
- [88] J. Huang, C. Yang, D. K. Z.Y. Ho, M. Wu, F. Chien, P. Chen, C. Chu e K. Ho. Annealing effect of polymer bulk heterojunction solar cells based on polyfluorene and fullerene blend. *Org. Elect.* **10**, 27–33 (2009).
- [89] J. Huang, K. Li, D. Kekuda, H. H. Padhy, H. Lin, K. Ho e C. Chu. Efficient bilayer polymer solar cells possessing planar mixed-heterojunction structures. *J. Mater. Chem.* **20**, 3295–3300 (2010).
- [90] D. Kekuda, J. Huang, K. Ho e C. Chu. Modulation of Donor–Acceptor Interface through Thermal Treatment for Efficient Bilayer Organic Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **114**, 2764–2768 (2010).
- [91] C. Marchiori, N. Yamamoto, I. Grova, A. Macedo, M. Paulus, C. Sternemann, S. Huotari, L. Akcelrud, L. Roman e M. Koehler. Performance of fluorene and terthiophene copolymer in bilayer photovoltaic devices: The role of the polymer conformation. *Org. Elect.* **13**, 2716–2726 (2012).
- [92] N. Yamamoto, D. Silva, I. Grova, A. Macedo, C. Marchiori, M. Koehler, L. Akcelrud e L. Roman. Effect of the Temperature of Annealing on the Performance of Fluorene and Bithiophene Copolymer in Bilayer Solar Cells. *App. Phys. Lett.* **1390** (2012).
- [93] J. S. Gómez-Jeria, N., N. Gonzales-Tejeda e F. Soto-Morales. A comparison of semiempirical and ab initio methods for calculating the electronic structure of C60 and C70 fullerenes. *J. Chil. Chem. Soc* **48**, n. 3 (2003).
- [94] J. Taylor, H. Guo e J. Wang. Ab initio modeling of open systems: Charge transfer, electron conduction, and molecular switching of a C60 device. *Phys. Rev. B.* **63**, 121104(R) (2001).

- [95] L. Forró e L. Mihály. Electronic properties of doped fullerenes. *Rep. Prog. Phys.* **64**, 649 (2001).
- [96] T. A. Beu e A. H. J. Onoe. First-principles calculations of the electronic structure of one-dimensional C60 polymers. *Phys. Rev. B.* **72**, 155416 (2005).
- [97] S. Saito e A. Oshiyama. Cohesive mechanism and energy bands of solid C60. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2637–2640 (1991).
- [98] R. Koeppel e N. Sariciftci. Photoinduced charge and energy transfer involving fullerene derivatives. *Photochem. & Photobiol. Sci.* **5**, 1122–1131 (2006).
- [99] S. Yoo, B. Domercq e B. Kippelen. Efficient thin-film organic solar cells based on pentacene/C60 heterojunctions. *App. Phys. Lett.* **85**, 5427–5429 (2004).
- [100] J. Seo, C. Kim, S. Cho, K. Yoo e C. Whang. Energy level alignment between C60 and Al using ultraviolet photoelectron spectroscopy. *App. Sur. Sci.* **252**, 8015–8017 (2006).
- [101] J. Sakai, T. Taima e K. Saito. Efficient oligothiophene:fullerene bulk heterojunction organic photovoltaic cell. *Org. Elect.* **9**, 582–590 (2008).
- [102] A. F. Hebard. Buckminsterfullerene. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **23**, 159–191 (1993).