

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JONAS ALEXANDRE GOVATSKI

SIMULAÇÕES DE MONTE CARLO DE CÉLULAS SOLARES
ORGÂNICAS E DO EXPERIMENTO DE PHOTO-CELIV

CURITIBA
2018

JONAS ALEXANDRE GOVATSKI

SIMULAÇÕES DE MONTE CARLO DE CÉLULAS SOLARES
ORGÂNICAS E DO EXPERIMENTO DE PHOTO-CELIV

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, no Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Orientador: *Prof. Dr. Marlus Koehler*

CURITIBA
2018

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Govatski, Jonas Alexandre

Simulações de Monte Carlo de células solares orgânicas e do experimento de Photo-CELIV / Jonas Alexandre Govatski. – Curitiba, 2018.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marlus Koehler.

1. Física. 2. Semicondutores. 3. Células solares. I. Koehler, Marlus. II. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

Bibliotecário: Nilson Carlos Vieira Junior CRB-9/1797



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR CIÊNCIAS DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **JONAS ALEXANDRE GOVATSKI** intitulada: "**Simulações de Monte Carlo de Células Solares Orgânicas e do Experimento de Photo- CELIV**", após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 11 de Maio de 2018.

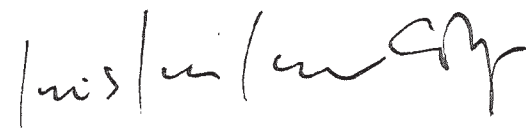


MARLUS KOEHLER

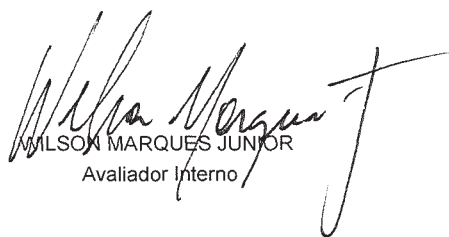
Presidente da Banca Examinadora



RODRIGO JOSÉ OCHEKOSKI MOSSANEK
Avaliador Interno



LUIS GUILHERME DE CARVALHO REGO
Avaliador Externo



WILSON MARQUES JUNIOR
Avaliador Interno



CLEBER FABIANO DO NASCIMENTO MARCHIORI
Avaliador Externo

Para Franciele e Pedro.

AGRADECIMENTOS

- Sou imensamente grato a minha esposa, Franciele. Sem o seu apoio e compreensão este trabalho jamais se realizaria.
- Sou grato aos meus pais, Valdir e Terezinha, por todo o seu suporte e apoio. Agradeço aos meus irmãos que sempre estiveram presentes nos momentos de necessidade. Agradeço aos meus sogros e a minha cunhada por toda ajuda, principalmente nos momentos de cuidar do Pedrinho.
- Agradeço ao meu orientador Prof. Marlus. Por toda sua compreensão e sensatez que me ajudaram a direcionar este trabalho. Também pela amizade que cultivamos em todos esses anos trabalhando juntos.
- Agradeço a todos os participantes das bancas que avaliaram o trabalho. Suas críticas e sugestões são caríssimas e ajudaram muito a lapidar esta tese.
- Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná. Por todo o suporte e estrutura departamental que nunca me faltaram nos anos de Mestrado e Doutorado.
- Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos.
- Ao suporte computacional no Departamento de Física feito pelo Prof. Carlos Carvalho.
- Aos CENAPAD-SP pelos clusters de computação disponibilizados.
- Aos colegas da Pós-Graduação. Amizades que ficarão para sempre gravadas na memória.

RESUMO

Neste trabalho apresentamos um algoritmo de simulação para células solares baseadas em semicondutores orgânicos. O método abordado é a simulação de Monte Carlo Cinética. Discutimos os modelos utilizados para representar os processos individuais que participam na conversão de energia luminosa em energia elétrica nos dispositivos. As simulações são úteis pois, podem revelar a influência de cada um desses processos sobre a eficiência geral de uma célula solar. Para testar o programa de simulação, estudamos dispositivos com morfologias do tipo heterojunção em bicamada ou heterojunção plana. Fizemos testes variando alguns parâmetros, entre eles: taxa de geração de éxcitons, barreira de energia para injeção, mobilidade dos portadores de carga. De maneira geral, conseguimos analisar a variação de quantidades como a corrente de curto circuito J_{sc} e a tensão de circuito aberto V_{oc} .

Simulações de Monte Carlo são adequadas para estudar a influência de aspectos morfológicos dos dispositivos. Dessa forma, realizamos simulações de células solares em bicamada com interface rugosa entre os meios doador e aceitador. As morfologias são geradas usando um modelo de superfícies rugosas gaussianas, e caracterizadas pela rugosidade R_{rms} e pela sua área interfacial A_I . Usando este método para gerar e caracterizar as morfologias, verificamos que J_{sc} , em geral, aumenta com R_{rms} . O V_{oc} apresenta uma variação máxima de 0,03 V para um incremento de 5 vezes em A_I . A eficiência também cresce com R_{rms} em situações onde o processo de recombinação não é limitado pelo encontro dos portadores.

Adaptamos o método de simulações para estudar a resposta elétrica de dispositivos fotovoltaicos no experimento de Photo-CELIV. Esse experimento é importante para o estudo da mobilidade de portadores e dos processos de recombinação. Realizamos simulações de Monte Carlo cinéticas para extrair transientes de corrente elétrica. Nesse estudo, investigamos a influência da morfologia de dispositivos em heterojunções de volume sobre a mobilidade. As morfologias são geradas usando o modelo de Ising, e caracterizadas pelo tamanho médio dos domínios d_s . Os resultados demonstram que as mobilidades aumentam com d_s . Esse resultado é verificado tanto pelo cálculo direto das mobilidades durante as simulações, como por um modelo analítico que utiliza parâmetros extraídos dos sinais da corrente simulados.

Palavras-chave: Semicondutor Orgânico, Célula Solar, Simulação de Monte Carlo.

ABSTRACT

We present a simulation algorithm for solar cells based on organic semiconductors. The discussed method is the Kinetic Monte Carlo Simulation. We discussed the models used to represent the individual processes involved in light energy conversion into electrical energy. The simulations are useful because they may reveal the effect of each process on the overall performance of a solar cell. To test the simulation program, we studied devices with bilayer or planar heterojunction type morphologies. We performed tests varying some parameters, among them: exciton generation rates, injection energy barriers, mobility of the charge carriers. We have been able to analyze the variation of quantities such as the short-circuit current J_{sc} and the open-circuit voltage V_{oc} .

Monte Carlo simulations are suitable for studying the influence of the morphological aspects on the devices' performance. Thus, we performed simulations of bilayer solar cells with a rough interface between the donor and acceptor phases. Morphologies are generated using a model of Gaussian rough surfaces, and characterized by their roughness (R_{rms}) and interfacial area A_I . Using this method to generate and characterize the morphologies, we have found that J_{sc} scales with R_{rms} . The V_{oc} has a maximum difference of 0.03 V for a 5-fold increment in A_I . The efficiency also increases with R_{rms} in situations where the recombination process is not encounter-limited.

We adapted the simulation method to study the electric response of photovoltaic devices in photo-CELIV experiment. This experiment is important to study the mobility of charge carriers and the recombination processes. We performed Monte Carlo simulations to measure electric current transients. In this study, we investigated the influence of bulk heterojunctions morphologies on mobility. The morphologies are generated using the Ising model, and are characterized by the average domain size d_s . The results show that the mobilities increase with d_s . This result is verified both by the direct calculation of the mobilities during the simulations, and, by an analytical model that uses parameters extracted from the simulated current signals.

Keywords: Organic Semiconductor, Solar Cell, Monte Carlo Simulation.

SUMÁRIO

1	Introdução	10
1.1	Objetivos e estrutura do trabalho	12
2	Introdução à Física das Células Solares	14
2.1	Física básica dos semicondutores	14
2.2	Células solares de junções p-n	18
2.3	Materiais semicondutores: orgânicos versus inorgânicos	24
2.4	Caracterização de células solares: resposta elétrica e eficiência	26
2.5	Células solares orgânicas	28
2.5.1	A química do carbono e as moléculas conjugadas	28
2.5.2	Semicondutores orgânicos: níveis de energia e transporte de carga	32
2.5.3	Descrição microscópica de células solares orgânicas	34
2.6	Métodos de modelagem	37
2.6.1	Equação de Shockley e o modelo do circuito equivalente	38
2.6.2	Equações de difusão e arraste	41
2.6.3	Simulações de Monte Carlo	42
2.6.4	Métodos de química quântica	42
3	Simulações de Monte Carlo de Células Solares Orgânicas	44
3.1	Introdução: o método de Monte Carlo cinético	44
3.2	Método de Monte Carlo em células solares	47
3.3	Modelos para os processos individuais	50
3.3.1	Processos relacionados aos éxcitons	50
3.3.2	Processos relacionados aos portadores de carga	54
3.4	Grandezas calculadas nas simulações	58
3.5	Simulações para <i>Benchmark</i>	59
3.5.1	Comportamento dos éxcitons	62
3.5.2	Influências da taxa de geração e da barreira de energia	64
3.5.3	Influência da mobilidade	67
4	Dispositivos Bicamada com Interface Rugosa	72
4.1	Introdução	72
4.2	Modelo para morfologia	74
4.2.1	Superfícies rugosas gaussianas	75
4.2.2	Outros Modelos	80
4.3	Modelo óptico em bicamadas com interfaces rugosas	80
4.4	Resposta elétrica em interfaces não planas	82
4.4.1	Recombinação nos eletrodos	92
4.5	Conclusões	94
4.5.1	Outros efeitos	95

5	Simulação do Experimento de Photo-CELIV	97
5.1	Introdução	97
5.2	O experimento de Photo-CELIV	98
5.3	Descrição do modelo de simulação	101
5.4	Geração de morfologias: modelo de Ising	104
5.5	Transientes de corrente	106
5.5.1	Variação da Rampa de tensão	108
5.6	Outros efeitos	112
6	Considerações Finais	114
6.1	Sugestões de trabalhos futuros	115
A	O Algoritmo BKL	117
A.1	Demonstração do algoritmo BKL: modelo reduzido	118
B	Cálculo de Valores Médios e Incertezas: Médias de Bloco	121
B.1	Média de bloco: estado estacionário	122
B.2	Média de bloco: evolução temporal	124
C	Detalhes Computacionais e Escolha de Parâmetros	126
C.1	Tempo de bloco: τ_b	126
C.2	Tempo máximo simulado: $\tau_{\max}$	128
C.3	Área de seção transversal: $A = N_x \times N_y$	129
C.4	Mobilidade e taxas de <i>hopping</i> dos portadores	131
C.5	Comprimento de difusão e taxas de <i>hopping</i> dos éxcitons	133
D	Simulação do Processo Óptico: Modelo de Matrizes de Transferência	135
D.1	Dados dos Índices de Refração Utilizados	137
	REFERÊNCIAS	140

Introdução

Devido a razões históricas e econômicas, a queima de combustíveis fósseis na forma de petróleo, gás natural e carvão, constitui a principal fonte da energia demandada pela humanidade [1, 2]. A utilização destes combustíveis cresceu enormemente desde a revolução industrial no final do século XVIII, e conseqüentemente a concentração de dióxido de carbono (CO_2) presente na atmosfera também aumentou [3, 4]. Esse aumento na concentração de CO_2 poderia potencializar o efeito estufa, contribuindo assim para um ligeiro aumento na temperatura média da superfície do planeta [2, 5]. Esse assunto tem sido debatido em conferências sobre o clima em todo o mundo. Apesar de ser um aumento pequeno, esta variação poderia ser responsável por mudanças no clima de todo o planeta. Entre as conseqüências estaria o crescimento do nível dos oceanos devido ao derretimento das calotas polares [6]. Outros aspectos desfavoráveis ao uso contínuo e crescente dos combustíveis fósseis estão associados ao fato dessas fontes não serem renováveis e também não estarem distribuídas de maneira uniforme na superfície da Terra.

Os fatos citados acima demonstram a necessidade do desenvolvimento de fontes de energia que possam reduzir a demanda por combustíveis fósseis. Espera-se que estas fontes apresentem a característica de serem renováveis e que não sejam também responsáveis por alterações da atmosfera e da superfície do planeta, sendo nocivas à fauna e à flora. Entre as opções atualmente disponíveis, a utilização do efeito fotovoltaico para captar a energia proveniente da radiação solar aparece como uma das mais promissoras. Isto é assim pois a conversão da energia solar em elétrica apresenta um grande potencial teórico que depende do fluxo de energia solar que chega à superfície do planeta. Esse fluxo é estimado em 6.000 vezes o consumo de energia em todo o mundo no ano de 2010 [1].

A geração de uma diferença de potencial ou de corrente elétrica em um meio exposto à luz (efeito fotovoltaico) foi observada pela primeira vez em células eletrolíticas por Alexander E. Becquerel em 1839 [7]. Este efeito de absorção de fótons e geração de portadores de carga é o princípio de funcionamento de todas as células solares, sendo muito interessante tecnologicamente porque permite a conversão direta da luz solar em

eletricidade. Isso se faz em um processo simples que requer um dispositivo plano, módulo ou painel solar, alinhado devidamente com a direção de incidência dos raios solares. Um módulo solar não contém partes mecânicas móveis ou resíduos químicos que demandem substituição. Isso implica em vantagens no que diz respeito à estabilidade e a custos de manutenção.

Com o avanço das pesquisas em semicondutores após o desenvolvimento da chamada junção p-n e da descoberta do efeito transistor,¹ o silício se tornou o material semiconductor mais utilizado pela indústria em um número muito grande de aplicações[1], em especial pelo seu baixo custo e abundância na crosta terrestre. Assim também foi com os dispositivos e sistemas fotovoltaicos, sendo que a primeira célula solar de silício foi inventada nos Laboratórios Bell em 1953.

A condutividade elétrica em polímeros² foi descrita em 1977 [8], o que rendeu o Prêmio Nobel de Química do ano 2000 para os descobridores Allan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa. Entretanto, já no início do século XX, haviam sido reportadas propriedades elétricas de materiais orgânicos como cristais moleculares de antraceno, por exemplo [1]. Dessa forma, entre os outros materiais que passaram a ser estudados e caracterizados por suas propriedades elétricas encontram-se os materiais orgânicos, isto é, aqueles baseados principalmente em átomos de carbono e hidrogênio. Estes materiais são encontrados na forma de polímeros ou de moléculas pequenas, e em temperatura ambiente se apresentam principalmente como isolantes e semicondutores.

Atualmente, a fabricação de dispositivos eletrônicos como, por exemplo, diodos emissores de luz (LEDs), transistores e células solares, utilizando materiais orgânicos em suas camadas ativas, pode apresentar algumas vantagens em relação à utilização dos semicondutores inorgânicos. Entre elas podemos citar[1, 7, 9]:

- Técnicas de deposição mais versáteis e potencialmente mais baratas como a impressão. Isso se faz explorando a solubilidade dos materiais;
- Aperfeiçoamento e adaptação de novos materiais com a elaboração de novas rotas de síntese química;
- Fabricação de dispositivos explorando a plasticidade e flexibilidade mecânica dos materiais orgânicos.
- Não toxicidade dos materiais, como no caso dos polímeros dopados com moléculas, amplamente usados em máquinas fotocopadoras.

¹Os pesquisadores Willam B. Shockley, Walther H. Brattain e John Bardeen receberam o prêmio nobel em física em 1956 por suas pesquisas em semicondutores e pela descoberta do efeito transistor. Entretanto, o transistor de efeito de campo já havia sido patenteado por Julius E. Lilienfeld em 1925.

²Moléculas de altíssima massa molecular formadas da repetição de unidades moleculares denominadas meros.

Além das vantagens tecnológicas citadas, os semicondutores orgânicos constituem um grande laboratório para o estudo da física do estado sólido, apresentando uma grande variedade de fenômenos e propriedades. Uma delas é o transporte de energia através de excitações ópticas constituídas por pares elétron-buraco ligados chamados éxcitons³ [9, 10]. Um outro exemplo está relacionado às características de transporte de carga em sistemas orgânicos desordenados. Nestes materiais, o transporte se dá preferencialmente por um mecanismo conhecido como *hopping*⁴ entre estados localizados [11], um tema que será discutido novamente no capítulo 2. Com isso, os sólidos orgânicos são importantes para o estudo e entendimento desses fenômenos [10, 12].

Assim como em toda a tecnologia já concebida, o aperfeiçoamento de células solares e de outros produtos, que utilizam materiais orgânicos como uma parte ativa nos dispositivos, necessita do entendimento dos fenômenos que participam do seu funcionamento, entre eles: os processos de geração e transporte de cargas elétricas. Um dos meios usados para atingir este objetivo é o emprego de simulações ou cálculos computacionais, métodos que têm se tornado cada vez mais importantes graças aos avanços em *hardware* e nas linguagens de programação (por exemplo, OpenCLTM[13], OpenMPI[14], OpenMP[®][15], entre outros métodos de paralelização).

Ao lado de outros métodos teóricos, simulações computacionais são uma ferramenta adicional para entender fenômenos e experimentos em ciências puras e aplicadas[16]. Simulações computacionais podem ser interpretadas como idealizações de experimentos, sendo livres de elementos indesejáveis que, porventura, estejam presentes em experimentos reais [11]. Também são ferramentas imprescindíveis para fazer previsões em situações onde experimentos não são possíveis. Além disso, são usadas para testar aproximações e suposições dentro de modelos analíticos em diversas áreas de estudo.

Em especial para dispositivos eletrônicos orgânicos, as simulações possibilitam estudar as propriedades dos semicondutores utilizados, e os fatores que as influenciam, em escala nanométrica[17]. Exemplos desses processos são a geração, injeção, recombinação e transporte de portadores de carga. As informações obtidas podem servir para direcionar os estudos nos laboratórios com o objetivo de aperfeiçoar os dispositivos [1].

1.1 Objetivos e estrutura do trabalho

Seguindo a linha das ideias apresentadas acima, o objetivo geral deste trabalho é desenvolver um programa de simulação de dispositivos fotovoltaicos com camada ativa composta por semicondutores orgânicos (célula solar orgânica). O método escolhido foi a simulação cinética de Monte Carlo, que é um método de simulação baseado em variáveis aleatórias, e que possibilita descrever a evolução temporal do sistema modelado assim

³Uma explicação mais detalhada sobre o termo éxciton é dada no capítulo 2.

⁴Salto, em inglês.

como seu estado estacionário. Apesar do esforço computacional ser razoavelmente grande, escolhemos este método devido à possibilidade de simular sistemas com morfologias diversas. Dessa forma, é possível conhecer os efeitos da morfologia sobre o comportamento dos dispositivos pelo menos de maneira qualitativa.

Para aplicar o nosso modelo de simulação, escolhemos dois casos de estudo onde é importante considerar a morfologia das camadas de semicondutor: bicamadas com interfaces rugosas entre os meios doador e aceitador [18], e o experimento de Photo-CELIV em células solares constituídas por heterojunções de volume [19].

Esta tese está estruturada da seguinte forma. No capítulo 2 fazemos uma revisão conceitual sobre semicondutores orgânicos, células solares e sobre os métodos utilizados para simular estes dispositivos. No capítulo 3 descrevemos o algoritmo de simulação utilizado para modelar uma célula solar orgânica. No capítulo 4 apresentamos os resultados obtidos na simulações de células solares em bicamada com uma interface rugosa entre os meios doador e aceitador. No capítulo 5 discutimos o experimento de Photo-CELIV. Apresentamos o método de simulação e os resultados obtidos. Finalmente, no capítulo 6 fazemos as considerações finais deste trabalho e apresentamos também propostas para a continuidade do mesmo.

Introdução à Física das Células Solares

2.1 Física básica dos semicondutores

Nesta seção faremos uma introdução à teoria dos semicondutores com base na física dos sólidos cristalinos. Embora esta tese esteja focada em células solares baseadas em semicondutores orgânicos amorfos, os conceitos fundamentais da teoria do estado sólido também são utilizados no estudo desses materiais. Dessa forma, traremos alguns conceitos de maneira elementar e o leitor não familiarizado, interessado em maiores detalhes, pode consultar a bibliografia acerca da física do estado sólido[2, 20, 21].

Uma corrente elétrica pode ser produzida somente por elétrons que ocupam uma banda de energia que não esteja totalmente preenchida. Enquanto que no estado fundamental de um semicondutor as bandas estão totalmente cheias ou vazias, em um metal há ao menos uma banda preenchida parcialmente. Isso é mostrado qualitativamente na figura 2.1. Essa é a origem da diferença entre metais e semicondutores com relação à condutividade elétrica.

Um semicondutor pode ser caracterizado por sua energia de *gap* E_g , que é a separação entre o topo, E_v , da banda mais alta ocupada, chamada de banda de valência, e o fundo, E_c , da banda mais baixa desocupada, chamada de banda de condução. Isso é ilustrado na figura 2.1(b). Enquanto a temperatura é $T = 0$ o semicondutor é um isolante, entretanto, quando $T > 0$, há uma probabilidade de elétrons serem excitados termicamente através da região proibida, de energia E_g , e ocuparem a banda de condução. Ao serem excitados, os elétrons desocupam níveis na banda de valência (buracos). Da mesma forma que os elétrons excitados, os buracos na banda de valência também participam da condução. A figura 2.2(a) ilustra um diagrama de bandas, com $T > 0$, para um semicondutor intrínseco. O termo intrínseco será explicado adiante. Por último, em um isolante, a energia de *gap* é maior do que em um semicondutor, tornando proibitiva a geração térmica de portadores antes do ponto de fusão do material (figura 2.1(c)).

Como vimos acima, a condução de eletricidade em um semicondutor à temperatura T

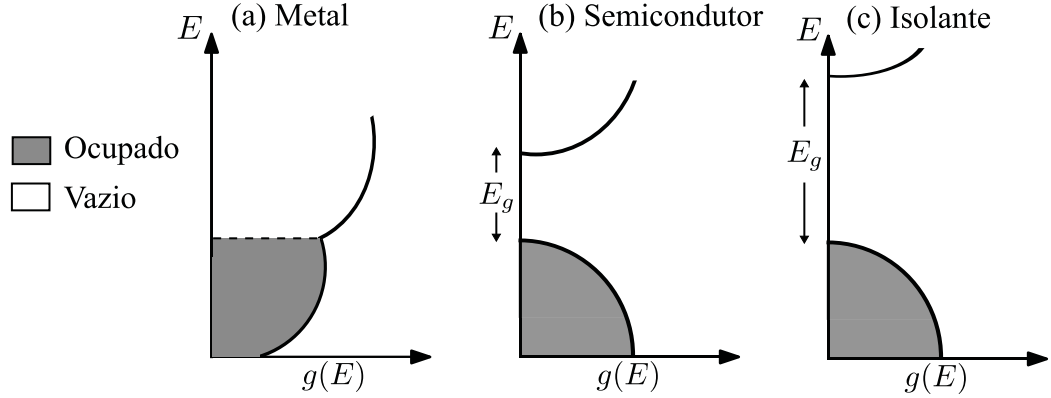


Figura 2.1: Representação qualitativa da densidade de estados $g(E)$ (eixo horizontal) em função da energia (eixo vertical) para o estado fundamental (temperatura $T = 0$). (a) Em um metal não há região proibida entre o nível mais alto ocupado e o nível mais baixo desocupado. (b) Em um semiconductor existe uma região proibida de níveis de energia separando o nível mais alto ocupado e o mais baixo desocupado. Essa separação é a energia de *gap* E_g . (c) Para um isolante, a energia de *gap* é relativamente mais alta do que em um semiconductor, impedindo uma geração térmica significativa de portadores de carga antes do ponto de fusão do material. Figura baseada na referência [20].

depende dos elétrons (buracos) que ocupam a banda de condução (valência). Dessa forma, é importante conhecer as estatísticas de ocupação, e para isso, calcula-se a densidade de elétrons na banda de condução, n_c , e a densidade de buracos na banda de valência, p_v . Essas quantidades, dependem de relações gerais que envolvem a probabilidade de ocupação, determinada pela distribuição de Fermi-Dirac, $f(E)$, e também a densidade de estados na banda de condução (valência) $g_c(E)$ ($g_v(E)$). Com isso, para uma dada temperatura T , teremos [20],

$$\begin{aligned} n_c(T) &= \int_{E_c}^{\infty} g_c(E) f(E) dE \\ &= \int_{E_c}^{\infty} g_c(E) \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] + 1} dE, \end{aligned} \quad (2.1)$$

$$\begin{aligned} p_v(T) &= \int_{-\infty}^{E_v} g_v(E) [1 - f(E)] dE \\ &= \int_{-\infty}^{E_v} g_v(E) \frac{1}{\exp[(\mu - E)/k_B T] + 1} dE, \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde μ é o potencial químico. Uma representação qualitativa dessas relações, incluindo as densidades de estado e a probabilidade de ocupação, é apresentada na figura 2.2.

No caso em que o potencial químico μ e os níveis E_c e E_v satisfazem as seguintes relações

$$\begin{aligned} E_c - \mu &\gg k_B T, \\ \mu - E_v &\gg k_B T, \end{aligned} \quad (2.3)$$

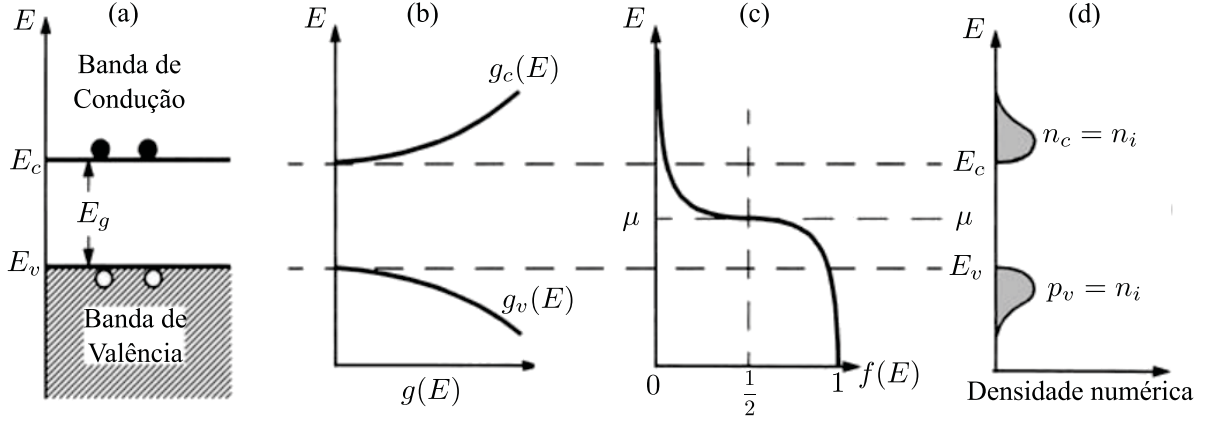


Figura 2.2: Representação qualitativa de um semiconductor intrínseco para $T > 0$. (a) Diagrama de bandas. (b) Densidade de estados na banda de condução ($g_c(E)$) e na banda de valência ($g_v(E)$). (c) Distribuição de Fermi-Dirac $f(E)$ (probabilidade de ocupação) para o potencial químico μ . (d) Densidades de ocupação nas bandas de condução (n_c) e de valência (p_v). Esses números são representados pela área cinza. Neste caso $n_c = p_v = n_i$. Figura retirada e adaptada da referência [22].

o semiconductor é dito não degenerado e as densidades de ocupação são substituídas por fatores de Boltzmann. Desse modo, as equações (2.1) e (2.2) podem ser reescritas como [20]

$$\begin{aligned} n_c(T) &= N_c(T) \exp[-(E_c - \mu)/k_B T], \\ p_v(T) &= P_v(T) \exp[-(\mu - E_v)/k_B T], \end{aligned} \quad (2.4)$$

onde

$$\begin{aligned} N_c(T) &= \int_{E_c}^{\infty} g_c(E) \exp[-(E - E_c)/k_B T] dE, \\ P_v(T) &= \int_{-\infty}^{E_v} g_v(E) \exp[-(E_v - E)/k_B T] dE. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Para determinar as densidades na expressão (2.4) precisamos conhecer o potencial químico. Entretanto, podemos eliminar o potencial químico dessas equações tomando o produto das duas densidades[20]:

$$\begin{aligned} n_c p_v &= N_c P_v \exp[-(E_c - E_v)/k_B T], \\ &= N_c P_v \exp(-E_g/k_B T). \end{aligned} \quad (2.6)$$

O resultado (2.6) é conhecido como lei de ação das massas, em analogia com as reações químicas, e significa que, se a densidade de um dos tipos de portadores é conhecida, então podemos determinar a densidade do outro tipo. Esse cálculo muda de acordo com a contribuição de impurezas para as densidades de carga, ou seja, depende se o semiconductor é intrínseco ou extrínseco.

No caso de um semicondutor intrínseco, o cristal é puro o suficiente para que impurezas não tenham uma contribuição relevante para as densidades de portadores de carga. Assim, n_c e p_v dependem majoritariamente da excitação térmica através do *gap*, e as densidades são iguais[20]:

$$n_c(T) = p_v(T) = n_i(T), \quad (2.7)$$

onde

$$n_i(T) = (n_c p_v)^{1/2} = [N_c(T) P_v(T)]^{1/2} \exp(-E_g/2k_B T). \quad (2.8)$$

Em um semicondutor extrínseco, as impurezas contribuem significativamente para a densidade de portadores na banda de condução ou na banda de valência. Nesse caso, não é necessariamente verdade que $n_c = p_v$, e assim

$$n_c - p_v = \Delta n \neq 0. \quad (2.9)$$

Como a lei de ação das massas (equação (2.6)) continua válida podemos escrever

$$n_c p_v = n_i^2. \quad (2.10)$$

Juntando as equações (2.9) e (2.10) temos[20]

$$\begin{Bmatrix} n_c \\ p_v \end{Bmatrix} = \frac{1}{2} \sqrt{(\Delta n)^2 + 4n_i^2} \pm \frac{\Delta n}{2}, \quad (2.11)$$

onde o sinal positivo do último termo da equação é atribuído à n_c e o sinal negativo é atribuído à p_v .

A razão, $\Delta n/n_i$, revela a importância das impurezas como fontes de cargas para as bandas de condução e de valência. Se $|\Delta n| \gg n_i$ a equação (2.11) mostra que, enquanto a densidade de um tipo de portador é igual à $|\Delta n|$, a do outro diminui por um fator $(n_i/\Delta n)^2$, isto é, é igual à $n_i^2/|\Delta n|$. Dessa forma, se as impurezas contribuem majoritariamente para as densidades de carga, então um dos dois tipos será dominante. Assim, um semicondutor extrínseco é do tipo n se os elétrons são dominantes ($n_c > p_v$), ou do tipo p, se são os buracos os portadores com maior densidade ($p_v > n_c$). A figura 2.3 apresenta de forma qualitativa o comportamento de um semicondutor extrínseco, onde destaca-se a estrutura de bandas, a mudança da probabilidade de ocupação devido à alteração no potencial químico, e também as densidades de ocupação.

As impurezas em um semicondutor também são chamadas de dopantes. Os dopantes que sedem elétrons para a banda de condução são doadores. Um doador é um elemento que possui a valência química maior do que a dos elementos que formam o cristal semicondutor. Em termos de energia, o doador adiciona novos níveis de energia, E_d , geralmente próximos à E_c ($E_d < E_c$). Um semicondutor extrínseco tipo n é aquele com domínio de dopantes

doadores. Isso é representado na figura 2.3(a). Por outro lado, um dopante que recebe elétrons da banda de valência é chamado de aceitador. Esse deslocamento de elétrons, aumenta a densidade de buracos na banda de valência. Um aceitador é um elemento com valência química menor do que a da base do semiconductor, e adiciona níveis de energia, E_a , muito próximos à E_v ($E_a > E_v$). Por fim, um semiconductor extrínseco do tipo p é dominado por dopantes aceitadores. Isso é representado na figura 2.3(b).

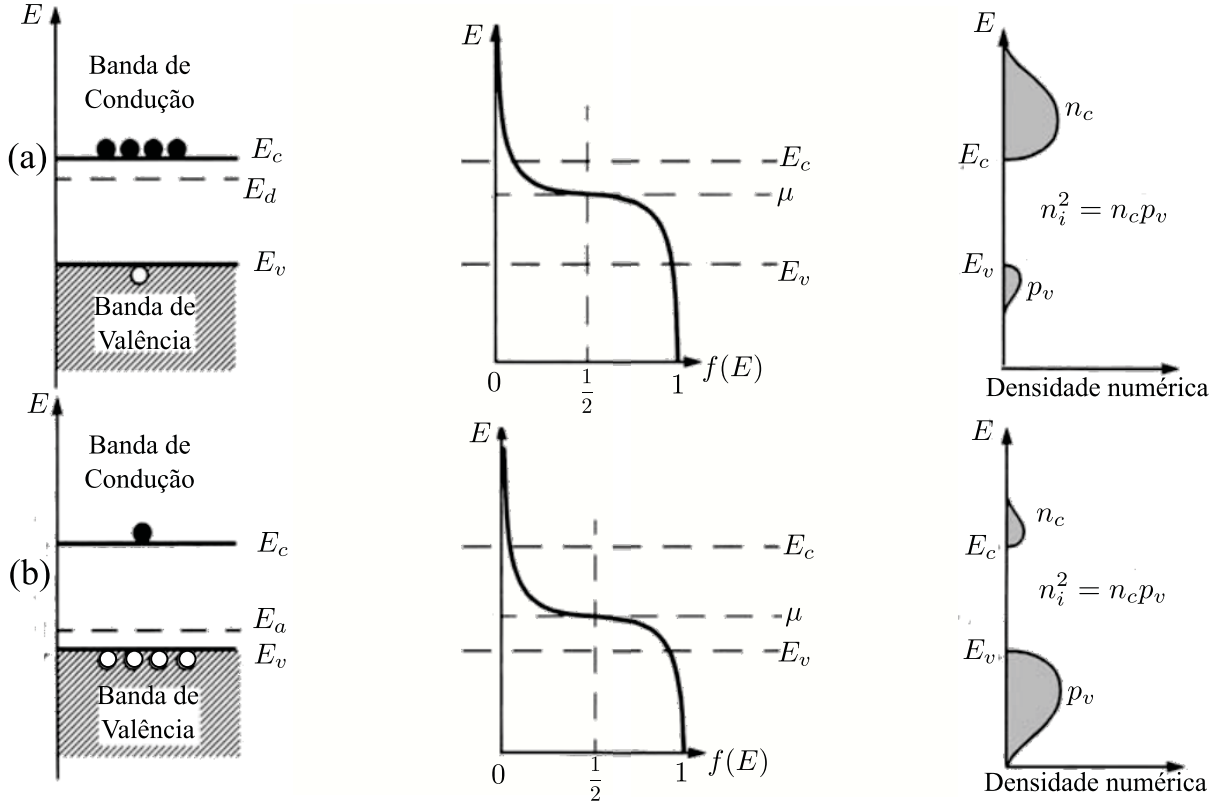


Figura 2.3: Representação qualitativa de um semiconductor extrínseco para $T > 0$ mostrando as bandas de energia, a probabilidade de ocupação $f(E)$ (distribuição de Fermi-Dirac) e as densidades de elétrons na banda de condução (n_c) e de buracos na banda de valência (p_v). Em ambos os casos $n_c p_v = n_i^2$ (a) Semiconductor do tipo n. Os dopantes doadores adicionam níveis de energia, E_d , e sedem elétrons para a banda de condução. (b) Semiconductor do tipo p. Os dopantes aceitadores adicionam níveis de energia, E_a , e recebem elétrons da banda de valência, aumentando a densidade de buracos nessa banda. Figura retirada e adaptada da referência [22].

2.2 Células solares de junções p-n

Nesta seção vamos tratar da célula solar formada por uma junção p-n. Este tipo de célula, baseada em um semiconductor inorgânico como o silício, serve de modelo para discutirmos alguns conceitos gerais pertinentes ao processo de conversão de energia em células solares. Além disso, os painéis fotovoltaicos baseados em silício são os de maior interesse comercial.

Na seção 2.1 discutimos aspectos gerais de um meio semiconductor que é homogêneo, seja ele intrínseco ou extrínseco. Aqui iremos abordar um semiconductor marcado pela inomogeneidade. Com o termo inomogêneo queremos dizer um semiconductor onde as concentrações de impurezas (dopantes), doadoras e aceitadoras, não são uniformes. No caso da junção p-n, a concentração de impurezas varia ao longo de uma direção bem definida, eixo x por exemplo, e de forma controlada em apenas um intervalo pequeno (variação abrupta). Isso é representado na figura 2.4, onde a variação de concentrações ocorre em torno de $x = 0$.

Podemos ver na figura 2.4 que, para $x < 0$, a concentração é predominante de dopantes aceitadores, com densidade N_a , caracterizando uma região do tipo p. Para $x > 0$, a concentração é predominante de dopantes doadores, com densidade N_d , caracterizando uma região do tipo n. O termo junção é usado para se referir tanto ao dispositivo como um todo, quanto à região de transição em torno de $x = 0$ onde o perfil de dopagem não é uniforme.

As densidade de portadores, $n_c(x)$ e $p_v(x)$, não são uniformes, dando origem a uma diferença de potencial $\phi(x)$. A região onde as concentrações de portadores de carga não são uniformes é chamada de região de depleção ou região de carga espacial. Nesta região, exceto em suas fronteiras, a densidade de portadores é muito menor do que no restante do semiconductor (longe da junção). Isso é ilustrado na figura 2.5(a). A existência da região de depleção é uma característica fundamental das junções p-n. Dessa forma, no que segue, iremos explicar como a variação da concentração de dopantes é responsável pelo surgimento da região de depleção. Além disso, vamos discutir o que acontece quando aplica-se uma diferença de potencial externa no sistema. Por último, incluímos os efeitos da iluminação sobre o sistema e discutimos como a corrente elétrica é modificada.

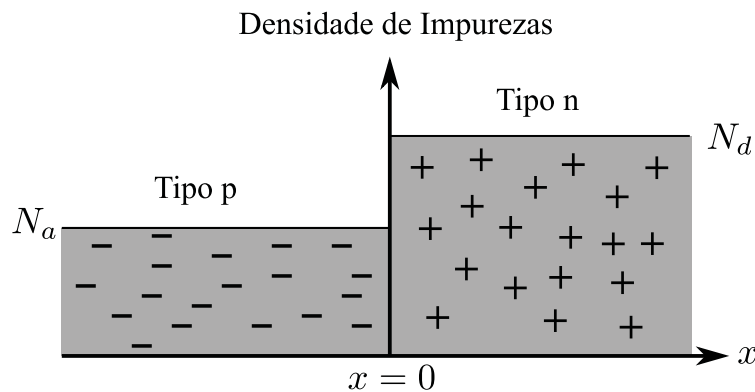


Figura 2.4: Representação do perfil de concentração de impurezas (perfil de dopagem). A variação de concentrações é abrupta em torno de $x = 0$. Para $x < 0$, a concentração é predominante de dopantes aceitadores (região do tipo p), com densidade N_a . Já para $x > 0$, a concentração é majoritária de dopantes doadores (região do tipo n), com densidade N_d . Figura baseada na referência [20].

Vamos considerar uma junção abrupta. Na prática a junção pode ser considerada abrupta quando a região de transição do perfil de dopagem é pequena em comparação

com o tamanho da região de depleção[20]. Com isso, a junção é descrita por uma descontinuidade das concentrações de dopantes em $x = 0$ [20]:

$$\begin{aligned} N_d(x) &= \begin{cases} N_d, & x > 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases}, \\ N_a(x) &= \begin{cases} 0, & x > 0 \\ N_a, & x < 0 \end{cases}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Para tratar os efeitos das forças sobre os portadores de carga, e também para calcular as densidades de portadores, vamos fazer um tratamento semiclássico. Nessa abordagem, os elétrons (buracos) que ocupam uma determinada banda, são tratados como partículas clássicas submetidas a um potencial elétrico $\phi(x)$. Basicamente, o modelo semiclássico é uma boa aproximação enquanto a variação de $\phi(x)$, dentro de um parâmetro de rede, é muito menor do que a energia de *gap*[20].

Primeiramente vamos considerar a junção p-n em equilíbrio, ou seja, sem correntes e sem diferença de potencial aplicada. Queremos determinar a densidade de carga e o potencial elétrico induzido pela dopagem não uniforme. Assumimos um semiconductor não degenerado, e assim usamos a distribuição de Maxwell (equações (2.4)) para o perfil de densidades. Com isso, na aproximação semiclássica, adicionamos aos níveis de energia a energia potencial eletrostática $\pm q\phi(x)$. Teremos então[20],

$$\begin{aligned} n_c(x) &= N_c(T) \exp[-(E_c - q\phi(x) - \mu)/k_B T], \\ p_v(x) &= P_v(T) \exp[-(\mu - E_v + q\phi(x))/k_B T]. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Para determinar o potencial $\phi(x)$ deveríamos proceder de forma autoconsistente, combinando a equação de Poisson e as equações (2.13). Entretanto, podemos chegar a alguns resultados considerando as distribuições de carga longe da região da junção em $x = 0$. Vamos analisar o caso onde, longe da junção, o semiconductor é homogêneo e extrínseco e os dopantes estão totalmente ionizados. Dessa forma, para $x \rightarrow \infty$, a densidade de elétrons na banda de condução é igual à densidade de dopantes doadores. Da mesma forma, para $x \rightarrow -\infty$, a densidade de buracos na banda de valência é igual à densidade de dopantes aceitadores. Nessas condições, as densidades são dadas por[20]

$$\begin{aligned} n_c(\infty) &= N_d = N_c(T) \exp[-(E_c - q\phi(\infty) - \mu)/k_B T], \\ p_v(-\infty) &= N_a = P_v(T) \exp[-(\mu - E_v + q\phi(-\infty))/k_B T]. \end{aligned} \quad (2.14)$$

É interessante ainda expressar as densidades em termos desses valores assintóticos, de

forma que as equações (2.13) podem ser escritas como

$$\begin{aligned} n_c(x) &= N_d \exp[-q(\phi(\infty) - \phi(x))/k_B T], \\ p_v(x) &= N_a \exp[-q(\phi(x) - \phi(-\infty))/k_B T]. \end{aligned} \quad (2.15)$$

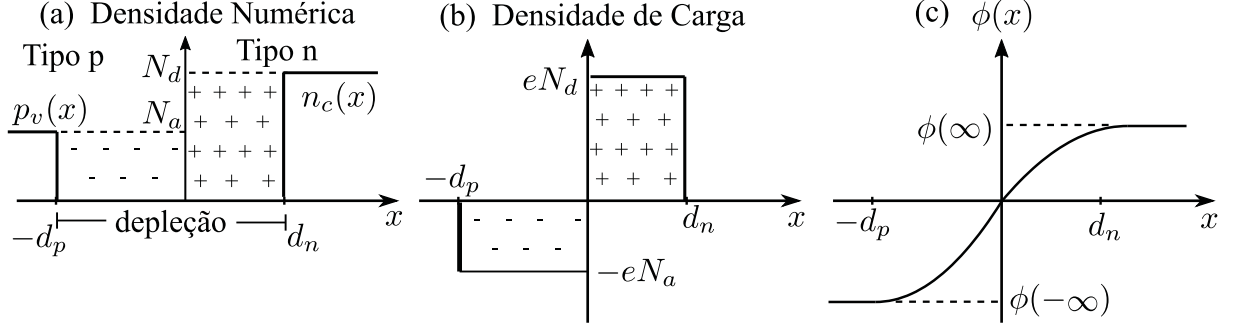


Figura 2.5: (a) Densidade numérica de portadores. n_c é densidade de elétrons na banda de condução e p_v a densidade de buracos na banda de valência. O semiconductor é extrínseco, isto é, $n_i/\Delta n \ll 1$. Na região de depleção $n_c \approx 0$ e $p_v \approx 0$. (b) Densidade de carga resultante, $\rho(x)$, usada na equação de Poisson (2.20). (c) Potencial $\phi(x)$ dado pela equação (2.21). Figura baseada na referência [20].

Em equilíbrio térmico, o potencial químico não varia com a posição. Combinando as equações (2.14), podemos determinar a diferença de potencial entre os extremos da junção, $\Delta\phi = \phi(\infty) - \phi(-\infty)$, de forma que

$$q\Delta\phi = E_g + k_B T \ln \left[\frac{N_d N_a}{N_c P_v} \right]. \quad (2.16)$$

A diferença de potencial (2.16) é resultado do equilíbrio térmico e da variação do perfil de dopagem. Esse resultado é usado como condição de contorno para a solução da equação de Poisson para o potencial $\phi(x)$

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon}, \quad (2.17)$$

onde

$$\rho(x) = q[N_d(x) - N_a(x) - n_c(x) + p_v(x)], \quad (2.18)$$

é a densidade de carga e ϵ é a permissividade do semiconductor. Como as impurezas estão totalmente ionizadas longe da junção, então devem estar da mesma forma na região da junção em $x = 0$. Isso é consequência da estatística de ocupação dos estados de impurezas[20]. Concomitantemente, supomos que a variação $\phi(x)$, que é da ordem de E_g , se dá numa região compreendida por

$$-d_p \leq x \leq d_n, \quad (2.19)$$

onde $d_p + d_n$ é o comprimento da região de depleção. Fora do intervalo dado por (2.19) o potencial assume um de seus valores assintóticos ($\phi(\infty)$ ou $\phi(-\infty)$). Com isso, pelas (2.15), $n_c = N_d$ ($x > d_n$) e $p_v = N_a$ ($x < -d_p$), e portanto $\rho = 0$. Dentro do intervalo, exceto em suas fronteiras, $\phi(x)$ difere em muitos $k_B T$ de seus valores assintóticos. Dessa forma, pelas (2.15), $n_c \ll N_d$ e $p_v \ll N_a$ e consequentemente, $\rho(x) \approx q[N_d - N_a]$, exceto para valores de x muito próximos à $-d_p$ ou d_n . A densidade de carga resultante é representada na figura 2.5(b). Finalmente, a equação (2.17) pode ser escrita com boa aproximação como[20]

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \begin{cases} 0, & x > d_n \\ -qN_d/\epsilon, & 0 < x < d_n \\ qN_a/\epsilon, & -d_p < x < 0 \\ 0, & x < -d_p \end{cases} \quad (2.20)$$

O cálculo de (2.20) é direto e fornece como solução

$$\phi(x) = \begin{cases} \phi(\infty), & x > d_n \\ \phi(\infty) - (qN_d/2\epsilon)(x - d_n)^2, & 0 < x < d_n \\ \phi(-\infty) + (qN_a/2\epsilon)(x + d_p)^2, & -d_p < x < 0 \\ \phi(-\infty), & x < -d_p \end{cases} \quad (2.21)$$

Essa solução é mostrada qualitativamente na figura 2.5(c).

Da continuidade do potencial elétrico e do campo elétrico em $x = 0$ podemos determinar o tamanho da região de depleção, isto é, os valores de d_p e d_n . Usando a continuidade de $\phi(x)$ em $x = 0$, temos

$$\phi(\infty) - \frac{qN_d}{2\epsilon}d_n^2 = \phi(-\infty) + \frac{qN_a}{2\epsilon}d_p^2, \quad (2.22)$$

e da continuidade $\phi'(x)$ em $x = 0$, temos

$$N_d d_n = N_a d_p. \quad (2.23)$$

Combinando as equações (2.22) e (2.23) teremos

$$d_{n,p} = \sqrt{\left(\frac{N_a}{N_d}\right)^{\pm 1} \frac{2\epsilon\Delta\phi}{q(N_d + N_a)}}. \quad (2.24)$$

Vamos considerar o caso fora do equilíbrio, isto é, com uma tensão externa aplicada, V_{ext} . A tensão é positiva se o potencial no lado p é aumentado em relação ao lado n. Como a densidade de portadores é muito pequena na região de depleção, então a resistência elétrica nesta região será muito maior do que nas partes homogêneas longe da junção. Dessa forma, mesmo quando uma tensão externa é aplicada, espera-se uma

variação apreciável do potencial apenas na região de depleção. Assim, a diferença de potencial $\Delta\phi$ pode ser substituída por

$$\Delta\phi = \Delta\phi_o - V_{\text{ext}}, \quad (2.25)$$

onde $\Delta\phi_o$ é a diferença de potencial no caso de equilíbrio (equação (2.16)). Como o tamanho da região de depleção depende apenas da variação de tensão, então as expressões (2.24) continuam válidas, onde podemos simplesmente substituir $\Delta\phi$ pela expressão (2.25). Com isso[20],

$$d_{n,p} = d_{n,p}(0) \left[1 - \frac{V_{\text{ext}}}{\Delta\phi_o} \right]^{1/2} \quad (2.26)$$

Também é possível analisar as correntes que surgem devido à aplicação da tensão externa V_{ext} . Vamos chamar de j a corrente de partículas e de J a corrente elétrica. Então, para elétrons e buracos teremos,

$$\begin{aligned} J_e &= -qj_e, \\ J_h &= qj_h. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Quando $V_{\text{ext}} = 0$, j_e e j_h são nulas e não há corrente líquida em nenhuma direção. Em contrapartida, se $V_{\text{ext}} \neq 0$ há corrente líquida e podemos separá-la em dois termos: corrente de geração e corrente de recombinação. Vamos analisar o que ocorre com a corrente de buracos, a corrente de elétrons é análoga, porém ocorre no sentido contrário.

- **Corrente de geração**(j_h^{gen}): os buracos do lado n (portadores minoritários) passam para o lado p. Embora a densidade de buracos na lado n seja mínima¹ quando comparada com a densidade de elétrons (portadores majoritários) qualquer buraco na região de depleção será arrastado para o lado p, contribuindo assim para a corrente. A corrente originada independe de alterações na diferença de potencial na região da junção.
- **Corrente de recombinação**(j_h^{rec}): qualquer buraco do lado p, que chegar a fronteira da região de depleção com energia térmica suficiente para compensar a oposição do campo elétrico, irá passar para o lado n. Ele precisa de energia suficiente para superar a barreira de potencial $\Delta\phi = \Delta\phi_o - V_{\text{ext}}$, assim o número de buracos que atravessam é proporcional $\exp(-q\Delta\phi/k_B T)$. Com isso,

$$j_h^{\text{rec}} \propto \exp[-q(\Delta\phi_o - V_{\text{ext}})/k_B T]. \quad (2.28)$$

¹A geração é intrínseca, isto é, buracos são gerados na banda de valência pela excitação térmica dos elétrons para a banda de condução.

Quando $V_{\text{ext}} = 0$, não há corrente líquida, então

$$j_h^{\text{rec}} = j_h^{\text{gen}}|_{V_{\text{ext}}=0}. \quad (2.29)$$

Combinando as equações (2.28) e (2.29) devemos ter

$$j_h^{\text{rec}} = j_h^{\text{gen}} \exp(qV_{\text{ext}}/k_B T). \quad (2.30)$$

Assim, a corrente total de buracos fluindo do lado p para o lado n é dada por

$$\begin{aligned} j_h &= j_h^{\text{rec}} - j_h^{\text{gen}}, \\ j_h &= j_h^{\text{gen}} [\exp(qV_{\text{ext}}/k_B T) - 1]. \end{aligned} \quad (2.31)$$

A equação da corrente de partículas é a mesma para os elétrons, porém com o sinal trocado

$$j_e = -j_e^{\text{gen}} [\exp(qV_{\text{ext}}/k_B T) - 1]. \quad (2.32)$$

Finalmente, a corrente elétrica total é dada por

$$\begin{aligned} J &= J_h - J_e, \\ J &= q(j_h^{\text{gen}} + j_e^{\text{gen}}) [\exp(qV_{\text{ext}}/k_B T) - 1]. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Por último, vamos considerar a junção p-n sob iluminação. Elétrons e buracos gerados pela absorção de fótons, são rapidamente acelerados e extraídos assim que entram na região de depleção [1]. Assim, esses elétrons (buracos) formam um fluxo de partículas do lado p (n) para o lado n (p), ou seja, no mesmo sentido da corrente de geração discutida acima. Isso dá origem a fotocorrente J_{ph} . Assumindo que J_{ph} não varia com a tensão aplicada e que não há recombinação dessas cargas, então a equação (2.33) pode ser reescrita como[1]

$$J = q(j_h^{\text{gen}} + j_e^{\text{gen}}) [\exp(qV_{\text{ext}}/k_B T) - 1] - J_{\text{ph}}. \quad (2.34)$$

2.3 Materiais semicondutores: orgânicos versus inorgânicos

Quando falamos de semicondutores orgânicos estamos nos referindo a materiais formados principalmente por átomos de carbono e hidrogênio. São recorrentes também outros átomos, ditos heteroátomos, como o enxofre, o oxigênio e o nitrogênio. Além disso, espera-se desses materiais propriedades tipicamente associadas a um semicondutor. Isso significa a absorção e a emissão da luz na região do espectro visível, juntamente com valores de condutividade suficientes para o funcionamento de dispositivos como diodos emissores de luz (LEDs), células solares e transistores [9].

Comparando semicondutores orgânicos com os inorgânicos podemos destacar algumas

diferenças. Os semicondutores inorgânicos mais usados apresentam uma energia de *gap*, E_g , geralmente baixa, por exemplo: $E_g = 0,67$ eV para o germânio (Ge), $E_g = 1,1$ eV para o silício (Si) e $E_g = 1,4$ eV para o arsenieto de gálio (GaAs) [9]. Como a densidade de portadores de carga livres, n , varia com a energia de *gap* da seguinte forma [20]

$$n \propto \exp(-E_g/2k_B T), \quad (2.35)$$

então é possível encontrar portadores livres mesmo em temperatura ambiente, com ou sem iluminação. Esse efeito é eficiente graças à constante dielétrica em semicondutores inorgânicos, que é relativamente grande². Isso promove a blindagem dielétrica e diminui a interação entre elétrons e buracos, o que reduz as chances de recombinação. E ainda, para o caso dos semicondutores inorgânicos cristalinos, a deslocalização eletrônica e o transporte de carga em bandas de energia proporciona valores altos para a mobilidade, $\mu_{e,h}$, de elétrons e buracos. Por exemplo, $\mu_e \approx 1500, 4000$ e 9000 cm²/Vs para o Si, Ge e GaAs, respectivamente [23]. Em geral, a mobilidade nesses materiais diminui com a temperatura como uma lei de potência ($\mu = \mu_o(T/T_o)^{-\alpha}$), para um grande espectro de valores de temperatura [10, 23]. Esse fenômeno resulta do aumento dos eventos de espalhamento dos portadores pelas vibrações térmicas da rede [10, 23].

Essas duas grandezas, densidade n e mobilidade μ , são importantes porque estão relacionadas com a condutividade, σ_c , e a relação fundamental entre elas pode ser escrita como [20]

$$\sigma_c = qn\mu, \quad (2.36)$$

onde q é carga fundamental. Com isso, entendemos a origem da condutividade intrínseca em semicondutores inorgânicos que pode variar entre 10^{-8} e 10^{-2} $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ [9].

Porém, em semicondutores orgânicos, a situação é contrastante. A condutividade é extrínseca, isto é, resulta da injeção de cargas pelos eletrodos, da dopagem e da dissociação de pares de elétrons e buracos gerados da absorção de fótons (portadores fotogerados). Essa diferença pode ser explicada qualitativamente por duas características dos materiais orgânicos. Primeiramente, as energias mais baixas de absorção e emissão variam entre 2 e 3 eV, isso significa que não há excitação térmica relevante de elétrons ou absorção no infravermelho³ [9], o que limita a densidade de portadores conforme a equação 2.35. Em segundo lugar, as constantes dielétricas são pequenas, apresentando valores ao redor de 3,5. Dessa forma, interações coulombianas são mais relevantes, o que dificulta a separação de pares elétron-buraco criados por excitação óptica [9, 24].

Além disso, os filmes semicondutores comumente empregados em células solares orgânicas são amorfos. Consequentemente, os conceitos de função de onda deslocalizada em cristais e de bandas de energia não são adequados para tratar o transporte de cargas

²Para o silício $k_d \approx 12$ e para o germânio $k_d \approx 16$.

³No infravermelho, a energia do fóton é menor do que 1,8 eV.

nesses materiais. Na prática, o transporte ocorre por *hopping* entre estados localizados [11]. Esse mecanismo é caracterizado por um processo de ativação térmica, resultando em uma mobilidade que aumenta com a temperatura [9, 10] ($\mu = \mu_o \exp[-(T_o/T)^2]$, conforme o modelo de Bässler [11]), isto é, apresenta um comportamento inverso aos sólidos cristalinos conforme a discussão acima. Além da temperatura, a mobilidade depende de outros fatores como, por exemplo, a morfologia dos filmes, as condições de operação (dependência com o campo elétrico) e aspectos químicos como isomeria (regioregularidade em polímeros) [9]. Por exemplo, em temperatura ambiente, para a corrente de elétrons no escuro em filmes de PCBM a mobilidade é $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [25], e em LEDs com filmes de P3HT a mobilidade de buracos é $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [26]. Dessa forma, esses valores de mobilidade relativamente pequenos, combinados com a baixa densidade de portadores intrínseca, resulta em condutividades intrínsecas desprezíveis para os semicondutores orgânicos [9, 27].

Além de filmes orgânicos amorfos e filmes poliméricos, os semicondutores orgânicos também podem ser encontrados como sólidos ordenados constituídos por cristais moleculares[10]. Em um cristal molecular orgânico os elementos que compõem a base da rede são moléculas conjugadas. A estrutura é mantida por interações de van-der-Waals entre as moléculas do cristal. Nesse tipo de material as mobilidades podem ser maiores do que nos materiais orgânicos não cristalinos, isso faz dos cristais moleculares orgânicos interessantes para aplicação em transistores[9]. Há ainda cristais moleculares especiais que também apresentam características de ligações iônicas entre as moléculas, e que atingem condutividades no escuro comparáveis àquelas encontradas em metais [10]. Por último, o fenômeno da supercondutividade também é encontrado em certos materiais orgânicos [10].

2.4 Caracterização de células solares: resposta elétrica e eficiência

Para caracterizar a resposta elétrica de uma célula solar, são feitas medidas da corrente elétrica em função da tensão aplicada entre os eletrodos. No lugar da corrente costuma-se apresentar os resultados em termos da densidade de corrente J em unidades de mA/cm^2 . Dessa forma, é possível medir a densidade de potência P de operação da célula como [28]

$$P(V_{\text{ext}}) = JV_{\text{ext}}, \quad (2.37)$$

onde V_{ext} é a tensão aplicada. A célula fornece potência enquanto a tensão aplicada está no intervalo entre 0 e V_{oc} . A quantidade V_{oc} é a tensão de circuito aberto, representa a tensão que pode ser fornecida pela célula e é obtida como o valor de V_{ext} para o qual J vai a zero (terminais isolados). Outro parâmetro importante na caracterização do desempenho

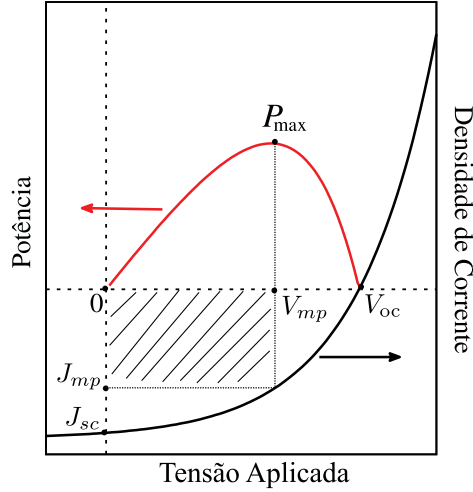


Figura 2.6: Curvas típicas J - V e de potência de células solares em função da tensão aplicada. Os pontos J_{sc} , V_{oc} , J_{mp} , V_{mp} e a potência máxima P_{max} estão em destaque. O fator de preenchimento FF é proporcional à área hachurada.

do dispositivo é a densidade de corrente de curto circuito J_{sc} , que é o valor da corrente medida quando $V_{ext} = 0$. No caso ideal, J_{sc} representa a corrente gerada pela absorção dos fótons. A potência fornecida é máxima quando o dispositivo atinge o chamado ponto de potência máxima ou ponto de operação. Este ponto ocorre para uma certa tensão V_{mp} , cuja densidade de corrente é J_{mp} , como ilustrado na figura 2.6.

A eficiência de conversão de potência de uma célula solar depende do chamado fator de preenchimento, FF ⁴. O FF é proporcional a área hachurada que aparece na figura 2.6 e é calculado pela seguinte razão [28]

$$FF = \frac{J_{mp}V_{mp}}{J_{sc}V_{oc}}. \quad (2.38)$$

No caso de uma célula ideal, o FF se aproxima de 1. Por fim, a eficiência η de uma célula solar é definida como a razão entre a densidade de potência no ponto de operação e a intensidade da radiação incidente. A eficiência também pode ser expressada usando os valores de J_{sc} , V_{oc} e FF da seguinte forma [28]

$$\eta = \frac{J_{mp}V_{mp}}{I_o} = \frac{FF J_{sc}V_{oc}}{I_o}. \quad (2.39)$$

Dessa forma, estas quatro quantidades, J_{sc} , V_{oc} , FF e η são alguns dos parâmetros relevantes para a caracterização do desempenho de uma célula solar. Os seus valores dependem da condição de iluminação, e a condição padrão é o chamado espectro AM⁵ 1,5 com intensidade de 100 mW/cm² e a temperatura de 25° C [28]. A melhor eficiência para uma célula solar orgânica obtida até o momento é de 13,5% [29].

⁴Do inglês, *fill factor*.

⁵Do inglês, *Air Mass*.

Uma outra forma de caracterizar a eficiência é através da chamada eficiência quântica externa (EQE). Essa medida fornece a proporção do número de fótons efetivamente convertidos em corrente elétrica como uma função do espectro incidente. Em outras palavras, o EQE é a razão entre o número de elétrons coletados $N_c(\lambda)$ e o número de fótons incidentes $N_f(\lambda)$ na condição de circuito aberto. Isso pode ser expressado como

$$\text{EQE}(\lambda) = \left. \frac{N_c(\lambda)}{N_f(\lambda)} \right|_{V_{\text{ext}}=0}, \quad (2.40)$$

ou

$$\text{EQE}(\lambda) = \frac{hc J_{\text{sc}}(\lambda)}{q \lambda I(\lambda)}, \quad (2.41)$$

onde $I(\lambda)$ é a intensidade da radiação incidente. Na seção 2.5.3 apresentamos o EQE como função dos processos parciais que ocorrem durante a conversão. Essa análise deixa explícita as diferentes possibilidades de perda de energia envolvidas.

2.5 Células solares orgânicas

2.5.1 A química do carbono e as moléculas conjugadas

Semicondutores orgânicos são materiais baseados em carbono. Sendo assim, é importante descrever a estrutura química do carbono para compreender a origem das propriedades ópticas e eletrônicas nesses materiais. Essas propriedades estão relacionadas às chamadas ligações π e à alternância de ligações simples e duplas entre átomos de carbono em anéis aromáticos, cadeias principais em polímeros e em moléculas pequenas. A alternância de ligações simples e duplas é chamada de conjugação e as moléculas são ditas moléculas conjugadas.

O átomo de carbono possui seis elétrons em seu estado fundamental. De acordo com o diagrama de Pauling, a distribuição dos elétrons nos níveis e subníveis de energia, também chamados de orbitais atômicos, segue a seguinte configuração: $1s^2 2s^2 2p^2$. Isto é, 2 elétrons no orbital 1s, 2 elétrons no orbital 2s e 2 elétrons no orbital 2p seguindo o princípio de exclusão de Pauli. Devido às características dos orbitais do tipo p, os elétrons no orbital 2p são descritos ocupando os estados $2p_x$ e $2p_y$, ficando $2p_z$ desocupado. Veja na figura 2.7 uma ilustração dos orbitais de valência do átomo de carbono.

Essa configuração eletrônica do estado fundamental permitiria ao carbono participar de apenas duas ligações covalentes envolvendo outros átomos de carbono ou átomos de outras espécies. Entretanto, se um dos elétrons 2s for promovido ao orbital $2p_z$, então o átomo poderia fazer quatro ligações. De fato, a energia de ligação adquirida com a formação das quatro ligações supera a energia necessária para a promoção do elétron [30]. Isso acontece sempre que um átomo de carbono não está isolado em seu estado elementar.

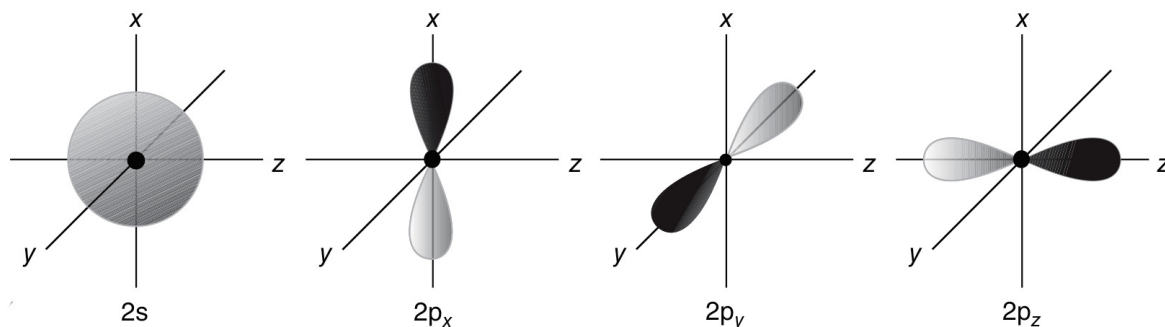


Figura 2.7: Orbitais de valência do carbono. Orbitais do tipo s estão associados há uma distribuição esférica centrada no átomo. Orbitais do tipo p apresentam uma distribuição eletrônica com a forma de laço apresentada na figura. Figura retirada da referência [9].

A aproximação de átomos parceiros de ligação, como átomos de hidrogênio ou outros átomos de carbono, promove uma interação que compensa a diferença de energia entre os orbitais 2s e 2p, tornando esses estados degenerados. O resultado é a formação de orbitais híbridos com a combinação linear dos orbitais atômicos 2s e 2p. As hibridizações podem ser tipo sp^3 , sp^2 ou sp . Vamos dar destaque à hibridização do tipo sp^2 porque está diretamente ligada à formação de ligações duplas e à conjugação em polímeros.

Na hibridização sp^2 a combinação linear dos orbitais 2s e 2p dá origem a três orbitais híbridos com um dos orbitais 2p permanecendo inalterado. Os orbitais sp^2 formam uma estrutura trigonal plana com um ângulo de 120° entre os eixos dos orbitais. O orbital $2p_z$, inalterado, fica alinhado perpendicularmente ao plano dos orbitais híbridos sp^2 . Na figura 2.8 apresentamos a forma dos orbitais envolvidos na formação da molécula eteno (C_2H_4). Ao lado esquerdo da figura observa-se a disposição dos orbitais híbridos e do orbital $2p_z$ nos átomos de carbono.

Uma ligação química pode ser vista como o compartilhamento de um par de elétrons entre dois átomos. Esse par de elétrons pareados é igualmente provável de ser encontrado em ambos os átomos. Dessa maneira, esses elétrons passam a ser associados a orbitais moleculares e não mais a orbitais atômicos. No caso do eteno, em cada átomo de carbono, dois orbitais sp^2 acabam sobrepondo-se com os orbitais 1s dos hidrogênios. Os orbitais sp^2 remanescentes em cada carbono irão se sobrepor da mesma forma. Essas sobreposições envolvendo os orbitais híbridos dão origem a orbitais moleculares σ ou ligações σ . Os orbitais moleculares σ apresentam uma distribuição eletrônica centrada no eixo que liga os núcleos dos átomos e concentrada entre os núcleos. Isso pode ser observado à direita na figura 2.8. Os orbitais p_z se sobrepõem originando os orbitais moleculares π ou ligações π . Os orbitais π apresentam uma distribuição eletrônica que se concentra acima e abaixo do eixo que liga os núcleos dos átomos de carbono. Isso pode ser observado à direita na figura 2.8. A combinação entre as ligações σ e π formam a ligação dupla entre os átomos de carbono.

Na perspectiva do tratamento das ligações químicas apresentada neste capítulo, um

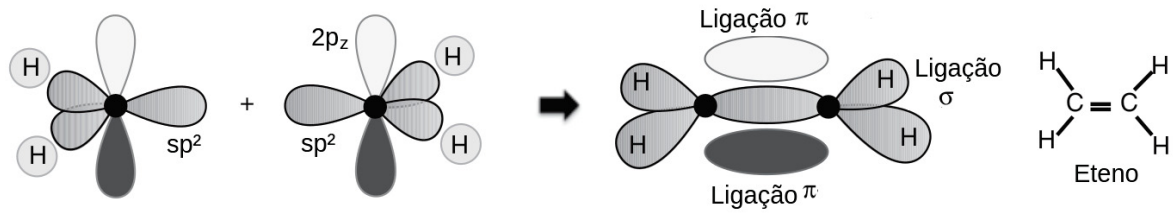


Figura 2.8: Demonstração da hibridização sp^2 (esquerda) e a formação da ligação dupla entre átomos de carbono na molécula eteno (direita). Os orbitais híbridos sp^2 formam uma estrutura trigonal plana com um ângulo de 120° entre os eixos dos orbitais. O orbital $2p_z$ se distribui perpendicularmente ao plano dos orbitais híbridos. O orbital molecular σ é formado pela sobreposição dos orbitais atômicos sp^2 resultando em uma ligação σ com uma distribuição eletrônica centrada no eixo que liga os átomos. Isso ocorre entre os átomos de carbono e entre os carbonos e os hidrogênios. O orbital molecular π origina-se da sobreposição dos orbitais $2p_z$ que resulta em uma ligação π entre os átomos de carbono. A distribuição eletrônica do orbital π se dá com maior probabilidade acima e abaixo do eixo que liga os carbonos. Figura retirada da referência [9].

orbital molecular pode ser aproximado pela combinação linear de orbitais atômicos [31]. Para entender como essas combinações podem ser dadas, vamos usar um exemplo envolvendo o íon molecular H_2^+ , uma molécula com dois núcleos de hidrogênio e um elétron. Vamos atribuir os índices A e B para designar os núcleos dos átomos de hidrogênio. O elétron pode ser igualmente encontrado ao redor do núcleo A ou do núcleo B, com ambas as possibilidades levando à formação do íon H_2^+ . Assim, para uma configuração que busca minimizar a energia, o orbital molecular resultante é descrito como a combinação linear dos estados $1s$ dos átomos de hidrogênio. Seja ϕ_A a função de onda do elétron em relação ao átomo A e ϕ_B a função de onda do elétron em relação ao átomo B. Dessa forma, o orbital molecular Φ resultante pode ser escrito como

$$\Phi = c_1\phi_A + c_2\phi_B \quad (2.42)$$

com c_1 e c_2 coeficientes a determinar. Com a normalização de Φ e por razões de simetria, dois estados são possíveis. Um estado dito simétrico dado por

$$\Phi_s = c^+(\phi_A + \phi_B), \quad (2.43)$$

e um estado dito antissimétrico dado por

$$\Phi_a = c^-(\phi_A - \phi_B), \quad (2.44)$$

onde os coeficiente c^+ e c^- atendem à normalização e às características de simetria das funções de onda. A interferência das funções de onda dos orbitais atômicos ϕ_A e ϕ_B pode ser construtiva ou destrutiva. O orbital molecular simétrico Φ_s é resultado da interferência construtiva dessas funções de onda. Em oposição, Φ_a é resultado de uma interferência

destrutiva. Esses dois aspectos estão ilustrados nas figuras 2.9(a) e 2.9(b). Essas figuras apresentam a dependência das funções em relação ao eixo que passa pelos núcleos.

Como pode ser observado na figura 2.9(b), a sobreposição construtiva aumenta a densidade eletrônica entre os núcleos. Isso diminui a repulsão nuclear em relação ao caso antissimétrico, resultando em uma configuração de equilíbrio para o íon. Isso pode ser observado na figura 2.9(c). Nessa figura a energia do íon varia com a distância entre os núcleos. Como pode ser visto, apenas o estado simétrico apresenta uma configuração de equilíbrio para o íon com um mínimo de energia bem definido. Isso proporciona coesão entre os núcleos e mantém a molécula estável. Por essa razão, o estado simétrico (interferência construtiva) leva a um orbital chamado ligante. No caso do estado antissimétrico (interferência destrutiva) temos um orbital chamado antiligante.

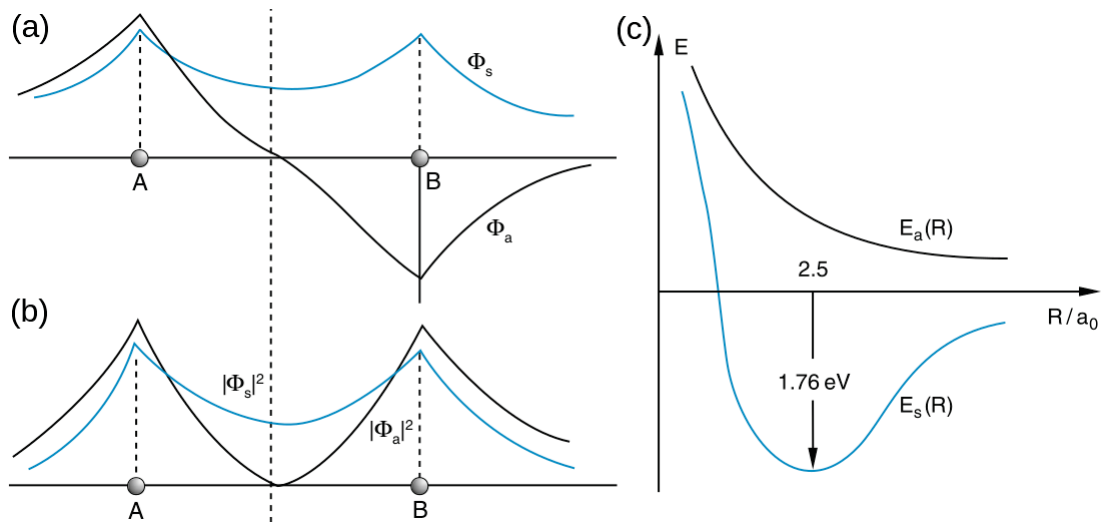


Figura 2.9: . Funções de onda (a) e densidades de probabilidade (b) dos estados (orbitais moleculares) simétrico e antissimétrico do íon molecular H_2^+ . Φ_s é o orbital simétrico ou ligante e Φ_a é o orbital antissimétrico ou antiligante. (c) Energia do íon H_2^+ para os estados ligante ($E_s(R)$) e antiligante ($E_a(R)$) como funções da distância R entre os núcleos (a_0 é o raio de Bohr). Essas curvas de energia levam em conta a energia cinética média do elétron e as energias potenciais envolvidas. Figuras retiradas da referência [31].

Voltando aos orbitais moleculares da molécula eteno, tanto os orbitais moleculares σ quanto os orbitais moleculares π apresentam características ligante e antiligante. Os orbitais antiligantes são representados por um asterisco (σ^* e π^*). Como visto acima, os orbitais ligantes possuem energias menores do que os orbitais antiligantes. Outra característica importante é a separação energética entre os estados σ e σ^* e o estados π e π^* . Essa diferença de energia é maior entre os níveis σ e σ^* do que entre os níveis π e π^* . Isso ocorre porque os elétrons σ se concentram mais entre os núcleos do que os elétrons π , proporcionando uma blindagem maior da repulsão nuclear. Assim, há uma diferença maior entre as energias dos orbitais ligante e antiligante para os orbitais σ . As energias da molécula eteno e a distribuição eletrônica do estado fundamental são apresentadas na figura 2.10.

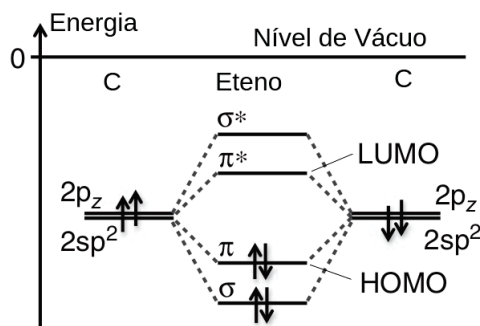


Figura 2.10: Níveis de energia envolvidos na formação da molécula eteno (C_2H_4). Para maior clareza, outros níveis, incluindo aqueles envolvendo os átomos de hidrogênio, são omitidos. Figura retirada da referência [9].

Conforme apresentado na figura 2.10, os elétrons ocupam sucessivamente os níveis de energia mais baixos segundo o princípio de exclusão de Pauli até o orbital π . O orbital π é o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*). O primeiro nível desocupado é o orbital π^* . Esse orbital constitui o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Devido à sua separação energética os estados π e π^* constituem os orbitais de fronteira de uma molécula e determinam suas propriedades elétricas e ópticas [9]. Em analogia com as bandas de valência e de condução em um semicondutor cristalino, temos estados ocupados com maior energia e estados desocupados com menor energia e uma região de banda proibida. Em um semicondutor orgânico, HOMO e LUMO são separados tipicamente por um *gap* energético entre 2 e 3 eV [9] e podem absorver energia na faixa espectral entre o ultravioleta próximo e o infravermelho, cobrindo assim todo o espectro visível [1]. Essa característica é importante para aplicações em células solares e em LEDs.

Na formação de uma molécula com vários átomos de carbonos há uma alternância de ligações simples e duplas entre os carbonos. Como dissemos anteriormente, isso se chama conjugação. Devido à sobreposição eletrônica mais fraca, os elétrons π não são fortemente localizados. Isso significa que esses elétrons são delocalizados ao longo da molécula. A delocalização persiste ao longo do comprimento de conjugação da molécula. Essa sobreposição dos orbitais π delocalizados produz uma estrutura que se assemelha às bandas de energia em um semicondutor cristalino [1]. Entretanto, defeitos acabam reduzindo a conjugação (quebra de conjugação) em unidades conjugadas com comprimentos de conjugação variados. Torções, defeitos estruturais e presença de impurezas modificam a delocalização dos elétrons π e também modificam as diferenças de energia entre os níveis HOMO e LUMO.

2.5.2 Semicondutores orgânicos: níveis de energia e transporte de carga

Quando o arranjo periódico entre as moléculas é mantido então temos um regime onde a teoria de bandas em semicondutores se aplica. Os orbitais de fronteira são bem

definidos e representam o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução. A delocalização dos orbitais π pode levar ao transporte de carga o que é o caso de cristais moleculares orgânicos [10]. Porém, semicondutores orgânicos em geral não apresentam um arranjo periódico em larga escala.

As cadeias principais em polímeros são constituídas por ligações covalentes σ entre os átomos de carbono. Entretanto, as forças intermoleculares são interações mais fracas do tipo van der Waals, dipolo-dipolo e e ligações de hidrogênio [32]. Além disso, essas interações também variam localmente. Isso leva a torções e deformações de diferentes comprimentos. Com isso, o arranjo periódico é quebrado assim como a delocalização dos orbitais π o que afeta a condução de carga. Acompanhada também por diferenças em cadeias laterais e presença de impurezas, a estrutura energética dos semicondutores orgânicos é desordenada. Dessa forma, os níveis de energia do semicondutor são descritos em termos do conceito de densidade de estados (DOS) [11, 33]. Os limiares de valência e condução passam a ser distribuídos segundo a densidade de estados. Em razão dessa desordem estrutural e energética, os portadores de carga tendem a estar confinados em poços de potenciais locais na DOS e, portanto, localizam-se em certas subunidades de uma moléculas.

Em um semicondutor cristalino, os elétrons são descritos por ondas de Bloch, isto é, ondas de partículas livres modificadas pelo potencial periódico da rede [20]. Em sólidos orgânicos desordenados, as cargas são confinadas à estados localizados com comprimento de onda de localização da ordem de 0,1 nm até 1,0 nm. Como vimos, essa localização tem origem na desordem estrutural e energética desses sistemas [11, 12]. Os orbitais moleculares que participam do transporte de portadores de carga constituem um conjunto discreto de estados eletrônicos localizados: o HOMO para buracos e o LUMO para elétrons. Em geral, o espaçamento energético entre esses níveis é muito maior do que $k_B T$ ⁶ em temperatura ambiente. Com isso, a energia térmica dificilmente produz excitações eletrônicas.

Geralmente a distribuição destes estados localizados é modelada por uma densidade de estados gaussiana $g(E)$ e pode ser escrita da seguinte forma

$$g(E) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(E - E_{L,H})^2}{2\sigma^2}\right), \quad (2.45)$$

onde N é a densidade volumétrica de estados e σ é o desvio padrão da distribuição. Na equação (2.45), E representa os valores de energia dos níveis LUMO e HOMO, distribuídos em torno dos valores médios E_L e E_H . Além da DOS gaussiana, uma DOS exponencial é muitas vezes usada para estudar o transporte de cargas em sólidos orgânicos desordenados [34].

O transporte de carga é um processo de tunelamento de um estado localizado para

⁶ k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura

outro e é conhecido como processo de transporte por *hopping*. De maneira geral, o *hopping* é um processo de transporte por tunelamento e depende da distância espacial entre os estados envolvidos e também da diferença de energia dos mesmos. Expressões muito usadas para modelar este processo são as taxas de Miller-Abrahams [35] e de Marcus [36].

Em nosso trabalho, para modelar o *hopping* de portadores de carga usamos o modelo de Miller-Abrahams. Nesse modelo a taxa de salto é dada por

$$w_{ij} = w_o \exp(-2\gamma r_{ij}) \begin{cases} \exp(-\Delta E_{ij}/k_B T) & \text{se } \Delta E_{ij} > 0 \\ 1 & \text{se } \Delta E_{ij} \leq 0 \end{cases}, \quad (2.46)$$

onde r_{ij} é a distância entre os estados inicial e final e ΔE_{ij} a sua diferença energética. γ é o inverso do comprimento de localização dos estados. O prefator w_o é chamado de frequência de tentativa de salto e está associado ao mecanismo de interação que causa as transições entre os estados [34], como a interação com fônons. Podemos ver da equação (2.46) que o modelo está dividido em uma parte de tunelamento e outra de ativação térmica. Um processo de tunelamento é mais provável se a distância r_{ij} é menor do que o inverso de γ . Por outro lado, a carga pode ganhar energia pela absorção de fônons e ser ativada termicamente. Esse processo, descrito por um fator de Boltzmann, depende da diferença de energia entre os estados localizados inicial e final. A figura 2.11 ilustra o processo de *hopping* dentro de uma DOS gaussiana.

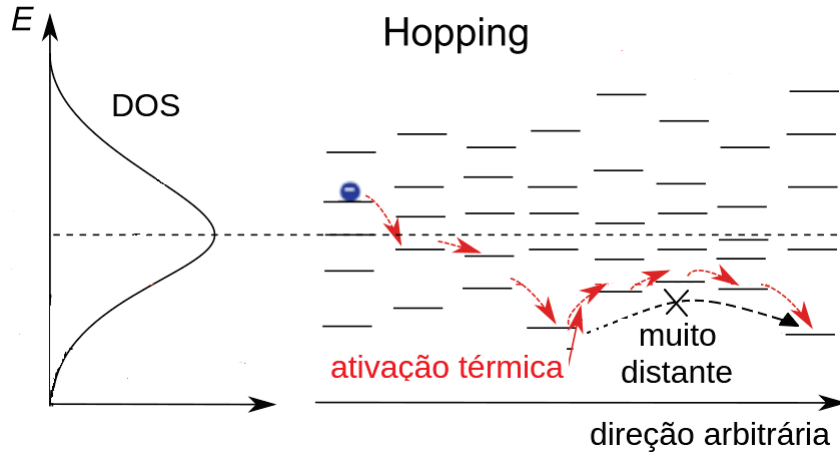


Figura 2.11: . *Hopping* entre estados localizados em uma DOS gaussiana. Por ativação térmica, o portador de carga pode saltar para sítios com energias maiores e atingir sítios mais distantes através de saltos intermediários. Figura retirada e adaptada da referência [1].

2.5.3 Descrição microscópica de células solares orgânicas

Em células solares, o processo de conversão de energia se inicia pela absorção de fótons nos materiais que constituem a camada ativa do dispositivo. A absorção de um fóton promove um elétron dos estados moleculares de valência para um estado mais energético.

A vacância do elétron em seu estado eletrônico original é descrita de maneira efetiva por uma carga positiva denominada buraco. Semicondutores orgânicos possuem constantes dielétricas k_d relativamente pequenas, variando entre 3 e 5. Dessa forma, a atração coulombiana entre o par elétron-buraco é mais intensa em semicondutores orgânicos do que em outros materiais com constantes dielétricas maiores. O par elétron-buraco ligado é chamado de éxciton. Para que haja geração de corrente elétrica é necessário que o éxciton se dissocie, dando origem a portadores de carga livres. Para tornar esse processo eficiente, são usadas junções de materiais orgânicos distintos, de forma que os éxcitons podem dissociar nas interfaces entre os meios [37]. Isso ocorre em parte pela diferença na afinidade eletrônica dos materiais usados. O sistema que recebe elétrons é chamado de aceitador e o sistema que fica com a vacância é chamado de doador. Os níveis de energia relevantes no processo de conversão de energia em uma célula solar orgânica, baseada na heterojunção de materiais doador e aceitador, são apresentados na figura 2.12.

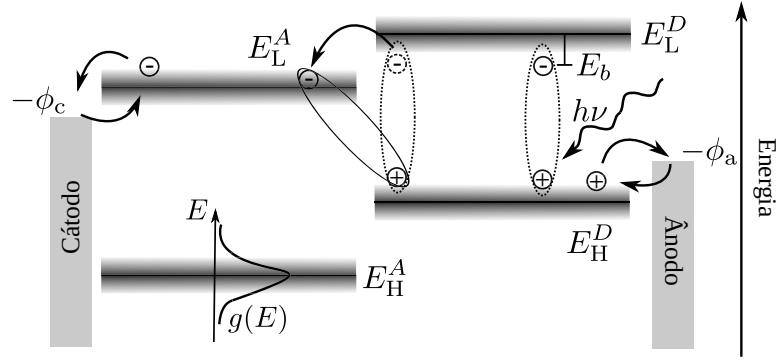


Figura 2.12: Níveis energéticos importantes em uma célula solar orgânica formada por uma heterojunção de materiais doador e aceitador. E_L^A , E_H^A , E_L^D e E_H^D são os níveis LUMO e HOMO dos meios aceitador e doador, respectivamente. Esses níveis estão distribuídos em torno de valores médios de energia de acordo com a densidade de estados $g(E)$ (equação (2.45)). $h\nu$ é a energia do fóton incidente. Éxcitons são representados por elipses pontilhadas. E_b é a energia de ligação do éxciton. À esquerda está representado o material aceitador em contato com o cátodo e, à direita, o material doador em contato com o ânodo. Os processos de coleta e injeção de cargas dependem das funções trabalho dos eletrodos ϕ_a e ϕ_c . A flechas indicam os processos de absorção de fótons, de transferência de carga na interface dos materiais doador e aceitador e de coleta e injeção de portadores de carga pelos eletrodos. Figura baseada na referência [1].

Existem formas diferentes de combinar os materiais doador e aceitador em uma célula solar. Isso caracteriza a morfologia dos filmes das camadas ativas. Para ilustrar, apresentamos na figura 2.13a um exemplo da chamada heterojunção plana ou bicamada. Nesta morfologia os meios doador e aceitador são separados na direção que liga os eletrodos. Os materiais estão espacialmente separados formando um filme com fases distintas ou duas camadas distintas. Na figura 2.13b temos um exemplo de heterojunção de volume. Como podemos ver, há uma mistura dos materiais sem uma ordem definida. A deposição da solução da mistura leva a uma camada ativa composta por materiais doador e aceitador

sem uma separação definida como no caso da bicamada. Consequentemente, a área da interface entre os meios doador e aceitador é maior do que em uma bicamada.

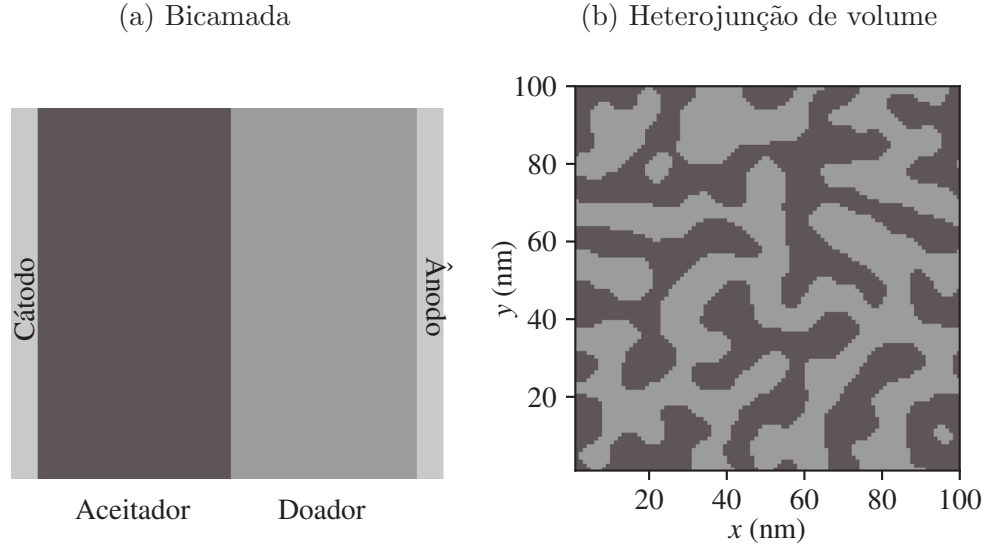


Figura 2.13: Exemplos de morfologia da camada ativa de uma célula solar orgânica. (a) Morfologia tipo heterojunção plana ou bicamada (corte longitudinal). Os meios doador e aceitador são separados na direção que liga os eletrodos. (b) Heterojunção de volume (corte transversal): tons diferentes de cinza representam meios materiais diferentes. Esta morfologia foi gerada pelo *software* de código aberto Ising_OPV [38, 39].

Do ponto de vista microscópico, a eficiência de conversão da energia pode ser descrita por meio de processos individuais, cada um representado por uma eficiência parcial η_i [1]. No caso de uma célula solar orgânica constituída por uma heterojunção, esses processos são ilustrados na figura 2.14, e podem ser descritos da seguinte forma:

- Geração de éxcitons com eficiência η_{exg} : caracterizado pela absorção dos fótons, é um processo que depende das propriedades ópticas das moléculas que constituem as camadas ativas do dispositivo (espectro de absorção). Além das propriedades ópticas, a disposição e espessura das camadas do dispositivo influenciam nos processos de reflexão, transmissão e interferência que fornecem a distribuição da energia eletromagnética da radiação no interior da célula. Esta distribuição determina a taxa de geração dos éxcitons [40].
- Difusão dos éxcitons com eficiência η_{exd} : uma vez gerado, um éxciton precisa atingir a interface entre os meios doador e aceitador para dissociar, gerando assim portadores de carga que podem contribuir para a geração de corrente. Esse processo de difusão é caracterizado por um comprimento de difusão L_D e compete com o processo de decaimento ou relaxação das excitações, caracterizado pelo tempo de vida τ_{ex} dos éxcitons.
- Separação dos éxcitons com eficiência η_{exs} : este processo ocorre na interface entre

os meios doador e aceitador. É caracterizado pela transferência ultra rápida de cargas e a formação do chamado estado de transferência de carga, com elétrons no meio aceitador e buracos no meio doador. Em heterojunções que usam moléculas de fulereno como meio aceitador de elétrons, este processo apresenta uma eficiência muito próxima de 1, e os mecanismos por trás dessa eficiente separação dos pares elétron-buraco na interface é objeto de muita discussão [41].

- Transporte e coleta de cargas com eficiência η_{ctc} : após a separação do éxciton na interface os portadores de carga encontram-se em meios diferentes e podem difundir pelo sistema até serem coletados nos eletrodos. O mecanismo de perda é a eventual recombinação dos portadores de carga.

A eficiência total é a chamada eficiência quântica externa EQE (ou eficiência de fóton incidente para elétron coletado IPCE). Ela é um produto das eficiências individuais e depende do comprimento de onda da radiação incidente λ , da tensão aplicada V_{ext} e da temperatura T [1]:

$$EQE(\lambda, V_{ext}, T) = \eta_{exg}(\lambda) \eta_{exd}(\lambda, T) \eta_{exs}(\lambda, T, V_{ext}) \eta_{ctc}(T, V_{ext}) \quad (2.47)$$

ou

$$EQE(\lambda, V_{ext}, T) = \eta_{exg}(\lambda) IQE(\lambda, V_{ext}, T). \quad (2.48)$$

O IQE é a chamada eficiência quântica interna, e descreve a contribuição dos processos que ocorrem após a geração dos éxcitons. A descrição de como os processos individuais citados acima são modelados é feita no capítulo 3.

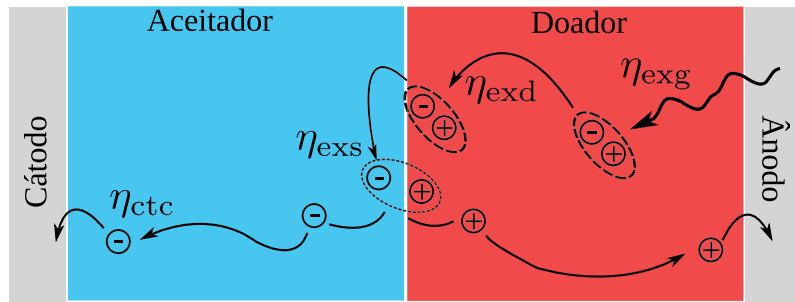


Figura 2.14: Ilustração de um dispositivo bicamada demonstrando os processos individuais que participam da conversão de energia luminosa em energia elétrica. Figura baseada em Tress [1].

2.6 Métodos de modelagem

Simulações numéricas e outros métodos de modelagem são ferramentas essenciais na descrição teórica de fenômenos físicos e na análise de experimentos[1]. Na interpretação de

resultados experimentais, os parâmetros dos modelos podem ser ajustados aos dados obtidos dos experimentos, o que representa uma análise quantitativa, ou ainda, podemos obter uma explicação qualitativa a respeito dos processos físicos dominantes no experimento.

No estudo das células solares orgânicas, podemos encontrar diferentes métodos de modelagem ou formas de análise. Os modelos e cálculos vão desde expressões analíticas que descrevem o dispositivo macroscopicamente de forma efetiva, até cálculos quânticos dos mecanismos microscópicos relevantes. Conforme aumentamos o refinamento da descrição física dos processos, o tempo de computação necessário para o cálculo também cresce. Este fato é ilustrado pelo diagrama apresentado na figura 2.15. Apesar de um estudo mais refinado considerando processos microscópicos ser muitas vezes desejado, o tempo de computação pode ser um fator determinante na escolha de um modelo.

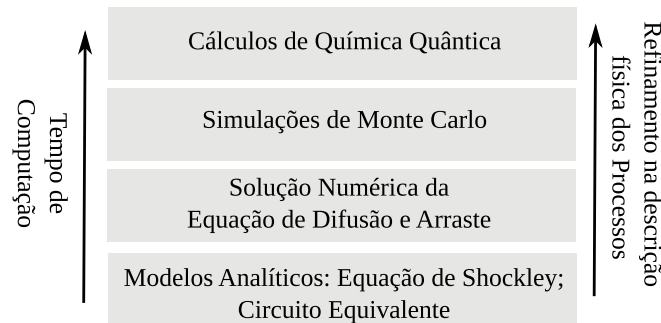


Figura 2.15: Resumo dos métodos de modelagem comumente utilizados no estudo de células solares. Conforme aumentamos o refinamento da descrição física dos processos o tempo de computação necessário para a obtenção dos resultados também cresce. Figura baseada na referência [1].

2.6.1 Equação de Shockley e o modelo do circuito equivalente

Entre os modelos analíticos usados para descrever as respostas da corrente elétrica como função da tensão aplicada, estão a equação de Shockley e o modelo do circuito equivalente. Conforme vimos na seção 2.2, a equação de Shockley, também conhecida como equação do diodo, é o resultado da descrição ideal da chamada junção p-n, que é constituída pela interface entre um semiconductor dopado com íons positivos e outro dopado com íons negativos. Além de ser empregada em células solares feitas com silício cristalino, o tipo mais comum de célula solar, a junção p-n também apresenta um papel crucial em outros dispositivos eletrônicos. Neste modelo, a densidade de corrente como função da tensão aplicada é dada pela seguinte equação [28]

$$J = J_S (\exp (qV_{\text{ext}}/k_B T) - 1) - J_{ph}, \quad (2.49)$$

onde q é a carga elementar, k_B é a constante de Boltzmann, T é temperatura e V_{ext} é a tensão externa aplicada. J_S é a densidade de corrente de saturação e depende de parâme-

tros do sistema como o coeficiente de difusão de portadores de carga e suas densidades. O último termo, J_{ph} , é a corrente produzida no sistema devido à absorção de radiação. Fótons incidentes na região n(p) darão origem a pares elétron-buraco aumentando a densidade de portadores minoritários de carga do tipo p(n). O resultado disso é uma corrente reversa devido à difusão destes portadores de carga minoritários, que constitui a fotocorrente J_{ph} [21]. Para uma descrição mais detalhada a respeito de células solares constituídas de junções p-n, o leitor pode consultar a seção 2.2, as referências [1, 2, 21, 22] ou qualquer outro livro de física do estado sólido.

Uma extensão da equação de Shockley é o modelo do circuito equivalente. Nesse modelo, o dispositivo como um todo é representado por um conjunto de componentes ideais acoplados num circuito elétrico. Entre os componentes estão fontes de corrente, diodos e resistores. A justificativa para este tratamento está no fato de que a ação combinada dos diversos processos que ocorrem na célula solar pode ser descrita de maneira efetiva pelos componentes eletrônicos. A figura 2.16 apresenta um diagrama de um circuito equivalente básico usado na descrição de uma célula solar. De forma aproximada, a célula solar pode ser pensada simplesmente como um sistema constituído por um meio semiconductor entre dois eletrodos metálicos. Essa descrição justifica o uso da equação de Shockley (equação (2.49)), derivada para uma junção p-n ideal, modificada por um fator de idealidade η_D que representa as perdas por recombinação na junção p-n, alterando portanto a inclinação do termo exponencial da equação do diodo [1]. Considerando também as alterações da corrente devido às resistências macroscópicas em série e paralelo, a equação do circuito equivalente é dada por [28]

$$J = J_S (\exp [q (V_{\text{ext}} - JAR_s) / \eta_D k_B T] - 1) + \frac{V_{\text{ext}} - JAR_s}{AR_p} - J_{ph}, \quad (2.50)$$

onde R_s é a resistência em série, R_p é a resistência em paralelo ou resistência “*shunt*” e A é a área de seção transversal do dispositivo. As resistências R_p e R_s podem ser obtidas das curvas $J - V$ por meio das seguintes equações[42]

$$R_p = \left(\frac{dJ}{dV_{\text{ext}}} \right)^{-1} \Big|_{V_{\text{ext}}=0} \quad (2.51)$$

e

$$R_s = \left(\frac{dJ}{dV_{\text{ext}}} \right)^{-1} \Big|_{V_{\text{ext}}=V_{\text{oc}}} . \quad (2.52)$$

O efeito de R_p é análogo ao de um vazamento e os fatores por trás de sua origem podem ser caminhos alternativos por onde a corrente pode fluir. Já R_s proporciona uma redução efetiva da tensão de um fator JR_s e pode ser causada por resistências no contato com os eletrodos ou a resistência de superfície (*sheet resistance*) do semiconductor. Para

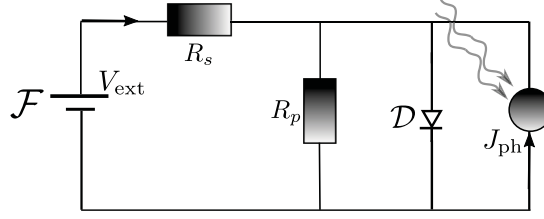


Figura 2.16: Esquema do circuito equivalente simples comumente usado na descrição da resposta elétrica de células solares. O circuito contém um diodo $\mathcal{D}$, uma fonte $\mathcal{F}$ que gera o potencial V_{ext} , um resistor em série de resistência R_s e um resistor em paralelo de resistência R_p .

ilustrar as consequências destes efeitos sobre o perfil da curva J - V , apresentamos na figura 2.17 alguns resultados da densidade de corrente obtidos da equação (2.50). Como pode ser visto, a diminuição (aumento) de R_p (R_s) reduz o fator de preenchimento, diminuindo, portanto, a eficiência do dispositivo.

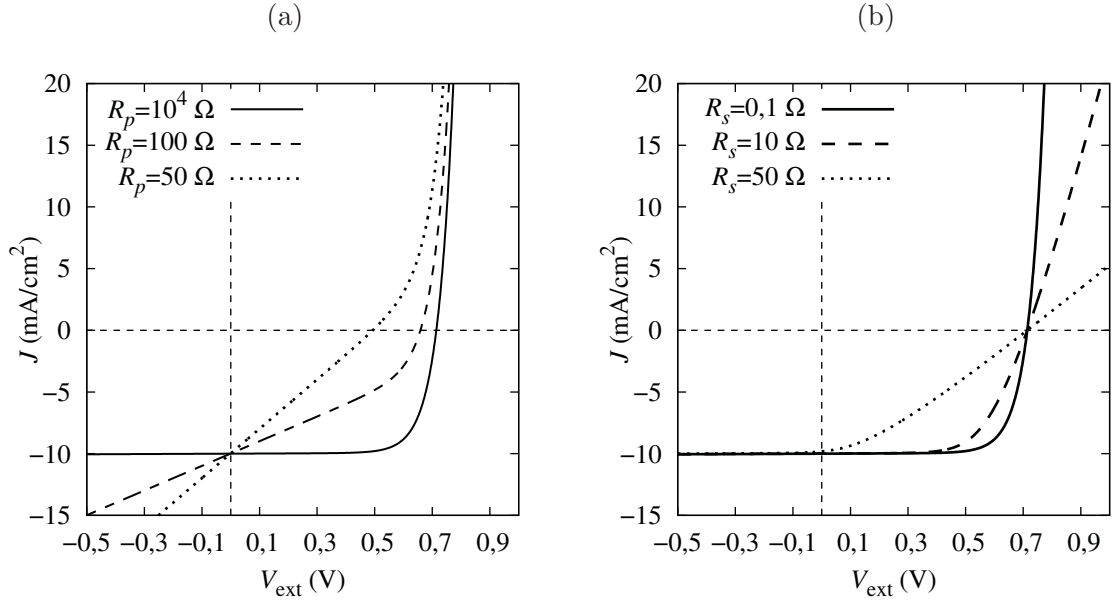


Figura 2.17: Densidade de corrente em função da tensão obtida da equação do circuito equivalente 2.50. Em (a) variamos a resistência em paralelo R_p mantendo $R_s = 0,1 \Omega$. Em (b) variamos a resistência em série R_s para $R_p = 10^4 \Omega$. Em todos os casos foram usados $J_{\text{ph}} = 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $J_S = 10^{-5} \text{ mA}/\text{cm}^2$, $A = 1 \text{ cm}^2$ e $\eta_D = 2$.

O autor da referência [1] ressalta que, apesar dos modelos analíticos serem muito úteis para a interpretação dos resultados J - V , devido à rapidez com que os cálculos podem ser feitos, estes modelos incluem aproximações que muitas vezes não são satisfeitas em células solares orgânicas. Por exemplo, o efeito de carga espacial não é levado em conta, o qual é muito importante no contexto de materiais orgânicos que apresentam baixa condutividade elétrica. Quando a injeção de portadores de carga não é o fator limitante da corrente, eventualmente a carga acumulada no semiconductor, dita carga espacial, será o

fator responsável por limitar a corrente. Isso ocorre devido à mudanças no campo elétrico na região dos eletrodos causadas pelo acúmulo das cargas [9].

2.6.2 Equações de difusão e arraste

Continuando com nossa exposição resumida dos possíveis métodos de modelagem em células solares, chegamos ao método que ocupa a posição intermediária nos quesitos descrição física e esforço computacional (figura 2.15). As equações de difusão e arraste são um conjunto de equações diferenciais contínuas que envolvem geração, transporte, coleta, injeção e recombinação de cargas submetidas a um campo elétrico entre dois eletrodos [43]. Os algoritmos para a solução numérica deste modelo foram implementados na modelagem de diodos emissores de luz orgânicos [44] e adaptados para o estudo de células solares orgânicas [45]. Outra abordagem muito usada na solução das equações básicas de um semicondutor é método de Scharfetter-Gummel [23]. Em resumo, o método das equações de difusão e arraste pode ser descrito pelo seguinte conjunto de equações diferenciais em uma dimensão [1, 23]

$$\frac{\partial \rho_{n,p}}{\partial t} = G - R - \frac{1}{q_{n,p}} \frac{\partial J_{n,p}}{\partial x}, \quad (2.53)$$

$$J_{n,p} = q \rho_{n,p} \mu_{n,p} F - q_{n,p} D_{n,p} \frac{\partial \rho_{n,p}}{\partial x}, \quad (2.54)$$

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{q}{\epsilon_o k_d} (\rho_p - \rho_n), \quad (2.55)$$

$$\frac{\partial \rho_{\text{ex}}}{\partial t} = G_{\text{opt}} - \frac{\rho_{\text{ex}}}{\tau_{\text{ex}}} - R_{\text{sep}} + \frac{L_D^2}{\tau_{\text{ex}}} \frac{\partial^2 \rho_{\text{ex}}}{\partial x^2}. \quad (2.56)$$

As equações (2.53), (2.54) e (2.55) são acopladas e representam respectivamente a equação da continuidade para a densidade volumétrica de portadores de carga ρ , a equação da densidade de corrente levando em conta a força imposta pelo campo elétrico F (relação constitutiva) e a difusão dos portadores e por último, a equação de Poisson que inclui os efeitos de carga espacial. G e R são as taxas por unidade de volume de geração de portadores de carga e de recombinação, respectivamente. Os subíndices n, p representam o tipo de portador, e $q_{n,p}$ é o valor da carga fundamental com o sinal dado de acordo com o tipo de portador. $D_{n,p}$ e $\mu_{n,p}$ são o coeficiente de difusão e a mobilidade dos portadores de carga. Na equação (2.55), ϵ_o é a permissividade do vácuo e k_d é constante dielétrica do meio.

A equação (2.56) é a equação da continuidade para os éxcitons. Nesta expressão o número de éxcitons por unidade de volume ρ_{ex} varia de acordo com as taxas de absorção de fótons G_{opt} , decaimento devido à relaxação dos éxcitons com um tempo de vida típico τ_{ex} e separação em portadores de carga R_{sep} . Além disso, um gradiente na corrente de difusão

de éxcitons com um comprimento de difusão típico L_D também promove as variações espacial e temporal de ρ_{ex} . O comprimento de difusão está relacionado ao coeficiente de difusão D através da seguinte relação [2, 9]

$$L_D = \sqrt{D\tau_{\text{ex}}} \quad (2.57)$$

2.6.3 Simulações de Monte Carlo

O próximo passo em direção à sofisticação na descrição física dos processos nos leva às simulações de Monte Carlo (SMC). Nestas simulações, o dispositivo é representado por uma rede de sítios que constituem os estados por onde se dá o transporte de cargas no meio semiconductor orgânico. A simulação em uma rede de sítios é factível devido a forte localização dos estados eletrônicos em moléculas ou subunidades moleculares[17]. Neste sentido, as SMC tratam de descrever os fenômenos de um ponto de vista microscópico. Os processos individuais são modelados por taxas que fornecem a probabilidade de ocorrência dos eventos simulados. O resultado final é obtido da média de um grande número de repetições dos processos estocásticos simulados.

Um trabalho consagrado no estudo das propriedades de transporte de semicondutores orgânicos desordenados é o modelo da desordem gaussiana proposto por Bäessler [11]. Neste modelo, usa-se SMC para explorar os efeitos da desordem, temperatura e campos elétricos sobre a mobilidade de portadores. Extensões desse modelo foram feitas afim de descrever os processos de geração e recombinação de cargas [24, 46, 47]. Recentemente, o método SMC foi usado para investigar a influência da morfologia sobre as taxas de recombinação de portadores de carga em um meio constituído por uma heterojunção de materiais doador e aceitador [48]. Sendo as simulações de Monte Carlo a abordagem escolhida em nosso trabalho, uma descrição mais aprofundada deste método na modelagem de células solares orgânicas é feita no capítulo 3.

2.6.4 Métodos de química quântica

A última etapa para uma descrição puramente microscópica diz respeito a cálculos de primeiros princípios utilizando métodos de química quântica. As SMC necessitam de taxas referentes aos processos microscópicos que, em geral, não podem ser obtidas nem de experimentos ou do conhecimento a respeito de uma única molécula [1]. Com isso, cálculos da energia e das funções de onda são realizados para um sistema formado por um conjunto representativo de moléculas. Com essas informações é possível calcular, entre outras quantidades [49], as taxas de *hopping* de elétrons e buracos no material orgânico [50, 51]. Um método muito utilizado no cálculo das taxas é a teoria de Marcus, cuja taxa

é dada pela seguinte expressão [36]

$$\nu_{ij} = \frac{T_{ij}^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda_r k_B T}} \exp \left(-\frac{(E_j - E_i + \lambda_r)^2}{4\lambda_r k_B T} \right). \quad (2.58)$$

Esta equação representa a taxa de perda de um elétron por uma unidade molecular i com energia E_i e consequente adição por outra molécula j com energia E_j . T_{ij} é a integral de transferência entre i e j , e está relacionada ao acoplamento entre os estados eletrônicos das moléculas. O parâmetro λ_r é a energia de reorganização, que representa os efeitos de polarização das moléculas, e consequente rearranjo de suas configurações espaciais, durante a troca de carga.

Simulações de Monte Carlo de Células Solares Orgânicas

3.1 Introdução: o método de Monte Carlo cinético

O Método de Monte Carlo abrange uma variedade muito grande de métodos numéricos que se baseiam na simulação de variáveis aleatórias. Podemos encontrar aplicações em diferentes áreas da física estatística [52], física do estado sólido [53] e da física atômica e molecular [54], por exemplo. Em essência, o Método de Monte Carlo consiste na repetição de uma mesma experiência computacional um número muito grande de vezes. Essa experiência é constituída por um conjunto de eventos. Por sua vez, os eventos são as representações computacionais dos processos físicos que participam do sistema que se deseja simular. Os resultados são obtidos por meio das médias das experiências realizadas [55].

Neste trabalho, as simulações computacionais foram implementadas usando o método de Monte Carlo Cinético (ou Dinâmico). Este método estabelece uma hierarquia temporal dos possíveis eventos que podem ocorrer durante a simulação, formando assim um enfileiramento de eventos a serem executados. Dessa forma, além do estado estacionário, é possível determinar também a evolução dinâmica do sistema. Como dissemos acima, evento é um termo genérico usado para representar os processos físicos que constituem o modelo ou sistema que se está estudando.

O algoritmo utilizado para estabelecer a hierarquia temporal de execução da simulação é chamado de BKL. O nome é dado em função do trabalho publicado por Bortz, Kalos e Lebowitz [56] no contexto do modelo de Ising de sistemas de spin-1/2. O mesmo algoritmo também foi introduzido no trabalho de Gillespie[57] no contexto do estudo da evolução temporal de reações químicas. No algoritmo BKL, a evolução temporal do sistema é simulada através de transições entre os sucessivos estados que caracterizam o sistema. Os estados são definidos pelo conjunto de eventos que podem ocorrer em um dado passo da

simulação. A ocorrência de um dos eventos estabelece uma transição do sistema de um estado para outro. Isso está ilustrado na figura 3.1a.

A cada evento está associada uma taxa W_i representando sua probabilidade de ocorrência por unidade de tempo. Em cada passo da simulação, as taxas de todos os eventos são computadas e somadas, dando origem à taxa total W_T . Se num dado estado o número de eventos possíveis é igual a N , então a taxa total é dada por

$$W_T = \sum_{i=1}^N W_i. \quad (3.1)$$

Para escolher qual evento será executado em um dado passo, é gerado um número aleatório U_1 , distribuído uniformemente no intervalo $(0, 1)$. O evento j que satisfaz a condição

$$\sum_{i=1}^{j-1} P_i < U_1 \leq \sum_{i=1}^j P_i \quad (3.2)$$

é executado. A condição expressa pela equação (3.2) significa que cada evento apresenta uma probabilidade

$$P_i = W_i / W_T \quad (3.3)$$

de ser o evento executado no passo atual da simulação. Isso é ilustrado na figura 3.1b.

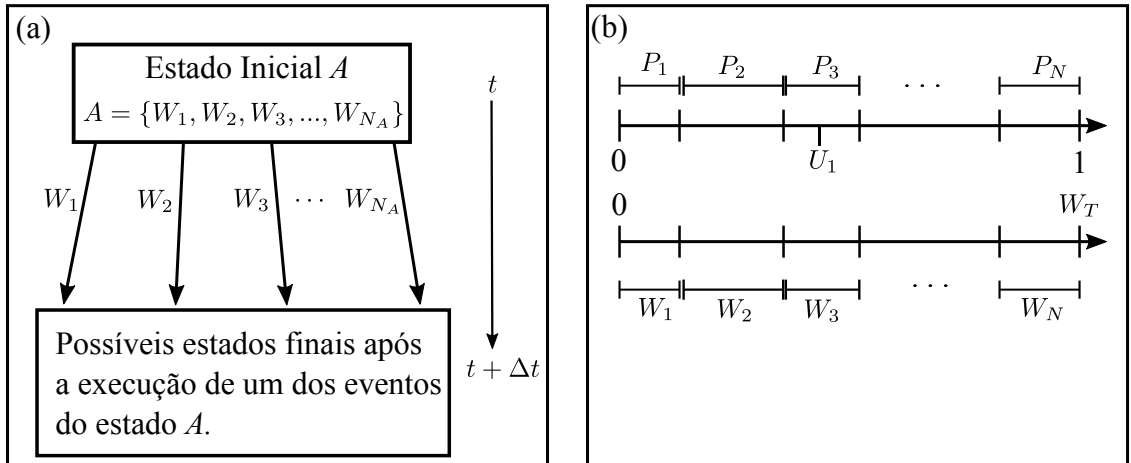


Figura 3.1: (a) Diagrama ilustrando as transições entre estados em uma simulação KMC. Os estados são caracterizados por eventos com suas respectivas taxas W . A transição se dá pela execução de um dos eventos do estado inicial A . Com a transição entre os estados, o tempo é incrementado em um intervalo Δt . (b) A probabilidade P_i de execução de um evento i é proporcional à sua taxa W_i conforme a equação (3.3). Nesta ilustração, o evento 3 é o evento a ser executado dado que o número aleatório U_1 satisfaz $P_1 + P_2 < U_1 \leq P_1 + P_2 + P_3$ (equação (3.2)).

Para construir a evolução dinâmica do sistema é necessário atualizar o tempo a cada passo da simulação. Isso é feito considerando que eventos sucessivos ocorrem independentemente um do outro, isto é, as probabilidades de ocorrência só dependem do estado

atual do sistema. Com isso, os intervalos de tempo entre eventos sucessivos seguem uma distribuição de Poisson [58]. Assim, a probabilidade do sistema permanecer Δt segundos no seu estado até a execução do próximo evento é

$$P(\Delta t) = \exp(-W_T \Delta t), \quad (3.4)$$

onde $1/W_T$ é o intervalo de tempo típico entre dois eventos sucessivos. Para calcular o intervalo de tempo Δt , um segundo número aleatório U_2 é gerado dentro de uma distribuição uniforme no intervalo $(0, 1)$. Invertendo a equação (3.4) e usando o número aleatório U_2 chegamos à expressão seguinte

$$\Delta t = -\frac{\ln(U_2)}{W_T}. \quad (3.5)$$

Assim, o intervalo Δt apresentará a distribuição exponencial dada pela equação (3.4). Este intervalo de tempo pode ser chamado de tempo de residência ou de retenção.

A figura 3.2 apresenta um esquema da evolução temporal do sistema conforme o algoritmo descrito acima. A simulação é finalizada quando o tempo atinge um tempo máximo $\tau_{\max}$ preestabelecido. Em geral, o tempo de computação necessário para realizar uma simulação é muito maior do que o intervalo de tempo simulado $\tau_{\max}$ (veja o apêndice C para mais detalhes computacionais). É importante salientar que uma simulação de Monte Carlo Cinética não fornece informação a respeito das taxas dos processos, na verdade as mesmas são parâmetros de entrada para os cálculos. Portanto, cabe à simulação o papel de ferramenta para investigar a influência de variações dessas taxas no comportamento do sistema estudado.

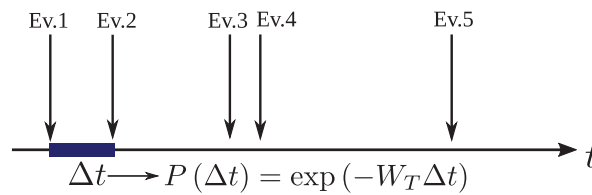


Figura 3.2: Evolução temporal do sistema no algoritmo BKL. A probabilidade de passarem Δt segundos até a execução do próximo evento é dada pela equação (3.4).

Embora o algoritmo BKL seja um método muito completo, pois as taxas dos processos são atualizadas a cada novo passo da simulação, este método demanda um custo computacional muito elevado. Uma alternativa encontrada na literatura é um algoritmo conhecido como método da primeira reação (FRM¹) [59]. Em geral, o algoritmo FRM apresenta um tempo de execução menor, entretanto ele faz uma descrição mais grosseira das taxas dos eventos. Isso ocorre porque, a cada novo passo da simulação, as taxas dos eventos não são recalculadas, mesmo que essas taxas sejam alteradas com a execução do passo

¹Do inglês, *first reaction method*.

anterior. Apenas se faz a exclusão dos eventos que já não são mais possíveis e adiciona-se os eventos que passaram a ser possíveis.

Contudo, neste trabalho optamos pelo algoritmo BKL pela sua completeza e também por ser mais fácil de implementar. No apêndice A, apresentamos um fluxograma que demonstra a execução de uma simulação baseada no algoritmo BKL. Também no apêndice A, simulamos um sistema reduzido para ilustrar o método de Monte Carlo cinético com o algoritmo BKL. Nessa simulação minimalista, podemos comparar os resultados da simulação com resultados obtidos analiticamente, além de observar a evolução dinâmica e o estado estacionário.

3.2 Método de Monte Carlo em células solares

Para simular a resposta elétrica de uma célula solar orgânica, representamos um dispositivo com uma caixa de simulação constituída por uma rede cúbica de sítios. Os sítios representam os possíveis estados por onde portadores de carga e excitações podem ser transportados na camada ativa do dispositivo. A menor distância entre os sítios é chamada de parâmetro de rede e é representada pela quantidade a . Com isso, a representa um valor típico da distância entre os segmentos conjugados por onde se dá o transporte no material ativo no dispositivo. É proibida a ocupação múltipla dos sítios, isto quer dizer que os sítios podem ser ocupados por apenas uma partícula de cada vez. Uma partícula pode ser um éxciton, um elétron ou um buraco.

A figura 3.3 ilustra a configuração típica da caixa de simulação utilizada. Esta figura apresenta um corte longitudinal ao longo da espessura do que seria um dispositivo do tipo heterojunção em bicamada ideal. Neste capítulo vamos usar esta estrutura para discutir o modelo de simulação. Nos capítulos 4 e 5 os mesmos modelos são aplicados, porém a estrutura da caixa de simulação se altera com as chamadas morfologias. Todos os detalhes são explicados nos respectivos capítulos. De maneira geral, nossas simulações estão baseadas nos algoritmos e modelos apresentados por Casalegno *et al.* [60].

O número total de sítios é expresso por três números, N_x , N_y e N_z , representando a quantidade de sítios nas direções x , y e z , respectivamente. A direção z é especial porque é a direção ao longo da espessura do dispositivo. A disposição das diferentes camadas se dá da seguinte forma ao longo do eixo z :

- de $z = 1$ até $z = I_z$ os sítios constituem o material aceitador;
- de $z = I_z + 1$ até $z = N_z$ os sítios constituem o material doador.

Dois planos são adicionados em $z = 0$ e $z = N_z + 1$ para representar os eletrodos cátodo e ânodo, respectivamente. Como pode ser visto na figura 3.3, a luz penetra no dispositivo pelo eletrodo ânodo. Além disso, a interface entre os meios aceitador e doador é considerada plana. Como dissemos anteriormente, simulações com interfaces não planas serão

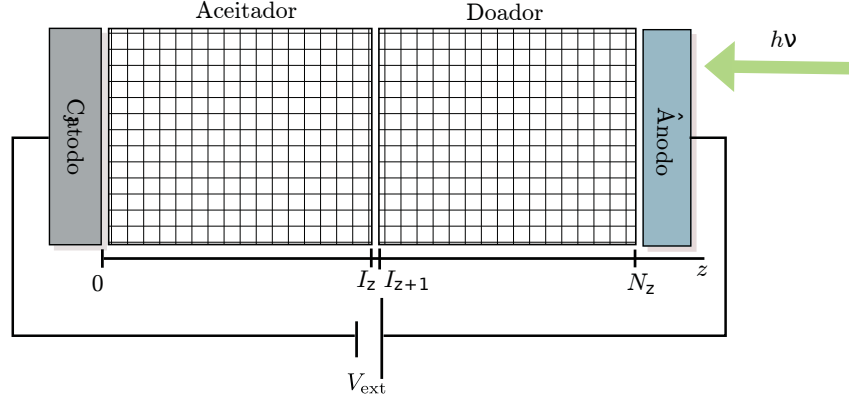


Figura 3.3: Ilustração do corte longitudinal da caixa de simulação utilizada para representar um dispositivo do tipo heterojunção em bicamada ideal. I_z define a separação das fases aceitadora e doadora. A luz incide através do ânodo. Temos que $V_{\text{ext}} = V_{\text{ânodo}} - V_{\text{cátodo}}$. Nessa convenção estamos considerando que a corrente positiva flui, no interior do dispositivo, no sentido negativo do eixo z .

apresentadas nos capítulos 4 e 5. A limitação do tamanho da caixa de simulação nas direções x e y é contornada usando condições de contorno periódicas nestas direções.

Nas simulações, as posições das partículas são mapeadas de maneira discreta na caixa de simulação. A rede cúbica que representa o dispositivo é formada por um conjunto de sítios igualmente espaçados de acordo com o parâmetro a . Com isso, a posição (adimensional) $\mathbf{r}$ de uma partícula qualquer pode ser escrita como

$$\mathbf{r} = (x, y, z), \quad (3.6)$$

onde (x, y, z) são números inteiros com $x \in [1, N_x]$, $y \in [1, N_y]$ e $z \in [1, N_z]$.

Seguindo a descrição feita no capítulo 2, a conversão de luz em eletricidade em células solares orgânicas pode ser modelada pelo conjunto mínimo de processos e respectivas taxas apresentados na tabela 3.1. Enquanto os itens 1 a 4 apresentam processos puramente relacionados aos éxcitons, os itens 5 a 8 são processos relacionados somente aos portadores de carga.

Descrição	Taxa
1. Absorção de fótons caracterizada pela geração de éxcitons	w_{exg}
2. Decaimento de éxcitons	w_{exd}
3. Difusão de éxcitons por <i>hopping</i>	w_{exh}
4. Separação de éxcitons na interface entre os meios doador e aceitador	w_{exs}
5. Transporte e difusão de portadores carga por <i>hopping</i>	w_{elh} e w_{hoh}
6. Recombinação de pares elétron-buraco na interface entre os meios doador e aceitador	w_{ehr}
7. Coleta de portadores de carga nos eletrodos	w_{elc} e w_{hoc}
8. Injeção de portadores de carga através dos eletrodos	w_{ein} e w_{hin}

Tabela 3.1: Lista dos processos usados para simular uma célula solar orgânica.

Usando o conjunto de processos apresentado na tabela 3.1, as simulações evoluem no tempo da seguinte forma. No início de cada simulação ($t = 0$) o sistema é deixado completamente vazio, isto é, o número de portadores de carga ($n_{e/h}$) e o número de éxcitons (n_{ex}) são iguais a zero. Dessa forma, os únicos processos que podem ocorrer neste instante são a geração de um éxciton (processo 1) ou a injeção de um portador de carga por um dos eletrodos (processo 8). Depois disso, se há portadores de carga no sistema, os outros processos relacionados às cargas também podem ocorrer, e da mesma forma para os éxcitons. Além da presença de éxcitons ou cargas no sistema, os processos de números 4, 6 e 7 demandam condições específicas para que suas probabilidades de ocorrência não sejam nulas em cada passo da simulação, como é explicado na seção 3.3.

A figura 3.4 traz um diagrama ilustrando essa dinâmica do funcionamento de uma simulação. Na figura, cada bloco representa um conjunto dos possíveis estados do sistema caracterizados por uma configuração de partículas e processos que podem ser executados. O bloco em destaque, onde $n_{ex} = 0$ e $n_{e/h}=0$, é também o estado inicial do sistema. Em cada bloco, exceto naquele onde $n_{ex} = 0$ e $n_{e/h}=0$, o número de estados possíveis varia de acordo com as configurações das partículas na caixa de simulação. Esse número é a quantidade de combinações que podem ser formadas com as partículas distribuídas nos sítios e é dado pela seguinte expressão

$$\frac{N_{\text{sit}}!}{n_p!(N_{\text{sit}} - n_p)!}, \quad (3.7)$$

onde

$$N_{\text{sit}} = N_x N_y N_z \quad (3.8)$$

é o número de sítios e

$$n_p = n_{ex} + n_e + n_h \quad (3.9)$$

é o número de partículas.

As possíveis transições entre blocos de estados também são indicadas na figura 3.4. A execução de um processo leva a uma transição quando o número de partículas indicado nos blocos é satisfeito. Dessa forma, se essa regra de transição sobre o número de partículas não é atendida, o sistema permanece no mesmo bloco, mesmo que haja uma variação no número de partículas. A execução dos processos 3 e 5 da tabela 3.1 deixa, necessariamente, o sistema no mesmo bloco.

Na seção 3.3 descrevemos como os processos mencionados acima (tabela 3.1) são modelados neste trabalho. As definições das grandezas calculadas em nossas simulações são apresentadas na seção 3.4. Por último, na seção 3.5, apresentamos os resultados obtidos para verificar a robustez do método de simulação e do código implementado. Isso é feito simulando características já conhecidas para células solares orgânicas.

O código do programa de simulação foi escrito utilizando a linguagem de progra-

mação FORTRAN 95. Para aproveitar o potencial computacional de ambientes com a disponibilidade de processamento paralelo, o código foi paralelizado usando a interface de programação *Message Passing Interface* (MPI). A paralelização implementada pode ser considerada, de certa maneira, trivial porque apenas o *loop* mais externo foi paralelizado.

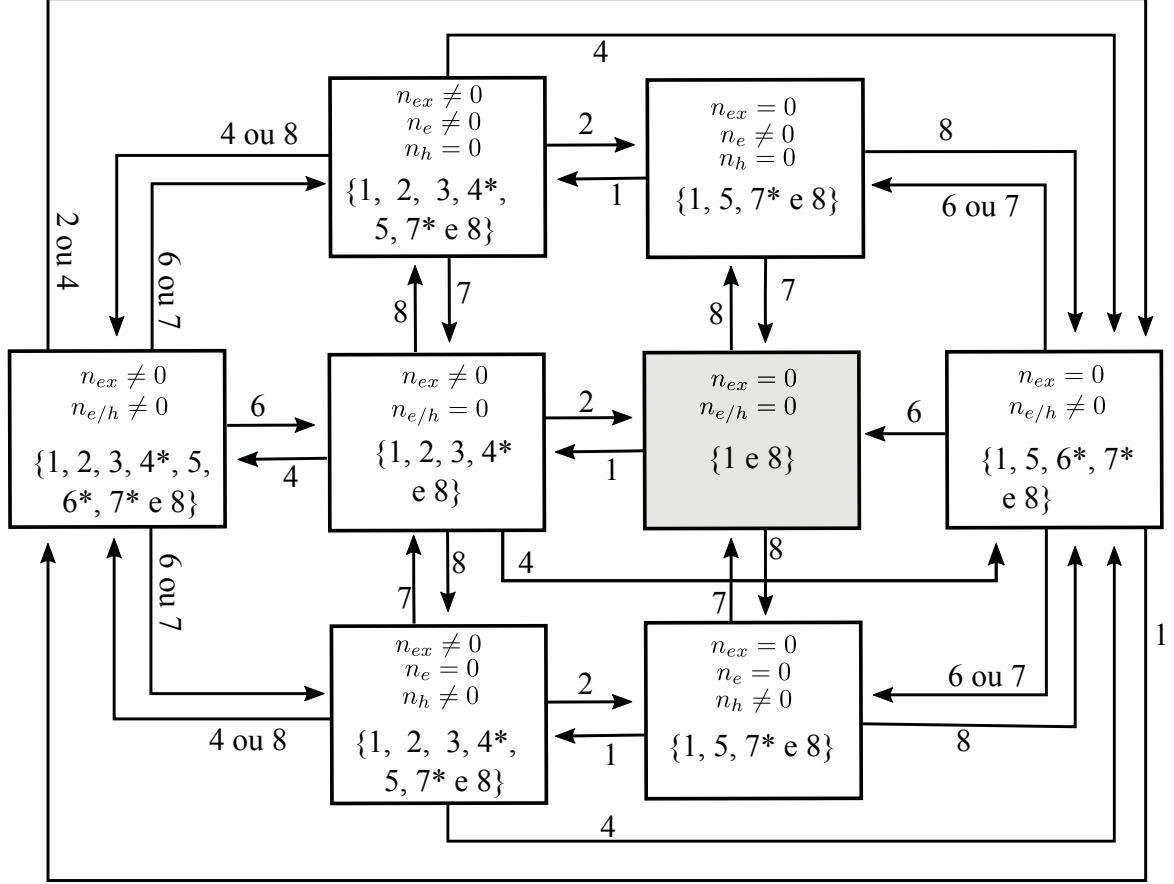


Figura 3.4: Diagrama ilustrando exemplares dos estados do sistema e as possíveis transições. Cada bloco representa um conjunto de estados que variam em número de partículas e com a distribuição das mesmas. Um estado é caracterizado por um número de partículas, pelos possíveis processos e pela distribuição das partículas na caixa de simulação. As descrições dos processos representados pelos números são apresentadas na tabela 3.1. Os processos assinalados com asterisco só podem ocorrer em condições especiais determinadas pelas posições das partículas, conforme será explicado nas próximas seções. As flechas indicam as possíveis transições entre os blocos de estados. Os números adjacentes às flechas designam o processo pelo qual a transição pode ocorrer.

3.3 Modelos para os processos individuais

3.3.1 Processos relacionados aos éxcitons

Uma descrição precisa do processo de geração de éxcitons nas camadas ativas deve levar em conta as propriedades ópticas dos materiais utilizados na confecção de um dispositivo [40]. Os fenômenos de reflexão, transferência, absorção e interferência determinam o perfil

do campo eletromagnético da radiação luminosa ao longo da espessura do dispositivo. Este perfil é importante porque caracteriza o módulo quadrado do campo elétrico ($|E_{\text{opt}}(z)|^2$), que por sua vez determina a distribuição da energia da radiação que será absorvida gerando excitações no sistema. Dessa forma, considerando uma onda plana incidente, a taxa média Q de energia dissipada pela onda (ou absorvida pelo material) por unidade de volume em um plano do dispositivo de coordenada z é [1]

$$Q(z, \lambda) = \alpha(z, \lambda)I(z, \lambda), \quad (3.10)$$

onde α é o coeficiente de absorção² e I é a intensidade. A intensidade, por sua vez, depende do campo elétrico da seguinte forma

$$I(z, \lambda) = \frac{1}{2}c\epsilon_0 n(z, \lambda)|E_{\text{opt}}(z, \lambda)|^2, \quad (3.11)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo, ϵ_0 é a permissividade do vácuo e n é parte real do índice de refração. O campo elétrico pode ser calculado através do método das matrizes de transferência [40, 61]. Esse método descreve a distribuição do campo elétrico ao longo da coordenada z considerando as múltiplas reflexões, transmissões e interferência nas camadas que constituem o dispositivo. As camadas são separadas por interfaces planas, que descrevem as posições de mudança dos índices de refração. Isso permite calcular a absorção em cada material levando em conta o comprimento de onda da onda incidente, por meio dos índices de refração complexos de cada meio. Uma descrição mais completa é encontrada no apêndice D.

Com isso, usando as equações (3.10) e (3.11) a taxa de geração de éxcitons em uma dada posição z é dada por

$$w_{\text{exg}}(z) = \int \frac{\lambda}{hc} n(z, \lambda) \alpha(z, \lambda) |\mathcal{E}_{\text{opt}}(z, \lambda)|^2 \frac{dI_o(\lambda)}{d\lambda} d\lambda, \quad (3.12)$$

onde $\mathcal{E}_{\text{opt}}$ é o campo elétrico adimensional e normalizado pela intensidade que efetivamente penetra as camadas de filmes finos (ver equação (D.14)),

$$\frac{dI_o(\lambda)}{d\lambda} = \text{AM1.5G}(\lambda) \quad (3.13)$$

é a intensidade incidente composta pelo espectro de referência (AM1.5G) usado na caracterização de células solares (seu valor é apresentado no apêndice D). O cálculo da taxa de geração é realizado antes da simulação. Após a entrada da morfologia das camadas, os índices de refração podem ser usados para calcular a taxa w_{exg} . Essa taxa passa a ser usada como um parâmetro de entrada no restante da simulação.

² $\alpha = 4\pi k/\lambda$, onde k é a parte imaginária do índice de refração.

Finalmente, a taxa total de geração de éxcitons (W_{exg}) é dada por

$$W_{\text{exg}} = a^3 \sum_{z=1}^{N_z} w_{\text{exg}}(z) (N_x N_y - n_{\text{ocup}}(z)), \quad (3.14)$$

onde $n_{\text{ocup}}(z)$ é a quantidade de sítios ocupados em um plano xy que intercepta o eixo ao longo da espessura no ponto z . O sítio para a criação de um novo éxciton é escolhido aleatoriamente com uma probabilidade dependente da taxa $w_{\text{exg}}(z)$ (equação (3.12))

Uma vez gerado, um éxciton pode difundir pelo sistema até dissociar em um par elétron-buraco ou decair por processos de recombinação. O processo de decaimento é modelado através do tempo de vida médio (τ_{ex}) das excitações. Um éxciton com um tempo de vida típico τ_{ex} apresenta a seguinte taxa de decaimento

$$w_{\text{exd}} = \frac{1}{\tau_{\text{ex}}}. \quad (3.15)$$

Nesta expressão não é feita distinção entre os diferentes mecanismos para o decaimento dos éxcitons (recombinação radiativa ou não radiativa). Se, num dado passo da simulação, existem no sistema n_{ex} éxcitons, então a taxa total de decaimento é

$$W_{\text{exd}} = n_{\text{ex}} w_{\text{exd}}. \quad (3.16)$$

Um éxciton é escolhido para decair e consequentemente desaparecer do sistema. Assumimos que a probabilidade desse evento é igual para todos os éxcitons presentes no sistema (τ_{ex} é o mesmo para todos os éxcitons). Na literatura não encontramos distinção para o tempo de vida dos éxcitons nos meios doador e aceitador. Tipicamente, o tempo de vida τ_{ex} é inferior a 1 ns [62].

A difusão dos éxcitons dentro da caixa de simulação é modelada por um processo de *hopping* considerando que as excitações realizam um passeio aleatório pelo sistema, como no movimento Browniano em três dimensões descrito pela teoria de Einstein-Smoluchowski [63]. Assumimos que um éxciton num dado sítio i pode saltar para qualquer sítio j (desocupado) que seja primeiro vizinho de i , totalizando 6 possibilidades de salto. Consideramos condições de contorno periódicas na caixa de simulação para saltos nas direções x e y . São proibidos os saltos para eletrodos e também quando o sítio destino j é um sítio pertencente a uma fase diferente, isto é, saltos do meio doador para o aceitador são desconsiderados e vice-versa. Processos proibidos são simplesmente modelados por taxas de ocorrência nulas.

Por simplicidade, vamos assumir uma taxa de *hopping* que depende simplesmente do comprimento de difusão L_D , do tempo de vida τ_{ex} e da distância média de salto L . Dessa

forma, a taxa de salto de um sítio i para um sítio j é dada por

$$w_{\text{exh}}^{ij} = \frac{L_D^2}{\tau_{\text{ex}} L^2}. \quad (3.17)$$

Como os saltos são entre primeiros vizinhos temos que $L = a$. Em semicondutores orgânicos, o comprimento de difusão de éxcitons está, em média, ao redor de 10 a 20 nm [62]. Neste trabalho, usamos a mesma taxa de salto e o mesmo comprimento de difusão para os meios doador e aceitador. Essa aproximação deve ser estudada em trabalhos futuros.

A equação (3.17) é obtida considerando que não há influência da temperatura ou de campos elétricos. Nessa condição, como já dissemos, o movimento dos éxcitons é tratado como um passeio aleatório. Assim, levando em conta a expressão (2.57) que relaciona o coeficiente de difusão D e o comprimento de difusão L_D , o tempo típico para que um éxciton dê um salto de uma distância L é

$$w_{\text{exh}}^{-1} = \frac{L^2}{D}. \quad (3.18)$$

Usando as equações (2.57) e (3.18) chegamos à expressão (3.17). No apêndice C.5 demonstramos que a expressão (3.17) reproduz os parâmetros de difusão para o transporte de éxcitons.

Na literatura, podemos encontrar taxas de salto mais complexas que dependem também da energia dos sítios e que podem assumir distâncias de salto variáveis ($L > a$), como as taxas de Förster e Dexter [9, 64], por exemplo. Essas taxas levam em conta a estrutura e o acoplamento dos estados eletrônicos das moléculas ou segmentos conjugados envolvidos no transporte das excitações. Em outros trabalhos de simulação, também é usada a taxa de Miller-Abrahams para estudar o transporte dispersivo de éxcitons em sistemas com desordem energética [65].

Quando um éxciton ocupa um sítio na interface entre os meios doador e aceitador ($z = I_z$ ou $z = I_z + 1$, no caso da bicamada ilustrada na figura 3.3) pode ocorrer o processo de dissociação. Este processo é simplesmente modelado por uma taxa w_{exs} . A taxa w_{exs} é expressa como o inverso do tempo de dissociação de uma excitação na interface entre os meios doador e aceitador, que é um processo ultra rápido, na ordem de 50 fs [62, 66]. Dessa forma, a taxa de separação é igual a

$$w_{\text{exs}} = 20 \text{ ps}^{-1}. \quad (3.19)$$

A dissociação de um éxciton dá origem a um elétron, posicionado no meio aceitador, e um buraco, posicionado no meio doador, em sítios adjacentes, correspondendo assim ao sítio que era ocupado pelo éxciton.

Como dissemos acima, os saltos de éxcitons para os eletrodos é proibido. Com essa restrição estamos ignorando a possibilidade da dissociação dos éxcitons nos eletrodos [67].

Éxcitons em contato com o ânodo podem dissociar com a coleta do elétron em um processo com a escala de tempo abaixo dos nanossegundos [68]. Isso gera um buraco que pode ser transportado ao longo do semiconductor. Há estudos que consideram a possibilidade da dissociação nos eletrodos com a geração de elétrons e buracos [69].

No presente trabalho estamos interessados na dissociação na interface doador-aceitador conforme é apresentado nos capítulos 4 e 5. Em um trabalho futuro, devemos levar em conta a possibilidade da dissociação de éxcitons nos eletrodos e estudar o impacto disso sobre o comportamento dos dispositivos simulados.

3.3.2 Processos relacionados aos portadores de carga

Como já dissemos, portadores de carga são gerados por meio de dois processos: dissociação de éxcitons na interface entre os meios doador e aceitador e a injeção através dos eletrodos. Uma vez presente no sistema, um portador de carga pode ser transportado, contribuindo para a geração de corrente elétrica, pode ser coletado em um eletrodo, ou ainda pode recombinar com outro portador (de carga oposta).

O transporte de cargas ocorre de forma aleatória pelo processo de *hopping* entre os sítios de forma análoga ao que foi descrito sobre o transporte de éxcitons. Os saltos ocorrem apenas entre sítios que sejam primeiros vizinhos e assumimos condições de contorno periódicas nas direções x e y . A taxa de salto de uma carga em um sítio i para um sítio j (desocupado) é dada por

$$w_{\text{el(ho)h}}^{ij} = w_{\text{el(ho)h}}^o \exp(-2 \gamma a r_{ij}) \begin{cases} \exp(-\Delta E_{ij}/k_B T) & \text{se } \Delta E_{ij} > 0 \\ 1 & \text{se } \Delta E_{ij} \leq 0 \end{cases} . \quad (3.20)$$

Como vimos na seção 2.5.2, a equação (3.20) é conhecida como taxa de Miller-Abrahams [12, 35]. Podemos ver que esta taxa depende da diferença entre as energias dos sítios de partida e de chegada (ΔE_{ij}), caracterizando um processo de ativação térmica. Sendo o *hopping* um processo de tunelamento, o parâmetro γ especifica o quão localizadas são as funções de onda das partículas e r_{ij} é a distância entre os sítios i e j . Como os saltos são entre primeiros vizinhos apenas, então $r_{ij} = 1$. A taxa $w_{\text{el(ho)h}}^o$ é conhecida como frequência de tentativa de salto. Watkins *et al.* [70] mostraram que a frequência de tentativa de salto pode ser relacionada com a mobilidade dos portadores de carga através da seguinte expressão

$$w_{\text{el(ho)h}}^o = \frac{k_B T \mu_{e(h)}}{q a^2} \exp(2\gamma a), \quad (3.21)$$

onde $\mu_{e(h)}$ é a mobilidade de elétrons (buracos). A equação (3.21) fornece a mobilidade de entrada quando a partícula se move em uma rede de sítios isoenergética. Isso é demonstrado no apêndice C.4.

A diferença de energia entre os sítios que aparece na equação (3.20) resulta de três

contribuições e pode ser expressa da seguinte forma

$$\Delta E_{ij} = \Delta E_{ij}^0 + \Delta E_{ij}^F + \Delta E_{ij}^C, \quad (3.22)$$

onde ΔE_{ij}^0 representa a diferença de energia associada aos níveis HOMO e LUMO, para buracos e elétrons, respectivamente, ΔE_{ij}^F está associada ao campo elétrico externo devido à diferença de potencial entre os eletrodos e ΔE_{ij}^C é a diferença de energia devida à interação coulombiana entre as cargas.

O termo ΔE_{ij}^0 é calculado da seguinte forma

$$\Delta E_{ij}^0 = \begin{cases} E_j^{\text{LUMO}} - E_i^{\text{LUMO}}, & \text{para elétrons} \\ E_i^{\text{HOMO}} - E_j^{\text{HOMO}}, & \text{para buracos} \end{cases}. \quad (3.23)$$

No modelo de Bässler da desordem gaussiana [11] os níveis HOMO e LUMO são distribuídos aleatoriamente em torno de um valor médio com uma dispersão σ (equação (2.45)). Na seção 3.5 e no capítulo 4 não usamos desordem energética ($\sigma = 0$), pois o custo computacional aumentaria significativamente. Dessa forma, todos os sítios do meio aceitador (doador) apresentam os mesmos níveis de energia E_A^{HOMO} e E_A^{LUMO} (E_D^{HOMO} e E_D^{LUMO}). É importante notar que, apesar de possíveis, saltos de elétrons do meio aceitador para o meio doador, raramente ocorrem. A origem disto está na diferença de energia entre os níveis E_A^{LUMO} e E_D^{LUMO} , que representa uma barreira da ordem de 1 eV nos materiais orgânicos tipicamente utilizados, fazendo com que a taxa de *hopping* desse processo diminua por um fator

$$\exp(-1 \text{ eV}/k_B T) \approx 10^{-17} \quad (3.24)$$

para $T = 298 \text{ K}$. Dessa forma, seguindo o procedimento adotado em outros trabalhos [46, 60, 70] desconsideramos os saltos de elétrons do meio aceitador para o meio doador. Por razões análogas, os saltos de buracos do meio doador para o meio aceitador também não são permitidos.

O segundo termo da equação (3.22), ΔE_{ij}^F , resulta do campo elétrico externo constante aplicado ao longo da direção z . Este campo elétrico é uma contribuição da diferença de potencial aplicada entre os eletrodos ($V_{\text{ext}} = V_{\text{ânodo}} - V_{\text{cátodo}}$) e da diferença entre as funções trabalho dos eletrodos dada por

$$\Delta\phi = \phi_{\text{ânodo}} - \phi_{\text{cátodo}}. \quad (3.25)$$

Assim a variação da energia, ΔE_{ij}^F , de um portador de carga que salta de um sítio i para um sítio j é dada por

$$\Delta E_{ij}^F = \pm (z_j - z_i) \left(\frac{qV_{\text{ext}} - \Delta\phi}{N_z + 1} \right), \quad (3.26)$$

onde os sinais negativo e positivo são usados para elétrons e buracos, respectivamente. z_i

e z_j são as coordenadas dos sítios ao longo do eixo z .

O último termo da equação (3.22), ΔE_{ij}^C , é a variação da energia devido às mudanças nas interações Coulombianas entre os portadores de carga (elétrons e buracos). Para obter ΔE_{ij}^C procedemos da seguinte forma. Devido à utilização das condições de contorno periódicas nas direções x e y , o potencial eletrostático V_i gerado no sítio i deve ser calculado levando em conta as réplicas da caixa de simulação nestas direções. Além disso, se num dado passo da simulação existem N portadores de carga pontuais no sistema, as $2N$ cargas imagem geradas nos eletrodos também devem ser incluídas. Caselegno *et al.* [60] mostraram que, para fins do cálculo das interações eletrostáticas, considerando as cargas imagens em apenas um dos eletrodos como parte da caixa de simulação, passando de um sistema com N cargas para um sistema com $2N$ cargas, a periodicidade da caixa de simulação é estendida para a direção z também. Dessa forma, temos um sistema com $2N$ cargas pontuais e periódico nas três direções. Assim, o potencial V_i gerado por esta distribuição de cargas é dado por

$$V_i \equiv V(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_o k_d a} \left[\sum_{\mathbf{n}} \sum_{l=1}^{2N} \frac{q_l}{|\mathbf{r}_{il} + \mathbf{n}|} \right], \quad (3.27)$$

onde $\mathbf{r}_{il} = \mathbf{r}_l - \mathbf{r}_i$ e $\mathbf{n} = (n_x N_x, n_y N_y, 2n_z N_z)$ é o vetor que fornece as réplicas da caixa de simulação de forma que $n_{x,y,z} = (0, \pm 1, \pm 2, \dots)$. A notação Σ' serve para indicar que deve ser excluído o termo $l = i$ da caixa de simulação de referência $\mathbf{n} = (0, 0, 0)$. Usando (3.27), a variação da energia eletrostática de uma partícula com carga q' que salta do sítio i para o sítio j é dada por

$$\Delta E_{ij}^C = q' (V_j - V_i). \quad (3.28)$$

Embora uma descrição completa das interações eletrostáticas no sistema forneça resultados mais exatos, existem problemas de convergência no cálculo da expressão (3.27) [60], sem mencionar o aumento da demanda computacional [71]. Para contornar este problema muitos autores utilizam o método do raio de corte das interações [46, 70, 72]. Nesta abordagem, são consideradas apenas interações entre partículas que estejam a uma distância relativa menor do que um certo raio r_c .

Neste trabalho, a expressão (3.27) é calculada exatamente usando o método das somas de Ewald [60, 71, 73]. As somas de Ewald se aplicam a sistemas neutros e periódicos. Essas condições são satisfeitas em nosso sistema uma vez que estendemos a caixa de simulação para incluir as cargas imagem em um dos eletrodos³. Essa extensão é feita apenas para o cálculo das interações, dessa forma a simulação continua sendo realizada em uma caixa com $N_x N_y N_z$ sítios. No método das somas de Ewald, o potencial V_i é escrito da seguinte

³As interações com as cargas imagem no eletrodo oposto são automaticamente computadas devido à periodicidade da caixa de simulação.

forma

$$V_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_o k_d a} \left[\sum_{\mathbf{n}} \sum_{l=1}^{2N} q_l \frac{\text{erfc}(\alpha_E |\mathbf{r}_{il} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{il} + \mathbf{n}|} + \frac{4\pi}{(2\text{Vol}_{\text{sb}})} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \sum_{l=1}^{2N} \frac{q_l}{|\mathbf{k}|^2} \exp\left(\frac{-|\mathbf{k}|^2}{4\alpha_E^2}\right) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{il}) - q_i \frac{2\alpha_E}{\sqrt{\pi}} \right], \quad (3.29)$$

onde α_E é chamado de parâmetro de divisão ou parâmetro de Ewald, $\mathbf{k}$ é o vetor de rede recíproca ($2k_x/N_x, 2k_y/N_y, k_z/N_z$) (com $k_{x,y,z} = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$). $\text{Vol}_{\text{sb}} = N_x N_y N_z$ é o volume da caixa de simulação. Na equação (3.29), aparece o fator $(2\text{Vol}_{\text{sb}})$, isto é, duas vezes o volume devido à inclusão das cargas imagem em um dos eletrodos como parte da caixa de simulação para o cálculo dos potenciais de interação.

Os três termos que aparecem nos somatórios da equação (3.29) são as contribuições do espaço real, espaço recíproco e de auto-interação, respectivamente. O parâmetro α_E faz o ajuste entre as contribuições dos espaços real e recíproco. Escolhendo o seu valor entre $2/\text{Vol}_{\text{sb}}^{1/3}$ e $5/\text{Vol}_{\text{sb}}^{1/3}$ permite restringir as somas a poucos termos mantendo a precisão no cálculo de V_i . Maiores explicações a respeito das somas de Ewald em simulações computacionais podem ser encontradas no capítulo 12 da referência [71] e na referência [60].

Sempre que um elétron e um buraco ocupam sítios adjacentes, consideramos que esse par de cargas pode recombinar. Este processo é modelado por uma taxa constante igual a w_{ehr} . Essa taxa pode variar de acordo com os materiais utilizados e também devido a diferenças morfológicas [74]. Em outros trabalhos, os valores usados para w_{ehr} foram escolhidos arbitrariamente [60, 70, 72, 73]. Faremos um estudo da sua influência sobre o funcionamento dos dispositivos simulados.

O evento de coleta de cargas pelos eletrodos é disponível sempre que um portador de carga ocupa algum sítio nos planos vizinhos aos eletrodos, que ficam em $z = 1$, para elétrons, e $z = N_z$ para buracos. Para modelar este processo, usamos uma taxa de coleta de elétrons (buracos) w_{elc} (w_{hoc}) semelhante à taxa de *hopping* dada pela expressão (3.20). Porém, a energia do sítio destino E_j é ajustada de acordo com as funções trabalho dos eletrodos. Para reduzir o tempo de processamento, desconsideramos as interações eletrostáticas com os outros portadores, excetuando a interação com a carga imagem da partícula que está sendo analisada para o processo de coleta. O efeito dessa aproximação é uma possibilidade de investigação para trabalhos futuros.

O último processo da lista envolvendo os portadores de carga diz respeito à injeção de cargas pelos eletrodos. Este processo é fundamental para uma investigação completa da resposta elétrica de um dispositivo fotovoltaico. Da mesma maneira que no processo de coleta de cargas, usamos a expressão (3.20) para calcular as taxas de injeção w_{ein} (w_{hin}) para elétrons (buracos). A diferença em relação ao processo de *hopping* dos portadores fica

nas energias dos sítios inicial e final. O cátodo (ânodo) é o eletrodo que injeta elétrons (buracos) e sua energia é ajustada conforme a função trabalho $-\phi_{\text{cátodo}}$ ($-\phi_{\text{ânodo}}$). Os portadores de carga são injetados em sítios desocupados nos planos vizinhos aos eletrodos, isto é, em $z = 1$ e $z = N_z$, para elétrons e buracos, respectivamente. A diferença de energia ΔE_{ij} , que aparece na expressão (3.20), para o processo de injeção é expressa da seguinte forma

$$\Delta E = E_b + \Delta E^F - \frac{q^2}{16\pi\epsilon_0 k_d a}, \quad (3.30)$$

onde E_b é a barreira de energia para injeção e é calculada como

$$E_b^e = E_{\text{LUMO}}^A + \phi_{\text{cátodo}}, \quad (3.31)$$

para elétrons, e

$$E_b^h = -\phi_{\text{ânodo}} - E_{\text{HOMO}}^D, \quad (3.32)$$

para buracos. Os sobrescritos A e D indicam os meios aceitador e doador, respectivamente. O segundo termo da equação (3.30) é a influência do campo elétrico externo ao longo da direção z e é igual à expressão (3.26). E o último termo é a redução na barreira de injeção devido à interação Coulombiana com a carga imagem no eletrodo. Novamente, não computamos todas as interações eletrostáticas no processo de injeção para poupar tempo de cálculo, isto é, não levamos em conta efeitos de carga espacial para os processos de injeção e coleta de portadores. Se assim o fizéssemos, as taxas de injeção teriam que ser calculadas individualmente para cada sítio desocupado vizinho aos eletrodos, aumentando muito o custo computacional em cada passo da simulação.

3.4 Grandezas calculadas nas simulações

Para conhecer a influência dos diversos processos envolvidos no desempenho e eficiência de células solares orgânicas, calculamos em nossas simulações os valores de densidade de corrente em função da tensão aplicada (curvas J - V), a eficiência quântica interna e a densidade numérica de portadores de carga e de éxcitons no sistema. A definição das quantidades computadas é apresentada a seguir.

A densidade de corrente (J) é a corrente elétrica por unidade de área e é obtida contando o número de portadores de carga que cruzam as interfaces entre os eletrodos e as camadas ativas em um intervalo de tempo τ_b . Tomando como referência a geometria do dispositivo apresentada na figura 3.3, podemos expressar J da seguinte forma

$$J = \frac{q}{A} \left\langle \frac{n_e^i - n_e^c + n_h^i - n_h^c}{2\tau_b} \right\rangle, \quad (3.33)$$

onde $A = a^2 N_x N_y$ é a área transversal da caixa de simulação, $n_{e(h)}^i$ é a quantidade de elé-

trons (buracos) injetados pelo cátodo (ânodo) e $n_{e(h)}^c$ é a quantidade de elétrons (buracos) coletados. A notação $\langle \# \rangle$ simboliza o valor médio de $\#$.

As médias são calculadas através de um procedimento conhecido como média de blocos [60, 71]. O intervalo de tempo τ_b usado na equação 3.33 é chamado de tempo de bloco. Detalhes mais específicos em relação ao método para obtenção de valores médios e incertezas são apresentados no apêndice B e os valores de τ_b são justificados no apêndice C.1. Salvo quando mencionado, todas as simulações foram realizadas com um tempo máximo ($\tau_{\max}$) igual a 0,05 s. Os valores dos intervalos de tempo usados são justificados no apêndice C.2. Este tempo comporta uma incerteza média nos valores de densidade de corrente na ordem de 0,05 mA/cm², conforme demonstrado nos apêndices C.2 e C.3. As curvas J - V foram simuladas no intervalo entre $-0,5$ V e $1,0$ V, com um espaçamento de $0,1$ V. Em alguns casos, pontos adicionais foram calculados para extrair informações mais precisas quanto ao V_{oc} , por exemplo. Devido ao grande esforço computacional (vide apêndices C.2 e C.3), uma curva com uma quantidade maior de pontos é inviável. Com isso, nos concentramos nos valores do potencial V_{ext} com maior importância na caracterização de uma célula solar.

De uma forma similar à densidade de corrente, a eficiência quântica interna é proporcional a quantidade líquida de cargas coletadas nos eletrodos e é obtida como (vide apêndice B)

$$IQE = 100\% \left\langle \frac{|n_e^i - n_e^c + n_h^i - n_h^c|}{2n_{ex}^g} \right\rangle, \quad (3.34)$$

onde n_{ex}^g é o número de éxcitons gerados. Como cada éxciton dá origem a dois portadores de carga é necessário multiplicar o denominador pelo fator 2.

Finalmente, a densidade média de partículas no sistema é calculada usando a seguinte expressão (vide apêndice B)

$$\rho_{e/h} = \frac{\langle n_{e/h} \rangle}{Vol_{ph}}, \quad (3.35)$$

onde $Vol_{ph} = a^3 N_x N_y N_z$ é o volume da camada ativa na caixa de simulação. A densidade resolvida espacialmente, $\rho(z)$ por exemplo, pode ser calculada da mesma forma, trocando a quantidade total de partículas pela quantidade de partículas em função de uma direção específica.

3.5 Simulações para *Benchmark*

Nesta seção iremos apresentar e discutir os resultados que foram obtidos a fim de demonstrar as potencialidades e a robustez do modelo de simulação. Para isso, comparamos as simulações com resultados já conhecidos na literatura. Primeiramente, analisamos os resultados obtidos com a modelagem dos processos envolvendo apenas os éxcitons. Em seguida vamos estudar a influência dos processo individuais, modelados por sua respecti-

vas taxas, sobre as curvas de densidade de corrente J em função da tensão aplicada V_{ext} . Sempre que possível analisamos também quantidades como a tensão de circuito aberto V_{oc} , a densidade de corrente de curto circuito J_{sc} e a eficiência quântica interna IQE. As curvas J - V são calculadas usando todos os processos de éxcitons e portadores de carga discutidos anteriormente. As barras de erros relacionadas às incertezas nos resultados das simulações são da ordem do tamanho dos símbolos que aparecem nas figuras, portando essas barras são omitidas. O leitor pode conferir no apêndice B como são calculadas as incertezas associadas aos resultados das simulações. As linhas que unem os pontos nas curvas J - V são meramente guias para os olhos.

Nesta parte do trabalho não usamos um modelo sofisticado para o processo de geração de éxcitons como aquele descrito na equação (3.12). A intenção é usar um modelo que faça uma descrição generalizada do processo, uma vez que as propriedades ópticas, como por exemplo os índices de refração, dependem do comprimento de onda, dos materiais utilizados e também do próprio dispositivo (variações estruturais e morfológicas) [61]. Com isso, vamos assumir que a taxa de geração de um éxciton, em um sítio (desocupado) da caixa de simulação no plano xy que intercepta o eixo ao longo da espessura em um dado ponto z , é dada por

$$w_{\text{exg}}(z) = w_{\text{exg}}^o \text{sen}^2(k_{\text{ef}}az + \phi) \exp[-\alpha a(N_z - z)]. \quad (3.36)$$

Na expressão (3.36) o módulo quadrado do campo elétrico é aproximado pelos termos $\text{sen}^2()$ e $\exp()$ (ver equação (3.12)), descrevendo respectivamente o perfil estacionário da radiação incidente e o decaimento da amplitude devido ao processo de absorção. O parâmetro α é o coeficiente de absorção. Embora α dependa do comprimento de onda da radiação incidente, além de ser diferente nos meios aceitador e doador, vamos assumir que $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$, representando um valor típico para a absorção em materiais orgânicos comumente utilizados em células solares [62, 75]. A taxa w_{exg}^o é uma taxa de referência que depende da intensidade da radiação incidente. Os valores dos parâmetros ϕ e k_{ef} são escolhidos de forma que

$$w_{\text{exg}}(0) = 0 \quad (3.37)$$

e

$$\begin{aligned} \left. \frac{dw_{\text{exg}}}{dz} \right|_{z=z_m} &= 0 \\ \left. \frac{d^2w_{\text{exg}}}{dz^2} \right|_{z=z_m} &< 0. \end{aligned} \quad (3.38)$$

A condição (3.37) representa a pequena penetração de ondas eletromagnéticas no eletrodo cátodo, constituído geralmente de um metal como o alumínio, por exemplo. Esta condição impõe

$$\phi = n\pi \quad (n \in \mathbb{Z}). \quad (3.39)$$

Já a condição (3.38) contém os parâmetro ϕ e k_{ef} que são escolhidos de forma a produzir um máximo local para a função $w_{\text{exg}}(z)$ em $z = z_m$, onde z_m é um valor arbitrário.

As condições contidas na equação (3.38) resultam na seguinte equação transcendental para k_{ef}

$$k_{ef} = \frac{1}{az_m} \left[\arctan \left(-\frac{2k_{ef}}{\alpha} \right) - \phi \right], \quad (3.40)$$

de forma que, escolhidos z_m e ϕ , podemos encontrar o valor de k_{ef} numericamente. Em nossas simulações usamos $\phi = \pi$ ($n = 1$). A solução da equação (3.40) é apresentada na figura 3.5.

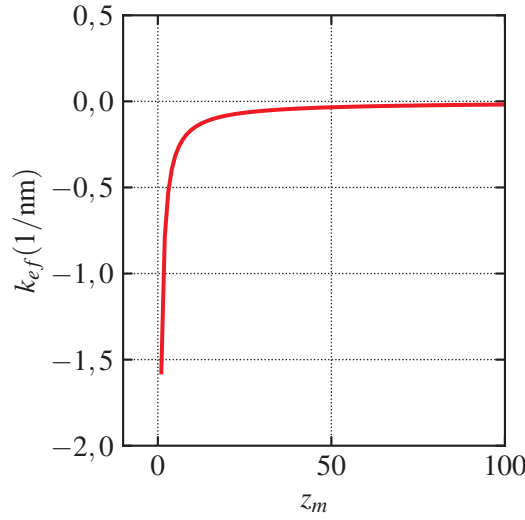


Figura 3.5: Solução da equação (3.40) para $\phi = \pi$ e $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

Ainda com relação a equação (3.36), para obter a taxa de referência w_{exg}^o usamos a seguinte expressão [40]

$$w_{\text{exg}}^o = \frac{\alpha I_o \lambda}{hc}, \quad (3.41)$$

onde I_o é a intensidade da radiação incidente, λ é o comprimento de onda, h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz no vácuo. Esta expressão representa a quantidade de fótons por unidade de volume por unidade de tempo que são absorvidos e que tem energia hc/λ . Vamos considerar que cada fóton absorvido gera um único éxciton. Para $\lambda = 550 \text{ nm}$ e $I_o = 100 \text{ mW/cm}^2$ teremos

$$w_{\text{exg}}^o \approx 3 \times 10^{28} / \text{m}^3 \text{s}. \quad (3.42)$$

Finalmente, a equação (3.36) substitui a equação (3.12) no cálculo da taxa de geração total W_{exg} (equação (3.14)).

Em um modelo mais sofisticado para o tratamento do processo óptico (vide apêndice D), o parâmetro z_m para a posição do máximo da taxa de geração depende das espessuras

das camadas dos filmes que compõem o dispositivo. Além disso, z_m irá depender dos índices de refração dos materiais envolvidos.

Na tabela 3.2 apresentamos alguns valores padrão para os parâmetros utilizados nas simulações. Um resumo das taxas descritas nas seções 3.3.1 e 3.3.2 é feito na tabela 3.3. Exceto quando mencionado, as simulações foram realizadas com os valores apresentados nestas tabelas.

Parâmetro	Valor	Unidade	Ref./Coment.
Temperatura: T	298,0	K	—
Constante Dielétrica: k_d	3,5	—	[41]
Parâmetro de rede: a	1,0	nm	[46, 60, 72]
Número de sítios: N_x , N_y e N_z	50, 50 e 100	—	—
Posição Interface D-A: Iz	30	—	[40]
Posição máximo $w_{\text{exg}}(z)$: z_m	40	—	Eq. (3.36)
$k_{ef}(z_m = 40)$	-0,0422170665115118	—	Eq. (3.40)
Tempo de vida éxciton: τ_{ex}	500,0	ps	[60, 76]
Comprimento de difusão éxciton: L_D	15,0	nm	[40, 61, 62]
Mobilidade elétron: μ_e	$1,0 \times 10^{-6}$	m^2/Vs	[77, 78]
Mobilidade buraco: μ_h	$5,0 \times 10^{-7}$	m^2/Vs	[18]
Função Trabalho ânodo: $\phi_{\text{ânodo}}$	4,9	eV	[73]
Função Trabalho cátodo: $\phi_{\text{cátodo}}$	4,4	eV	—
HOMO doador: E_{HOMO}^D	-5,3	eV	—
LUMO aceitador: E_{LUMO}^A	-4,0	eV	[73]
Intervalo de tempo de bloco: τ_b	0,1	ms	Apêndice C.1
Tempo total: τ_{max}	50	ms	Apêndice C.2

Tabela 3.2: Valores típicos para os parâmetros utilizados nas simulações.

Taxa	Valor	Unidade	Ref./Coment.
Geração de éxcitons: w_{exg}^o	3×10^{-11}	$\text{nm}^{-3}\text{ps}^{-1}$	Eq. (3.42)
Decaimento éxciton: w_{exd}	Depende de τ_{ex}	ps^{-1}	Eq. (3.15)
<i>Hopping</i> éxciton: w_{exh}	Depende de L_D e τ_{ex}	ps^{-1}	Eq. (3.17)
Separação éxciton: w_{exs}	20,0	ps^{-1}	[62, 66]
<i>Hopping</i> cargas: w_{elh} e w_{hoh}	Depende de μ e T	ps^{-1}	Eq. (3.20)
Recombinação pares e^- - h^+ : w_{ehr}	$5,0 \times 10^{-7}$	ps^{-1}	[60, 73]
Coleta cargas: w_{elc} e w_{hoc}	Análogo ao <i>hopping</i>	ps^{-1}	Pág. 57
Injeção cargas: w_{ein} e w_{hin}	Análogo ao <i>hopping</i>	ps^{-1}	Pág. 57

Tabela 3.3: Resumo das taxas dos processos básicos utilizados nas simulações de Monte Carlo Cinéticas.

3.5.1 Comportamento dos éxcitons

Para iniciar vamos apresentar alguns resultados considerando apenas os processos relacionados aos éxcitons. Na figura 3.6a apresentamos a taxa de geração de éxcitons,

equação (3.36), em função da coordenada z para diferentes valores do parâmetro que fornece a posição do máximo local z_m . Podemos ver que a solução da equação (3.40) produz um máximo local para $w_{\text{exg}}(z)$ em $z = z_m$ como era esperado. Para compreender a influência da posição do máximo da taxa w_{exg} sobre geração de portadores de carga, apresentamos na figura 3.6b a densidade de corrente de éxcitons que dissociam na interface doador-aceitador (J_{exc}) em função do parâmetro z_m . Os resultados apresentados nesta figura foram obtidos considerando apenas os processos envolvendo os éxcitons, e a corrente é proporcional ao número de éxcitons que dissociam na interface entre os meios doador e aceitador por unidade de tempo. Em outras palavras, nas simulações de Monte Carlo, essa densidade de corrente é obtida usando a seguinte expressão

$$J_{\text{exc}} = \frac{q}{A} \left\langle \frac{n_{\text{exc}}^{\text{diss}}}{\tau_b} \right\rangle, \quad (3.43)$$

onde $n_{\text{exc}}^{\text{diss}}$ é o número de éxcitons que dissociam num intervalo de tempo de bloco τ_b . Incluímos também os resultados do modelo unidimensional da equação da continuidade para os éxcitons (equação (2.56)). A solução estacionária dessa equação fornece J_{exc} através da seguinte expressão⁴

$$J_{\text{exc}} = qaw_{\text{exs}} [\rho_{\text{exc}}(I_z) + \rho_{\text{exc}}(I_z + 1)], \quad (3.44)$$

É interessante notar a concordância entre os resultados das simulações e aqueles obtidos da equação da continuidade. Como podemos ver, a corrente é máxima quando z_m é ligeiramente maior do que I_z para os três valores de L_D utilizados. Além disso, a corrente aumenta com o comprimento de difusão dos éxcitons, como poderíamos esperar, pois nos sistemas com um L_D maior os éxcitons têm uma chance maior de encontrar a interface D-A, antes de decair, e contribuir para a corrente. A análise dos resultados apresentados na figura 3.6b é um método de otimização cujo objetivo é extrair o máximo de corrente para uma dada posição da interface I_z . No caso de $I_z = 30$ e $L_D = 15$ nm o máximo da corrente J_{exc} ocorre quando $z_m = 40$.

Além da corrente de éxcitons dissociados, podemos extrair, tanto das simulações como do modelo contínuo dado pela equação (2.56), a densidade média de éxcitons no sistema, ρ_{ex} . Estes resultados são apresentados na figura 3.7, onde ρ_{exc} está resolvida na coordenada z para diferentes valores de L_D . Podemos notar que a densidade não é uniforme ao longo da espessura do dispositivo, apresentando um decaimento abrupto para $z \approx I_z$ devido ao rápido processo de dissociação na interface D-A. Com o aumento de L_D a densidade média total diminui ($\rho_{\text{exc}}^{L_D=5\text{nm}} = (3,45 \pm 0,01) \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$, $\rho_{\text{exc}}^{L_D=10\text{nm}} = (2,97 \pm 0,01) \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ e $\rho_{\text{exc}}^{L_D=15\text{nm}} = (2,59 \pm 0,01) \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$). Isto acontece porque, com o aumento do comprimento de difusão, mais éxcitons podem dissociar

⁴A densidade de corrente é proporcional ao produto da velocidade pela densidade: $J \propto v \times \rho$.

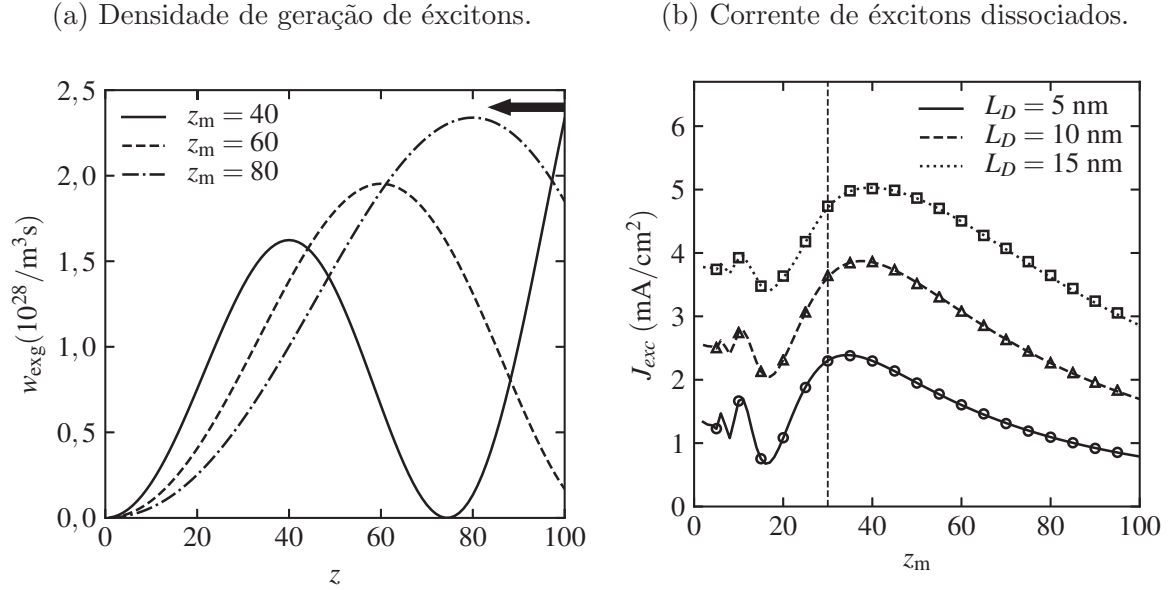


Figura 3.6: (a) Taxa de geração de éxcitons $w_{\text{exc}}(z)$ ao longo da espessura do dispositivo para diferentes valores do parâmetro que fornece o máximo local da taxa de geração z_m (equação (3.36)). A flecha indica o sentido e a posição de incidência da luz. (b) Densidade de corrente de éxcitons dissociados J_{exc} em função do parâmetro z_m para diferentes valores do comprimento de difusão dos éxcitons. Linhas são resultados da solução estacionária da equação (2.56) em conjunto com a equação (3.44) e os símbolos são resultados de simulações considerando apenas os processos relacionados aos éxcitons. A linha vertical é a posição da interface entre os meios aceitador e doador, $I_z = 30$ (ver figura 3.3).

na interface fazendo com que a densidade média diminua.

A concordância dos resultados das simulações com aqueles obtidos do modelo contínuo confirma que as simulações de Monte Carlo, feitas em um sistema finito e discreto, podem ser usadas para modelar processos coletivos que levem em conta a densidade de partículas e as correntes devido a gradientes de densidade ao longo do dispositivo.

A concordância entre as simulações e a equação de difusão na modelagem dos processos envolvendo os éxcitons pode ser justificada pela simplicidade do sistema. Nesse caso, o sistema contém apenas éxcitons e o movimento dessas partículas é tratado como um passeio aleatório. Exceto para a decisão de ocupação de um sítio, não há interações entre as partículas. Temos taxas de geração e decaimento bem definidas em uma morfologia de bicamada com condições de contorno bem definidas.

3.5.2 Influências da taxa de geração e da barreira de energia

A figura 3.8a apresenta J em função de V_{ext} para diferentes valores do pré-fator da taxa de geração de éxcitons w_{exc}^0 . A variação deste parâmetro pode ser traduzida como mudanças na eficiência de absorção de fótons, difusão dos éxcitons ou simplesmente como alterações na intensidade da radiação incidente (I_o). Podemos ver que o aumento de w_{exc}^0

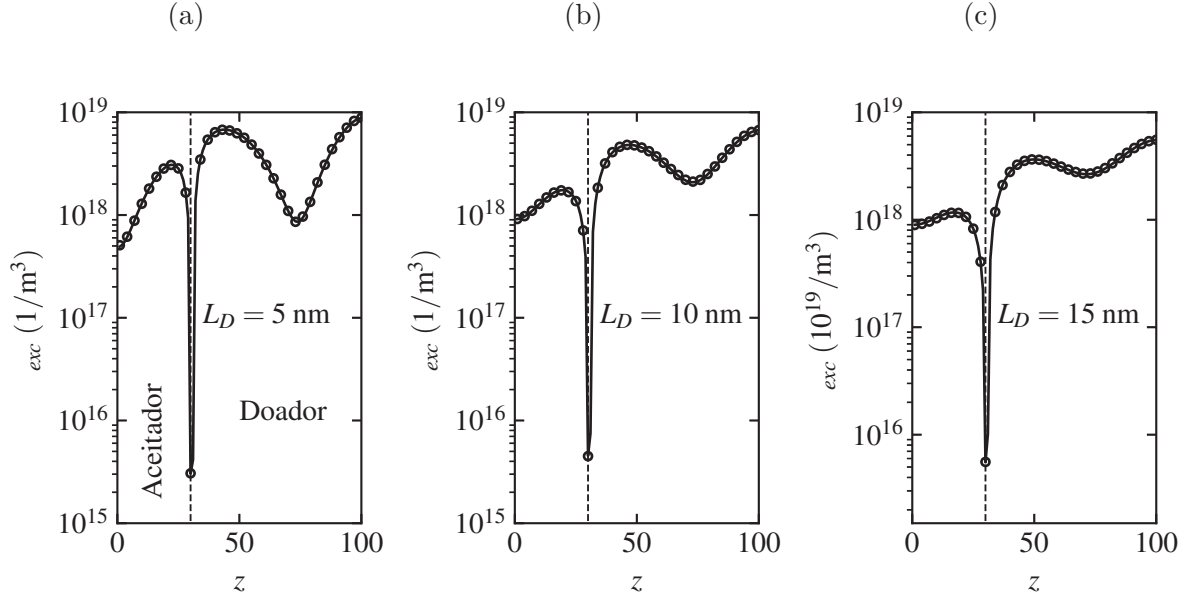


Figura 3.7: Densidade estacionária de éxcitons ρ_{exc} ao longo da espessura do dispositivo. Símbolos são resultados de simulações considerando apenas os processos relacionados aos éxcitons e as linhas são resultados da equação (2.56). A linha vertical indica a interface entre os meios doador e aceitador.

promove uma translação relativa das curvas no eixo vertical originando maiores valores para J_{sc} .

A densidade de corrente depende diretamente da intensidade da radiação incidente. Além disso, as perdas por reflexão e recombinação também são fatores determinantes para J_{sc} e são traduzidos na eficiência EQE. Podemos expressar a relação entre esses fatores da seguinte forma [1, 33]

$$J_{sc} = -\frac{q}{hc} \int \lambda \text{EQE}(\lambda) I(\lambda) d\lambda \quad (3.45)$$

onde $I(\lambda)d\lambda$ é a intensidade da radiação incidente com comprimento de onda entre λ e $\lambda + d\lambda$.

Em todos os casos apresentados a eficiência quântica interna na condição de curto circuito (IQE_{sc}) não sofre alteração, apresentando um valor em torno de 35%. É possível notar também que a tensão de circuito aberto (V_{oc}) cresce muito pouco com w_{exg}^o . Podemos entender esta dependência usando como modelo a equação do diodo (2.49), de forma que o V_{oc} pode ser expresso simplesmente como [79]

$$V_{oc} \approx \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_s} \right), \quad (3.46)$$

onde consideramos que $J_{ph} \gg J_s$. Dessa forma, se, por exemplo, J_{ph} dobra de valor,

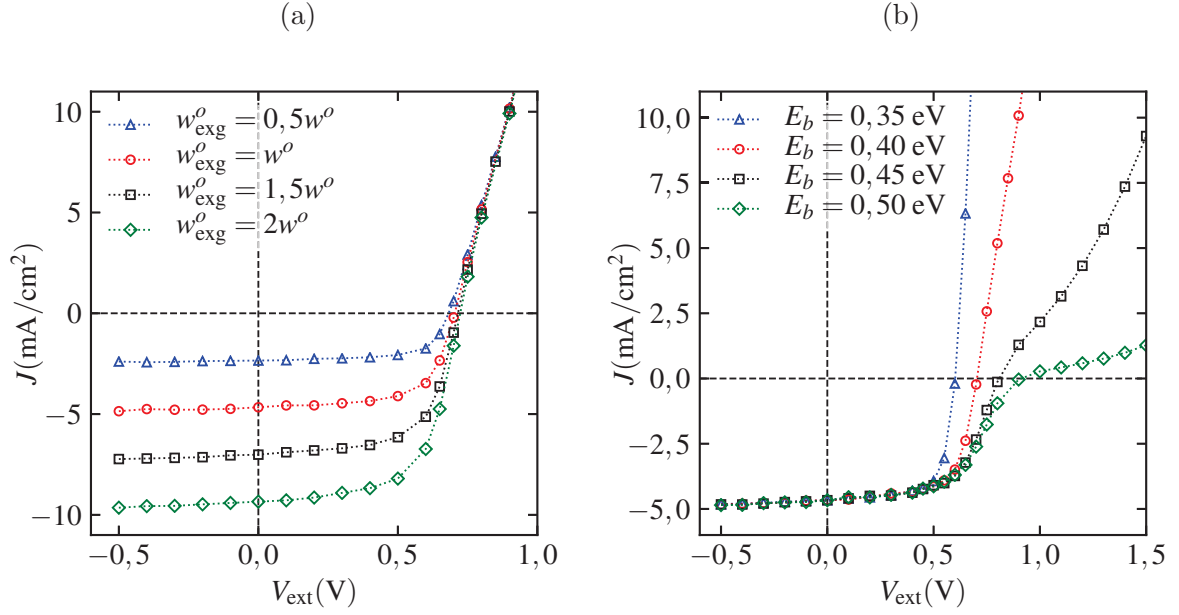


Figura 3.8: (a) Densidade de corrente J em função da tensão externa aplicada para diferentes valores do pré-fator da taxa de geração de éxcitons. Consideramos para w_{exg}^o múltiplos de $w^o = 3 \times 10^{28}/\text{m}^3\text{s}$. (b) Densidade de corrente versus tensão aplicada para diferentes valores da barreira de energia para injeção de cargas E_b . Em (b) apenas E_{LUMO}^A e E_{HOMO}^D foram alterados de forma a produzir diferentes energias E_b (ver equações (3.31) e (3.32)).

então a variação do V_{oc} será da ordem de

$$\Delta V_{\text{oc}} = \ln(2) k_B T / q \approx 0,02 \text{ V}, \quad (3.47)$$

para $T = 298,0 \text{ K}$, explicando qualitativamente o pequeno aumento da tensão de circuito aberto com a taxa de geração de éxcitons que aparece na figura 3.8a.

A influência da barreira de energia para injeção (E_b) é apresentada na figura 3.8b. São usados os mesmos valores de E_b para injeção de elétrons e de buracos. Nestas simulações os níveis E_{LUMO}^A e E_{HOMO}^D foram alterados e as funções trabalho dos eletrodos foram mantidas constantes. Podemos notar que, enquanto J_{sc} permanece inalterado, o V_{oc} aumenta com E_b . Além disso, as formas das curvas J - V são influenciadas por E_b , de forma que, quanto mais alta a barreira de injeção, mais notável é o chamado formato de “S” das curvas, que é um comportamento indesejável para células solares influenciando diretamente na eficiência dos dispositivos [1].

Podemos utilizar novamente a equação (3.46) para entender qualitativamente a influência de E_b sobre V_{oc} . Se considerarmos que a corrente de saturação J_s pode ser modelada por um processo de ativação térmica de forma que [1]

$$J_s = J_o \exp(-E_b/k_B T), \quad (3.48)$$

onde J_o é um pré-fator da corrente de saturação, então a tensão de circuito aberto pode ser expressa como

$$V_{oc} \approx \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_o} \right) + \frac{E_b}{q}. \quad (3.49)$$

Na equação (3.49), o V_{oc} varia linearmente com E_b e, por sua vez, E_b depende dos níveis E_{LUMO}^A e E_{HOMO}^D . A variação linear do V_{oc} com esses níveis é verificada experimentalmente [80].

É interessante notar ainda na figura 3.8b que, para valores de V_{ext} menores do que 0,5 V, J não varia com a barreira de energia. Conforme V_{ext} cresce observamos a divergência entre os valores de J para as diferentes barreiras de energia. Isso ocorre porque, até determinado valor da tensão aplicada, a injeção de portadores de carga não é relevante e a corrente é dominada pelos portadores gerados pela absorção da luz.

3.5.3 Influência da mobilidade

Um outro parâmetro importante para a eficiência de uma célula solar é a mobilidade dos portadores de carga (μ_e e μ_h). Para verificar a influência de μ_e e μ_h apresentamos na figura 3.9 curvas J - V para algumas combinações dos valores das mobilidades. A tensão de circuito aberto não varia de forma apreciável para as combinações de mobilidades testadas, permanecendo em torno de 0,704 V. A tabela 3.4 resume os resultados encontrados para J_{sc} e IQE_{sc} para as simulações apresentadas na figura 3.9. Podemos notar que a densidade de corrente de curto circuito cresce, em módulo, com as mobilidades dos portadores e é acompanhada pelo aumento na eficiência quântica interna (vide tabela 3.4). Também é possível notar que nas curvas J - V com mobilidades menores, a forma em “S” fica mais evidente, principalmente nos resultados da figura 3.9b.

μ_e (m ² /Vs)	μ_h (m ² /Vs)	J_{sc} (mA/cm ²)	IQE_{sc} (%)
$1,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-6}$	$-4,75 \pm 0,03$	$35,6 \pm 0,1$
$1,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-7}$	$-4,40 \pm 0,02$	$32,8 \pm 0,1$
$1,0 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-6}$	$-4,44 \pm 0,02$	$33,1 \pm 0,1$
$1,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-8}$	$-3,84 \pm 0,02$	$28,9 \pm 0,1$
$1,0 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-6}$	$-3,92 \pm 0,02$	$29,3 \pm 0,1$

Tabela 3.4: Valores da densidade de corrente de curto circuito J_{sc} e da eficiência quântica interna em condição de curto circuito IQE_{sc} para os resultados das simulações apresentados na figura 3.9.

Para os casos em que $\mu_e \neq \mu_h$ apresentados na figura 3.9, podemos destacar outro resultado interessante, ocorrendo quando as mobilidade são invertidas e o buraco passa a ser o portador com maior mobilidade. No caso da figura 3.9a, as mobilidades mudam de $\mu_e/\mu_h = 10^{-6}/10^{-7}$ m²/Vs para $\mu_e/\mu_h = 10^{-7}/10^{-6}$ m²/Vs, e na figura 3.9b de $\mu_e/\mu_h = 10^{-6}/10^{-8}$ m²/Vs para $\mu_e/\mu_h = 10^{-8}/10^{-6}$ m²/Vs. Podemos ver que nessas situações a

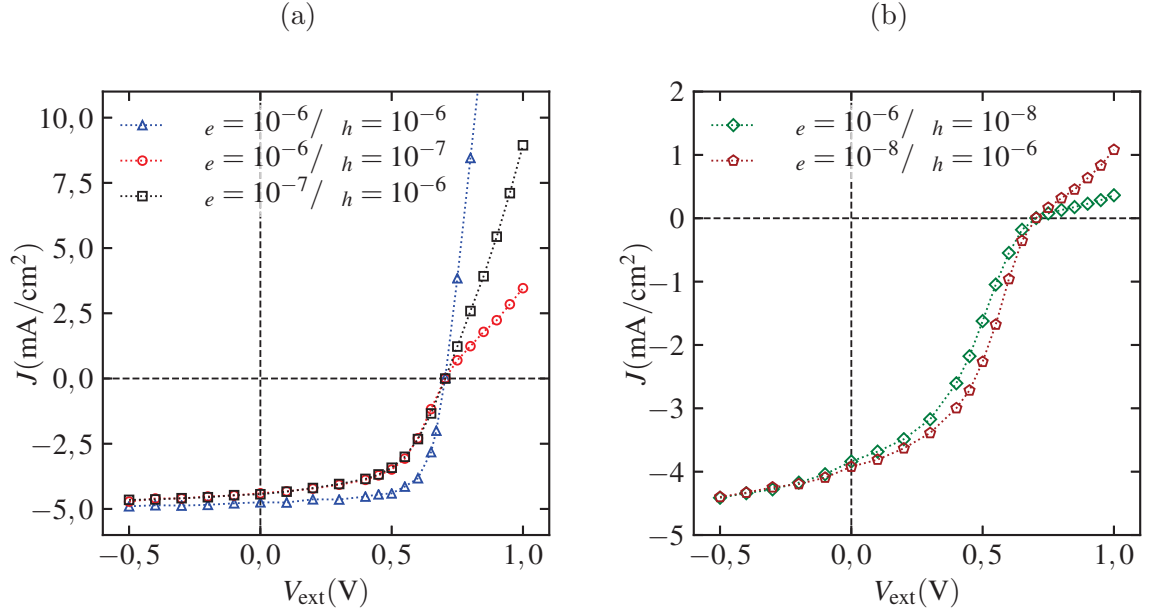


Figura 3.9: Densidade de corrente J em função da tensão externa aplicada para diferentes combinações das mobilidades dos portadores de carga. A unidade para os valores das mobilidades nas legendas é m^2/Vs .

densidade de corrente para $V_{\text{ext}} > V_{\text{oc}}$ ($V_{\text{oc}} \approx 0,704 \text{ V}$) é sempre maior nos sistemas onde o buraco é o portador com maior mobilidade. Como não há nenhuma outra diferença entre os parâmetros usados para elétrons e buracos, a origem deste comportamento deve estar na assimetria entre as espessuras das camadas ativas. De fato, o buraco é o portador de carga que se move no meio com a maior distância entre as interfaces com o eletrodo e com o outro meio da camada ativa. Simulações adicionais considerando a interface entre os meios doador e aceitador exatamente no meio da caixa de simulação ($I_z = N_z/2$) fornecem curvas J - V idênticas quando trocamos as mobilidades dos portadores. Dessa forma, podemos dizer que a origem da diferença entre as correntes para $V_{\text{ext}} > V_{\text{oc}}$ é puramente geométrica.

Situação diversa é observada enquanto $V_{\text{ext}} < V_{\text{oc}}$. O intercâmbio dos valores das mobilidades de elétrons e buracos praticamente não afeta a densidade de corrente elétrica. Nesse intervalo da diferença de potencial V_{ext} , a corrente é originada do movimento dos portadores gerados pela dissociação dos éxcitons. Desse resultado podemos concluir que, nas situações apresentadas, o processo de recombinação, que constitui o mecanismo de perda de corrente, é pouco afetado pela troca de mobilidades entre elétrons e buracos.

Uma análise adicional dos resultados da figura 3.9 pode ser feita usando a densidade média de portadores ao longo da espessura do dispositivo. Para isso, apresentamos na figura 3.10 a densidade média ρ em função da coordenada z obtidas das simulações com as diferentes combinações das mobilidades. Enquanto os valores de ρ à esquerda da interface entre os meios doador e aceitador ($z \leq 30$) dizem respeito aos elétrons, os

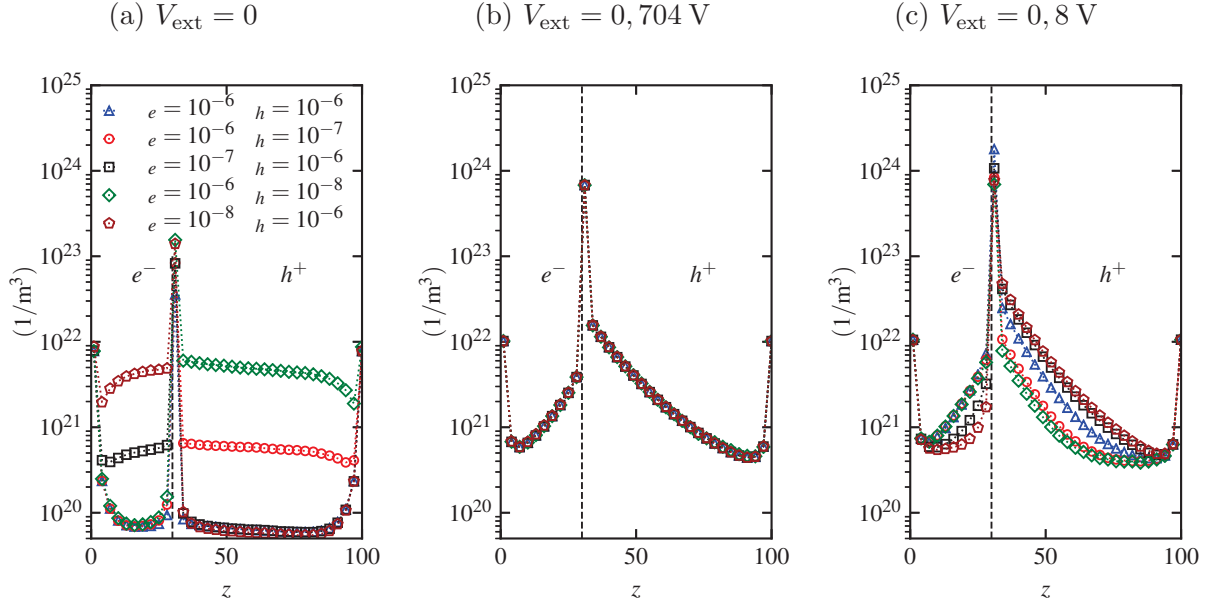


Figura 3.10: Densidade estacionária de portadores ρ em função da coordenada z para as combinações de mobilidades apresentadas na figura 3.9. São apresentados os resultados para três valores diferentes da diferença de potencial V_{ext} . A linha vertical em $z = 30$ separa a região ocupada apenas por buracos daquela ocupada apenas por elétrons. Os símbolos e^- e h^+ servem para indicar as regiões correspondentes a elétrons e buracos, respectivamente.

pontos restantes ($z > 30$) dizem respeito aos buracos. Para exemplificar três situações distintas, apresentamos resultados para três valores diferentes da tensão aplicada. Esses resultados podem ser analisados da seguinte forma:

- $V_{\text{ext}} = 0$: como podemos ver na figura 3.10a, a densidade de portadores na interface em $z = I_z$ decresce com o aumento da mobilidade dos portadores, diminuindo as chances de recombinações e, conseqüentemente, aumentando o J_{sc} . A densidade continua decrescendo a partir da interface, ocorrendo mais abruptamente para os portadores com maior mobilidade. Isto acontece porque estas partículas escappam mais facilmente da atração coulombiana gerada pelo portador de carga oposto, afastando-se mais rapidamente da interface. Além disso, para os casos em que os portadores tem mobilidades diferentes ($\mu_e \neq \mu_h$), a troca das mobilidades de elétrons e buracos não influencia o J_{sc} porque $\rho(I_z)$ não é alterado por esta troca fornecendo a mesma probabilidade de recombinação. O fato do buraco ser o portador “menos móvel” também não influencia porque a corrente é limitada pela taxa de geração das cargas na interface e não pelo movimento das mesmas.
- $V_{\text{ext}} = 0,704 \text{ V}$: as densidades dos portadores são apresentadas na figura 3.10b. Podemos ver que a distribuição de ρ ao longo da espessura do sistema não varia apreciavelmente quando mudamos a combinação de mobilidades. Como já dissemos,

para este valor de tensão aplicada temos $V_{\text{ext}} \approx V_{\text{oc}}$ ($J = 0$) para todas as variações de mobilidades apresentadas na figura 3.9. Para explicar qualitativamente o fato de $\rho(z)$ ser o mesmo nos sistemas com um mesmo V_{oc} vamos nos servir do modelo contínuo de difusão e arraste em uma dimensão apresentado na seção 2.6. Usando a equação (2.54)⁵, juntamente com a condição $J = J_e + J_h = 0$, para a corrente total ao longo do dispositivo, é possível mostrar que a diferença de potencial entre os eletrodos (ΔV), no caso de uma bicamada, pode ser expressa da seguinte forma [81]

$$q\Delta V = |E_{\text{HOMO}}^D| - |E_{\text{LUMO}}^A| + k_B T \int_0^{I_z} \frac{1}{\rho_e} \frac{d\rho_e}{dz} dz + k_B T \int_{I_z}^L \frac{1}{\rho_h} \frac{d\rho_h}{dz} dz + E_b^h + E_b^e, \quad (3.50)$$

onde L é a espessura do dispositivo. Da equação (3.50) podemos afirmar que: se as distribuições estacionárias de carga ao longo do dispositivo são as mesmas, como acontece nos resultados da figura 3.10b, então a diferença de potencial entre os eletrodos deve ser a mesma em todos os casos. Consequentemente esses sistemas devem apresentar o mesmo V_{oc} , explicando qualitativamente os resultados das figuras 3.9 e 3.10b para $V_{\text{ext}} \sim V_{\text{oc}}$. Podemos concluir que a condição de circuito aberto é consequência da distribuição de cargas ao longo do dispositivo que, por sua vez, provém do balanço entre os processos de difusão e arraste, fazendo com que as correntes dos portadores injetados e oriundos da foto-geração se anulem no estado estacionário.

- $V_{\text{ext}} = 0,8 \text{ V}$: a densidade dos portadores é apresentada na figura 3.10c. Nesta situação, temos $V_{\text{ext}} > V_{\text{oc}}$ e a corrente positiva é gerada basicamente pelo movimento dos portadores de carga que são injetados. Partindo da interface com os eletrodos ($z = 1$ e $z = 100$) podemos ver que, depois de uma rápida queda, a densidade cresce em direção à interface entre os meios doador e aceitador. Esse crescimento é mais acentuado quanto maior for a mobilidade dos portadores. Podemos explicar este fato considerando a interação com as cargas imagem nos eletrodos. A partir de uma determinada distância, os portadores mais “móveis” escapam com mais facilidade desse potencial atrativo aumentando a ocupação dos sítios mais distantes aos eletrodos. Além disso, os portadores menos “móveis” acabam ocupando os sítios vizinhos aos eletrodos com maior frequência, aumentando a coleta dessas carga e diminuindo, portanto, o fluxo líquido de cargas injetadas. Dessa forma, a corrente gerada é limitada pelos processos de injeção e pelo deslocamento dos portadores através do sistema. A inversão das mobilidades de elétrons e buracos influencia na

⁵A relação de Einstein $D = \mu k_B T / q$ é usada para eliminar o coeficiente de difusão.

corrente porque, se o portador com menor mobilidade é aquele que percorre a maior distância desde o eletrodo até a interface entre os meios doador e aceitador, então a corrente sofrerá uma queda devido ao aumento do tempo de deslocamento desses portadores.

Dispositivos Bicamada com Interface Rugosa

4.1 Introdução

No capítulo 2 apresentamos diferentes métodos para simular um dispositivo semicondutor fotovoltaico. Entre eles estão as simulações em três dimensões, representadas nesta tese pelo método de Monte Carlo, e a solução das equações da continuidade e de Poisson em uma dimensão (modelo de difusão e arraste unidimensional). A análise da eficiência de um dispositivo pode ser feita utilizando estas diferentes abordagens. Entretanto, muitas vezes os aspectos morfológicos são fatores indispensáveis na compreensão do comportamento dos dispositivos, como a natureza das moléculas que constituem o sistema de interesse e a disposição das mesmas [1]. Para isso, em semicondutores orgânicos, é necessário utilizar modelos de *hopping* implementados em simulações de Monte Carlo ou na solução de equações mestras [73, 82].

Para testar efeitos da morfologia sobre a eficiência de dispositivos e explorar as potencialidades do modelo apresentado no capítulo 3, apresentamos no presente capítulo o estudo de células solares orgânicas em bicamada com uma interface não plana entre os meios doador e aceitador. Como o processo de geração de portadores de carga livres está diretamente relacionado à existência desta interface, o seu formato e área podem ser fatores determinantes na resposta dos dispositivos. O formato da superfície de contato entre os meios está diretamente relacionado com um parâmetro conhecido como rugosidade da interface. De maneira geral, o aumento na rugosidade implica no aumento da área interfacial.

As eficiências de bicamadas são em geral menores do que as eficiências em heterojunções de volume. Isso acontece porque a dissociação dos éxcitons fica limitada a região de contato entre os meios doador e aceitador. Em uma bicamada, muitos dos éxcitons gerados não conseguem difundir até a região de interface para dissociar. Assim, o controle da morfologia dos filmes para aumentar a região de contato é importante para melhorar a eficiência dos dispositivos [83]. Isso está ilustrado na figura 4.1. O dispositivo bicamada à

esquerda apresenta uma região interfacial para a dissociação em uma escala muito menor do que o comprimento de difusão L_D dos éxcitons, dessa forma muitos éxcitons acabam não dissociando. O dispositivo da direita apresenta filmes com uma superfície mais rugosa. A rugosidade amplia a região para a dissociação. A figura também destaca que a distância entre os picos das superfícies deve ser, preferencialmente, menor ou igual a $2L_D$ para garantir o aumento na eficiência de dissociação.

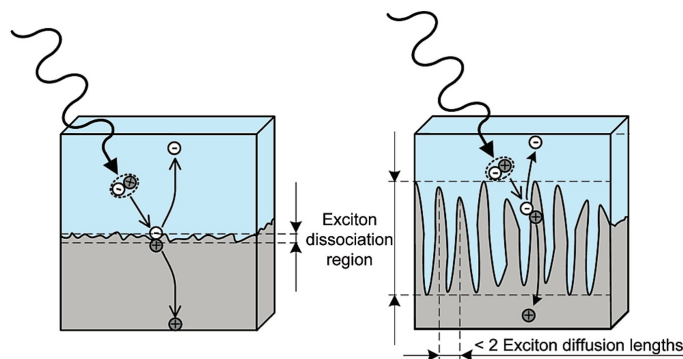


Figura 4.1: Diagrama ilustrando a dissociação de éxcitons em uma bicamada. À esquerda, o dispositivo apresenta uma interface praticamente plana, dispondo de uma pequena região para dissociação dos éxcitons. À direita, a rugosidade da superfície aumenta a área interfacial doador-aceitador em uma morfologia interdigitada. A região para dissociação é ampliada e a eficiência de dissociação aumenta enquanto a distância entre os picos da superfície é menor do que $2L_D$. Figura retirada de [83].

Nosso estudo é motivado pelo trabalho de Marchiori *et al.* [18]. Neste trabalho os autores constataam que o aumento da área interfacial entre os meios da camada ativa resulta em dispositivos mais eficientes. Áreas interfaciais maiores foram obtidas através do tratamento térmico dos filmes poliméricos que constituem o meio doador e analisadas em termos da rugosidade de suas superfícies (para detalhes do experimento o leitor pode consultar a referência [18]). Os dispositivos foram produzidos na configuração de heterojunções em bicamada e os materiais empregados nas camadas ativas são: o polímero PSiF-DBT, como meio doador, e moléculas de fulereno C_{60} , como meio aceitador de elétrons. Medidas de espectroscopia de aniquilação de pósitrons demonstraram que os filmes de PSiF-DBT sem o tratamento térmico não apresentam mais lacunas do que os filmes tratados termicamente. Isto é, mesmo sem o tratamento térmico, o filme já apresenta um bom empacotamento, o que é importante para as propriedades elétricas do dispositivo que são influenciadas pela presença de defeitos e volumes não ocupados.

Medidas das propriedades de transporte de cargas nos filmes de PSiF-DBT tratados termicamente não revelaram mudanças na mobilidade de buracos nos materiais usados para a fabricação das células fotovoltaicas [18]. Dessa forma, os autores da citada referência concluem que o aumento da área interfacial provocado pela alteração da rugosidade é o fator responsável pela melhora na eficiência das células. Além disso, no mesmo trabalho menciona-se a possibilidade das moléculas do meio aceitador difundirem pelo meio doador

durante o processo de deposição, aumentando a região de mistura entre os meios. Isso tudo contribuiria para uma maior geração de cargas, representada pelo crescimento do J_{sc} e também da eficiência de conversão de potência. Outro resultado interessante apresentado em [18] é a redução na tensão de circuito aberto (V_{oc}) em dispositivos onde os filmes de PSiF-DBT passaram por tratamento térmico a 200°C. Essa redução é observada fazendo a comparação com os dispositivos onde o tratamento foi a 100°C ou que não passaram por esse processo.

Esses resultados são similares aos resultados obtidos por Kekuda *et al.* [83]. Nesse trabalho foram usados o copolímero F8T2 como meio doador e fulereno C_{70} como meio aceitador. Os autores reportam um aumento da eficiência de conversão de potência após o tratamento térmico dos filmes. Medidas de microscopia de força atômica revelam o aumento da rugosidade dos filmes tratados termicamente e a formação de morfologias interdigitadas como demonstrado na figura 4.1. Diferentemente do caso do PSiF-DBT [18], medidas de difração de raios-X revelam a melhora da cristalinidade e empacotamento dos filmes poliméricos com o tratamento térmico para temperaturas acima da temperatura de transição vítrea. Assim, para o caso do F8T2, a mobilidade dos buracos também aumenta com o tratamento térmico dos filmes. Os autores concluem que estes dois fatores, aumento da região para dissociação e aumento da mobilidade, são responsáveis pelo aumento da eficiência dos dispositivos que recebem o tratamento térmico.

Nossos objetivos são testar as hipóteses apresentadas em [18] e analisar de forma qualitativa a influência das variações das morfologias de contato das camadas ativas em dispositivos bicamada. Para modelar esses dispositivos precisamos primeiro fornecer para o programa de simulação as morfologias das camadas. Nossa intenção é uma comparação qualitativa com outros trabalhos da literatura, assim as morfologias são geradas artificialmente e de forma controlada usando algoritmos já existentes para este propósito. No que segue iremos apresentar um método para gerar as morfologias de dispositivos bicamadas com interface não plana ou rugosa. Em seguida, apresentamos os resultados das simulações das curvas de densidade de corrente em função da tensão usando estas morfologias. É importante mencionar que neste modelo estamos descartando a possibilidade dos efeitos de rugosidade das superfícies nas outras interfaces: eletrodo/doador e eletrodo/aceitador.

4.2 Modelo para morfologia

Em um filme fino de semicondutores orgânicos o termo morfologia pode ser empregado com o intuito de descrever diferentes características do filme. Por exemplo, a orientação e disposição relativas de moléculas ou aglomerados de moléculas, a concentração e a forma como as moléculas se distribuem no filme, etc. Em nosso trabalho, e nos os estudos de simulação encontrados na literatura [38], o termo morfologia refere-se à forma como sítios doadores e aceitadores estão distribuídos no espaço. Essa distinção é importante para

evitar possíveis confusões sobre o termo, como por exemplo a possibilidade de estarmos considerando orientações de moléculas. Os efeitos de orientação e distância entre moléculas podem ser levados em conta em cálculos de química quântica e empregados como parâmetro de entrada nas simulações através das taxas de processos como o *hopping* por exemplo [50, 84].

Vamos analisar os efeitos da morfologia usando um modelo conhecido como superfícies rugosas gaussianas. Nesse modelo são geradas interfaces que separam verticalmente os meios aceitador e doador na camada ativa de um dispositivo. Por separação vertical queremos dizer que os meios continuam separados na direção que liga os eletrodos, como no caso de uma bicamada plana, o que não ocorre em uma heterojunção de volume. Veja a figura 4.2 para um exemplo de morfologia que é usada neste capítulo.

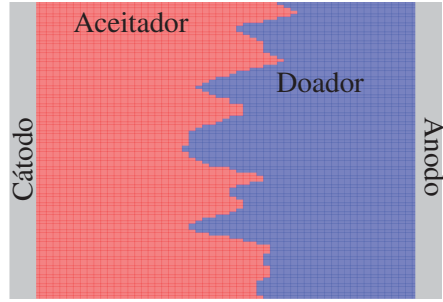


Figura 4.2: Exemplo de morfologia gerada pelo modelo de superfícies rugosas usado neste capítulo (corte longitudinal). Como no caso de uma bicamada plana existe uma separação vertical (na direção que liga os eletrodos) entre os meios aceitador e doador.

4.2.1 Superfícies rugosas gaussianas

Nesta abordagem as interfaces são construídas a partir de superfícies rugosas. Uma superfície rugosa, dada pela função $z = \xi(x, y)$, pode ser caracterizada por uma distribuição de alturas HDF (do inglês, *height distribution function*) e uma função de correlação CF (do inglês, *correlation function*) [85]. A HDF, representada por $p_h(\xi)$, descreve os desvios das alturas em relação à altura média, já a CF, representada por $C(x, y)$, descreve a distribuição de distâncias entre os picos e vales ao longo da superfície. Neste modelo assumimos que ambas as distribuições são gaussianas, assim podemos expressá-las da seguinte forma

$$p_h(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_h^2}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{2\sigma_h^2}\right) \quad (4.1)$$

e

$$C(\xi_1, \xi_2) = \langle \xi_1(x_1, y_1) \xi_2(x_2, y_2) \rangle = \sigma_h^2 \exp\left(-\frac{(x_1 - x_2)^2}{\tau_x^2} - \frac{(y_1 - y_2)^2}{\tau_y^2}\right), \quad (4.2)$$

onde σ_h é desvio padrão das alturas, τ_x e τ_y são os comprimentos de correlação nas direções x e y , respectivamente. Vamos assumir que as superfícies são isotrópicas, não existindo direção preferencial para a rugosidade, dessa forma fazemos

$$\tau_x = \tau_y = \tau_h.$$

A geração das superfícies é feita com base no método proposto por Garcia e Stoll [86]. Primeiramente, uma série de números aleatórios é gerada segundo a distribuição gaussiana $p_h(\xi)$, estes números constituem uma distribuição não correlacionada de alturas ξ_u na malha discreta constituída por $N_x N_y$ pontos, onde N_x e N_y são as dimensões transversais da caixa de simulação que representa as camadas ativas da célula solar. Para atingir a correlação desejada em $\xi(x, y)$ toma-se a convolução de ξ_u com o filtro gaussiano $F(x, y)$ de forma que a distribuição de alturas final é dada por

$$\xi(x, y) = \iint F(x - x', y - y') \xi_u(x', y') dx' dy', \quad (4.3)$$

onde

$$F(x, y) = \frac{2}{\tau_h \sqrt{\pi}} \exp \left[-\frac{2(x^2 + y^2)}{\tau_h^2} \right]. \quad (4.4)$$

Com essa forma para F , a distribuição de alturas apresenta a função de correlação dada por (4.2), como pode ser visto na figura 4.3. Os resultados apresentados nessa figura demonstram que, em média, o valor absoluto das alturas cresce com σ_h e que a correlação entre as alturas persiste por distâncias maiores com o aumento do comprimento de correlação τ_h . Como temos um conjunto discreto de pontos, o cálculo de $\xi(x, y)$ é feito através de uma transformada de Fourier discreta usando o algoritmo FFT (do inglês, *fast Fourier transform*). Exemplos de superfícies geradas são apresentadas na figura 4.4. Podemos ver que o aumento de τ_h implica em picos e vales mais suaves, isto é, variações menos abruptas das alturas e, como era esperado, o aumento de σ_h implica em diferenças maiores entre picos e vales.

Para construir a morfologia da bicamada, geramos uma superfície com os parâmetros σ_h e τ_h . As posições dos sítios na rede (caixa de simulação) são dadas por um conjunto de números inteiros, assim a função $\xi(x, y)$ gerada é convertida em valores inteiros $\xi_{\text{int}}(x, y)$. Para isso usamos a seguinte fórmula

$$\xi_{\text{int}} \leftarrow \text{int}(\xi) = \begin{cases} \max \{m \in \mathbb{Z} \mid m \leq \xi\}; & \xi \geq 0, \\ \min \{m \in \mathbb{Z} \mid m \geq \xi\}; & \xi < 0. \end{cases} \quad (4.5)$$

Escolhemos essa forma de arredondamento para que desvios acima e abaixo da altura média tenham a mesma contribuição. Feito isso, os valores de ξ_{int} são deslocados em I_z , a posição da interface entre os meios quando a junção é plana, dessa forma o valor médio

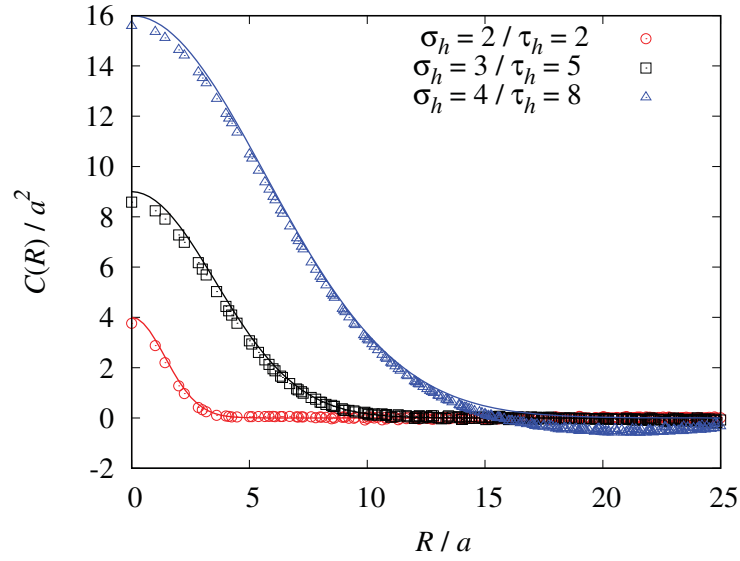


Figura 4.3: Correlação das alturas C em função da distância R entre sítios em unidades do parâmetro de rede a para diferentes combinações de σ_h e τ_h . Os pontos são resultados numéricos obtidos das superfícies geradas e as linhas são resultados da equação (4.2).

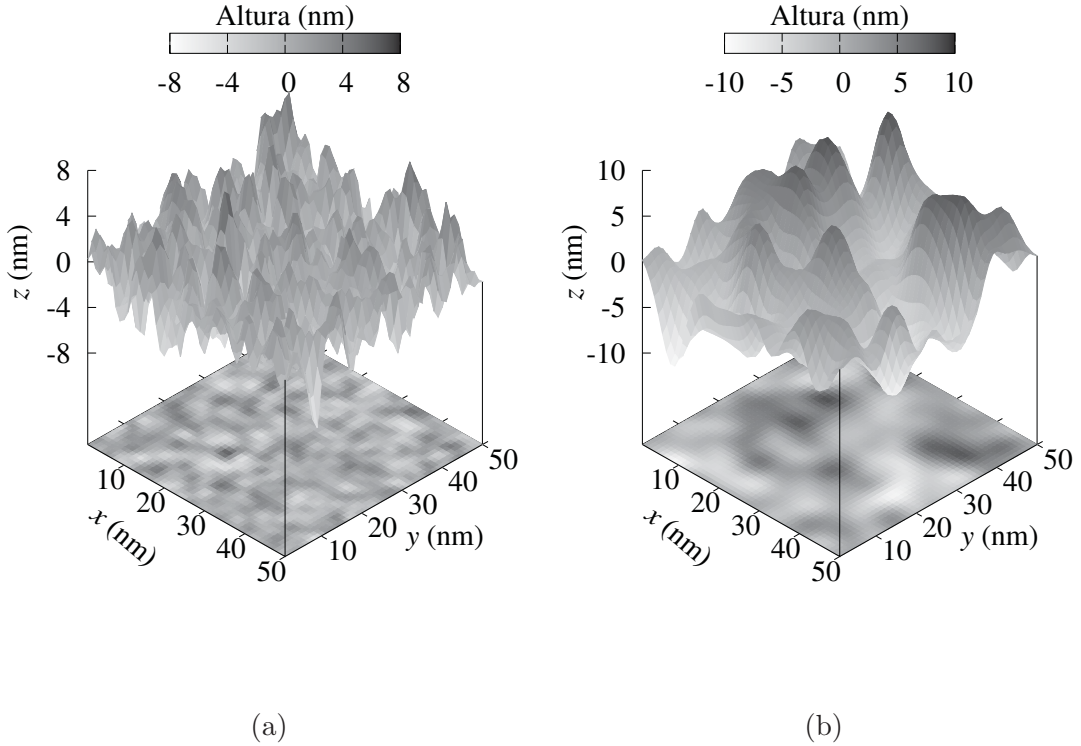


Figura 4.4: Exemplos de superfícies geradas com o modelo de superfícies rugosas gaussianas. Em (a) os parâmetros são $\sigma_h = 2$ e $\tau_h = 2$, e em (b) $\sigma_h = 3$ e $\tau_h = 5$. Podemos notar o aumento na amplitude das alturas com σ_h e a variação na suavidade das superfícies quando aumentamos τ_h .

de ξ_{int} passa a ser I_z ($\xi_{\text{int}} = \xi_{\text{int}} + I_z$, $\langle \xi_{\text{int}} \rangle = 0 \rightarrow \langle \xi_{\text{int}} \rangle = I_z$). Por último, os sítios $\mathcal{S}$ são

indexados de acordo com sua altura z da seguinte maneira

$$\mathcal{S}(x, y, z) = \begin{cases} \text{"A"}; & z \leq \xi_{\text{int}}(x, y), \\ \text{"D"}; & z > \xi_{\text{int}}(x, y). \end{cases} \quad (4.6)$$

Dessa forma, temos uma lista de N_{sit} ($N_{\text{sit}} = N_x N_y N_z$) pontos rotulados com índices “A” e “D” representando as fases aceitadora e doadora, respectivamente. Essa lista constitui a morfologia que é utilizada como parâmetro de entrada nas simulações de Monte Carlo de uma célula solar orgânica.

Para caracterizar a superfície de contato entre os meios doador e aceitador calculamos o parâmetro de rugosidade das superfícies. A caracterização por meio da rugosidade é mais convencional do que a apresentação dos parâmetros usados para gerar as superfícies, σ_h e τ_h . Nesse trabalho usamos a rugosidade raiz quadrática média dada pela seguinte equação [87]

$$R_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{a^2}{N_x N_y} \sum_{x=1}^{N_x} \sum_{y=1}^{N_y} [\xi_{\text{int}}(x, y) - \bar{\xi}_{\text{int}}]^2}, \quad (4.7)$$

onde $\xi_{\text{int}}(x, y)$ é a altura da superfície obtida da equação (4.5) e $\bar{\xi}_{\text{int}}$ é a altura média. Conforme o procedimento descrito acima, após a geração da superfície gaussiana, a altura média é deslocada para a posição $\bar{\xi}_{\text{int}} = I_z$ que é a posição da interface no caso da bicamada plana.

Além de usar o parâmetro de rugosidade para caracterizar as morfologias geradas, também calculamos a área interfacial A_I . Para obter A_I representamos cada sítio por um cubo de aresta a e contamos o número de faces entre sítios do tipo “A” e “D”. Cada par de sítios é contado apenas uma vez e pode contribuir em no máximo uma unidade de área. Esse procedimento é ilustrado na figura 4.5.

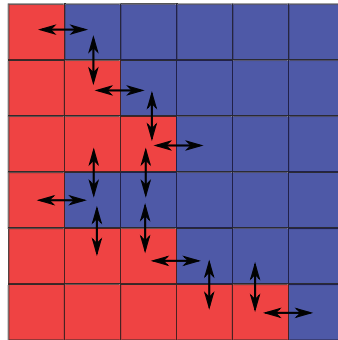


Figura 4.5: Exemplo em duas dimensões ilustrando o cálculo da área interfacial entre os meios doador e aceitador. Cada bloco representa um sítio e cores diferentes representam meios diferentes. As flechas representam as interfaces onde a área é contada. Nessa figura temos $A_I = 14$ unidades de área. O cálculo em três dimensões segue o mesmo procedimento.

Para demonstrar como os parâmetros geradores σ_h e τ_h influenciam a forma da su-

perfície da morfologia, a figura 4.6 apresenta a rugosidade R_{rms} e a área interfacial A_I como funções desses parâmetros. Em (a), podemos observar que a rugosidade praticamente não varia com o comprimento de correlação lateral τ_h na faixa de valores testada, apresentando um pequeno aumento entre os valores $\tau_h = 1$ e $\tau_h = 2$ e continuando com uma queda lenta nos valores subsequentes. Por outro lado, a área interfacial decai com τ_h de forma mais acentuada tendendo ao valor de saturação para a área da interface plana, $A_{Ip} = 10000 \text{ nm}^2$. Esse comportamento ocorre para os três valores de σ_h usados. O parâmetro τ_h controla os desvios laterais da superfície e, portanto, o aumento de τ_h produz superfícies mais suaves o que proporciona a diminuição da área interfacial.

Em relação ao parâmetro σ_h , as figuras 4.6a e 4.6b revelam uma forte dependência de R_{rms} para com esse parâmetro. Tanto A_I como R_{rms} crescem com σ_h , além disso o crescimento é linear conforme o gráfico da figura 4.6b. O parâmetro σ_h controla os desvios verticais da superfície (diferenças entre picos e vales) e demonstra regular a rugosidade da superfície que é a mesma para os três valores de τ_h usados na figura 4.6b. Podemos afirmar por esses resultados que, para a faixa de valores testados, σ_h é dominante sobre o controle da rugosidade e que ambos os parâmetros, σ_h e τ_h , influenciam a área da interface.

É importante notar que as dimensões laterais da rede também impactam sobre esses resultados, principalmente sobre a contribuição do comprimento de correlação. Testes adicionais demonstram que, quando τ_h se aproxima das dimensões laterais da rede (N_x e N_y), há um peso maior desse parâmetro sobre o comportamento da rugosidade.

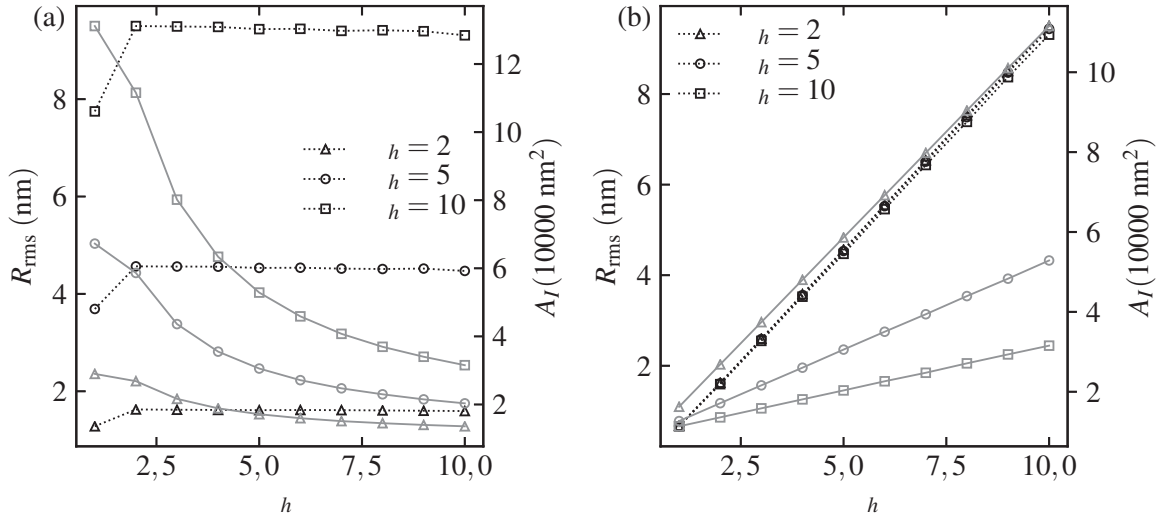


Figura 4.6: Rugosidade R_{rms} e área interfacial A_I em função dos parâmetros τ_h (a) e σ_h (b). Pontos guiados por linhas pontilhadas correspondem aos resultados de R_{rms} . Pontos guiados por linhas contínuas correspondem aos resultados de A_I . Resultados obtidos com $N_x = N_y = 100$. Cada ponto é o valor médio de 1000 superfícies geradas.

4.2.2 Outros Modelos

Decidimos usar o modelo de superfícies rugosas gaussianas porque o controle da morfologia do filme é facilitado pela escolha dos parâmetros σ_h e τ_h . Entretanto, há outras formas conhecidas para geração de superfícies que poderiam ser usadas para o mesmo propósito. Entre elas, podemos citar os modelos de crescimento de superfícies [87] e os modelos de deposição com adsorção [58]. Embora muito utilizados no estudo de superfícies, esses modelos não apresentam a mesma capacidade de controle que o modelo de superfícies rugosas detalhado na seção anterior apresenta para a geração das superfícies.

4.3 Modelo óptico em bicamadas com interfaces rugosas

A descrição do processo de geração de éxcitons nas camadas ativas constitui uma peça fundamental para a simulação de um dispositivo fotovoltaico. Como mencionamos no capítulo 3, esse processo pode ser descrito através do modelo de matrizes de transferência, que leva em conta os fenômenos de reflexão, refração, interferência e absorção da radiação eletromagnética. Nesse modelo, as interfaces entre as diferentes camadas do dispositivo são tratadas como planas, o que dificulta sua aplicação para os casos de morfologias com interfaces não planas entre os meios aceitador e doador, pois poderiam existir reflexões difusas e difração.

Apesar das restrições mencionadas acima, vamos desprezar as possíveis divergências e utilizar o modelo de matrizes de transferência em nossas simulações de bicamadas com interfaces rugosas. Vamos seguir esta abordagem, pois neste caso ainda existe uma separação vertical (na direção que liga os eletrodos) dos meios doador e aceitador, isto é, não há uma mistura dos meios, embora essa separação não esteja mais localizada em uma única posição. Além disso, ao utilizar o tratamento do processo óptico estamos levando em conta as diferentes características de absorção dos materiais, o que é interessante para fazer comparações com resultados de dispositivos reais. Assim, podemos considerar que o processo de geração dos éxcitons é tratado de forma aproximada.

Como estamos interessados em uma comparação com os resultados experimentais apresentados na referência [18], vamos considerar os mesmos materiais utilizados na citada referência para modelar o processo de geração de éxcitons. O dispositivo do experimento é ilustrado na figura 4.7a e apresenta a seguinte configuração: Al/C₆₀/PSiF-DBT/PEDOT:PSS/ITO. O alumínio é o cátodo, por onde elétrons são injetados e coletados. As camadas ativas são constituídas pelo meio aceitador, fulereno C₆₀, e o meio doador de elétrons, o polímero PSiF-DBT. PEDOT:PSS é uma camada transportadora de buracos. Finalmente, o ânodo é formado por ITO (In₂O₃:SnO₂: óxido de índio dopado com estanho) constituindo o eletrodo transparente por onde se incide luz. Para simular o processo de absorção da radiação, e consequente geração de éxcitons, precisamos dos

índices de refração de cada material. Esses valores são apresentados no apêndice D.

Na seção 3.3.1 apresentamos uma expressão para a taxa de geração de éxcitons w_{exg} (equação (3.12)) que leva em conta a amplitude do campo elétrico óptico. O campo é obtido a partir do modelo de matrizes de transferência, e admite uma dependência com a coordenada z , que representa a espessura. Para o caso de morfologias de bicamada com interfaces rugosas tratadas neste capítulo vamos admitir que a taxa w_{exg} depende das três coordenadas espaciais, pois a separação entre meios doador e aceitador deixou de ser em uma única posição e passou a variar com a rugosidade da interface entre os meios. Com isso, $w_{\text{exg}} = w_{\text{exg}}(\mathbf{r})$, onde $\mathbf{r} = (x, y, z)$ é o vetor posição de sítios na rede que representa as camadas ativas (aceitador e doador) de uma célula solar. Para calcular w_{exg} vamos considerar colunas compostas por sítios “A” e “D”. Cada coluna apresenta uma área de seção transversal de a^2 , onde a é o parâmetro de rede, e a contribuição de sítios “A” e “D” para a altura total da coluna (espessura do dispositivo) varia conforme a interface rugosa gerada pelo método descrito na seção 4.2.1. Consideramos um feixe luminoso de incidência perpendicular (ao plano dos eletrodos) em cada coluna, conforme ilustrado na figura 4.7b. Dessa forma, obtemos uma taxa de geração distinta em cada coluna, pois a interface entre os meios muda de coluna para coluna, e a taxa depende da espessura de cada camada/meio devido a mudanças no índice de refração.

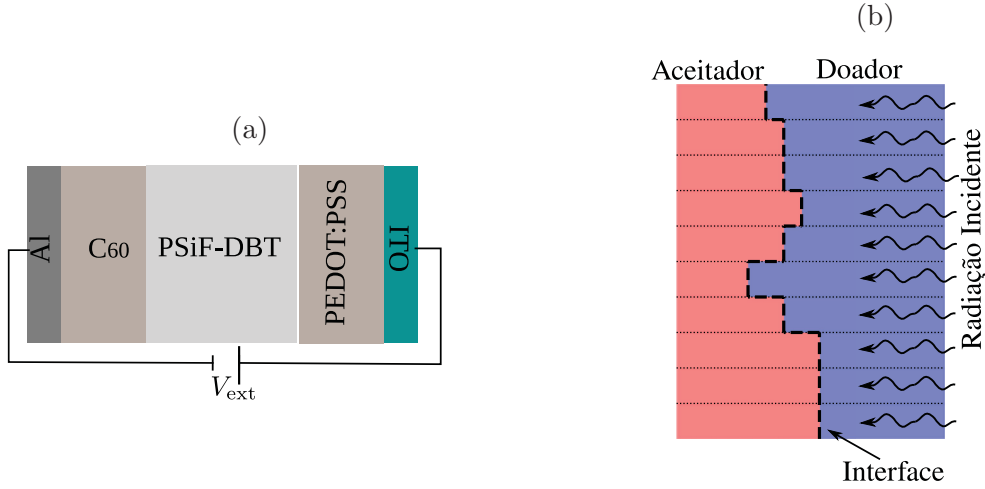


Figura 4.7: (a) Ilustração do dispositivo usado na referência [18] demonstrando a distribuição das camadas. (b) Para calcular a taxa de geração de éxcitons consideramos colunas com proporções distintas de sítios aceitadores e doadores, seguindo a interface rugosa entre os meios. Cada coluna recebe um feixe luminoso de igual intensidade. A incidência da luz é considerada perpendicular ao plano dos eletrodos.

Resumindo, a taxa de geração de éxcitons total pode ser calculada da seguinte forma:

$$w_{\text{exg}}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{hc} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} n(\mathbf{r}, \lambda) k(\mathbf{r}, \lambda) |\mathcal{E}_{\text{opt}}(\mathbf{r}, \lambda)|^2 \frac{dI_o(\lambda)}{d\lambda} d\lambda, \quad (4.8)$$

onde

$$\frac{dI_o(\lambda)}{d\lambda} = \text{AM1.5G}(\lambda) \quad (4.9)$$

é a intensidade incidente composta pelo espectro de referência (AM1.5G) usado na caracterização de células solares (seu valor é apresentado no apêndice D). $\mathcal{E}_{\text{opt}}$ é a amplitude do campo elétrico adimensional e normalizada pela intensidade efetiva que penetra as camadas de filmes finos (ver equação (D.14)), n e k são as partes real e imaginária do índice de refração, respectivamente. λ é o comprimento de onda e as outras quantidades são constantes com significado usual.

Em nossas simulações, o intervalo de integração na equação (4.8) é limitado a $\lambda_1 = 300\text{nm}$ e $\lambda_2 = 800\text{nm}$. Usamos esse intervalo porque não encontramos dados de índices de refração que extrapolam essa faixa de valores, conforme apresentado no apêndice D. Esse intervalo de comprimentos de onda proporciona uma intensidade incidente total igual a

$$I_o = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{dI_o(\lambda)}{d\lambda} d\lambda = 58,9 \text{ mW/cm}^2, \quad (4.10)$$

e representa cerca de 60% do valor de referência para o espectro solar (100 mW/cm^2). A redução não é importante, porque irá afetar de igual forma os valores da densidade de corrente de curto circuito, J_{sc} , em todas as simulações. Além disso, como vimos na seção 3.5.2, essa variação da intensidade irá contribuir para uma mudança muito pequena na tensão de circuito aberto V_{oc} ,

$$\Delta V_{\text{oc}} \approx \ln\left(\frac{5}{3}\right) \frac{k_B T}{q} = 0,013 \text{ V}. \quad (4.11)$$

4.4 Resposta elétrica em interfaces não planas

Nesta seção apresentamos os resultados para a resposta elétrica de células solares em estrutura de bicamada com interfaces não planas entre os meios doador e aceitador. O método de simulação é descrito no capítulo 3. Todos os resultados são médias obtidas de simulações com um conjunto de 5 morfologias distintas geradas a partir dos mesmos parâmetros σ_h e τ_h como descrito na seção 4.2.1. Além disso, fazemos simulações de bicamada com interface plana afim de comparar os resultados. Para cada uma das morfologias em cada um dos grupos são feitas 1000 simulações (número de blocos $N_b = 1000$). Dessa forma, exceto para o caso da interface plana que utiliza 1000 simulações, cada ponto no gráfico $J \times V_{\text{ext}}$ é o valor médio de 5000 simulações. Essa quantidade de simulações (ou blocos de tempo) já é suficiente para atingir a convergência dos resultados e extrair os valores médios. Isso é demonstrado no apêndice C.2.

Na tabela 4.1 apresentamos um resumo das propriedades das morfologias usadas. Separamos as morfologias em 5 grupos caracterizados pelos valores dos parâmetros σ_h e τ_h .

A rugosidade é medida como a raiz quadrática média conforme a equação (4.7). Também apresentamos a área interfacial média A_I em cada grupo, que serve como um parâmetro adicional para caracterizar as morfologias geradas. Como era esperado, a altura média $\bar{\xi}$ da superfície de separação permanece ao redor de 30 nm.

O aumento do parâmetro τ_h reduz a área interfacial quando comparamos morfologias com um mesmo valor de σ_h . Em relação à correlação entre área e rugosidade, podemos observar que o crescimento da área interfacial não está diretamente ligado ao aumento do parâmetro R_{rms} . Compare, por exemplo, os grupos I1 e I2 e os grupos I3 e I4. Conforme observado na seção 4.2.1, a rugosidade apresenta uma dependência maior com o parâmetro σ_h . Isso pode ser visto comparando os grupos I1, I3 e I5. Esse parâmetro determina o grau de interpenetração dos meios controlando o desvio entre as alturas de picos e vales. Conforme discutido nos resultados apresentados na figura 4.6, R_{rms} apresenta uma dependência menor para com τ_h na faixa de valores usada. Porém, a variação da área A_I com os dois parâmetros é mais perceptível, saturando para a área da interface plana conforme σ_h diminui ou τ_h cresce.

Grupo	σ_h	τ_h	A_I (nm ²)	A_I/A_{Ip}	R_{rms} (nm)	$\bar{\xi}$
Plana	-	-	10000	1	-	-
I1	2	2	26846 ± 71	2,68	$1,6 \pm 0,1$	$30,0 \pm 0,1$
I2	5	10	20975 ± 341	2,10	$4,8 \pm 0,8$	$30,4 \pm 0,6$
I3	5	5	30548 ± 211	3,05	$4,6 \pm 0,1$	$29,9 \pm 0,4$
I4	10	10	30231 ± 524	3,02	$8,3 \pm 0,4$	$29,4 \pm 0,8$
I5	10	5	52186 ± 746	5,22	$9,2 \pm 0,5$	$30,1 \pm 0,4$

Tabela 4.1: Grupos de morfologias usadas nas simulação. Cada grupo contempla um conjunto de 5 morfologias geradas com os mesmos parâmetros. A_I é a área interfacial média do grupo e A_I/A_{Ip} é fator de crescimento da área em relação à bicamada com interface plana (A_{Ip}). A rugosidade é medida em termos da raiz quadrática média R_{rms} dada pela expressão (4.7). A rugosidade e a altura média $\bar{\xi}$ são os valores médios das 5 morfologias de cada grupo. As grandezas σ_h , τ_h e $\bar{\xi}$ são adimensionais e dadas em termos do parâmetro de rede a .

Os parâmetros principais usados em todas as simulações são dados na tabela 4.2. Parâmetros omitidos assumem os mesmos valores presentes na tabela 3.2. Nos resultados apresentados nos gráficos $J \times V_{\text{ext}}$ a seguir, as barras de erro são da ordem ou inferior ao tamanho dos símbolos. Dessa forma, as barras de erro são omitidas. Para obter as resistências em série R_s e em paralelo R_p , do modelo do circuito equivalente, ajustamos os resultados à equação (2.50) usando o método dos mínimos quadrados [88].

Parâmetro	Valor	Unidade	Ref./Coment.
Temperatura: T	300	K	—
Constante dielétrica: k_d	3,5	—	[41]
Parâmetro de rede: a	1,0	nm	[46, 60, 72]
Dimensões da rede: N_x , N_y e N_z	100, 100 e 60	—	—
Posição (coordenada z) Interface Plana D-A:	30	—	[18]
Tempo de vida éxciton: τ_{ex}	500,0	ps	[60, 76]
Comprimento de difusão éxciton: L_D	10,0	nm	[40, 61, 62]
Mobilidade elétron: μ_e	$1,0 \times 10^{-6}$	m^2/Vs	[78]
Mobilidade buraco: μ_h	$5,0 \times 10^{-8}$	m^2/Vs	[18]
Função trabalho ânodo: $\phi_{\text{ânodo}}$	4,9	eV	[73]
Função trabalho cátodo: $\phi_{\text{cátodo}}$	4,4	eV	—
HOMO doador: E_{HOMO}^D	-5,3	eV	—
LUMO aceitador: E_{LUMO}^A	-4,0	eV	[73]
Intervalo de tempo de bloco: τ_b	10^{-5}	s	Apêndice C.1
Número de blocos de tempo: N_b	1000	—	—

Tabela 4.2: Valores típicos para os parâmetros utilizados nas simulações neste capítulo.

Nas figuras 4.8 ((a)-(e)) podemos observar os cortes longitudinais de exemplares que ilustram os grupos de morfologias usadas em nossas simulações. O primeiro conjunto de resultados é apresentado nas figuras 4.8 ((f)-(j)). Os resultados para a interface plana são tomados como referência e apresentados, juntamente, com os dos grupos de morfologias I1, I2, I3, I4 e I5. Nestas simulações usamos para a taxa de recombinação de pares elétron-buraco $w_{\text{ehr}} = 10^{-7} \text{ ps}^{-1}$. Um resumo desses resultados é apresentado na tabela 4.3.

A princípio podemos notar que a densidade de corrente de curto circuito J_{sc} e a eficiência η não crescem monotonicamente com a área interfacial. Esse resultado revela que uma caracterização mais ampla das morfologias é necessária para entender o comportamento dos dispositivos. Devemos analisar também a estrutura das interfaces e não apenas a sua área e isso pode ser feito através da rugosidade R_{rms} .

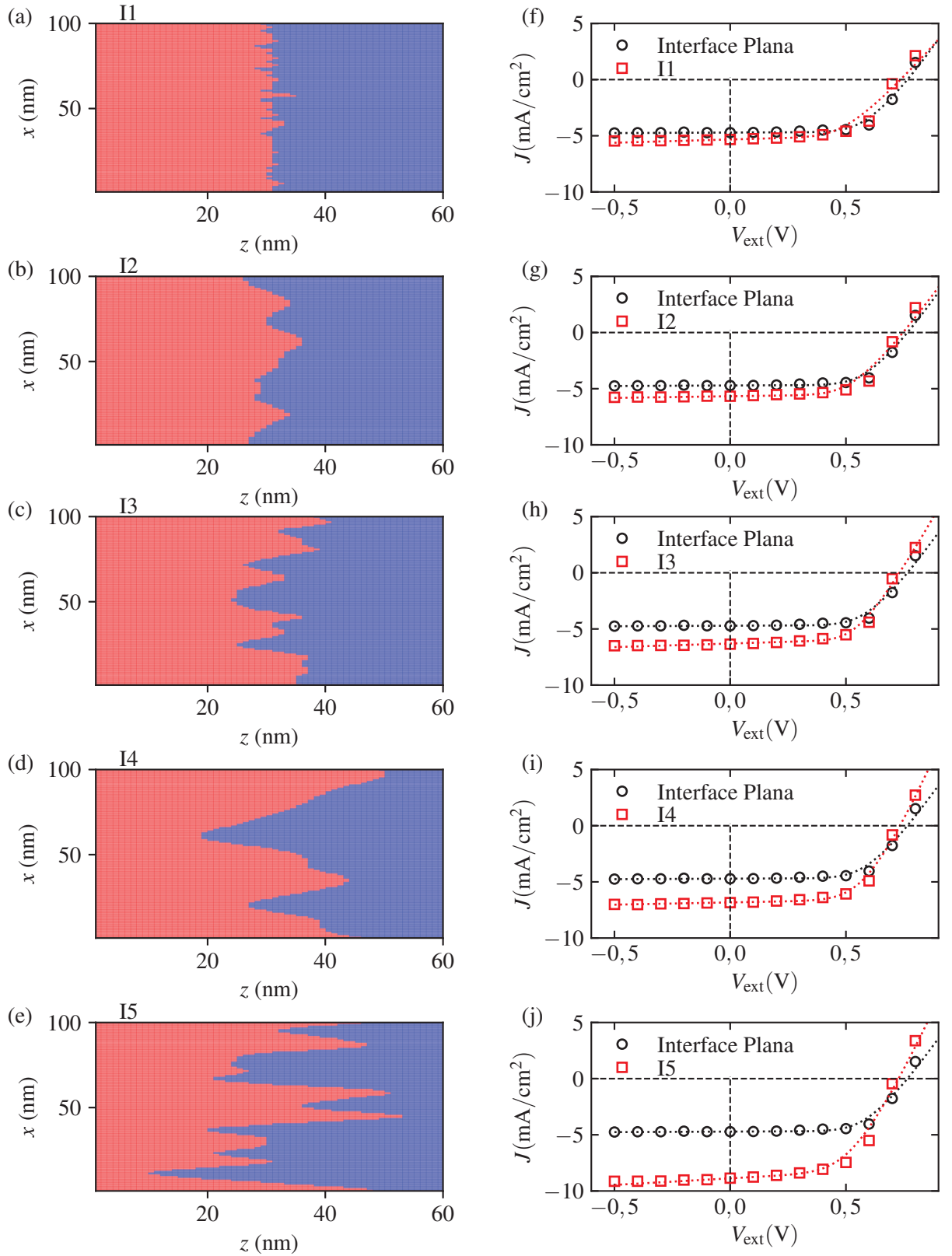


Figura 4.8: (a)-(e) Visão de cortes longitudinais de exemplos das morfologias geradas em cada grupo de acordo com a tabela 4.1. (f)-(j) Densidade de corrente J em função da tensão externa V_{ext} usando uma taxa de recombinação entre pares elétron-buraco $w_{\text{ehr}} = 10^{-7} \text{ ps}^{-1}$. Símbolos são resultados das simulações e linhas pontilhadas são resultados do ajuste ao modelo do circuito equivalente.

Grupo	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω cm ²)	R_p (Ω cm ²)
Plana	4,72	0,74	69,5	4,15	29	14223
I1	5,33	0,71	63,2	4,05	38	1767
I2	5,67	0,72	66,7	4,64	31	3693
I3	6,36	0,71	63,8	4,87	24	1603
I4	6,85	0,72	64,4	5,40	18	2607
I5	8,86	0,71	60,5	6,45	19	851

Tabela 4.3: Resumo dos resultados apresentados na figura 4.8. FF é o fator de preenchimento e η é a eficiência de conversão de potência. R_s e R_p são as resistências do modelo do circuito equivalente (equação (2.50) e figura 2.16), e são obtidas por um ajuste dos resultados das simulações.

De maneira geral, J_{sc} e η crescem com R_{rms} . A rugosidade é o fator importante porque está relacionada com a interpenetração dos meios doador e aceitador através do parâmetro σ_h . No caso da interface plana, apenas éxcitons gerados a uma distância de no máximo L_D da interface ($z = I_z$) têm uma chance substancial de dissociar. Assim, a rugosidade R_{rms} aumenta a probabilidade de éxcitons gerados em outras posições difundirem até um sítio de interface (veja a figura 4.1). A variação da área interfacial A_I passa a ser importante quando essa interpenetração já é grande. Isso pode ser constatado comparando os resultados do grupo I2 com os do grupo I3. O que esse par de grupos tem em comum é o grau de interpenetração dos meios determinado pelo parâmetro σ_h . Entretanto, a área A_I é diferente, fornecendo diferentes valores para J_{sc} . Da mesma forma, isso pode ser observado comparando os resultados do grupo I4 com os do grupo I5.

Ao compararmos os resultados para a interface plana com os do grupo I1, observamos o aumento da densidade de corrente de curto circuito com a rugosidade e a área, entretanto a eficiência diminui. Isso ocorre devido as quedas no fator de preenchimento e na tensão de circuito aberto. O aumento no J_{sc} não é suficiente para balancear as quedas em FF e V_{oc} .

Esse resultado é compatível com o trabalho de Yan *et al.* [89] onde a queda na eficiência é observada em dispositivos que passaram por tratamento térmico. Os autores atribuem essa queda ao aumento da desordem estrutural na interface entre meios doador e aceitador com o crescimento da rugosidade. Essa desordem estrutural seria responsável pela redução da mobilidade e também por um maior confinamento dos portadores. Esse comportamento é diferente do reportado por [18], onde destaca-se que não há influência da variação de mobilidades nos dispositivos tratados termicamente. A diferença entre os trabalhos pode estar nos materiais usados como meios doador e aceitador. Esses materiais podem apresentar respostas distintas ao tratamento térmico e também às técnicas de deposição.

Para os casos dos grupos I2 e I3, a rugosidade é a mesma (se considerarmos as incertezas apresentadas na tabela 4.1), todavia I3 apresenta uma densidade de corrente de curto

circuito maior acompanhada por uma eficiência também maior. Isso ocorre devido ao aumento da área interfacial. Ao contrário de R_{rms} , A_I é mais sensível à variação do parâmetro τ_h na faixa de valores usados para esse parâmetro (vide figura 4.6). A redução de τ_h diminui a distância entre picos e aumenta a área interfacial, e isso está diretamente ligado ao aumento na dissociação de éxcitons, uma vez que a probabilidade de encontrar uma região de interface aumenta. Como mencionamos, esse efeito foi sugerido pelos autores da referência [18].

Algo análogo ocorre para dispositivos com morfologias em heterojunções de volume (BHJ) onde a concentração de material doador é variada. Vandewal *et al.* [90] mostram que, o aumento da concentração de doadores pode influenciar o J_{sc} devido à variação da área interfacial. Há ainda o trabalho de simulação de Watkins e coautores [70] mostrando que a eficiência quântica interna cresce, com a área interfacial, até um valor máximo. Isso ocorre devido ao balanço entre dissociação de éxcitons e transporte dos portadores de carga.

Para obter a tensão de circuito aberto V_{oc} , realizamos simulações adicionais com uma resolução de 0,01 V entre os valores $V_{\text{ext}} = 0,7$ V e $V_{\text{ext}} = 0,75$ V. Os valores apresentados na tabela 4.3 são os que mais se aproximam da condição $J(V_{\text{ext}}) = 0$. Dessa forma, com relação à tensão de circuito aberto, percebemos que não há uma mudança grande entre as diferentes morfologias testadas. Como poder ser visto na tabela 4.3, a maior diferença encontrada foi a variação de 0,03 V entre as interfaces plana e o grupo de morfologias I5. Em I5 a área interfacial A_I é cerca de 5 vezes maior do que no caso da interface plana. Desse aumento em A_I , esperávamos uma redução maior no V_{oc} devido ao aumento das chances do processo de recombinação com a área interfacial. Nas simulações, um evento de recombinação pode ocorrer sempre que um elétron e um buraco ocupam sítios vizinhos. Com isso, a probabilidade dessas partículas se posicionarem sobre um par de sítios adjacentes e recombinarem cresce com a área interfacial. Isso pode ser analisado através da seguinte expressão para o V_{oc} [91]

$$qV_{oc} = E_g^{DA} - k_B T \ln \left[\frac{\beta_R N_e N_h}{G} \right], \quad (4.12)$$

onde E_g^{DA} é o *gap* efetivo entre os meios doador e aceitador, N_e e N_h são densidades de estado efetivas para elétrons e buracos e G é a taxa de geração de portadores de carga. β_R é o coeficiente de recombinação no volume dos meios semicondutores. Dessa forma, ao aumentarmos os canais de recombinação com a área interfacial, deveríamos observar uma redução na tensão de circuito aberto.

Entretanto, o V_{oc} é determinado pelo balanço entre geração e recombinação traduzido

na equação da continuidade (equação (2.53))

$$-\frac{1}{q_{e,h}} \frac{\partial J_{e,h}(x)}{\partial x} = G(x) - R(x), \quad (4.13)$$

onde J é a densidade de corrente, $q_{e,h}$ é a carga fundamental com o sinal dado pelo tipo do portador, G é taxa de geração de portadores livres e R a taxa de recombinação. Integrando a equação (4.13), a densidade de corrente total $J = J_e(x) + J_h(x)$ pode ser escrita como

$$J = -q \int_0^L [G(x) - R(x)] dx = G_L - R_L, \quad (4.14)$$

onde L é a espessura do dispositivo e G_L e R_L são taxas médias de geração e recombinação, respectivamente. Assim, na condição de circuito aberto ($J = 0$) devemos ter

$$G_L = R_L. \quad (4.15)$$

Da equação 4.15 podemos concluir que, apesar do possível aumento na taxa de recombinação R_L com A_I , também está ocorrendo um aumento na geração dos portadores de carga livres G_L , demonstrado pelo crescimento de J_{sc} . Isso compensa R_L , e produz valores para V_{oc} muito próximos nos grupos de morfologias testados.

Para a bicamada plana a eficiência de conversão de potência η obtida foi de 4,15%, enquanto que, em I5 η sobe para 6,45%. Esse aumento ocorre apesar das reduções relativas do fator de preenchimento FF e do V_{oc} , o que é compensado pelo aumento em J_{sc} . Para os outros conjuntos de morfologias testados a tendência é o crescimento da eficiência η com a rugosidade R_{rms} . Como já dissemos, isso não ocorre em I1 que apresentou a menor eficiência entre os grupos.

Os parâmetros extraídos do ajuste ao modelo do circuito equivalente também são apresentados na tabela 4.3. Quando comparamos os grupos de morfologias com a interface plana a tendência é a diminuição das resistências em paralelo R_p e em série R_s com a rugosidade R_{rms} . A diminuição de R_p está relacionada ao aumento no número de recombinações. Já a diminuição de R_s proporciona densidades de corrente maiores para $V_{ext} > V_{oc}$, como pode ser observado na figura 4.8. A origem desse aumento em J será justificada mais à frente.

Para verificar o impacto da variação da área interfacial e da rugosidade sobre o processo de recombinação em dispositivos bicamada, realizamos um conjunto de simulações com $w_{ehr} = 10^{-6} \text{ ps}^{-1}$. Ao aumentar a taxa w_{ehr} , esperamos que o processo de recombinação seja mais limitado pelo encontro do portadores do que pelo processo que ocorre após as cargas ocuparem posições vizinhas [48]. Esses resultados são apresentados na figura 4.9 e a tabela 4.4 contém um resumo dos mesmos.

Como esperado, o aumento de w_{ehr} diminui as densidades de corrente de curto circuito

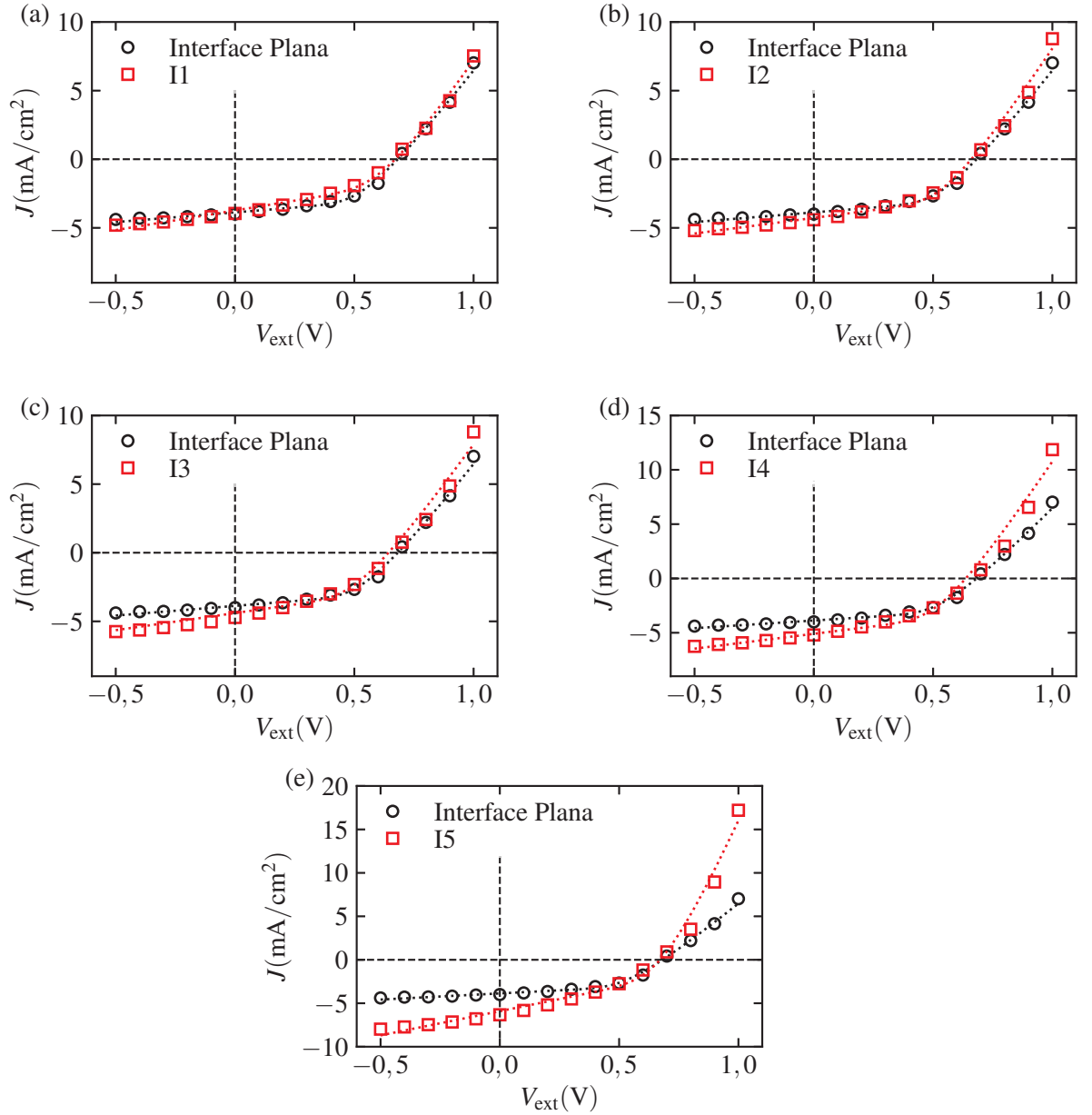


Figura 4.9: Densidade de corrente J em função da tensão externa V_{ext} usando uma taxa de recombinação entre pares elétron-buraco $w_{\text{ehr}} = 10^{-6} \text{ ps}^{-1}$. Símbolos são resultados das simulações e linhas pontilhadas são resultados do ajuste ao modelo do circuito equivalente.

e também as tensões de circuito aberto. No caso do J_{sc} há uma redução de 15,5% para a morfologia de interface plana quando comparada com a do caso anterior (figura 4.8 e tabela 4.3). Já no outro extremo, o grupo de morfologias I5 apresenta uma redução de 28,6%. Isso demonstra, que os efeitos de recombinação tornam-se mais importantes com o aumento da rugosidade e da área interfacial. Como pode ser notado na tabela 4.4, esse fato se reflete diretamente no fator de preenchimento e consequentemente na eficiência dos dispositivos que apresentam reduções mais drásticas com o aumento de A_I .

Com o aumento da taxa de recombinação, esperaríamos diferenças maiores para o V_{oc} entre as morfologias. Entretanto, o aumento da taxa de recombinação apenas desloca

Grupo	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω cm ²)	R_p (Ω cm ²)
Plana	3,99	0,68	48,8	2,26	42	677
I1	3,95	0,66	38,7	1,70	35	316
I2	4,41	0,67	42,7	2,12	35	408
I3	4,72	0,66	38,7	2,05	38	366
I4	5,20	0,66	40,6	2,37	27	341
I5	6,33	0,65	36,0	2,52	15	166

Tabela 4.4: Resumo dos resultados apresentados na figura 4.9. FF é o fator de preenchimento e η é a eficiência de conversão de potência. R_s e R_p são as resistências do modelo do circuito equivalente (equação (2.50)), e são obtidas por um ajuste dos resultados das simulações.

o V_{oc} para valores menores em proporções aproximadamente iguais. Esse fato reforça a ideia apresentada acima na equação (4.15), sobre o balanço entre recombinação e geração de portadores de carga livres. Para demonstrar isso, coletamos durante as simulações os valores das taxas de geração média de portadores G_L , de recombinação total média R_L e de recombinação média entre portadores foto-gerados R_{gen} . Essas taxas são simplesmente o número de eventos registrados para cada caso, divididas pelo tempo e pelo volume. Todos esses valores são coletados na condição $V_{ext} = V_{oc}$ (ver tabela 4.4) e são apresentadas na tabela 4.5. Podemos ver que, $R_L/G_L \approx 1$ como era esperado da condição posta na equação 4.15. Ainda é possível notar que ocorre um aumento relativo das recombinações, demonstrado pela razão R_{gen}/G_L . Esse aumento proporciona a variação dos valores de V_{oc} observados nos diferentes grupos de morfologias testados.

Grupo	G_L ($10^{27}/\text{m}^3\text{s}$)	R_L ($10^{27}/\text{m}^3\text{s}$)	R_L/G_L	R_{gen} ($10^{27}/\text{m}^3\text{s}$)	R_{gen}/G_L
Plana	4,99	4,94	0,99	2,98	0,60
I1	5,76	5,79	1,00	4,00	0,69
I2	6,08	6,16	1,01	3,84	0,63
I3	6,88	6,89	1,00	4,80	0,69
I4	7,40	7,36	0,99	4,83	0,65
I5	9,69	9,59	0,99	7,14	0,73

Tabela 4.5: Taxa média de geração de portadores livres G_L , taxa média de recombinação total R_L e taxa média de recombinação de portadores foto-gerados R_{gen} para $w_{ehr} = 10^{-6} \text{ ps}^{-1}$. Resultados obtidos na condição $V_{ext} \approx V_{oc}$.

Com as mesmas ressalvas apresentadas para o caso anterior ($w_{ehr} = 10^{-7} \text{ ps}^{-1}$), os parâmetros R_s e R_p tendem a diminuir com a rugosidade e a área interfacial. O parâmetro que mais se modifica é R_p , possivelmente devido ao reforço do processo de recombinação. Como podemos ver na figura 4.9, o crescimento de J é mais pronunciado com o aumento da área interfacial na condição de $V_{ext} > V_{oc}$, o que é traduzido por valores menores de R_s .

Para explicar o aumento relativo de J com R_{rms} na condição de $V_{ext} > V_{oc}$, simulamos J em função de V_{ext} sem iluminação, isto é, extraímos as correntes no escuro. Os resultados

são apresentados na figura 4.10a. Simulamos as correntes no escuro pois, para valores de tensão acima do V_{oc} , a corrente é dominada pela injeção de portadores de carga pelos eletrodos. A densidade de corrente nesta situação apresenta o mesmo comportamento do caso iluminado. Nota-se que o aumento de J com a rugosidade fica mais evidente conforme a tensão aumenta. Nessas simulações coletamos a densidade média de portadores resolvidas na direção z . Esses valores fornecem o perfil médio da densidade ao longo da espessura do dispositivo. Usando a equação de Poisson (equação (2.55))

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{q}{\epsilon_o k_d} (\rho_h - \rho_e) \quad (4.16)$$

com os valores de densidade simulados, obtemos o campo elétrico ao longo da espessura do dispositivo para $V_{ext} = 1$ V. Esses resultados são apresentados na figura 4.10b.

Podemos notar na figura 4.10b que o aumento da rugosidade produz um campo elétrico mais intenso próximo ao ânodo, o eletrodo que coleta e injeta buracos em $z = 60$. Como os buracos são os portadores com menor mobilidade, esse aumento no módulo do campo na região do eletrodo produz um aumento na corrente dos buracos injetados que escapam com mais facilidade do potencial de carga imagem do eletrodo. Com isso, o fluxo líquido de buracos injetados é maior, o que se reflete no aumento de J .

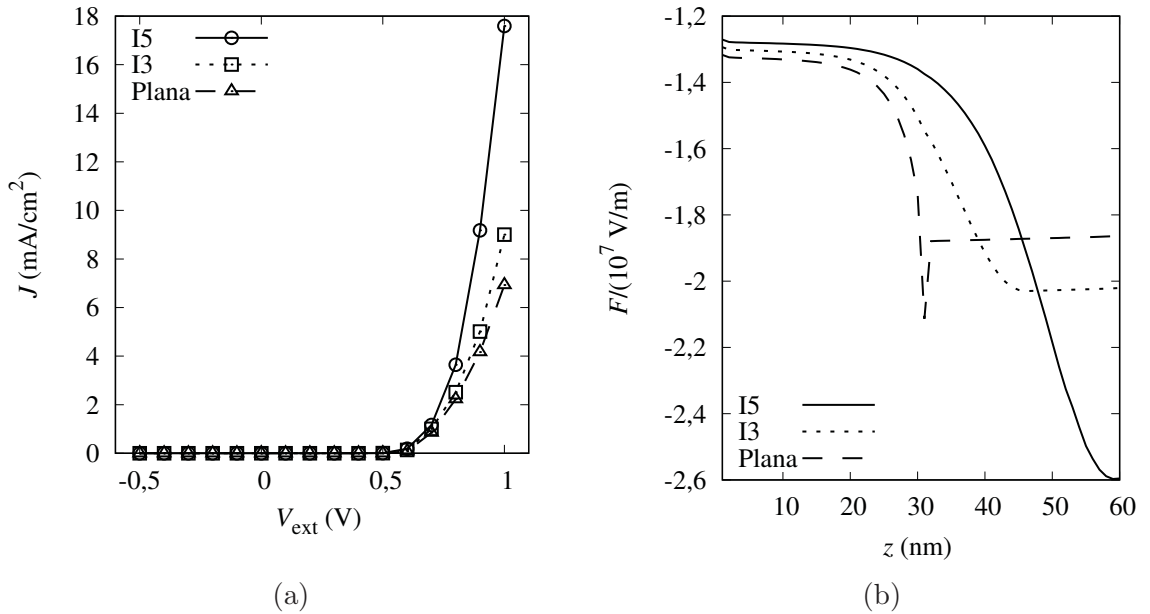


Figura 4.10: (a) Densidade de corrente J em função da tensão aplicada V_{ext} sem iluminação ($w_{exg} = 0$). (b) Campo elétrico F em função da coordenada z para $V_{ext} = 1$ V.

Com respeito o impacto da variação da rugosidade sobre o processo de recombinação é possível fazer a seguinte análise. A recombinação, entre um elétron ocupando o meio aceitador e um buraco ocupando o meio doador, é um processo em duas etapas. Primeiro, há o encontro dos portadores que se aproximam até uma região de interface, e na sequência, ocorre a recombinação desses portadores que, por acaso, se aproximaram [92]. O au-

mento da rugosidade e, conseqüentemente, da área interfacial permite que os portadores se aproximem com mais facilidade, promovendo o encontro dos mesmos. A recombinação, representada pela taxa w_{ehr} , pode ocorrer somente quando elétron e buraco ocupam sítios vizinhos. Assim, um valor maior de w_{ehr} faz com que o processo de recombinação seja limitado pelo encontro dos portadores.

Com o aumento da taxa w_{ehr} observamos que a eficiência dos dispositivos simulados deixa de aumentar com a rugosidade (comparar tabelas 4.3 e 4.4). Em conclusão podemos afirmar que a eficiência dos dispositivos aumenta com a rugosidade enquanto o processo de recombinação não é limitado pelo encontro dos portadores, mas sim pelo processo que ocorre após a aproximação dos mesmos. Dessa forma, se os portadores recombina rapidamente após ocuparem sítios adjacentes, então o aumento da rugosidade não é convertido em um aumento substancial na eficiência.

4.4.1 Recombinação nos eletrodos

Na referência [18], os autores demonstram uma redução do V_{oc} de aproximadamente 0,1 V para dispositivos de bicamada onde a interface entre os meios doador e aceitador tornou-se mais rugosa após o tratamento térmico a uma temperatura de 200 °C. Nesse caso, a queda no V_{oc} é atribuída ao maior contato dos meios doador e aceitador que proporcionaria então um aumento nos canais de recombinação. No trabalho de Kekuda *et al.* [83] também observa-se a queda no V_{oc} em dispositivos tratados a 200 °C. Nesse trabalho, os autores atribuem a queda na tensão de circuito aberto a uma modificação no nível HOMO do material doador (E_{HOMO}^D) após o tratamento térmico. Isso é constatado por medidas de absorção. A tensão de circuito aberto é limitada pelo *gap* da interface doador-aceitador e, portanto, depende do nível E_{HOMO}^D [9]. No capítulo 3 (seção 3.5.2), nossas simulações também reproduzem esse resultado. Demonstramos a queda do V_{oc} com a diminuição da barreira de energia através da modificação de E_{HOMO}^D .

Nas simulações apresentadas anteriormente neste capítulo, não observamos esse mesma mudança para o V_{oc} quando variamos a interface entre os meios. Isso nos leva a pensar em outros fatores que podem influenciar a tensão de circuito aberto. Entre os diferentes processos de perda que podem existir em uma célula solar, nosso modelo é capaz de reproduzir a chamada recombinação ou coleta nos eletrodos errados. Com o termo eletrodo errado queremos dizer que elétrons são também coletados pelo ânodo e buracos pelo cátodo. Nesses casos, usamos o termo recombinação para representar a coleta pelos eletrodos errados.

Quando ânodo e cátodo não são seletivos com o tipo de portador que pode ser coletado (ou injetado) a equação 4.14 é modificada e pode ser reescrita como [93]

$$J = -q \int_0^L [G(x) - R(x)] dx + J_e(L) + J_h(0), \quad (4.17)$$

onde $J_e(L)$ e $J_h(0)$ são as densidades de corrente de elétrons e buracos nas posições do ânodo e do cátodo, respectivamente. Essas correntes são determinadas pelos processos de recombinação na interface com os eletrodos e podem ser escritas como

$$J_e(L) = qS_e\rho_e(L) \quad (4.18)$$

e

$$J_h(0) = qS_h\rho_h(0), \quad (4.19)$$

onde S_e e S_h são velocidade efetivas de recombinação para elétrons no ânodo e buracos no cátodo. Dessa forma, se S_e (S_h) e $\rho_e(L)$ ($\rho_h(0)$) são diferentes de 0, então ocorre um processo de recombinação ou coleta de elétrons (buracos) no ânodo (cátodo). A influência desse efeito de recombinação sobre a tensão de circuito aberto pode ser descrita da seguinte forma [93]

$$qV_{oc} = E_g^{DA} - k_B T \ln \left[\frac{(\beta_R + \beta_{S,e} + \beta_{S,h})N_e N_h}{G_L} \right], \quad (4.20)$$

onde E_g^{DA} é o *gap* efetivo entre os meios doador e aceitador, N_e e N_h são densidades de estado efetivas para elétrons e buracos. β_R é o coeficiente de recombinação no volume dos meios semicondutores. $\beta_{S,e}$ e $\beta_{S,h}$ são coeficiente efetivos de recombinação de elétrons no ânodo e buracos no cátodo, respectivamente. Estes últimos são determinados pelos processos de difusão dos portadores até os eletrodos errados e também pela coleta dos mesmos. Podemos concluir da equação (4.20) que a tensão de circuito aberto será menor em sistemas onde $\beta_{S,e}$ e (ou) $\beta_{S,h}$ forem diferentes de 0.

Para simular esse efeito, geramos morfologias com os parâmetros $\sigma_h = 25$ nm e $\tau_h = 8$ nm. Isso fornece uma área interfacial média de (61254 ± 325) nm² e uma rugosidade raiz quadrática média de $(18,2 \pm 0,4)$ nm. Nessa morfologia aparecem sítios onde o meio aceitador faz vizinhança com o ânodo, e sítios onde o meio doador faz vizinhança com o cátodo. Nesses sítios torna-se possível coletar elétrons no ânodo e buracos no cátodo, simulando o processo de recombinação nos eletrodos. Um exemplo da morfologia gerada é apresentado na figura 4.11a, onde também indicamos com setas as regiões dos sítios que fazem vizinhança com os eletrodos errados.

As densidades de corrente simuladas em função da tensão aplicada são apresentadas na figura 4.11b. Simulamos dois casos com o mesmo conjunto de morfologias. No primeiro caso, permitimos que elétrons e buracos fossem coletados no ânodo e no cátodo, respectivamente. Isso representa a situação em que $S_e \neq 0$ e $S_h \neq 0$. No segundo, essa coleta de portadores nos eletrodos errados é bloqueada, e isso representa a situação em que $S_e = 0$ e $S_h = 0$. Um resumo desses resultados é apresentado na tabela 4.6. Podemos ver que a recombinação com os eletrodos errados reduz a tensão de circuito aberto, resultado que está de acordo com a equação (4.20). A densidade de corrente de curto circuito também diminui com o canal de recombinação extra nos eletrodos errados. Com a redução do V_{oc}

e J_{sc} a eficiência também diminui.

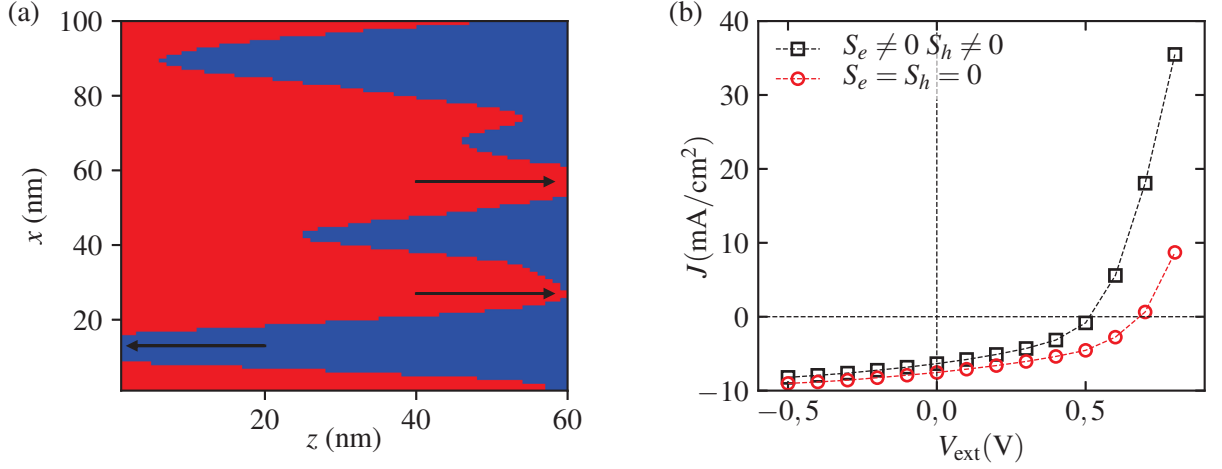


Figura 4.11: (a) Exemplo de morfologia (corte longitudinal) gerada com os parâmetros $\sigma_h = 25$ nm e $\tau_h = 8$ nm. As regiões de contato do aceitador com o ânodo e do doador com o cátodo são indicadas por setas. (b) Densidade de corrente J em função da tensão aplicada V_{ext} para os casos com ($S_e \neq 0$ e $S_h \neq 0$) e sem ($S_e = 0$ e $S_h = 0$) recombinação nos eletrodos errados.

	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (V)	η (%)
$S_e = 0$ e $S_h = 0$	7,55	0,69	3,89
$S_e \neq 0$ e $S_h \neq 0$	6,35	0,52	2,25

Tabela 4.6: Resumo dos resultados apresentados na figura 4.11b. $S_e = 0$ e $S_h = 0$ representa o caso onde não há recombinação com os eletrodos errados, já em $S_e \neq 0$ e $S_h \neq 0$ existe a possibilidade dessa recombinação.

Com esses resultados podemos concluir que, a variação observada para o V_{oc} em dispositivos com um alto grau de rugosidade apresentada na referência [18], pode ter origem na recombinação com os eletrodos errados, além do aumento nos canais de recombinação como proposto em [18]. Pode ser assim, pois o cátodo não possui uma camada protetora que impeça a coleta de buracos caso o meio doador entre em contato com esse eletrodo.

4.5 Conclusões

De maneira geral, observamos que J_{sc} e a eficiência crescem com a rugosidade. Como vimos, o aumento em R_{rms} está diretamente ligado a uma maior interpenetração dos meios doador e aceitador (devido principalmente ao aumento em σ_h). Isso amplia as chances de éxcitons dissociarem.

Variando a taxa de recombinação w_{ehr} , constatamos que a eficiência do dispositivo cresce com a rugosidade se o processo de recombinação não é limitado pelo encontro dos portadores e sim pelo processo que ocorre após elétron e buraco ocuparem sítios adjacentes. O aumento da região de interface promove a dissociação de éxcitons. Entretanto,

esse mesmo aumento de área também contribui para a recombinação porque aumenta a probabilidade de encontro dos portadores. Para uma taxa de recombinação menor, esse balanço fica favorável e há um aumento da eficiência com R_{rms} . Porém, quando w_{ehr} aumenta o ganho em dissociação é perdido pelo processo de recombinação.

A redução acentuada do V_{oc} observada por Marchiori *et al.* [18] nos dispositivos tratados a 200 °C poderia ser justificada pela abertura de novos canais de recombinação com o aumento da rugosidade e da região de contato. Em nossas simulações, observamos uma redução do V_{oc} da mesma magnitude somente quando consideramos a recombinação nos eletrodos errados. Isso nos leva a pensar, além do processo de recombinação nos eletrodos, que as morfologias geradas pelo modelo de superfícies rugosas gaussianas não conseguem representar todas as características das superfícies de contato. Uma possibilidade é a formação de regiões mistas de materiais doador e aceitador. Conforme comentado em [18], a difusão das moléculas de C_{60} no filme polimérico poderia originar uma região de mistura que imitaria a morfologia de uma heterojunção de volume. A maior proximidade entre os portadores de carga, eventuais sítios ilha e um aumento do caminho para a coleta das cargas, poderiam justificar a queda observada do V_{oc} . Essas hipóteses devem ser estudadas em trabalhos futuros.

Com relação ao processo de coleta ou recombinação nos eletrodos errados, vimos que tanto J_{sc} quanto V_{oc} são influenciados por esse fenômeno. Entretanto, no estudo apresentado não fizemos uma sistematização da análise levando em conta, por exemplo, o tamanho da área de contato com os eletrodos. Relacionar esse parâmetro com a corrente de recombinação e calcular essa corrente é uma sugestão para um trabalho futuro.

4.5.1 Outros efeitos

Gostaríamos de citar um outro efeito importante, não contemplado por nossas simulações, que influencia a tensão de circuito aberto V_{oc} . Esse efeito diz respeito ao processo de recombinação que pode ser radiativo e não-radiativo. No processo radiativo a reação entre um elétron e um buraco produz a emissão de um fóton. Já no processo não-radiativo a energia liberada na recombinação pode ser absorvida por outros elétrons ou buracos (recombinação de Auger) ou ainda por fônons via impurezas (recombinação de Shockley-Read-Hall). Quando ocorre o processo radiativo os fótons emitidos podem ser absorvidos e dar origem a novos éxcitons. Dessa forma, a geração de portadores de carga livres é afetada, influenciando na tensão de circuito aberto. V_{oc} é máxima quando há apenas processos de recombinação radiativos [2]. Com o aumento da área interfacial observamos uma maior geração de portadores (ver tabela 4.5) e também um número maior de eventos de recombinação, manifestado pela diminuição do fator de preenchimento FF (ver tabelas 4.3 e 4.4). Dessa forma, se nossas simulações contemplassem recombinações radiativas, possivelmente nossos resultados mais sensíveis à recombinação (os casos com $w_{\text{ehr}} = 10^{-6}$

ps⁻¹ da figura 4.9) sofreriam alterações, modificando J_{sc} , V_{oc} , FF e por fim a eficiência dos dispositivos. Entretanto, apenas com a realização de novas simulações seria possível mensurar essas alterações.

É importante lembrar que nas simulações apresentadas nesta tese todos os processos ocorrem somente entre sítios que são primeiros vizinhos, e isso inclui o processo de recombinação de pares elétron-buraco. Assim como no processo de *hopping* a localização dos portadores de carga também é levada em conta para o processo de recombinação, dessa forma, Heiber e Dhinojwala [46] usam a seguinte expressão para a taxa de recombinação:

$$w_{ehr} = R_o \exp(-2\gamma r_{e-h}), \quad (4.21)$$

onde R_o é uma frequência de tentativa, γ é o inverso do raio de localização das partículas e r_{e-h} é a distância entre as mesmas. Com isso, abre-se a possibilidade para que o processo de recombinação ocorra com uma distância maior entre os portadores, ampliando dessa forma as probabilidades de recombinação, porque o tempo em que o evento de recombinação fica ativo acaba aumentando quando comparado com processos que levem em conta apenas a interação entre primeiros vizinhos. Isso também favoreceria a recombinação em dispositivos com uma área de contato entre os meios doador e aceitador maior, pois o aumento do tempo em que um evento de recombinação ficaria ativo seria ainda mais pronunciado. Entretanto, a taxa da equação (4.21) apresenta um decaimento exponencial o que acaba reduzindo sua importância em distâncias maiores, e assim talvez o aumento da área interfacial relacionado ao aumento da rugosidade pode não ser tão significativo para o processo de recombinação em distâncias maiores. Dessa forma, os resultados apresentados nas figuras 4.8 e 4.9 não seriam modificados drasticamente por uma taxa de recombinação como a da expressão (4.21). Todas essas hipóteses devem ser testadas em simulações futuras.

Simulação do Experimento de Photo-CELIV

5.1 Introdução

Entre as propriedades elétricas de materiais condutores e semicondutores, uma das grandezas mais importantes é a mobilidade (μ). Isso não é diferente em semicondutores orgânicos. O transporte de portadores de carga nesses materiais é objeto de estudo em muitos grupos de pesquisa em todo o mundo. Entre as técnicas experimentais para a medida da mobilidade podemos citar o experimento do tempo de voo (TOF: *Time of Flight*) [9, 11], correntes limitadas por carga espacial (SCLC: *Space Charge Limited Current*) [94], a medida da mobilidade em transistores de efeito de campo (FET: *Field Effect Transistor*) [95, 96] e a extração de portadores pelo aumento linear da tensão (CELIV: *Carrier Extraction by Linearly Increasing Voltage*) [19, 97].

Os valores das mobilidades em semicondutores orgânicos são muito sensíveis às condições dos experimentos, dependendo de fatores diversos como, por exemplo, as morfologias dos filmes finos utilizados [1] e a existência de armadilhas [98]. A mobilidade μ pode depender também do tempo, como é demonstrado por medidas com resolução temporal [33]. Técnicas como TOF e FET não são realizadas nas mesmas condições exibidas por uma célula solar orgânica. Em TOF, a espessura do filme usado no dispositivo é de 3 a 10 vezes maior do que em células solares e também a densidade de portadores de carga foto-gerados é de 2 a 3 ordens de grandeza menor [19]. Já a mobilidade medida em FETs não é uma propriedade volumétrica do material utilizado, pois os portadores de carga deslocam-se por uma camada muito fina do semicondutor depositado sobre o isolante [9].

O experimento de extração de portadores foto-gerados pelo aumento linear da tensão (Photo-CELIV) é uma técnica que pode ser usada diretamente em células solares orgânicas. Isso garante que os valores estimados para a mobilidade sejam específicos das condições existentes em dispositivos fotovoltaicos, o que é muito importante no entendimento das propriedades do dispositivo, como sua eficiência, por exemplo. Além disso, o experimento permite estudar processos de recombinação e estimar o tempo de vida dos

portadores [19, 99].

Apesar da importância do experimento, os trabalhos teóricos sobre Photo-CELIV em semicondutores orgânicos ainda carecem de um estudo sistemático que leve em conta efeitos da morfologia dos filmes finos, processos de recombinação, desordem energética. Dessa forma, neste capítulo apresentamos simulações de Monte Carlo Cinéticas que contemplam todos os efeitos citados anteriormente. Neste trabalho realizamos simulações de Photo-CELIV em células solares orgânicas com camadas ativas constituídas por heterojunções de volume (BHJ). Nosso interesse é observar discrepâncias entre resultados das simulações e modelos analíticos existentes na literatura para o cálculo de mobilidades [19, 97, 100, 101], o que afetaria a análise de resultados de experimentos também, uma vez que as simulações são idealizadas para imitar a realização de um experimento. Também fazemos uma análise do efeito das morfologias sobre os resultados das medidas.

Além disso, a simulação do experimento de Photo-CELIV permite demonstrar outra característica da simulação de Monte Carlo Cinética: a possibilidade de obter efeitos transientes. Todas as simulações apresentadas nos capítulos anteriores foram projetadas para fornecer o estado estacionário dos sistemas estudados. Entretanto, fazendo poucas modificações no código de simulação, é possível calcular os valores das grandezas de interesse como funções do tempo, e assim obter a evolução temporal do sistema, isto é, transientes temporais. Dessa forma, o experimento de Photo-CELIV é o cenário perfeito para usarmos o modelo de simulação de células solares orgânicas levando em conta efeitos transientes e de relaxação.

O capítulo está organizado da seguinte forma. Primeiramente fazemos uma apresentação do experimento de Photo-CELIV, onde discutimos sua realização, resultados típicos e modelos usados na análise dos resultados. Em segundo lugar, apresentamos o modelo de simulação usado em nosso estudo. Depois disso, é apresentado o método de geração das morfologias usadas nas simulações. Finalmente, os resultados obtidos e as discussões são apresentados na última seção.

5.2 O experimento de Photo-CELIV

O experimento original (CELIV) considera o transporte dos portadores de carga intrínsecos [97, 102]. Entretanto, quando a densidade de portadores gerados termicamente é pequena, o dispositivo recebe um pulso luminoso, de intensidade e duração controlados, para gerar um sinal mensurável de corrente a partir da coleta dos portadores foto-gerados.

Uma ilustração do experimento de Photo-CELIV é apresentada na figura 5.1a. O experimento inicia com a emissão de um pulso luminoso sobre o dispositivo, de intensidade I_o e uma duração de t_p . Tipicamente, a duração do pulso é de 20 ns [101]. Após o término do pulso, aguarda-se um intervalo de tempo de *delay* t_d com duração que pode variar de 1 μ s até 1 ms [101]. Após o *delay* uma diferença de potencial é acionada. Essa

diferença de potencial apresenta o perfil de uma rampa de tensão triangular, isto é, cresce linearmente com o tempo, e apresenta a forma ilustrada na figura 5.1a. A rampa de tensão é caracterizada por dois parâmetros: a tensão máxima aplicada V_R e o tempo máximo de aplicação t_R . Dessa forma, podemos expressar a rampa de tensão como

$$V_{\text{ext}}(t) = \begin{cases} 0 & ; \quad t \leq t_p + t_d, \\ \mathcal{A}(t - t_p - t_d) & ; \quad t_p + t_d < t \leq t_p + t_d + t_R, \\ 0 & ; \quad t_p + t_d + t_R < t \end{cases} \quad (5.1)$$

onde t é o tempo e $\mathcal{A}$ é a velocidade de crescimento da tensão ou inclinação da rampa, e é dada por

$$\mathcal{A} = \frac{V_R}{t_R}. \quad (5.2)$$

A velocidade $\mathcal{A}$ pode variar de 10^3 V/s até 10^6 V/s [103].

O sinal típico de corrente elétrica em uma medida de Photo-CELIV é apresentado na figura 5.1b. As características principais observadas na medida são: o tempo t_{max} para que a corrente atinja seu valor máximo a partir da aplicação da rampa de tensão, a diferença ΔJ entre o valor máximo da corrente e o platô que representa a corrente de deslocamento J_o que é dada por

$$J_o = \mathcal{A} \frac{\epsilon_o k_d}{L}, \quad (5.3)$$

onde ϵ_o é a permissividade do vácuo, k_d é a constante dielétrica do semicondutor e L é a espessura do semicondutor.

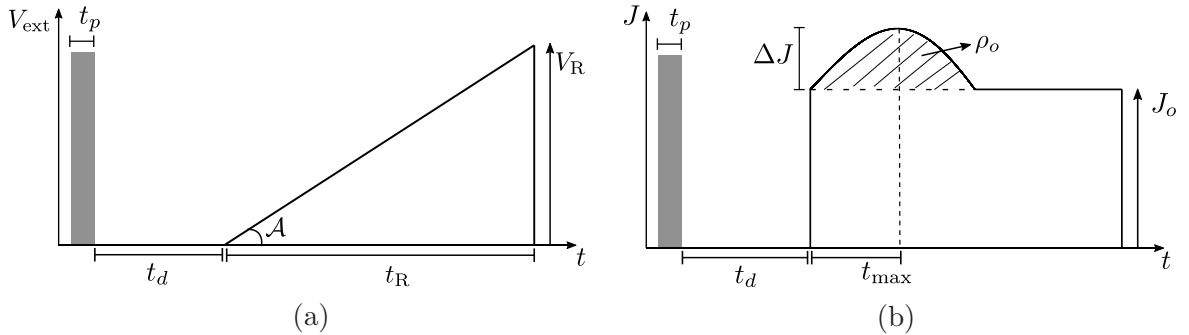


Figura 5.1: (a) O experimento de Photo-CELIV inicia com um pulso luminoso de duração t_p . Após o tempo de *delay* t_d aplica-se uma rampa de tensão com inclinação $\mathcal{A}$. A rampa tem duração máxima de t_R e o potencial externo atinge o valor máximo de V_R . (b) Após o tempo t_d a variação de $V_{\text{ext}}(t)$ gera a corrente de deslocamento J_o . A diferença entre a corrente $J(t)$ e o valor do platô J_o atinge seu valor máximo ΔJ em t igual a t_{max} . A área hachurada ρ_o é a densidade de carga coletada após o *delay* e é dada pela equação (5.7).

Com as informações extraídas do sinal de corrente, Juška *et al.* [97, 103] demonstram que é possível calcular a mobilidade efetiva dos portadores a partir da seguinte expressão

$$\mu_M = \frac{2L^2}{3\mathcal{A}t_{\text{max}}^2 [1 + 0,36\Delta J/J_o]}. \quad (5.4)$$

A equação (5.4) é uma aproximação que deriva das equações de difusão e arraste e de Poisson (equações (2.54) e (2.55)), ela considera a redistribuição do campo elétrico durante o movimento e a coleta dos portadores de carga. Entretanto, a equação (5.4) considera que a corrente é unipolar e não leva em conta o processo de recombinação durante a extração das cargas. Lorrman *et al.* [100] propõem uma nova parametrização para o modelo de Juška *et al.* [97, 103] para ajustar dados de transientes com a coleta de ambos os portadores. Bange *et al.* [101] destacam também a importância do processo de recombinação e da dependência da mobilidade dos portadores com o campo elétrico, o que resultaria em análises imprecisas dos resultados experimentais a partir da equação (5.4).

A recombinação de portadores de carga em células solares orgânicas constituídas por BHJ pode ser descrita por um processo conhecido como recombinação bimolecular¹. Nesse processo, a taxa de variação da densidade de portadores é proporcional a densidade dos mesmos e pode ser calculada como

$$\frac{d\rho_e}{dt} = \frac{d\rho_h}{dt} = -\beta_{br}\rho_e\rho_h, \quad (5.5)$$

onde ρ_e é a densidade de elétrons, ρ_h é a densidade de buracos e o termo de proporcionalidade, β_{br} , é o coeficiente de recombinação bimolecular. O coeficiente β_{br} é descrito geralmente pelo modelo de Langevin. Nesse modelo o coeficiente de recombinação β_L resulta da atração coulombiana entre as partículas e varia com as mobilidades das mesmas ($\beta_L = q(\mu_e + \mu_h)/k_d\epsilon_o$). Embora sejam observados desacordos entre as taxas de recombinação medidas e o coeficiente de Langevin, que pode ter origem na morfologia dos filmes [48] e na desordem energética [104], o coeficiente β_L é usado para estimar os efeitos de recombinação, porém ele é modificado por um fator de redução ζ ($\beta_{br} = \zeta\beta_L$).

Quando a densidade de portadores é inicialmente igual ($\rho_e(0) = \rho_h(0) = \rho_o$), como no caso de Photo-CELIV, a solução da equação (5.5) é dada por

$$\rho_{e/h}(t) = \frac{\rho_o}{1 + t/t_{br}}, \quad (5.6)$$

onde ρ_o é a densidade inicial e $t_{br} = (\beta_{br}\rho_o)^{-1}$ é o tempo de vida no processo de recombinação bimolecular. Para estimar t_{br} usando os resultados de Photo-CELIV, são realizadas diversas medidas variando o tempo de *delay* t_d . Em cada medida a densidade inicial é calculada da seguinte forma (veja a figura 5.1b)

$$\rho(0) = \frac{1}{qL} \int (J(t) - J_o) dt. \quad (5.7)$$

Os valores de $\rho(0)$ em função de t_d são então ajustados com a equação (5.6) fornecendo

¹Há ainda o processo de recombinação geminada e a recombinação por portadores presos em armadilhas [9].

estimativas para os parâmetros β_{br} e ρ_o .

Entretanto, nessa análise supõe-se que a recombinação é o único processo de perda de cargas durante o tempo t_d , isto é, considera-se que a coleta de cargas nos eletrodos durante o *delay* é desprezível. Para cumprir esse requisito uma diferença de potencial constante V_{off} é mantida antes da aplicação da rampa de tensão. A V_{off} aplicada é da ordem da tensão de circuito aberto V_{oc} da célula solar [19, 33], assim anula-se a tensão intrínseca do dispositivo que forçaria a coleta de cargas durante o *delay* e, portanto, uma corrente não nula.

5.3 Descrição do modelo de simulação

A simulação do experimento de Photo-CELIV de uma célula solar orgânica é feita usando os mesmos métodos descritos no capítulo 3. As diferenças principais ficam no monitoramento da densidade de corrente J e na diferença de potencial aplicada V_{ext} . Nos capítulos 3 e 4 obtemos um valor de J para um valor fixo de V_{ext} , isto é, o estado estacionário do sistema. Nesta nova aplicação do modelo de simulação, estamos interessados no valor da corrente como função do tempo, $J(t)$, para uma tensão aplicada que também varia com o tempo, $V_{\text{ext}}(t)$. Além disso, a geração de éxcitons deixa de ser contínua no tempo e passa a durar apenas o intervalo de tempo do pulso t_p . Após t_p não são gerados novos éxcitons.

Nesta abordagem vamos ignorar as variações espaciais da taxa de geração de éxcitons e considerar um valor fixo para todos os sítios da rede. Fazendo isso temos uma densidade de portadores de carga (ρ_e e ρ_h) inicialmente uniforme ao longo do dispositivo. Essa aproximação é interessante para comparar os resultados das simulações com o dos modelos analíticos, uma vez que nesses modelos a densidade inicial de portadores é considerada uniforme. Além disso, a difusão dos portadores durante o *delay* permite que os mesmos se distribuam pelo dispositivo uniformizando a densidade. Dessa forma, a taxa de geração de éxcitons w_{exg} é uniforme e é dada por

$$w_{\text{exg}}(\mathbf{r}, \mathbf{t}) = \begin{cases} n_o/t_p & ; \quad t \leq t_p \\ 0 & ; \quad t > 0 \end{cases}, \quad (5.8)$$

onde n_o é a densidade inicial de portadores (igual para elétrons e buracos).

Todos os processos e respectivas taxas são abordados no capítulo 3. Dessa forma, vamos descrever de forma sucinta os passos de execução da simulação do experimento de Photo-CELIV. A simulação procede da seguinte forma:

- Inicialmente a caixa de simulação está vazia. Inicia-se o processo de geração de éxcitons a uma taxa w_{exg} (equação (5.8)). Esse processo dura o intervalo de tempo do pulso luminoso t_p .

- Uma vez existindo éxcitons no sistema, essas partículas podem se difundir pelo mesmo, a uma taxa w_{exh} , decair a uma taxa w_{exd} ou dissociar-se na interface entre os meios doador e aceitador a uma taxa w_{exs} .
- Quando ocorre a dissociação de éxcitons surgem elétrons e buracos livres no sistema. Tomando como exemplo os elétrons, essas partículas podem caminhar pela rede a uma taxa w_{elh} , recombinar com buracos na interface entre os meios doador e aceitador a uma taxa w_{ehr} ou serem coletadas nos eletrodos a uma taxa w_{elc} .
- Após o tempo de *delay* t_d a rampa de tensão é acionada conforme a equação (5.1). Com isso, surge uma corrente de deslocamento J_o e uma corrente devido a coleta das cargas nos eletrodos. A rampa de tensão dura um intervalo de tempo t_R .
- A simulação é finalizada quando transcorre o intervalo de tempo $t_T = t_p + t_d + t_R$.

No experimento de Photo-CELIV, a injeção de portadores é um efeito indesejável que provoca vazamentos de corrente e pode atrapalhar as medidas [19]. Isso ocorre porque portadores de carga adicionais são inseridos no sistema além daqueles gerados pelo pulso luminoso. Porém, a calibração correta do potencial V_{off} garante a minimização desse efeito [33]. Dessa forma, vamos considerar a condição ideal do experimento e ignorar a injeção de portadores de carga pelos eletrodos.

As densidades de corrente no ânodo (J_{and}) e no cátodo (J_{cat}) são registradas como funções do tempo e seus valores são mensurados a cada intervalo de tempo τ_b . Os intervalos são os tempos de bloco descritos no apêndice B. As correntes são obtidas como

$$J_{\text{cat}}(t) = \frac{q}{\tau_b}(n_e(t) - n_h(t)), \quad (5.9)$$

e

$$J_{\text{and}}(t) = \frac{q}{\tau_b}(n_h(t) - n_e(t)), \quad (5.10)$$

onde $n(t)$ é o número de partículas coletadas entre os instantes $t - \tau_b$ e t , e os subíndices e e h indicam elétrons e buracos, respectivamente.

A corrente total é a média de J_{and} e J_{cat} de forma que,

$$J(t) = \frac{J_{\text{cat}}(t) + J_{\text{and}}(t)}{2}. \quad (5.11)$$

Durante a aplicação da rampa de tensão, adicionamos à $J(t)$ a corrente de deslocamento J_o . Para reduzir a flutuação estatística dos resultados, a corrente final é obtida da média de um número N_s de simulações e é dada por

$$J(t) = \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} J_i(t). \quad (5.12)$$

O cálculo desse valor médio através da média de blocos para uma função do tempo é explicado no apêndice B.2. Para as simulações do experimento de Photo-CELIV, o número de simulações N_s foi de 32000. Escolhemos esse número para otimizar e compatibilizar os cálculos com o *cluster* computacional utilizado.

Para simular os efeitos da desordem energética presente em materiais semicondutores orgânicos, usamos uma distribuição gaussiana de valores de energia para os estados de transporte de elétrons e buracos, os níveis LUMO e HOMO respectivamente. Por exemplo, o valor de energia de um sítio i ocupado por um elétron é igual a

$$E_i^0 = E_{\text{LUMO}} + \varepsilon_i, \quad (5.13)$$

onde ε_i é um valor aleatório de energia que segue a distribuição gaussiana dada pela equação 2.45. O parâmetro importante dessa distribuição é seu desvio padrão σ que está diretamente associado ao grau de desordem energética do sistema (ver equação (2.45) e a figura 2.12). O mesmo ocorre para os valores de energia dos sítio ocupados por buracos.

Com isso, para simular a desordem energética, valores de energia ε_i são distribuídos aleatoriamente na rede. Esses valores são renovados periodicamente a cada 100 simulações. Isso garante que os efeitos resultantes não são de uma distribuição específica e podem ser associados ao parâmetro σ .

Durante a simulação é possível registrar o deslocamento médio das partículas. Usando esses resultados juntamente com a relação de Einstein, obtemos a mobilidade média em função do tempo como [105]

$$\mu_{\text{sim}}(t) = \frac{q}{6k_B T} \frac{d\langle r^2(t) \rangle}{dt}, \quad (5.14)$$

onde $\langle r^2(t) \rangle$ é o deslocamento médio das partículas no instante de tempo t . Os resultados obtidos das simulações usando a equação (5.14) são comparados com a mobilidade μ_M da equação (5.4).

Na figura 5.2 apresentamos a mobilidade simulada μ_{sim} , dada pela equação (5.14), para diferentes valores da desordem energética dos sítios na rede. A frequência de tentativa de salto é a mesma apresentada no capítulo 3 (equação (3.21)). A mobilidade de entrada é $\mu_o = 10^{-5} \text{ m}^2/\text{Vs}$.

Da figura 5.2 podemos ver que a equação (5.14) reproduz a mobilidade de entrada μ_o quando a rede é isoenergética ($\sigma = 0$). Quando há desordem energética, a expressão para a frequência de tentativa de salto não reproduz mais a mobilidade de entrada. A mobilidade diminui com a desordem conforme demonstrado no modelo da desordem gaussiana [11].

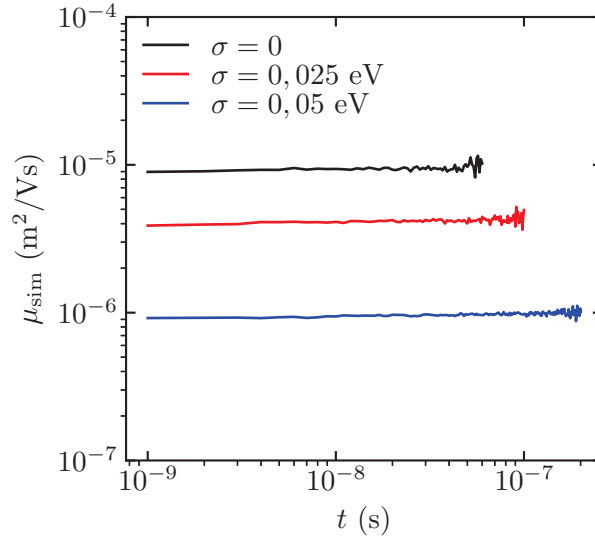


Figura 5.2: Mobilidade simulada μ_{sim} em função do tempo t . μ_{sim} é obtida usando a equação (5.14). A mobilidade de entrada usada na frequência de tentativa de saltos (equação (3.21)) é $\mu_o = 10^{-5} \text{ m}^2/\text{Vs}$.

5.4 Geração de morfologias: modelo de Ising

Para simular o experimento de Photo-CELIV em células solares constituídas de filmes finos de materiais semicondutores orgânicos, em primeiro lugar, é necessário descrever o processo de geração das morfologias dos filmes. O método mais usado para gerar morfologias que imitam as chamadas heterojunções de volumes (BHJ) é o modelo de Ising [38, 70]. As morfologias BHJ usadas em nossas simulações de Monte Carlo cinéticas são geradas pelo *software* Ising-OPV, de código aberto sob a licença MIT, fornecido por Michael C. Heiber na plataforma GitHub [39]. O algoritmo usado nesse *software*, introduzido por Heiber e Dhinojwala [38], é também um método de Monte Carlo baseado no modelo de Ising e pode ser descrito da seguinte forma:

- Para gerar uma morfologia do tipo BHJ em uma rede cúbica com dimensões N_x , N_y e N_z , primeiramente os sítios são indexados aleatoriamente como aceitadores e doadores, “A” e “D”. A proporção depende da concentração desejada para cada tipo de material. Neste trabalho vamos usar a mesma proporção para ambos os materiais, isto é, uma concentração de 50%.
- Para representar um filme fino utiliza-se condições de contorno periódicas nas direções x e y .
- O processo de separação das fases “A” e “D” é iniciado, de forma a relaxar a energia total do sistema através de um mecanismo iterativo.
- Em cada iteração, um par de sítios distintos e adjacentes (primeiros vizinhos) é

selecionado aleatoriamente. Calcula-se então a variação total da energia ΔH que ocorre caso os sítios sejam trocados. A variação de energia fornece a probabilidade da realização da troca dos sítios

$$P(\Delta H) = \frac{\exp(-\Delta H/k_B T)}{1 + \exp(-\Delta H/k_B T)}. \quad (5.15)$$

- A variação de energia ΔH é obtida pelo algoritmo de formação de ligações. Nesse algoritmo considera-se que cada sítio forma ligações com os sítios ao redor que sejam do mesmo tipo. O processo de troca dos sítios proporciona a quebra das ligações iniciais e a formação de novas ligações. Com isso, para obter a variação de energia basta contar a diferença entre o número de ligações antes e depois da troca. No cálculo de ΔH considera-se a interação entre primeiros e segundos vizinhos, de forma que

$$\Delta H = -J\Delta N_1 - J\frac{\Delta N_2}{\sqrt{2}}, \quad (5.16)$$

onde J é a energia de interação, N_1 é o número de ligações com primeiros vizinhos e N_2 é o número de ligações com segundos vizinhos. O valor de J é fornecido em unidades de $k_B T$ e ajustado de forma arbitrária. O valor de J não influencia de forma significativa as propriedades finais das morfologias [106], modificando apenas o tempo de cálculo.

- Após o cálculo de ΔH , é gerado um número aleatório (U) entre 0 e 1 e a troca é realizada caso $P(\Delta H) > U$.
- A iteração é contada como um passo na simulação mesmo que a troca não seja realizada. O processo é repetido até que o número de iterações atinja seu valor máximo. A contagem é feita em termos de passos de Monte Carlo. Um passo de Monte Carlo é igual ao número de sítios da rede. Os autores da referência [38] destacam que essa contagem de passos é interessante para caracterizar a evolução das morfologias geradas independentemente das dimensões da rede.

As morfologias resultantes são modificadas por um procedimento de suavização. Esse processo permite eliminar sítios ilhas, isto é, que ficam isolados, e ainda alterar a rugosidade das interfaces entre os meios tornando-as mais suaves. O processo é realizado pelo programa Ising_OPV e necessita de um parâmetro para determinar o grau de suavidade. Para uma mistura de 50% o valor recomendado para esse parâmetro é 0,52 [38]. Em todas as morfologias usadas neste capítulo foi aplicado o procedimento de suavização com o valor citado para o grau de suavidade. Exemplos de morfologias geradas sem e com o procedimento de suavização são apresentados na figura 5.3.

A caracterização das morfologias é feita por um parâmetro conhecido como tamanho dos domínios d_S . Esse parâmetro representa o grau de aglomeração das fases aceitadora

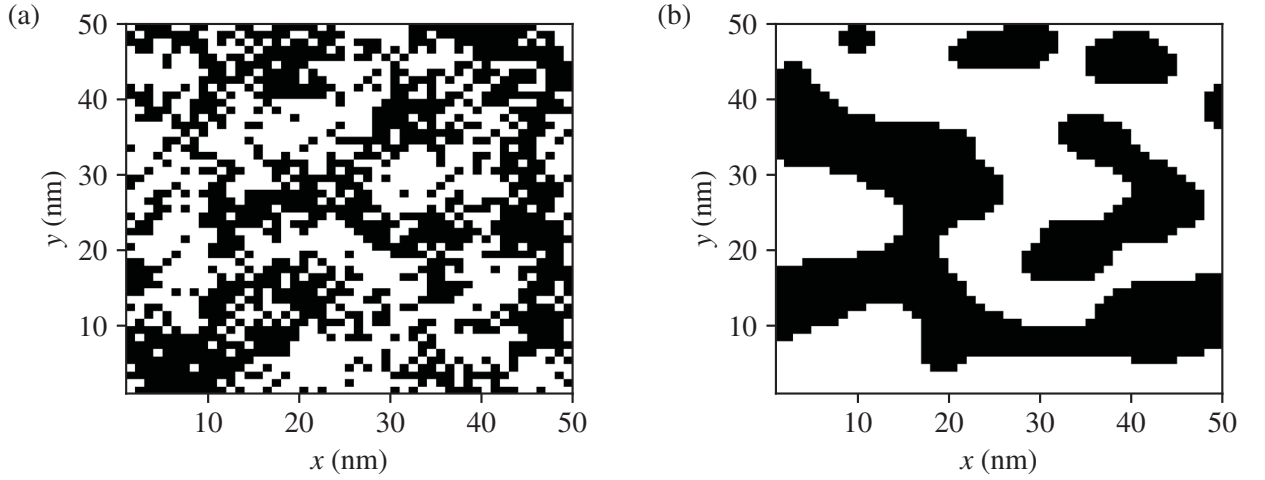


Figura 5.3: Cortes transversais de morfologias geradas sem (a) e com (b) o procedimento de suavização. Preto representa a fase aceitadora e branco a fase doadora.

e doadora, e pode ser estimado da seguinte forma [38]

$$d_S = \frac{3V_{sb}}{A_I}, \quad (5.17)$$

onde V_{sb} é o volume da rede e A_I é a área interfacial. Introduzindo um cubo de aresta a com cada sítio no centro, a área A_I é o número de faces cúbicas entre cada par adjacente de sítios aceitadores e doadores. Esse é o mesmo procedimento usado no capítulo 4 para o cálculo de A_I (veja a figura 4.5). Apesar da equação (5.17) ser muito usada para o cálculo de d_S [38, 82], há restrições em sua aplicação [38, 70], pois ela seria válida somente para domínios esféricos, não sendo o caso das morfologias geradas a partir do modelo de Ising. No programa Ising-OPV, d_S é obtido da função de correlação entre pares $P(R)$, definida como a probabilidade de encontrar um sítio do mesmo tipo à distância R . O tamanho dos domínios d_S é estimado como o primeiro valor de R que fornece uma probabilidade $P(R)$ igual a concentração do volume (em nosso caso a concentração é 0,5).

Outra quantidade usada para caracterizar as morfologias é a chamada tortuosidade τ_d . Para um sítio qualquer na rede, a tortuosidade é calculada como o comprimento do caminho mais curto, disponível através de sítios do mesmo tipo, entre aquele sítio e o eletrodo coletor (cátodo para sítios aceitadores) dividido pela distância em linha reta do sítio ao eletrodo. A tortuosidade final é a média entre todos os sítios da rede. Como vamos usar uma concentração 50:50, então a tortuosidade média é a mesma para a fase doadora e aceitadora.

5.5 Transientes de corrente

A tabela 5.1 traz os valores dos parâmetros usados nas simulações que serão apresentadas a seguir. Consideramos mobilidades iguais para elétrons e buracos. Fazemos

essa aproximação para não introduzir efeitos da assimetria nas mobilidades, facilitando a análise dos resultados. A diferença de potencial externa é aplicada no sentido de coletar elétrons no cátodo e buracos no ânodo. Nessa situação podemos desprezar também a injeção dos portadores de carga pelos eletrodos porque as partículas injetadas seriam rapidamente coletas. Todas essas aproximações permitem o estudo da situação ideal onde a corrente elétrica será produzida apenas pela coleta dos portadores, gerados pelo pulso luminoso, em seus respectivos eletrodos.

Parâmetro	Valor	Unidade	Ref./Coment.
Temperatura: T	300	K	—
Dimensões da rede: N_x , N_y e N_z	100, 100 e 100	—	—
Tempo de vida do éxciton: τ_{ex}	500,0	ps	[60, 76]
Comprimento de difusão éxciton: L_D	10,0	nm	[40, 61, 62]
Mobilidade elétron: μ_e	$1,0 \times 10^{-6}$	m^2/Vs	—
Mobilidade buraco: μ_h	$1,0 \times 10^{-6}$	m^2/Vs	—
HOMO doador: E_{HOMO}^D	-5,3	eV	—
LUMO aceitador: E_{LUMO}^A	-4,0	eV	—
Densidade inicial de portadores: n_o	$1,5 \times 10^{22}$	m^{-3}	Equação (5.8)
Taxa recombinação pares e^-h^+ : w_{ehr}	$1,0 \times 10^{-7}$	ps^{-1}	—
Duração do pulso luminoso: t_p	10	ns	—
Tempo de <i>delay</i> : t_d	1	μs	—
Tempo da rampa de tensão: t_R	20	μs	—
Tempo de bloco: τ_b	0,1	μs	Apêndices B e C.1
Tempo máximo simulado: τ_{max}	$t_p + t_d + t_R$	—	—
Número de simulações: N_s	32000	—	—

Tabela 5.1: Valores típicos para os parâmetros utilizados nas simulações neste capítulo.

Para conhecer a influência das morfologias sobre o sinal de corrente, fazemos simulações com 3 grupos de morfologias. Cada grupo é composto por 5 morfologias geradas a partir dos mesmos parâmetros como descrito na seção 5.4. As propriedades médias de cada grupo são apresentadas na tabela 5.2. Podemos notar que a variação do tamanho dos domínios d_s afeta ligeiramente a tortuosidade, embora modifique consideravelmente a área interfacial A_I entre os meios doador e aceitador. Na figura 5.4 são ilustrados representantes dos grupos de morfologias apresentados na tabela 5.2. Os resultados para J e μ são as médias dos resultados das 5 morfologias de cada grupo.

Grupo	Tamanho do domínio d_s (nm)	Tortuosidade τ_d	Área Interfacial A_I (10^5 nm^2)
M1	$5,46 \pm 0,02$	$1,075 \pm 0,014$	$3,60 \pm 0,02$
M2	$7,44 \pm 0,03$	$1,072 \pm 0,017$	$2,55 \pm 0,01$
M3	$10,09 \pm 0,10$	$1,069 \pm 0,021$	$1,92 \pm 0,02$

Tabela 5.2: Parâmetros característicos dos grupos de morfologias usados nas simulações. Cada grupo é constituído por 5 morfologias distintas. d_s é tamanho médio dos domínios e A_I é a área interfacial média.

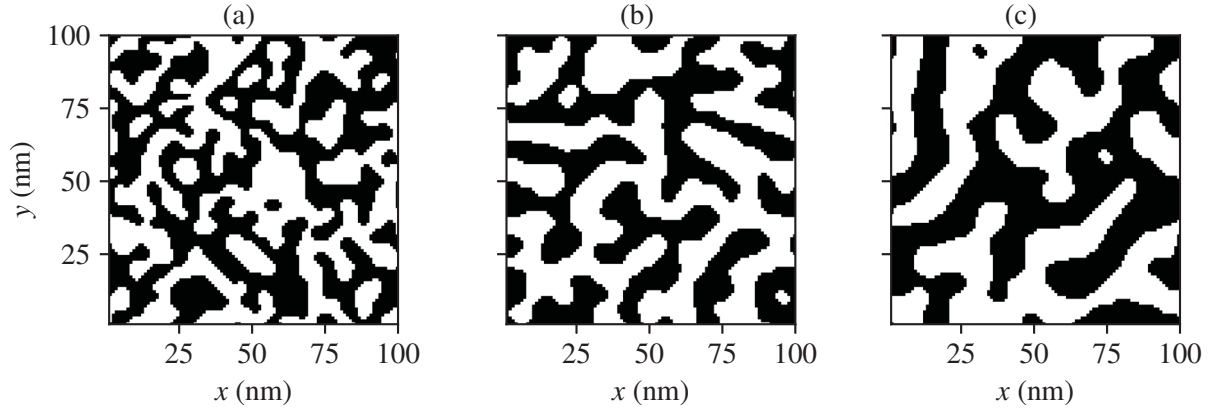


Figura 5.4: Exemplos dos grupos das morfologias usadas (cortes transversais): M1 (a) ($d_s = 5,47$ nm), M2 (b) ($d_s = 7,44$ nm) e M3 (c) ($d_s = 10,09$ nm).

5.5.1 Variação da Rampa de tensão

Nesta seção apresentamos os resultados das simulações variando a inclinação da rampa de tensão $\mathcal{A}$. Usamos quatro valores diferentes para $\mathcal{A}$: 10^4 , 5×10^4 , 10^5 e 2×10^5 V/s. Além da densidade de corrente J , extraímos também a mobilidade μ_{sim} (equação (5.14)) como função do tempo. Os resultados para a densidade de corrente em função do tempo são apresentados nas figuras 5.5(a)-5.5(d) e os valores correspondentes das mobilidades estão nas figuras 5.5(e)-5.5(h). Esse primeiro conjunto de resultados foi obtido usando $\sigma = 0,025$ eV para a desordem energética. A tabela 5.3 contém um resumo das informações extraídas dos resultados das figuras.

Podemos ver que o aumento de $\mathcal{A}$ não modifica o comportamento relativo de J entre as diferentes morfologias testadas. t_{max} diminui com d_s que é um efeito da tortuosidade e do tamanho dos domínios nos filmes. Como pode ser visto nas figuras 5.5(e)-5.5(h), as mobilidades da simulação μ_{sim} crescem com d_s . Este resultado já era esperado pois o aumento dos domínios facilita localmente o transporte dos portadores.

Os resultados para a mobilidade μ_M calculada com a equação (5.4) são apresentados na tabela 5.3. μ_M não apresenta o mesmo comportamento de μ_{sim} . Os resultados demonstram que μ_M decresce com $\mathcal{A}$. Isso significa que, em média, a mobilidade decresce com o campo elétrico resultante da aplicação da tensão externa. Resultados semelhantes já foram apresentados na referência [19]. Os autores da citada referência explicam esses resultados considerando que a mobilidade decai com o campo elétrico pois os portadores coletados não tem tempo de relaxar, atingindo o equilíbrio na densidade de estados, com o tempo de *delay* de 1 μs . Entretanto, usamos em nossas simulações um valor pequeno para a desordem energética quando comparado com os valores típicos estimados para semicondutores orgânicos ($\sigma \approx 0,1$ eV), e os efeitos da relaxação em nosso caso são menos importantes. Com isso, as diferenças no comportamento das mobilidades simuladas e μ_M podem indicar imprecisões no modelo da equação (5.4). Dessa forma, um modelo que

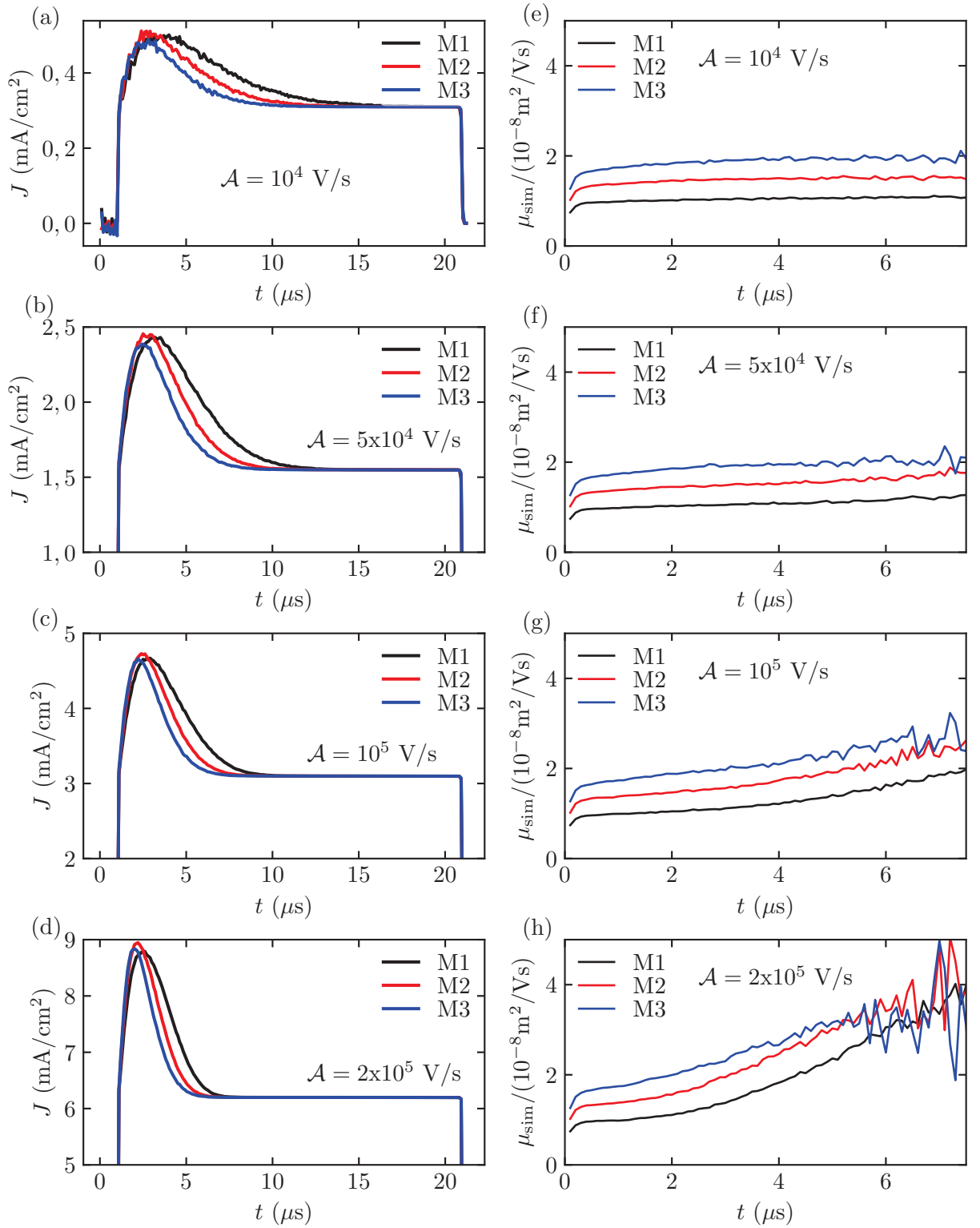


Figura 5.5: (a)-(d) Densidade de corrente J em função do tempo t . (e)-(h) Mobilidade média em função do tempo t extraídas da simulação (ver equação (5.14)). Aqui usamos $\sigma = 0,025$ eV. A inclinação da rampa de tensão, $\mathcal{A}$, correspondente é indicada nas figuras.

considera-se o transporte de ambos os portadores poderia descrever melhor a mobilidade em células solares. Apesar disso, podemos ver que μ_M não varia mais do que uma ordem de grandeza em relação a μ_{sim} e também cresce com o aumento de d_s . Isso é interessante

Grupo	$\mathcal{A}$ (V/s)	$t_{\max}$ (μs)	$\Delta J/J_o$	μ_M ($10^{-8}\text{m}^2/\text{Vs}$)	$\mu_{\text{sim}}(t_{\max} + t_d)$ ($10^{-8}\text{m}^2/\text{Vs}$)
M1	10^4	3,01	0,62	3,009	$1,048 \pm 0,008$
	5×10^4	2,21	0,57	1,137	$1,064 \pm 0,011$
	10^5	1,90	0,51	0,777	$1,091 \pm 0,004$
	2×10^5	1,60	0,42	0,563	$1,258 \pm 0,007$
M2	10^4	1,40	0,65	13,691	$1,469 \pm 0,011$
	5×10^4	1,50	0,58	2,432	$1,460 \pm 0,010$
	10^5	1,40	0,53	1,421	$1,493 \pm 0,005$
	2×10^5	1,20	0,44	0,992	$1,632 \pm 0,017$
M3	10^4	1,81	0,58	8,434	$1,869 \pm 0,019$
	5×10^4	1,51	0,54	2,458	$1,901 \pm 0,016$
	10^5	1,20	0,50	1,942	$1,897 \pm 0,031$
	2×10^5	1,00	0,43	1,434	$1,994 \pm 0,023$

Tabela 5.3: Resumo dos resultados apresentados na figura 5.5. O significado dos parâmetros $t_{\max}$, ΔJ e J_o é exposto na seção 5.2 e ilustrado na figura 5.1b. Os valores desses parâmetros são usados para calcular a mobilidade μ_M de acordo com a equação (5.4). μ_{sim} é a mobilidade obtida da simulação no instante de tempo correspondente à $t_{\max} + t_d$. Aqui usamos $\sigma = 0,025$ eV.

se apenas uma estimativa da mobilidade for necessária.

Ainda é possível destacar nos resultados apresentados nas figuras 5.5(e)-5.5(h) o aumento de μ_{sim} com o tempo. Isso deriva da variação da mobilidade com o campo elétrico, como descrito pelo modelo da desordem gaussiana [11]. Isso é mais perceptível na figura 5.5(h) pois, o campo elétrico cresce mais rapidamente nesse caso. É importante mencionar que o valor de σ usado nas simulações equivale a energia $k_B T$ para a temperatura de 300 K. Comportamentos diferentes podem ser observados com o aumento da desordem energética e variações da morfologia [107]. Além disso, é possível notar o aumento na flutuação nos valores de μ_{sim} com o tempo, que fica mais perceptível com o aumento de d_s e também com o aumento de $\mathcal{A}$. Esse resultado é consequência da diminuição no número de partículas com o passar do tempo. Essa diminuição prejudica a amostragem necessária para o cálculo das médias, provocando as flutuações de μ_{sim} observadas nas figuras 5.5(e)-(h). Com o aumento de d_s e de $\mathcal{A}$, as partículas são coletadas mais rapidamente, aumentando a flutuação de μ_{sim} para tempos posteriores a $t_d + t_{\max}$.

Para conhecer a influencia da desordem energética σ sobre os sinais de corrente, realizamos um conjunto de simulações considerando $\sigma = 0,05$ eV. Os resultados são apresentados nas figuras 5.6(a)-(d). Um resumo desses resultados é apresentado na tabela 5.4. Como no caso anterior, $\sigma = 0,025$ eV, a mobilidade cresce com d_s , tanto para os valores calculados com a equação (5.4) (μ_M), como para aqueles calculados diretamente na simulação (μ_{sim}). Isso resulta em tempos de pico ($t_{\max}$) menores com o aumento de d_s . Em resumo, os resultados são análogos aos do caso anterior.

Com o aumento da desordem energética σ as mobilidades diminuem. Os valores de μ_{sim} diminuem aproximadamente uma ordem de grandeza. Os valores calculados, μ_M ,

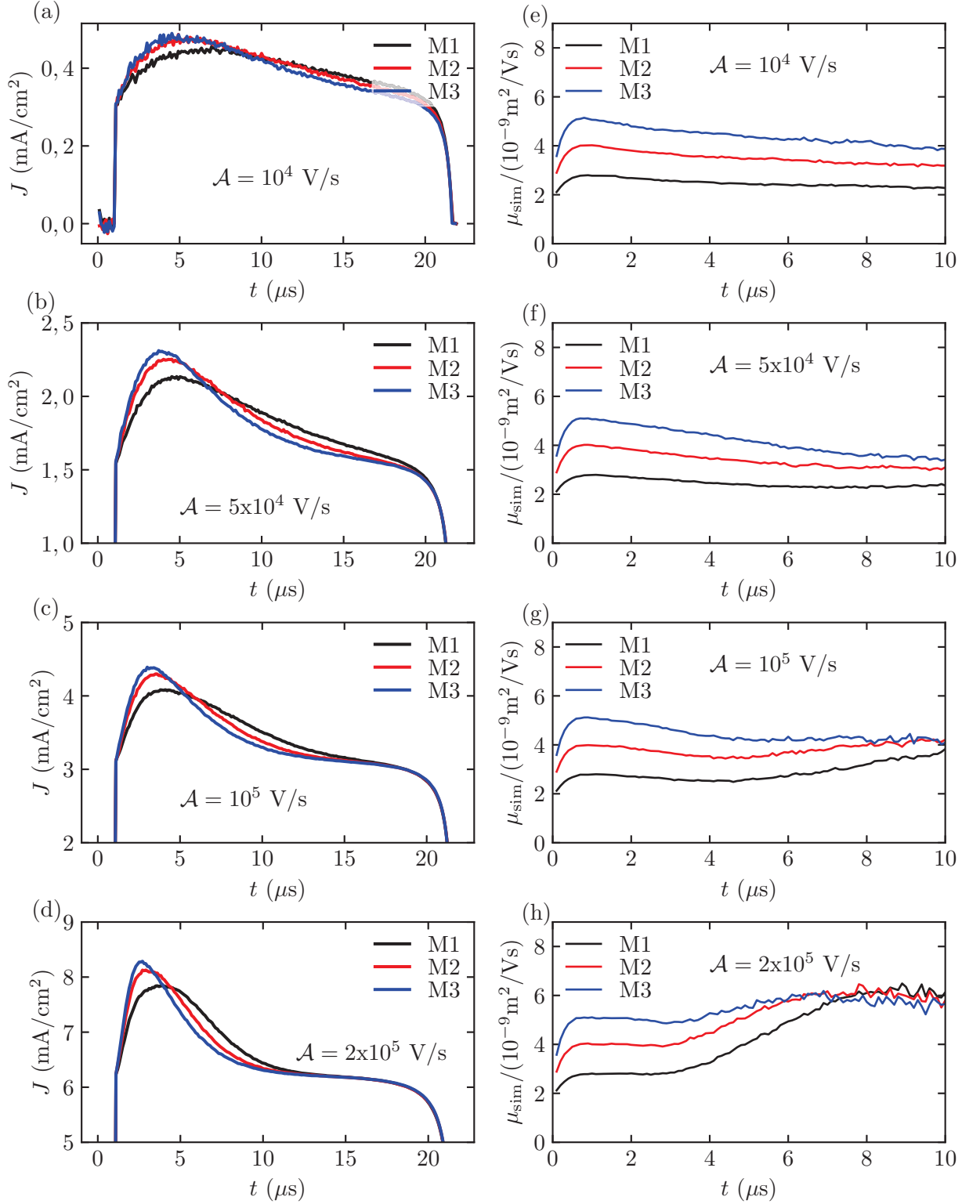


Figura 5.6: (a)-(d) Densidade de corrente J em função do tempo t . (e)-(h) Mobilidade média em função do tempo t extraídas da simulação (ver equação (5.14)). Aqui usamos $\sigma = 0,05$ eV. A inclinação da rampa de tensão, $\mathcal{A}$, correspondente é indicada nas figuras.

também diminuem, entretanto as diferenças relativas são menores. Comparando os valores de $\Delta J/J_o$ nas tabelas 5.3 e 5.4, observamos uma redução dos picos dos sinais de corrente. Isso é consequência da diminuição da mobilidade com σ .

Grupo	$\mathcal{A}$ (V/s)	$t_{\max}$ (μ s)	$\Delta J/J_o$	μ_M ($10^{-9}\text{m}^2/\text{Vs}$)	μ_{sim} ($10^{-9}\text{m}^2/\text{Vs}$)
M1	10^4	5,95	0,47	8,070	$2,394 \pm 0,033$
	5×10^4	3,82	0,38	4,032	$2,401 \pm 0,017$
	10^5	3,11	0,32	3,092	$2,511 \pm 0,018$
	2×10^5	2,91	0,27	1,796	$3,202 \pm 0,022$
M2	10^4	3,92	0,57	17,96	$3,459 \pm 0,028$
	5×10^4	3,52	0,45	4,629	$3,404 \pm 0,028$
	10^5	2,51	0,39	4,648	$3,580 \pm 0,033$
	2×10^5	1,91	0,31	4,128	$3,945 \pm 0,020$
M3	10^4	3,53	0,58	22,19	$4,477 \pm 0,052$
	5×10^4	2,71	0,49	7,691	$4,512 \pm 0,047$
	10^5	2,01	0,42	7,192	$4,623 \pm 0,020$
	2×10^5	1,71	0,34	5,108	$4,917 \pm 0,073$

Tabela 5.4: Resumo dos resultados apresentados na figura 5.6. O significado dos parâmetros $t_{\max}$, ΔJ e J_o é exposto na seção 5.2 e ilustrado na figura 5.1b. Os valores desses parâmetros são usados para calcular a mobilidade μ_M de acordo com a equação (5.4). μ_{sim} é a mobilidade obtida da simulação no instante de tempo correspondente à $t_{\max} + t_d$. Aqui usamos $\sigma = 0,05$ eV.

Nas figuras 5.6(e)-(h) podemos notar uma ligeira diminuição da mobilidade com o tempo t . Essa queda em μ_{sim} ocorre até instantes de tempo onde o campo elétrico, originado da aplicação da rampa de tensão, torna-se importante para o movimento dos portadores de carga. Nessa condição, a mobilidade passa a depender do campo elétrico, o que ocorre mais rapidamente quanto maior for $\mathcal{A}$, como pode ser visto comparando as figuras 5.6(g)-(h). Como dissemos anteriormente, a queda de μ_{sim} com t pode estar relacionada com a relaxação dos portadores de carga na densidade de estados.

No modelo da desordem gaussiana de BäSSLer [11], para uma densidade de estados gaussiana não correlacionada, a mobilidade passa a ser dependente do campo elétrico F caso

$$\sqrt{\frac{F}{F_o}} \gtrsim 1, \quad (5.18)$$

onde

$$F_o = \sigma/qa. \quad (5.19)$$

Com o aumento de σ , o valor de F , a partir do qual μ começa a variar com F , também aumenta. Isso implica que μ passa a aumentar com o tempo mais tardiamente para um valor maior da desordem energética, como pode ser visto comparando as figuras 5.5(h) e 5.6(h).

5.6 Outros efeitos

Como dissemos na seção 5.2, os parâmetros relacionados ao processo de recombinação podem ser estimados usando a densidade de portadores remanescentes após o *delay*

(equação (5.7)). Entretanto, nos resultados apresentados acima, essa análise ficou comprometida pois a coleta de portadores durante o *delay* não é evitada. A densidade de corrente antes da aplicação da rampa de tensão é igual a 0, pois elétrons e buracos são coletados em ambos os eletrodos gerando uma corrente líquida nula. Dessa forma, muitos portadores são coletados antes da aplicação da rampa de tensão e a densidade inicial de portadores na equação (5.7) não representa apenas a quantidade de partículas que não passaram pelo processo de recombinação.

Apesar de não evitar de maneira adequada a coleta de portadores durante o *delay*, nossos resultados sobre as mobilidades não são afetados. É assim, porque o único efeito é a redução da densidade inicial de portadores, o que prejudica apenas uma análise sobre os processos de recombinação nas simulações realizadas. Devemos realizar novas simulações considerando a aplicação de uma tensão V_{off} para frear a coleta de portadores durante o *delay*. Isso possibilitaria a análise dos processos de recombinação com a variação do intervalo de tempo t_d .

Nas simulações usamos morfologias com tamanhos de domínio que não ultrapassam o comprimento característico de difusão dos éxcitons, isto é, $d_s \leq L_D$. É interessante investigar em simulações futuras o efeito sobre a corrente coletada para $d_s > L_D$. Como demonstrado na referência [70], apesar de melhores propriedades de transporte, um filme com tamanho de domínios maiores pode produzir uma corrente menor. Isso pode ocorrer, pois o aumento de d_s acima de L_D irá diminuir o número de éxcitons que chegam a interface doador-aceitador, reduzindo assim a densidade de portadores de carga. Com isso, é importante para um dispositivo ter um compromisso entre propriedades de transporte no filme e a geração de portadores. Esse balanço deve ser encontrado com a variação da morfologia do filme semiconductor, o que determina d_s .

Considerações Finais

Para estudar a resposta elétrica de células solares orgânicas, escrevemos um código de simulação usando o método de Monte Carlo Cinético. Esse método é capaz de simular a evolução temporal do sistema estudado bem como o seu estado estacionário. Os resultados são obtidos em termos de curvas de densidade de corrente em função da tensão aplicada. O objetivo principal é verificar a influência de processos microscópicos individuais sobre os parâmetros que determinam a eficiência de uma célula solar, entre eles: a densidade de corrente de curto circuito, a tensão de circuito aberto e o fator de preenchimento.

No capítulo 3, o algoritmo implementado foi testado em simulações de dispositivos constituídos por uma bicamada de materiais doador e aceitador de elétrons. A intenção dessas simulações foi a verificação da qualidade do modelo estudado, comparando com resultados já conhecidos. Foram realizados alguns testes considerando apenas os processos relacionados aos éxcitons. Para esses resultados, verificamos que as simulações feitas em um espaço discreto apresentam o mesmo comportamento que aquele descrito em termos de um modelo contínuo baseado na equação da continuidade para a densidade de éxcitons (ao longo da espessura do dispositivo). Usando esses cálculos é possível determinar a melhor combinação entre a posição da interface entre os meios doador e aceitador (parâmetro I_z) e a forma da taxa de geração de excitações (parâmetro z_m). Isto permite extrair o máximo do fluxo de dissociação de éxcitons na interface e conseqüentemente a melhor eficiência quântica interna.

Ainda no capítulo 3, alguns parâmetros foram variados, entre eles: a taxa de geração de éxcitons, a barreira energética para injeção de cargas e a mobilidade dos portadores. Com respeito à influência da taxa de geração de éxcitons, observamos um aumento proporcional de J_{sc} em relação a essa taxa. Já o V_{oc} é menos sensível a esse parâmetro apresentando um pequeno aumento com w_{exg}^o . A tensão de circuito aberto apresenta uma dependência mais sensível com a barreira de energia para a injeção de portadores de carga. Esta barreira também influencia o perfil das curvas J - V , de forma que o formato em “S” das curvas é eliminado com a diminuição da barreira de energia. Para testar a influência

da mobilidade fizemos algumas combinações diferentes desse parâmetro para elétrons e buracos. Mobilidades maiores implicam em uma probabilidade menor de recombinação de elétrons e buracos. Isso promove o aumento na densidade de corrente de curto circuito e também do fator de preenchimento. A tensão de circuito aberto não apresentou variação apreciável no grupo de simulações realizadas.

Para aplicar o método de simulação em situações onde a morfologia dos filmes semi-condutores é importante, estudamos no capítulo 4 a resposta elétrica de bicamadas com interfaces não planas entre os meios doador e aceitador. Esse trabalho foi motivado pelo estudo apresentado na referência [18]. Na citada referência, os autores reportam células solares em bicamada com um perfil rugoso entre os meios doador e aceitador. O aumento dessa rugosidade está diretamente conectado ao crescimento da área de contato entre os meios, A_I . Para simular dispositivos em bicamada com essas características, usamos um modelo que gera superfícies com perfis rugosos descritos por distribuições gaussianas. Partindo dessas superfícies, construímos as morfologias dos filmes. Nas simulações podemos observar que o incremento de A_I proporciona maiores valores de J_{sc} , mas não modifica de forma apreciável os valores de V_{oc} . De fato, encontramos uma variação máxima de 0,03 V para uma morfologia com área interfacial cerca de 5 vezes maior do que em uma interface plana. Também simulamos situações onde é possível coletar elétrons no ânodo e buracos no cátodo. Esses novos canais de recombinação nos eletrodos errados, podem surgir com um grande aumento na rugosidade dos filmes. Esse processo, que depende da difusão dos portadores de carga e também da velocidade de recombinação, pode reduzir o V_{oc} da mesma forma que as recombinações que ocorrem no volume do semicondutor.

No capítulo 5 o modelo de simulação foi adaptado para estudar o experimento de Photo-CELIV. Com essas simulações, demonstramos a capacidade do algoritmo de extrair o estado transiente da corrente. Usamos o *software* de código aberto Ising_OPV [39] para gerar morfologias em heterojunções de volume (BHJ). As morfologias são caracterizadas por um parâmetro chamado de tamanho dos domínios d_s . Nas simulações também calculamos a mobilidade dos portadores em função do tempo (μ_{sim}). Esses resultados são comparados com os obtidos do modelo analítico de Juška *et al.* [97, 103] (μ_M). Nossos resultados demonstram que a mobilidade cresce com d_s . Isso é verificado por μ_M e μ_{sim} . μ_M fornece valores para a mobilidade com uma diferença de no máximo uma ordem de grandeza em relação à μ_{sim} . Essas diferenças podem estar relacionadas ao fato de que, o modelo analítico, considera o transporte de apenas um tipo de portador.

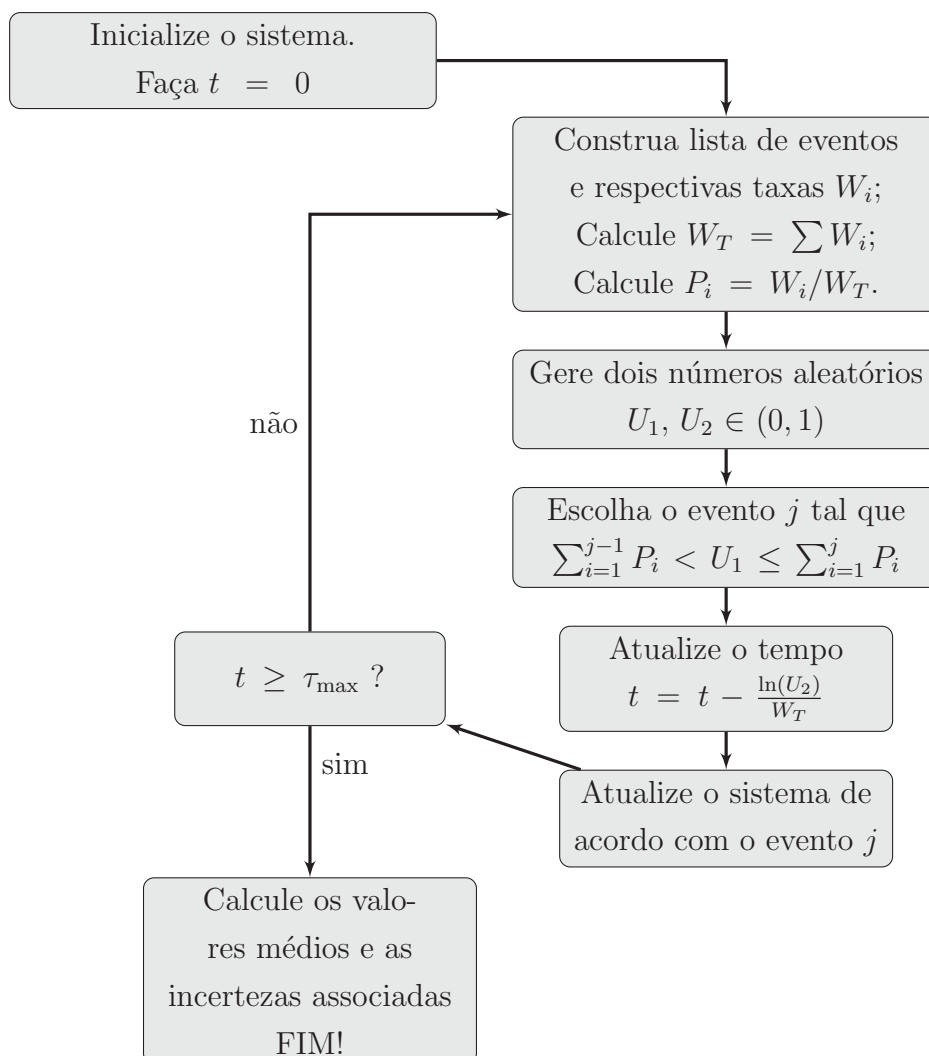
6.1 Sugestões de trabalhos futuros

- O modelo apresentado nessa tese, embora usado para simular células solares orgânicas, pode ser adaptado para simular outros dispositivos baseados em semicondutores orgânicos, como por exemplo, LEDs e transistores.

- Implementar outros modelos para a descrição dos processos básicos, como a taxa de injeção de portadores de carga [72];
- No capítulo 4, não analisamos de forma quantitativa o impacto da área de contato dos meios semicondutores com os eletrodos errados. Sistematizar esses resultados e relacionar com a densidade de corrente de curto circuito e com a tensão de circuito aberto é importante para compreender melhor a recombinação nos eletrodos errados.
- Simulações do experimento de Photo-CELIV variando outros parâmetros como o tempo de *delay* t_d . Essas simulações podem ser usadas para relacionar os processos de recombinação aos resultados de Photo-CELIV.
- Todas as simulações foram realizadas usando interação entre primeiros vizinhos em uma rede cúbica. É interessante conhecer os efeitos de interações em distâncias maiores e ainda os efeitos em redes não cúbicas.

O Algoritmo BKL

O fluxograma abaixo ilustra o procedimento geral de uma simulação de Monte Carlo Cinética baseada no algoritmo BKL [56, 58]:



A.1 Demonstração do algoritmo BKL: modelo reduzido

Com propósitos didáticos, vamos introduzir um modelo mais simples do que aquele usado nas simulações de uma célula solar. A intenção é expor, por meio de um modelo reduzido, a aplicabilidade e robustez de uma simulação de Monte Carlo cinética que usa o algoritmo BKL. O sistema que vamos apresentar está baseado no modelo de adsorção de moléculas em superfícies apresentado na referência [58]. Vamos considerar uma caixa com densidade de ocupação n dependente do tempo, e ocupação máxima $n = 1$. Todo o modelo é descrito em termos de grandezas adimensionais.

Nesse sistema, partículas entram na caixa a uma taxa

$$W_e = [1 - n(t)]w_e, \quad (\text{A.1})$$

onde w_e é a taxa de entrada por unidade de volume. A expressão (A.1) demonstra que a entrada de mais partículas depende do volume vago na caixa. Partículas também saem da caixa a uma taxa

$$W_s = n(t)w_s, \quad (\text{A.2})$$

onde w_s é a taxa de saída por unidade de volume. A expressão (A.2) demonstra que a saída de mais partículas depende do volume ocupado na caixa. A evolução dinâmica da ocupação da caixa é descrita pela seguinte equação diferencial

$$\frac{dn(t)}{dt} = [1 - n(t)]w_e - n(t)w_s. \quad (\text{A.3})$$

Vamos considerar que a caixa está inicialmente vazia, isto é, $n(0) = 0$. Essa condição inicial fornece a seguinte solução analítica para a equação (A.3)

$$n(t) = \frac{w_e}{w_s + w_e} [1 - e^{-(w_s + w_e)t}]. \quad (\text{A.4})$$

No equilíbrio devemos ter

$$n_{eq} = \lim_{t \rightarrow \infty} n(t) = \frac{w_e}{w_s + w_e} \quad (\text{A.5})$$

que representa uma assíntota horizontal para o gráfico de $n(t)$.

Para resolver a equação (A.3) por meio de uma simulação de Monte Carlo cinética, precisamos passar de uma descrição contínua do sistema para uma descrição discreta. Para isso vamos considerar que a caixa possui um total de $N_{\max}$ sítios, onde cada sítio pode ser ocupado por uma partícula. Assim, medindo o número de sítios ocupados N_{ocp} , temos a seguinte densidade de ocupação simulada

$$n_{\text{sim}} = \frac{N_{\text{ocp}}}{N_{\max}}. \quad (\text{A.6})$$

Como condição inicial usamos $N_{\text{ocp}} = 0$, isto é, caixa inicialmente vazia. Nessa simulação, os eventos possíveis são a entrada e a saída de partículas da caixa. As taxas totais de entrada, W_e^s , e saída, W_s^s , são análogas às taxas do caso contínuo e dependem, portando, da densidade de ocupação e das taxas por sítio (vide equações (A.1) e (A.2)). Podemos escrever essas taxas como

$$W_e^s = N_{\text{max}}(1 - n_{\text{sim}})w_e = (N_{\text{max}} - N_{\text{ocp}})w_e \quad (\text{A.7})$$

e

$$W_s^s = N_{\text{max}}n_{\text{sim}}w_e = N_{\text{ocp}}w_s. \quad (\text{A.8})$$

Nas equações (A.7) e (A.8) é necessário multiplicar pelo número de sítios N_{max} porque, no caso da simulação, w_e e w_s passam a representar taxas por sítio.

A partir daí, a simulação se desenvolve de acordo com os procedimentos estabelecidos no algoritmo BKL. A cada iteração da simulação, uma partícula é adicionada ou retirada da caixa. Em cada passo, são calculas as taxas e probabilidades de entrada e saída de uma partícula da caixa. Essas probabilidades são dadas por

$$P_e = \frac{W_e^s}{W_e^s + W_s^s}, \quad (\text{A.9})$$

para a probabilidade de entrada e

$$P_s = \frac{W_s^s}{W_e^s + W_s^s}, \quad (\text{A.10})$$

para a probabilidade de saída. É gerado um número aleatório U_1^1 , e uma partícula é adicionada à caixa caso $U_1 \leq P_e$. Caso contrário, uma partícula é retirada da caixa. A cada iteração, é gerado um segundo número aleatório U_2 , e um incremento no tempo é feito de acordo com a seguinte expressão

$$t = t - \frac{\ln(U_2)}{W_e^s + W_s^s}. \quad (\text{A.11})$$

A simulação é finalizada quando t atinge um valor máximo τ_{max} ou quando o o número de iterações atinge um valor preestabelecido. O fluxograma abaixo ilustra o procedimento da simulação da caixa.

As simulações foram realizadas usando $N_{\text{max}} = 10000$ sítios. O tempo máximo simulado foi $\tau_{\text{max}} = 5$ o que garantiu o estabelecimento do estado de equilíbrio do sistema (equação (A.5)). Os resultados são apresentados na figura A.1, juntamente com a solução para $n(t)$ do modelo contínuo (equação (A.4)). Podemos constatar pelo gráfico da figura A.1 que as simulações usando o algoritmo BKL fornecem as soluções para a equação

¹Número gerado dentro de uma distribuição uniforme.

(A.3) Além disso, podemos observar mais claramente, a simulação reproduzir a evolução dinâmica do sistema e também o seu estado estacionário ou de equilíbrio.

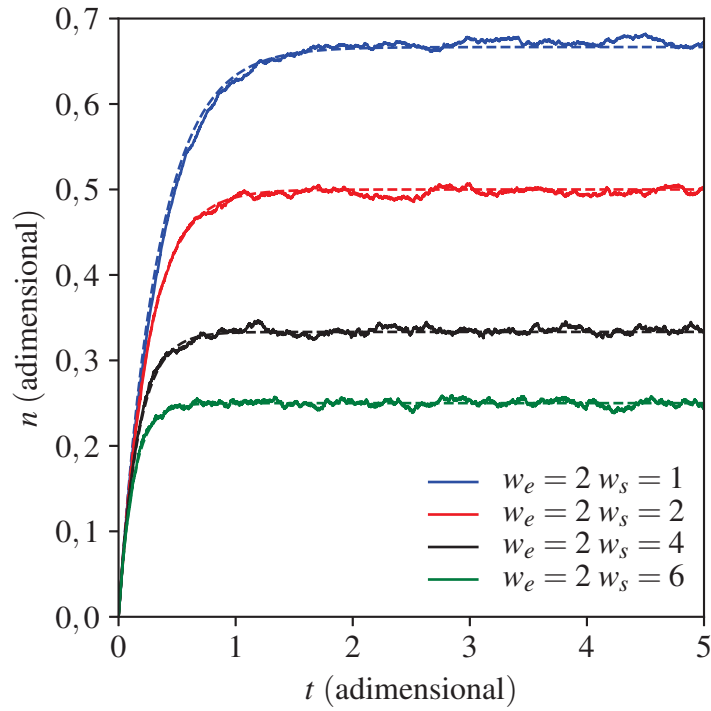
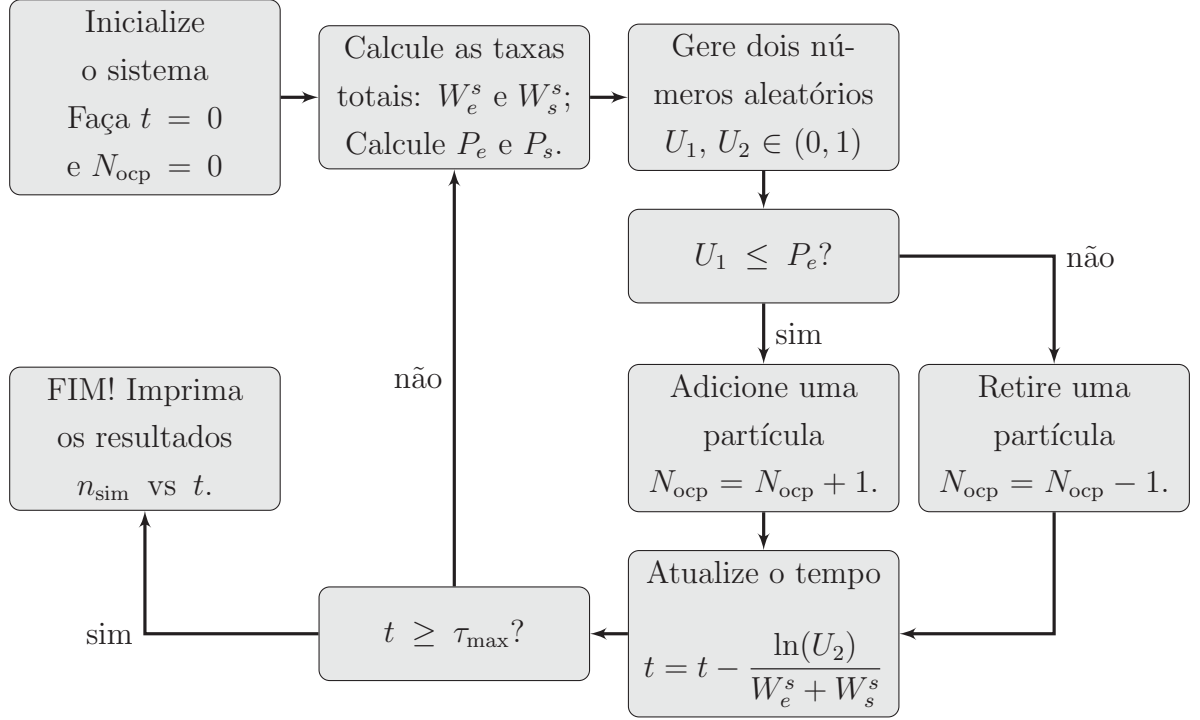


Figura A.1: Densidade de ocupação n em função do tempo t para o modelo reduzido da caixa. Linhas contínuas são os resultados da simulação e linhas tracejadas são os resultados analíticos da equação (A.4). Nas simulações usamos $N_{\text{max}} = 10000$ e $\tau_{\text{max}} = 5$.

Cálculo de Valores Médios e Incertezas: Médias de Bloco

Para calcular os valores médios das grandezas simuladas usamos um método conhecido como média de blocos [60, 71]. Este apêndice apresenta esse procedimento e demonstra como obter as médias de uma variável dinâmica na condição de estado estacionário e também sua resolução temporal.

De acordo com o algoritmo BKL, o intervalo de tempo Δt_j transcorrido num dado passo j da simulação é dado por (equação (3.5))

$$\Delta t_j = -\frac{\ln(U_j)}{W_j}, \quad (\text{B.1})$$

onde U_j é um número aleatório no intervalo $(0, 1)$ e W_j é a soma das taxas de todos os eventos possíveis da j -ésima iteração. Por eventos possíveis queremos dizer os eventos com probabilidade de ocorrência não nula no passo j . Seja τ_b o intervalo de tempo total transcorrido após N_k iterações, então

$$\tau_b = \sum_{j=1}^{N_k} \Delta t_j. \quad (\text{B.2})$$

O intervalo de tempo τ_b é chamado de intervalo de tempo de bloco ou, simplesmente, tempo de bloco. O tempo de bloco τ_b assume um valor fixo estabelecido como parâmetro de entrada de uma simulação. Já, o número de iterações N_k em cada bloco é variável, uma vez que os eventos disponíveis e o intervalo de tempo em cada iteração são aleatórios (vide equação B.1).

B.1 Média de bloco: estado estacionário

Nos capítulos 3 e 4 obtemos os valores médios das grandezas na condição de estado estacionário. A seguir demonstramos como obter esses resultados usando o procedimento de média de blocos. Vamos considerar uma variável dinâmica X cuja média e a incerteza queremos obter de uma simulação de Monte Carlo cinética. Em cada passo da simulação, X pode assumir um valor diferente X_j . A média de bloco $\overline{X}_b$ da variável X é definida como a média temporal no intervalo τ_b ,

$$\overline{X}_b = \frac{1}{\tau_b} \sum_{j=1}^{N_k} X_j \Delta t_j. \quad (\text{B.3})$$

Como dissemos anteriormente, o tempo de bloco τ_b assume um valor fixo, no capítulo 3 usamos $\tau_b = 10^{-4}$ s e no capítulo 4 usamos $\tau_b = 10^{-5}$ s. Esses valores são justificados no apêndice C.1.

Para calcular o valor médio final de uma grandeza X , são obtidas diversas médias de bloco $\overline{X}_b$, todas com o mesmo intervalo τ_b . Ao final da simulação, o valor médio de X é calculado como

$$\langle X \rangle = \frac{1}{\tau_{\max}} \sum_{b=1}^{N_b} \overline{X}_b \tau_b, \quad (\text{B.4})$$

onde N_b é o número de blocos usados e

$$\tau_{\max} = \sum_{b=1}^{N_b} \tau_b \quad (\text{B.5})$$

é o tempo simulado total. O intervalo de tempo $\tau_{\max}$ não deve ser confundido com o tempo de computação necessário para executar a simulação. Em geral, como demonstrado no apêndice C.2, o tempo de simulação é muitas vezes maior do que o tempo simulado $\tau_{\max}$.

Apesar de fixo, o valor τ_b aparece no somatório da equação (B.4) para compensar pequenas flutuações em cada bloco de tempo. As flutuações ocorrem porque τ_b , em cada bloco, irá depender de incrementos aleatórios de tempo (vide equação (B.2)). No apêndice C.1 mostramos qual deve ser a escolha de τ_b para que essas flutuações não prejudiquem o procedimento de cálculo das médias e incertezas através das médias de bloco.

Assumindo que os valores $\overline{X}_b$ não estão correlacionados e que são distribuídos de acordo com uma densidade de probabilidade gaussiana, a incerteza associada a $\langle X \rangle$ é calculada em termos do desvio padrão da média,

$$\sigma_{\langle X \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N_b(N_b - 1)} \sum_{b=1}^{N_b} (\overline{X}_b - \langle X \rangle)^2}. \quad (\text{B.6})$$

Dessa forma, os valores médios e as incertezas são calculados usando as equações (B.4) e (B.6), respectivamente, e os resultados são apresentados como $\langle X \rangle \pm \sigma_{\langle X \rangle}$.

Para deixar explícito, a média de blocos da densidade de corrente é dada por

$$\bar{J}_b = \frac{1}{2A\tau_b} \sum_{j=1}^{N_k} (n_e^i - n_e^c + n_h^i - n_h^c)_j, \quad (\text{B.7})$$

onde $A = a^2 N_x N_y$ é a área transversal da caixa de simulação, $n_{e(h)}^i$ é a quantidade de elétrons (buracos) injetados pelo cátodo (ânodo) e $n_{e(h)}^c$ é a quantidade de elétrons (buracos) coletados. Essas definições têm como base a geometria apresentada na figura 3.3. De maneira análoga, a média de bloco da eficiência quântica interna se escreve como

$$\overline{\text{IQE}}_b = 100\% \frac{\sum_{j=1}^{N_k} |n_e^c - n_e^i + n_h^c - n_h^i|_j}{\sum_{i=1}^{N_k} (2n_{\text{ex}}^g)_i}. \quad (\text{B.8})$$

No caso da densidade de partículas, temos

$$\bar{\rho}_{xb} = \frac{1}{\text{Vol}_{ph}\tau_b} \sum_{j=1}^{N_k} n_{xj} \Delta t_j, \quad (\text{B.9})$$

onde $\text{Vol}_{ph} = a^3 N_x N_y N_z$ é o volume da camada ativa da caixa de simulação e n_{xj} é o número de partículas do tipo x presentes no passo j . As partículas podem ser elétrons, buracos ou éxcitons.

É possível obter também a média de bloco de uma taxa. Para exemplificar esse cálculo, apresentamos a seguir a média de bloco para a taxa de geração de éxcitons

$$\bar{w}_{\text{exgb}} = \frac{1}{\text{Vol}_{ph}\tau_b} \sum_{j=1}^{N_k} n_j, \quad (\text{B.10})$$

onde, para este caso, n_j pode assumir apenas os valores 0 ou 1, dado que no máximo um éxciton pode ser gerado em cada passo da simulação. Esse cálculo é interessante para verificar a robustez da simulação. Isso é feito comparando a taxa obtida com a taxa usada na entrada. A simulação deve reproduzir, em média, os valores das taxas de entrada.

Nos cálculos apresentados acima, consideramos a média da variável dinâmica em seu estado estacionário. Para isso é importante que o tempo simulado τ_{max} seja maior do que o tempo característico para o sistema atingir o seu estado estacionário. Isto é,

$$\tau_{\text{max}} \gg t_{eq}, \quad (\text{B.11})$$

onde t_{eq} é o tempo para o sistema atingir o seu estado estacionário. Em nossas simulações usamos $\tau_{\text{max}} = 0,05$ s. Esse valor é justificado no apêndice C.2. Nessas condições, as

médias de bloco são obtidas para o estado estacionário e, com isso, é possível obter os valores médios das grandezas de interesse dentro desse regime.

B.2 Média de bloco: evolução temporal

Nas simulações apresentadas no capítulo 5, a densidade de corrente é calculada como uma função do tempo, isto é, a grandeza em questão é resolvida no tempo. Esse resultado é importante para acompanhar a evolução dinâmica do sistema.

Para obter a média de uma grandeza X como uma função do tempo t , procedemos de forma análoga ao caso das médias de bloco para o regime estacionário. Entretanto, precisamos indexar cada média de bloco a um instante de tempo t correspondente. Primeiramente o tempo simulado $\tau_{\max}$ é dividido em N_b intervalos medindo τ_b cada. Os instantes de tempo são identificados pelo índice n , de forma que

$$t_n = \left(n - \frac{1}{2}\right) \tau_b; \quad n \in [1, 2, 3, \dots, N_b]. \quad (\text{B.12})$$

Assim, a média de bloco de X no instante t_n é escrita como

$$\bar{X}_b(t_n) = \frac{1}{\tau_b} \sum_{j=1}^{N_k} X_j(t) \Delta t_j, \quad (\text{B.13})$$

onde são somados os N_k valores $X_j(t)$ das iteradas j com t no intervalo entre $t_n - \tau_b/2$ e $t_n + \tau_b/2$.

Para obter a média final $\langle X(t_n) \rangle$, a simulação é repetida N_s vezes. Em cada uma das repetições, todas as variáveis são reiniciadas e o tempo t cobre o intervalo $[0, \tau_{\max}]$. Em rigor, devido às flutuações nos intervalos de tempo τ_b ¹, o procedimento computacional deve fazer uma média ponderada. Assim, a expressão usada para o cálculo da média final é dada por

$$\langle X(t_n) \rangle = \frac{1}{T_b(t_n)} \sum_{s=1}^{N_s} \bar{X}_b^s(t_n) \tau_b^s(t_n), \quad (\text{B.14})$$

onde

$$T_b(t_n) = \sum_{s=1}^{N_s} \tau_b^s(t_n). \quad (\text{B.15})$$

Nas equações (B.14) e (B.15), $\tau_b^s(t_n)$ é o intervalo de tempo de bloco correspondente ao instante t_n da simulação s .

Para garantir que os resultados fornecerão a evolução temporal do sistema, é importante que cada bloco de tempo seja menor do que o tempo necessário para o sistema atingir o seu estado estacionário ou de equilíbrio. Essa condição pode ser expressada

¹Veja a discussão para a média de bloco do caso estacionário.

como

$$\tau_b \ll \tau_{eq}. \quad (\text{B.16})$$

Com a condição dada acima, queremos garantir blocos com intervalos de tempo pequenos o suficiente para observar a evolução temporal do sistema, como é o caso dos resultados apresentados no capítulo 5. Entretanto, τ_b ainda deve atender aos critérios apresentados no apêndice C.1 para evitar a sobreposição dos blocos de tempo.

Assim como no caso do estado estacionário, as incertezas dos resultados são estimadas pela equação (B.6) que fornece o desvio padrão da média. Para a situação tratada nesta seção, teremos

$$\sigma_{\langle X(t_n) \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N_s(N_s - 1)} \sum_{s=1}^{N_s} (\overline{X}_b^s(t_n) - \langle X(t_n) \rangle)^2}, \quad (\text{B.17})$$

onde o número de blocos N_b foi substituído pelo número de repetições N_s .

Detalhes Computacionais e Escolha de Parâmetros

C.1 Tempo de bloco: τ_b

Para justificar o valor usado para o tempo de bloco τ_b nas simulações da seção 3.5¹, devemos levar em conta o intervalo de tempo de cada passo² da simulação dado pela expressão (3.5)

$$\Delta t = -\frac{\ln(U)}{W_T}. \quad (\text{C.1})$$

Nessa expressão, U é um número aleatório com uma distribuição uniforme e W_T é a taxa total constituída pela soma das taxas de todos os processos disponíveis em um dado passo da simulação. Um bloco de tempo é computado após N_k iterações quando

$$\sum_{j=1}^{N_k} \Delta t_j = \tau_b, \quad (\text{C.2})$$

onde Δt_j é o intervalo de tempo de cada iteração.

A intenção é escolher um valor de τ_b para que não haja sobreposição de blocos, dessa forma cada bloco de tempo permanece bem definido, não prejudicando o cálculo dos valores médios e das incertezas. Para isso é necessário que cada bloco de tempo comporte ao menos um passo da simulação ou, preferencialmente, que cada bloco comporte uma quantidade grande o suficiente de passos para explorar os processos envolvidos e calcular as médias desejadas. Em outras palavras, queremos que os incrementos de tempo Δt_j de

¹O mesmo raciocínio se aplica as demais simulações.

²Um passo da simulação representa uma iteração da simulação. Ele é acompanhada pela execução de um dos processos possíveis e de uma atualização do tempo de acordo com o algoritmo utilizado. Em outros contextos de simulações de Monte Carlo, o passo também é chamado de passo de Monte Carlo e pode ser diferente do número de iterações[38, 39, 52].

cada iteração satisfaçam a seguinte condição

$$\Delta t_j \ll \tau_b,$$

assim o número de iterações N_k de cada bloco de tempo é grande (equação (C.2)) e cada bloco de tempo estará bem definido.

Com isso, levando em conta a expressão (C.1), τ_b deve ser maior ou igual ao intervalo de tempo característico $\Delta t^{\max}$ dado por

$$\Delta t^{\max} = \frac{-\ln(U^{\min})}{W_T^{\min}}, \quad (\text{C.3})$$

onde $U^{\min}$ e $W_T^{\min}$ são os menores valores possíveis de U e de W_T . Assim, $\Delta t^{\max}$ é o maior intervalo possível para um passo da simulação. Considerando que trabalhamos com representação de ponto flutuante com precisão dupla devemos ter

$$-\ln(U^{\min}) \sim 10^3. \quad (\text{C.4})$$

Para obter $W_T^{\min}$ devemos considerar a situação da caixa de simulação vazia, assim ficam disponíveis apenas dois processos, geração de éxcitons e injeção de portadores. Devemos ter então

$$W_T^{\min} = W_{\text{exg}}^T + W_{\text{inj}}^T, \quad (\text{C.5})$$

onde W_{exg}^T é a taxa total de geração de éxcitons e W_{inj}^T é a taxa total de injeção de portadores. Considerando os parâmetros utilizados na seção 3.5 e apresentados nas tabelas 3.2 e 3.3 teremos

$$\begin{aligned} W_{\text{exg}}^T &= V_{ph} w_{\text{exg}} \\ W_{\text{exg}}^T &= 2,5 \times 10^5 \text{ nm}^3 \times 3,0 \times 10/\text{nm}^3\text{s} \\ W_{\text{exg}}^T &\sim 10^7/\text{s}. \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

Para o caso da injeção, obtemos o valor da taxa total calculando a taxa de injeção para todos os sítios vizinhos aos eletrodos e usando a tensão V_{ext} com o valor de -0,5 V, o menor valor utilizado nas simulações. Isso fornece a menor taxa de injeção dentre o conjunto de tensões aplicadas. O valor extraído é

$$\begin{aligned} W_{\text{inj}}^T &\approx 8,2 \times 10^8/\text{s} \\ W_{\text{inj}}^T &\sim 10^9/\text{s}. \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

Com isso, levando em consideração as ordens de grandeza das taxas obtidas nas equa-

ções (C.6) e (C.7), a ordem de grandeza da taxa total mínima é

$$\begin{aligned} W_T^{\min} &\sim W_{\text{exg}}^T + W_{\text{inj}}^T \\ W_T^{\min} &\sim 10^9/\text{s}. \end{aligned} \tag{C.8}$$

Substituindo (C.4) e (C.8) na expressão (C.3) teremos

$$\Delta t^{\max} \sim 10^{-6} \text{ s}, \tag{C.9}$$

que representa uma estimativa para o maior intervalo de tempo possível de um passo da simulação.

Em conclusão, o tempo de bloco mínimo deve atender a seguinte condição

$$\begin{aligned} \tau_b &\geq \Delta t^{\max} \\ \tau_b &\geq 10^{-6} \text{ s}, \end{aligned} \tag{C.10}$$

dessa forma não há sobreposição de blocos de tempo, blocos bem definidos e na quantidade preestabelecida, o que garante o cálculo das médias e incertezas das quantidades simuladas.

Outro aspecto que a análise acima evidencia é a resolução temporal proporcionada pela simulação. A relação

$$\tau_b \geq \Delta t^{\max}$$

indica que não é possível obter variações de uma grandeza em uma escala de tempo menor do que $\Delta t^{\max}$. Note que, se os processos e as taxas forem outros, a simulação apresentará outras escalas de tempo.

C.2 Tempo máximo simulado: $\tau_{\max}$

Para verificar a convergência dos resultados, simulamos a densidade de corrente para diferentes valores do tempo máximo simulado $\tau_{\max}$. Esses resultados são apresentados na figura C.1. Podemos notar que $\tau_{\max} = 1 \text{ ms}$ já é suficiente para a convergência da densidade de corrente. Quando usamos $\tau_b = 10^{-6} \text{ s}$, o valor mínimo encontrado na equação (C.10), o resultado também converge, porém apresenta uma oscilação maior ao redor da média quando comparado aos resultados das simulações com valores maiores para o tempo de bloco.

É importante destacar a relação entre $\tau_{\max}$ e o número de blocos de tempo N_b . Essas quantidades estão relacionadas por

$$N_b = \tau_{\max}/\tau_b. \tag{C.11}$$

Assim, o número de blocos aumenta com $\tau_{\max}$ e diminui com τ_b . Conforme descrito no

apêndice B, o número de blocos representa a quantidade de simulações feitas para extrair o valor médio da grandeza de interesse.

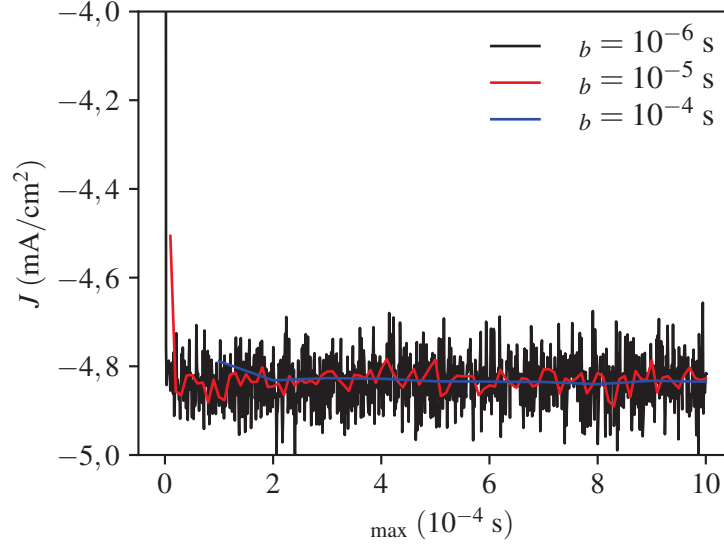


Figura C.1: Densidade de corrente em função do tempo máximo simulado para diferentes valores do tempo de bloco τ_b . Os demais parâmetros são os mesmos utilizados no capítulo 3.

C.3 Área de seção transversal: $A = N_x \times N_y$

Para verificar como o tamanho da rede afeta os resultados, simulamos a densidade de corrente obtida com diferentes áreas de seção transversal. Os demais parâmetros são os mesmos utilizados nas simulações do capítulo 3 (vide tabelas 3.2 e 3.3). Os resultados são apresentados na figura C.2.

Para uma rede com uma área de seção transversal de 100 ($N_x = N_y = 10$) os resultados convergem para um valor diferente dos demais testes. Uma área de 400 ($N_x = N_y = 20$) já é suficiente para que o resultado seja o mesmo que aqueles obtidos em redes maiores. Assim, o tamanho das redes utilizadas em nossas simulações é adequado para obter resultados que independem desse parâmetro.

Na figura C.3 apresentamos as incertezas para as densidades de corrente apresentadas na figura C.2. Podemos ver que o erro em J ficam entre 0,01 mA/cm² e 0,1 mA/cm². Também é interessante notar que, quanto maior a dimensão lateral da rede, os resultados convergem com um número menor de blocos de tempo e menor é a flutuação dos valores médios.

Para demonstrar o tempo de computação necessário para obter os resultados da figura C.2, apresentamos na figura C.4 o tempo real de cálculo. Todos os teste apresentados neste apêndice foram feitos em um computador com um processador Ryzen 7 1700, 8 GB

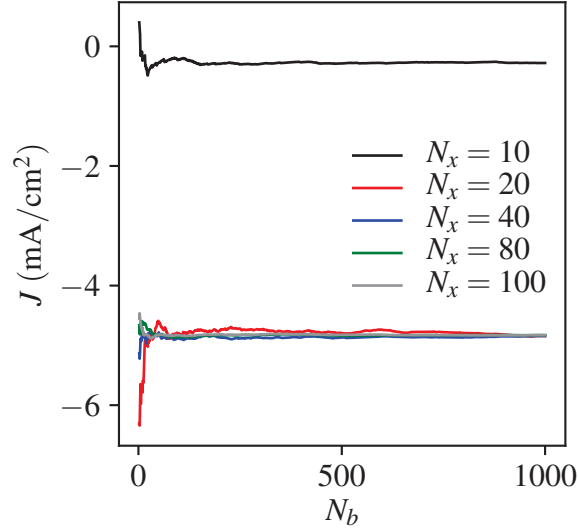


Figura C.2: Densidade de corrente em função do número de blocos de tempo para diferentes tamanhos da rede. Em cada caso, $N_y = N_x$ e a área seção transversal é igual a N_x^2 . Os demais parâmetros são os mesmos utilizados no capítulo 3.

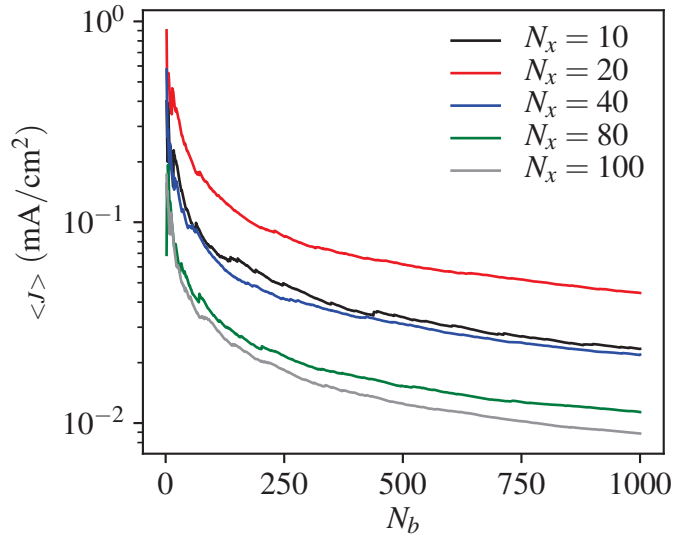


Figura C.3: Erro na densidade de corrente em função do número de blocos de tempo para diferentes tamanhos da rede. Em cada caso, $N_y = N_x$ e a área seção transversal é igual a N_x^2 . Os demais parâmetros são os mesmos utilizados no capítulo 3. O erro é calculado segundo a equação (B.6).

de ram e um disco rígido de 1 TB com 5400 RPM. Podemos ver que o tempo de simulação cresce linearmente com N_b e aumenta abruptamente quando $N_x > 40$ sítios.

A mudança do tempo de computação necessário para a simulação está relacionada à modificação da taxa total do sistema W_T . Com W_T maiores, cada passo da simulação apresenta intervalos de tempo relativamente menores (vide equação (C.1)). Isso faz com que sejam necessários mais passos para atingir o tempo máximo simulado, assim o tempo de cálculo também aumenta.

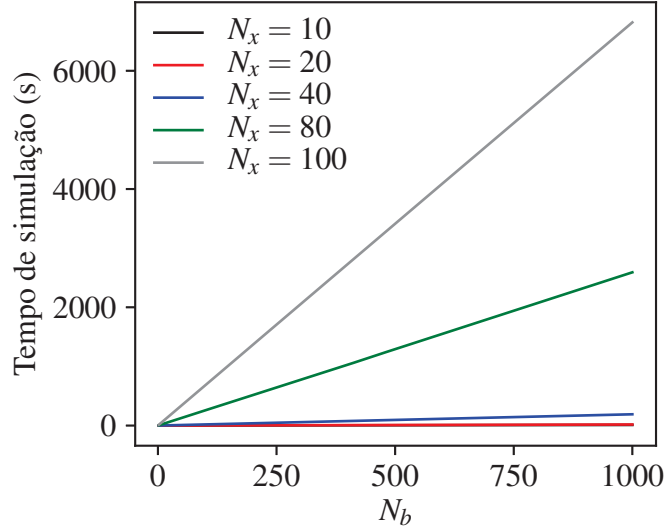


Figura C.4: Tempo de cálculo de uma simulação em função do número de blocos de tempo para diferentes tamanhos da rede.

C.4 Mobilidade e taxas de *hopping* dos portadores

Na seção 3.3.2 discutimos a taxa de *hopping* de portadores de carga usada neste trabalho. Para simular o movimento dos portadores de carga, usamos a taxa de Miller-Abrahams

$$w_{ij} = w_o \exp(-2\gamma r_{ij}) \text{Bol}(\Delta E_{ij}), \quad (\text{C.12})$$

onde a frequência w_o é chamada de frequência de tentativa de salto. Para relacionar o *hopping* com características do transporte dos portadores, usamos a expressão [70]

$$w_o = \frac{\mu_o k_B T}{qa^2} \exp(2\gamma a) \quad (\text{C.13})$$

que mostra como conectar os processos microscópicos intrínsecos de salto de um portador com sua mobilidade macroscópica extrínseca μ_o . A equação (C.13), juntamente à equação (C.12), pressupõe uma partícula em passeio aleatório em uma rede de sítios isoenergética.

Para justificar a aplicação de (C.12) e (C.13), nós realizamos simulações de Monte Carlo do passeio aleatório de partículas independentes em uma rede de sítios tridimensional. Para extrair a mobilidade média das partículas na simulação, combinamos o coeficiente de difusão D dado por

$$D = \langle |\mathbf{r}|^2 \rangle / 6t, \quad (\text{C.14})$$

onde $\langle |\mathbf{r}|^2 \rangle$ é o deslocamento quadrático médio, com a relação de Einstein

$$\mu = qD/k_B T. \quad (\text{C.15})$$

Dessa forma, medindo o deslocamento das partículas como função do tempo, podemos obter a mobilidade média (da simulação) como função do tempo através da seguinte expressão

$$\mu_{\text{med}} = \frac{q \langle |\mathbf{r}|^2 \rangle}{6k_B T t}. \quad (\text{C.16})$$

O intuito desse procedimento é comparar a mobilidade efetiva das partículas na simulação (μ_{med}) com a mobilidade de entrada, μ_o , usada na equação (C.13).

Os testes foram feitos usando o passeio aleatório de tempo contínuo em uma rede cúbica regular. A contagem do tempo é feita por meio do algoritmo BKL (veja o apêndice A). Foram considerados apenas saltos entre primeiros vizinhos. As médias são obtidas de 125000 testes independentes e, em cada teste, apenas uma partícula é simulada. Dessa maneira não há interação entre partículas. A mobilidade de entrada usada foi $\mu_o = 1,0 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{Vs}$.

Os resultados dos testes são apresentados na figura C.5. Barras de erros são inferiores aos tamanhos dos símbolos. Realizamos simulações com diferentes valores para a desordem energética σ (vide equação (2.45)). O resultado onde $\sigma = 0$ representa a situação da rede isoenergética, uma das bases da argumentação para justificar a expressão (C.13). Podemos ver que, no caso onde $\sigma = 0$, a mobilidade média é a mobilidade de entrada μ_o . Com o aumento de σ , μ_{med} passa a ser cada vez menor do que o valor de entrada μ_o . A queda da mobilidade com a desordem energética já é conhecida do modelo da desordem gaussiana [11]. Esses resultados demonstram que, para obter o mesmo valor da mobilidade do caso $\sigma = 0$, devemos usar frequências de tentativa w_o maiores (veja as informações suplementares da referência [108]).

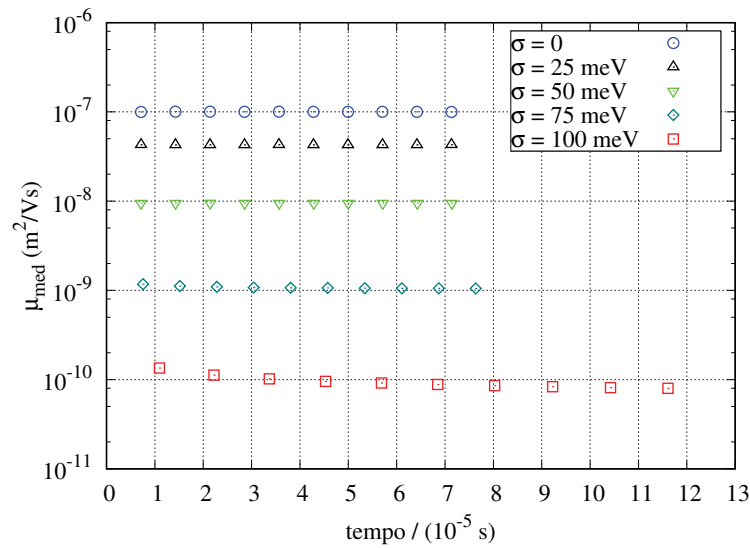


Figura C.5: Mobilidades médias em função do tempo. As simulações obtêm $\langle |\mathbf{r}|^2 \rangle$ em função do tempo, em seguida μ_{med} é calculada usando a equação (C.16).

Além disso, é importante lembrar que nas simulações apresentadas neste trabalho há

interação coulombiana entre os portadores, além do campo elétrico devido à tensão entre os terminais do dispositivo. Isso também afeta os valores de μ_{med} , ora acelerando as partículas no sentido dos eletrodos, ora agindo no sentido contrário. Por isso, deve ficar claro que os valores de mobilidade, usados como parâmetro de entrada nas simulações, servem apenas como uma referência para as taxas de *hopping*, não representando, portanto, as mobilidades médias ou efetivas dos portadores durante as simulações.

C.5 Comprimento de difusão e taxas de *hopping* dos éxcitons

Na seção 3.3.1 discutimos o processo de difusão de éxcitons por meio de *hopping* entre sítios da rede. A taxa de salto usada é dada pela equação (3.17)

$$w_{\text{exh}} = \frac{L_D^2}{\tau_{\text{ex}} a^2}, \quad (\text{C.17})$$

onde L_D é o comprimento de difusão, τ_{ex} é o tempo de vida e a é o parâmetro de rede.

Queremos mostrar que a taxa dada pela expressão (C.17) reproduz o comprimento de difusão de entrada L_D . Para isso, precisamos relacionar o comprimento de difusão com grandezas que podem ser calculadas em uma simulação de passeio aleatório. Recorremos então a seguinte relação entre comprimento de difusão e coeficiente de difusão D [9]

$$L_D = \sqrt{D\tau_{\text{ex}}}. \quad (\text{C.18})$$

Além disso, da solução de Einstein para o movimento browniano, sabe-se que o deslocamento quadrático médio depende de D e de t da seguinte forma[9, 109]

$$\langle |\mathbf{r}|^2 \rangle = 6Dt \quad (\text{C.19})$$

Dessa forma, simulando $\langle |\mathbf{r}|^2 \rangle$ em um passeio aleatório, podemos obter o comprimento de difusão com a seguinte expressão

$$L_D^{\text{sim}} = \sqrt{\frac{\langle |\mathbf{r}|^2 \rangle \tau_{\text{ex}}}{6t}}. \quad (\text{C.20})$$

Realizamos, então, simulações de passeio aleatório de tempo³ contínuo em três dimensões usando a taxa de *hopping* (C.17). São considerados apenas saltos entre primeiro vizinhos. Foram feitos 125000 testes independentes com os seguintes parâmetros de entrada $L_D = 15a$ ($a = 1$ nm) e $\tau_{\text{ex}} = 500$ ps. As simulações fornecem $\langle |\mathbf{r}|^2 \rangle$ e L_D^{sim} é

³Contagem do tempo é feita com o algoritmo BKL.

calculado com a equação (C.20). Os resultados são apresentados na tabela C.1. Podemos ver que a taxa de *hopping* reproduz o comprimento de difusão utilizado como parâmetro entrada.

tempo (s)	$\langle \mathbf{r} ^2 \rangle$ (m ²)	L_D^{sim} (m)
$2,222 \times 10^{-8}$	$5,989 \times 10^{-14}$	$1,498 \times 10^{-8}$
$4,444 \times 10^{-8}$	$1,202 \times 10^{-13}$	$1,501 \times 10^{-8}$
$6,666 \times 10^{-8}$	$1,805 \times 10^{-13}$	$1,502 \times 10^{-8}$
$8,889 \times 10^{-8}$	$2,404 \times 10^{-13}$	$1,501 \times 10^{-8}$
$1,111 \times 10^{-7}$	$3,003 \times 10^{-13}$	$1,500 \times 10^{-8}$
$1,333 \times 10^{-7}$	$3,597 \times 10^{-13}$	$1,499 \times 10^{-8}$
$1,555 \times 10^{-7}$	$4,201 \times 10^{-13}$	$1,500 \times 10^{-8}$
$1,777 \times 10^{-7}$	$4,797 \times 10^{-13}$	$1,499 \times 10^{-8}$
$2,000 \times 10^{-7}$	$5,396 \times 10^{-13}$	$1,499 \times 10^{-8}$
$2,222 \times 10^{-7}$	$5,983 \times 10^{-13}$	$1,497 \times 10^{-8}$

Tabela C.1: Comprimento de difusão obtido da simulação do passeio aleatório em uma rede regular tridimensional. Saltos entre primeiros vizinhos. L_D^{sim} é obtido com a equação (C.20). Taxa de *hopping* entre sítios dada pela equação (C.17) com os seguintes parâmetros de entrada: $L_D = 15$ nm e $\tau_{\text{ex}} = 500$ ps.

Simulação do Processo Óptico: Modelo de Matrizes de Transferência

O campo elétrico da radiação eletromagnética que aparece na equação (3.11) é obtido pelo método das matrizes de transferência. Neste modelo, o dispositivo real é dividido em uma série de camadas representando os diferentes filmes finos que o compõe. Isso é ilustrado na figura D.1. O fenômeno de interferência deve ser considerado em todas as camadas, exceto no substrato de vidro. A espessura dessa camada de vidro é maior do que os comprimentos de onda envolvidos, dessa maneira a coerência das ondas é perdida. Os materiais das camadas são descritos pelos seus índices de refração complexos $\tilde{n} = n + ik$.

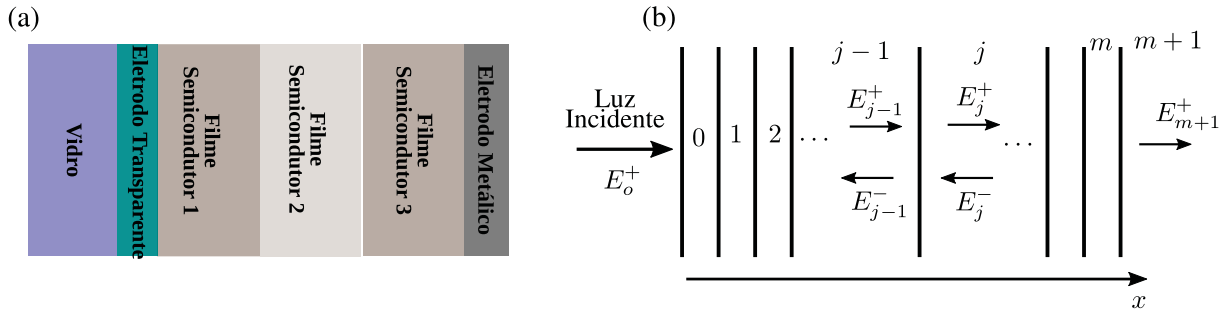


Figura D.1: (a) Distribuição de camadas em um dispositivo real. (b) Descrição matemática das camadas para o cálculo da amplitude do campo elétrico da radiação usando o método das matrizes de transferência.

Considerando uma onda plana incidente com um campo elétrico de amplitude E_o^+ , a amplitude do campo elétrico, $E_j(x)$, na posição x em uma dada camada j pode ser calculada como [40]

$$E_j(x) = f_j(x, S_j) E_o^+, \quad (\text{D.1})$$

onde

$$f_j(x, S_j) = \frac{S_{j11}^b e^{-i\xi_j(d_j-x)} + S_{j21}^b e^{i\xi_j(d_j-x)}}{S_{j11}^f S_{j11}^b e^{-i\xi_j d_j} + S_{j12}^f S_{j21}^b e^{i\xi_j d_j}}. \quad (\text{D.2})$$

Na equação (D.2) d_j é a espessura da camada j e

$$\xi_j = \frac{2\pi\tilde{n}_j}{\lambda}. \quad (\text{D.3})$$

As matrizes de espalhamento S^f e S^b são determinadas pelas matrizes de camada L e de interface I da seguinte forma

$$S_j^f = \left(\prod_{k=1}^{j-1} I_{k-1,k} L_k \right) I_{j-1,j} \quad (\text{D.4})$$

e

$$S_j^b = \left(\prod_{k=j+1}^m I_{k-1,k} L_k \right) I_{m,m+1}. \quad (\text{D.5})$$

A matriz de camada L_j é dada por

$$L_j = \begin{bmatrix} e^{-i\xi_j d_j} & 0 \\ 0 & e^{i\xi_j d_j} \end{bmatrix} \quad (\text{D.6})$$

e a matriz de interface I_j por

$$I_j = \frac{1}{t_{j,j+1}} \begin{bmatrix} 1 & r_{j,j+1} \\ r_{j,j+1} & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{D.7})$$

Os termos r e t são os índices de Fresnel. No caso da polarização paralela ao plano de incidência, esses coeficientes são dados por

$$r_{kj} = \frac{\tilde{n}_j - \tilde{n}_k}{\tilde{n}_j + \tilde{n}_k} \quad (\text{D.8})$$

e

$$t_{kj} = \frac{2\tilde{n}_k}{\tilde{n}_j + \tilde{n}_k}. \quad (\text{D.9})$$

A amplitude do campo E_o^+ que chega na camada de filmes finos, depende da intensidade através do vetor de Poynting e é calculada como [61]

$$|E_o^+|^2 = \frac{2(1 - R_{\text{ar/vidro}})}{\epsilon_o c n_{\text{vidro}}(1 - R_{\text{ff}} R_{\text{ar/vidro}})} I_o, \quad (\text{D.10})$$

onde $R_{\text{ar/vidro}}$ é a reflectância na interface ar/vidro que determina a fração da luz refletida e é dada por

$$R_{\text{ar/vidro}} = \frac{(n_{\text{vidro}} - n_{\text{ar}})^2 + (k_{\text{vidro}} + k_{\text{ar}})^2}{(n_{\text{vidro}} + n_{\text{ar}})^2 + (k_{\text{vidro}} + k_{\text{ar}})^2}. \quad (\text{D.11})$$

R_{ff} é a fração da luz refletida pelos filmes finos e é obtida da matriz de espalhamento S

de forma que,

$$R_{\text{ff}} = |r|^2 = \left| \frac{S_{21}}{S_{11}} \right|^2 \quad (\text{D.12})$$

Usando as equações (D.1) e (D.10) o módulo quadrado do campo elétrico pode ser escrito como

$$|E_j|^2 = \frac{2I_o}{\epsilon_o c} |\mathcal{E}_j|^2, \quad (\text{D.13})$$

onde

$$|\mathcal{E}_j|^2 = \frac{1 - R_{\text{ar/vidro}}}{n_{\text{vidro}}(1 - R_{\text{ff}}R_{\text{ar/vidro}})} |f_j(x, S_j)|^2. \quad (\text{D.14})$$

$|\mathcal{E}_j|^2$ é o campo elétrico adimensional e normalizado pela intensidade que efetivamente penetra as camadas de filmes finos. Os valores de $|\mathcal{E}_j|^2$ dados pela equação (D.14) são usados nas equações (3.12) e (4.8).

A intensidade I_o na equação (D.10) é dada pelo espectro padrão AM1.5G cuja variação com o comprimento de onda é apresentada na figura D.2.

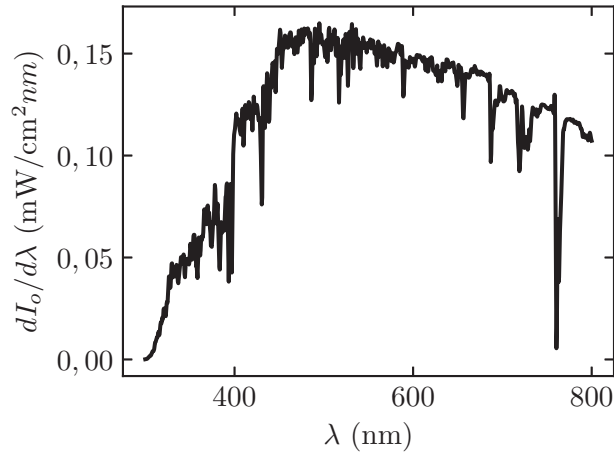


Figura D.2: Espectro padrão AM1.5G usado na caracterização de células solares.

D.1 Dados dos Índices de Refração Utilizados

As figuras a seguir apresentam os índices de refração dos materiais usados para calcular a taxa de geração de éxcitons no capítulo 4. Valores obtidos em [61].

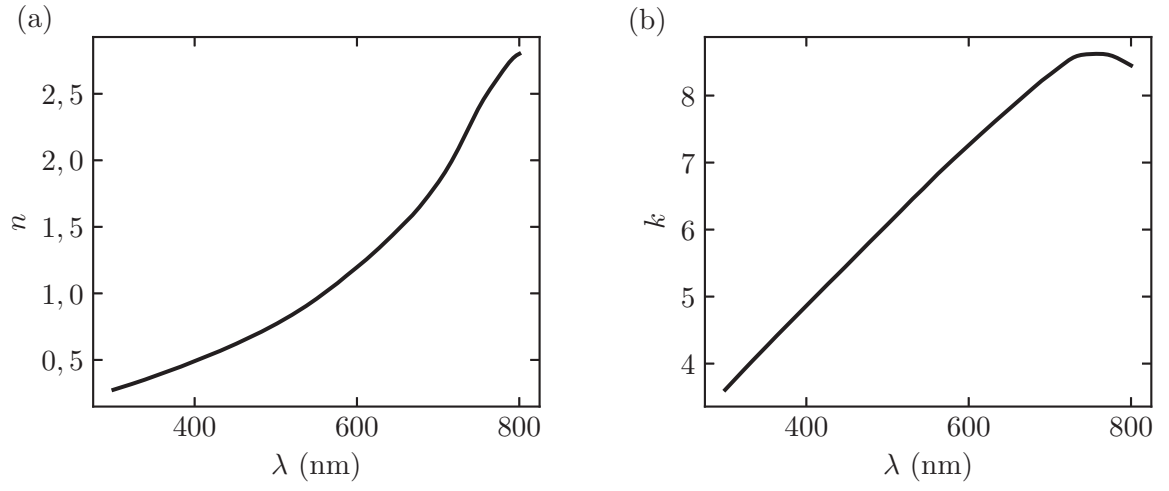


Figura D.3: Partes real (a) e imaginária (b) do índice de refração complexo do Al.

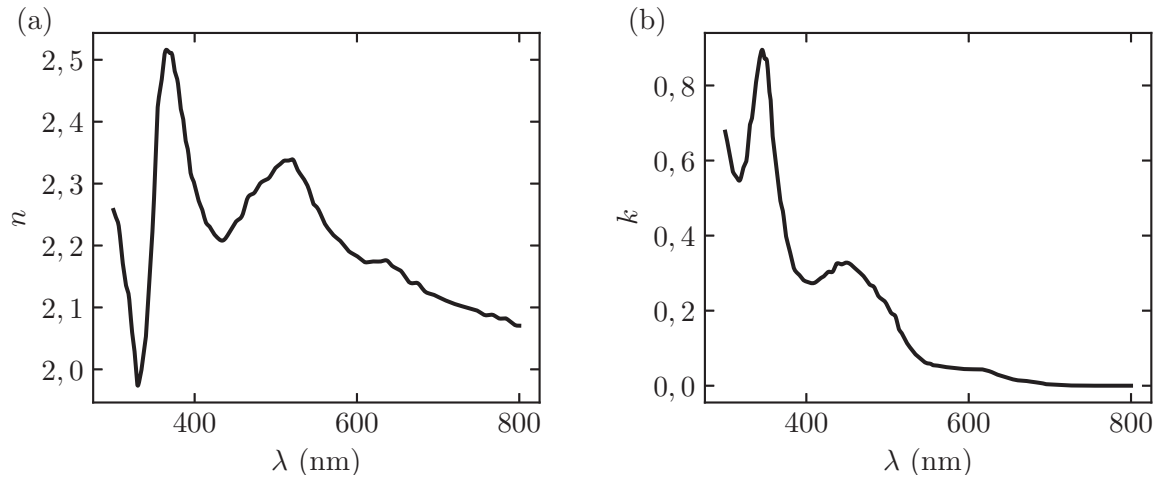


Figura D.4: Partes real (a) e imaginária (b) do índice de refração complexo do C₆₀.

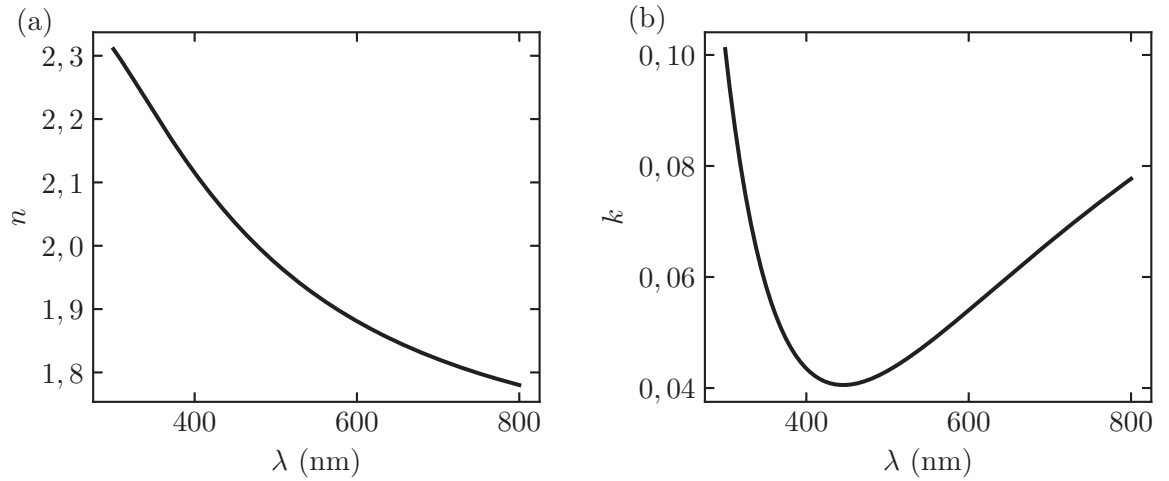


Figura D.5: Partes real (a) e imaginária (b) do índice de refração complexo do ITO.

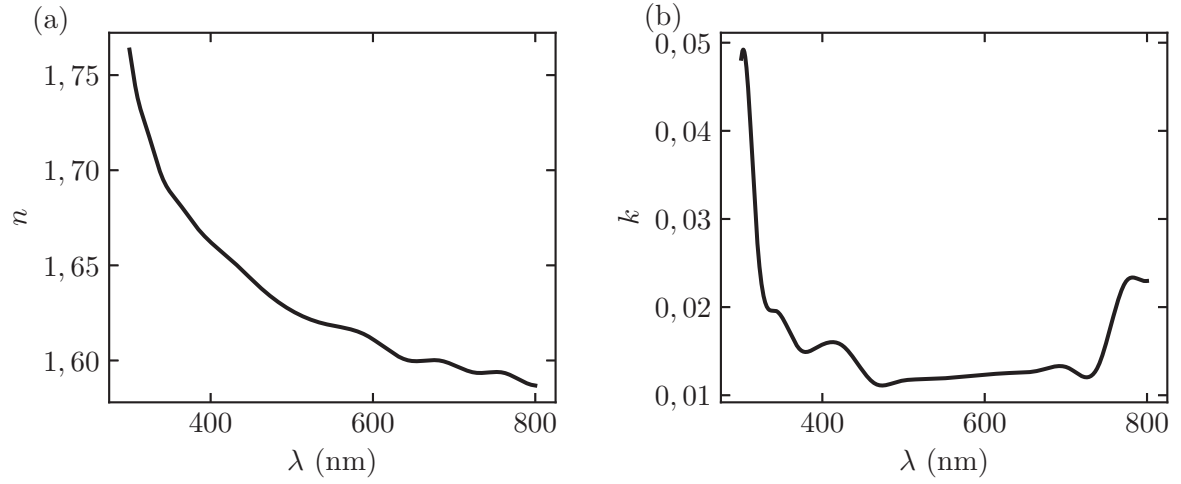


Figura D.6: Partes real (a) e imaginária (b) do índice de refração complexo do PEDOT:PSS.

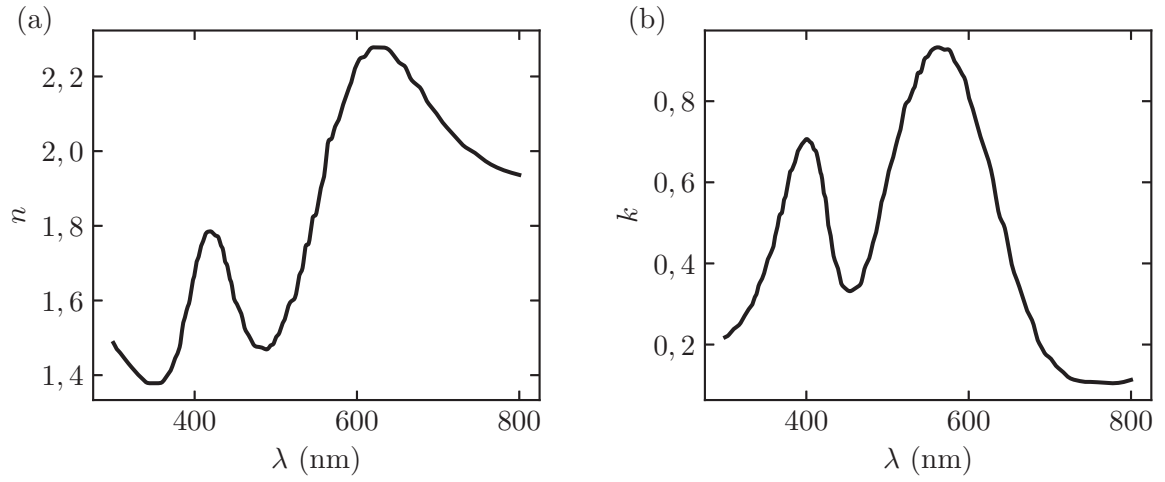


Figura D.7: Partes real (a) e imaginária (b) do índice de refração complexo do PSiF-DBT.

REFERÊNCIAS

- [1] W. Tress. *Organic Solar Cells* (Springer International Publishing, Suíça, 2014).
- [2] P. Würfel e U. Würfel. *Physics of Solar Cells* (Wiley-VCH, Weinheim, Alemanha, 2016), 3ª edição.
- [3] Carbon Dioxide Information Analysis Center. Emissão média global de carbono da queima de combustíveis fósseis (Acessado em 11 de Janeiro de 2016). URL http://cdiac.ornl.gov/trends/emis/tre_glob_2011.html.
- [4] Earth System Research Laboratory: Global Monitoring Division. Média global da concentração de dióxido de carbono no nível do mar (Acessado em 11 de Janeiro de 2016). URL <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>.
- [5] National Aeronautics and Space Administration: Goddard Institute for Space Studies. Análise da Temperatura da Superfície GISTEMP (Acessado em 11 de Janeiro de 2016). URL <http://data.giss.nasa.gov/gistemp>.
- [6] International Energy Agency. Energy and Climate Change (2015). URL <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/weo-2015-special-report-energy-climate-change.html>.
- [7] S. S. Sun e N. S. Sariciftci, editores. *Organic Photovoltaics* (Taylor & Francis Group, 2005).
- [8] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau e A. G. MacDiarmid. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098–1101 (1977).
- [9] A. Köhler e H. Bässler. *Electronic Processes in Organic Semiconductors* (Wiley-VCH, Weinheim, Alemanha, 2015).
- [10] M. Schwoerer e H. Wolf. *Organic Molecular Solids* (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Alemanha, 2007).
- [11] H. Bässler. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors: A Monte Carlo Simulation Study. *Phys. Stat. Sol. (b)* **175**, 15 (1993).
- [12] S. Baranovski, editor. *Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics*, capítulo 2 e 6 (John Wiley & Sons, Chichester, Inglaterra, 2006).

- [13] KhronosTM Group. *OpenCL-The open standard for parallel programming of heterogeneous systems* (Acessado em 8 de fevereiro de 2016). URL <https://www.khronos.org/opencv/>.
- [14] OpenMPI: *the Open MPI Project is an open source Message Passing Interface implementation* (Acessado em 28 de fevereiro de 2016). URL <https://www.open-mpi.org/>.
- [15] OpenMP-API *specification for parallel programming* (Acessado em 8 de fevereiro de 2016). URL <http://openmp.org/wp/>.
- [16] D. M. Ceperley. Microscopic simulations in physics. *Rev. Mod. Phys.* **71**, S438 (1999).
- [17] W. Kaiser, J. Popp, M. Rinderle, T. Albes e A. Gagliardi. Generalized Kinetic Monte Carlo Framework for Organic Electronics. *Algorithms* **11**, 4 (2018).
- [18] C. N. Marchiori, N. Yamamoto, C. Matos, J. Kujala, A. Macedo, F. Tuomisto, A. Zarbin, M. Koehler e L. Roman. Annealing effect on donor-acceptor interface and its impact on the performance of organic photovoltaic devices based on PSiF-DBT copolymer and C60. *Applied Physics Letters* **106**, 133301 (2015).
- [19] A. J. Mozer, N. S. Sariciftci, L. Lutsen, D. Vanderzande, R. Österbacka, M. Westerling e G. Juška. Charge transport and recombination in bulk heterojunction solar cells studied by the photoinduced charge extraction in linearly increasing voltage technique. *Applied Physics Letters* **86**, 112104 (2005).
- [20] N. Ashcroft e N. Mermin. *Solid State Physics* (Cengage Learning, Belmont, CA, USA, 1976).
- [21] E. N. Economou. *The Physics of Solids: Essentials and Beyond* (Springer-Verlag, Heidelberg, 2010).
- [22] S. M. Sze e K. K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, Hoboken, New Jersey, 2007).
- [23] S. Selberherr. *Analysis and Simulation of Semiconductor Devices* (Springer-Verlag, Viena, 1984).
- [24] J. Govatski, M. da Luz e M. Koehler. Anomalous maximum and minimum for the dissociation of a geminate pair in energetically disordered media. *Chemical Physics Letters* **620**, 123 (2015).
- [25] V. Mihailetschi, J. van Duren, P. Blom, J. Hummelen, R. Janssen, J. Kroon, M. Rispen, W. Verhees e M. Wienk. Electron Transport in a Methanofullerene. *Advanced Functional Materials* **13**, 1, 43 (2003).
- [26] K. Coakley, B. Srinivasan, J. Ziebarth, C. Goh, Y. Liu e M. McGehee. Enhanced Hole Mobility in Regioregular Polythiophene Infiltrated in Straight Nanopores. *Advanced Functional Materials* **15**, 12, 1927 (2005).
- [27] W. Brütting. *Introduction to the Physics of Organic Semiconductors*, páginas 1–14 (John Wiley & Sons, 2006).

- [28] J. Nelson. *The Physics of Solar Cells* (Imperial College Press, Londres, 2003).
- [29] (Acessado em 9 de fevereiro de 2016). URL <http://www.heliatek.com/en/>.
- [30] P. Atkins e J. de Paula. *Físico-Química*, volume 1 (LTC, Rio de Janeiro, 2008), 8ª edição.
- [31] W. Demtröder. *Atoms, Molecules and Photons: An Introduction to Atomic-, Molecular- and Quantum Physics* (Springer, Berlin, 2018), 3ª edição.
- [32] T. Albes. *Kinetic Monte Carlo Modelling of Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells*. Tese de Doutorado, Technische Universität München, Munique, Alemanha (2018).
- [33] A. Melianas. *Non-Equilibrium Charge Motion In Organic Solar Cells*. Tese de Doutorado, Linköping University, Linköping, Suécia (2017).
- [34] S. D. Baranovskii. Theoretical description of charge transport in disordered organic semiconductors. *Physica Status Solidi (b)* **251**, 487 (2014).
- [35] A. Miller e E. Abrahams. Impurity Conduction at Low Concentrations. *Phys. Rev.* **120**, 745 (1960).
- [36] R. A. Marcus. Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 599 (1993).
- [37] G. Yu, J. Gao, J. Hummelen, F. Wudl e A. Heeger. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science* **270**, 1789 (1995).
- [38] M. C. Heiber e A. Dhinojwala. Efficient Generation of Model Bulk Heterojunction Morphologies for Organic Photovoltaic Device Modeling. *Phys. Rev. Applied* **2**, 014008 (2014).
- [39] Ising-OPV: *This C++ software tool uses an Ising-based model to quickly and efficiently generate three-dimensional bulk heterojunction morphologies on a cubic lattice in a parallel computing environment* (Acessado em 22 de março de 2018). URL https://github.com/MikeHeiber/Ising_OPV.git.
- [40] L. Pettersson, L. Roman e O. Inganäs. Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films. *Journal of Applied Physics* **86**, 487 (1999).
- [41] F. Gao e O. Inganäs. Charge generation in polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 20291 (2014).
- [42] N. A. D. Yamamoto. *Células solares orgânicas baseadas nas estruturas heterojunção em bicamada e heterojunção de volume*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba (2014).
- [43] L. Koster, E. Smits, V. Mihailetschi e P. Blom. Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Phys. Rev. B* **72**, 085205 (2005).

- [44] J. Staudigel, M. Stöbel, F. Steuber e J. Simmerer. A quantitative numerical model of multilayer vapor-deposited organic light emitting diodes. *Journal of Applied Physics* **86**, 3895 (1999).
- [45] W. Tress, A. Petrich, M. Hummert, M. Hein, K. Leo e M. Riede. Imbalanced mobilities causing S-shaped IV curves in planar heterojunction organic solar cells. *Applied Physics Letters* **98**, 063301 (2011).
- [46] M. C. Heiber e A. Dhinojwala. Dynamic Monte Carlo modeling of exciton dissociation in organic donor-acceptor solar cells. *Journal of Chemical Physics* **137**, 014903 (2012).
- [47] P. Peumans e R. Forrest. Separation of geminate charge-pairs at donor-acceptor interfaces in disordered solids. *Chemical Physics Letters* **398**, 27 (2004).
- [48] M. C. Heiber, C. Baumbach, V. Dyakonov e C. Deibel. Encounter-Limited Charge-Carrier Recombination in Phase-Separated Organic Semiconductor Blends. *Phys. Rev. Lett.* **114**, 136602 (2015).
- [49] C. Marchiori e M. Koehler. Dipole assisted exciton dissociation at conjugated polymer/fullerene photovoltaic interfaces: A molecular study using density functional theory calculations. *Synthetic Metals* **160**, 643 (2010).
- [50] A. Massé, P. Friederich, F. Symalla, F. Liu, R. Nitsche, R. Coehoorn, W. Wenzel e P. A. Bobbert. Ab initio charge-carrier mobility model for amorphous molecular semiconductors. *Phys. Rev. B* **93**, 195209 (2016).
- [51] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey e J. Brédas. Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chemical Reviews* **107**, 926 (2007).
- [52] D. Landau e K. Binder. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics* (Cambridge University Press, New York, 2005), segunda edição.
- [53] C. Jacoboni e L. Reggiani. The Monte Carlo method for the solution of charge transport in semiconductors with applications to covalent materials. *Rev. Mod. Phys.* **55**, 645–705 (1983).
- [54] J. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional* (Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004).
- [55] I. Sobol. *O Método de Monte Carlo* (Mir, Moscou, 1983).
- [56] A. Bortz, M. Kalos e J. Lebowitz. A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems. *Journal of Computational Physics* **17**, 10 (1975).
- [57] D. T. Gillespie. A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions. *Journal of Computational Physics* **22**, 4, 403–434 (1976).
- [58] K. Fichthorn e W. Weinberg. Theoretical foundations of dynamical Monte Carlo Simulations. *Journal of Chemical Physics* **95**, 1090 (1991).

- [59] J. Lukkien, J. Segers, P. Hilbers, R. Gelten e A. Jansen. Efficient Monte Carlo methods for the simulation of catalytic surface reactions. *Phys. Rev. E* **58**, 2598 (1998).
- [60] M. Casalegno, G. Raos e R. Po. Methodological assessment of kinetic Monte Carlo simulations of organic photovoltaic devices: The treatment of electrostatic interactions. *Journal of Chemical Physics* **132**, 094705 (2010).
- [61] L. Benatto. *Simulação do processo óptico em dispositivos fotovoltaicos orgânicos na estrutura heterojunção em bicamada*. Dissertação de Mestrado, UFPR (2015).
- [62] S. Günes, H. Neugebauer e N. Sariciftci. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chemical Reviews* **107**, 1324 (2007).
- [63] R. Pathria e P. D. Beale. Capítulo 15 - *Fluctuations and Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Em *Statistical Mechanics*, páginas 583 – 635 (Academic Press, Boston, 2011), terceira edição.
- [64] M. Scheidler, U. Lemmer, R. Kersting, S. Karg, W. Riess, B. Cleve, R. F. Mahrt, H. Kurz, H. Bässler, E. O. Göbel e P. Thomas. Monte Carlo study of picosecond exciton relaxation and dissociation in poly(phenylenevinylene). *Phys. Rev. B* **54**, 5536 (1996).
- [65] G. Schnönherr, R. Eiermann, H. Bässler e M. Silver. Dispersive exciton transport in a hopping system with gaussian energy distribution. *Chemical Physics* **52**, 287–298 (1980).
- [66] C. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzzati, J. Hummelen e S. Sariciftci. Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time. *Chemical Physics Letters* **340**, 232 (2001).
- [67] B. A. Gregg. Excitonic Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, 4688–4698 (2003).
- [68] D.-L. Li, W. Si, W.-C. Yang, Y. Yao, X.-Y. Hou e C.-Q. Wu. Spike in transient photocurrent of organic solar cell: Exciton dissociation at interface. *Physics Letters A* **376**, 227–230 (2012).
- [69] X. Chen, Z. He, Y. Hu, Y. He, H. Peng, e Z. Liang. Tunable Exciton Dissociation at the Organic/Metal Electrode Interface. *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 7039 (2015).
- [70] P. Watkins, A. Walker e G. Verschoor. Dynamical Monte Carlo Modelling of Organic Solar Cells: The Dependence of Internal Quantum Efficiency on Morphology. *Nano Letters* **5**, 9, 1814 (2005).
- [71] D. Frenkel e B. Smit. *Understanding Molecular Simulation* (Academic Press, San Diego, 2002), segunda edição.
- [72] D. kipp e V. Ganesan. A kinetic Monte Carlo model with improved charge injection model for the photocurrent characteristics of organic solar cells. *Journal of Applied Physics* **113**, 234502 (2013).

- [73] M. Casalegno, A. Bernardi e G. Raos. Numerical simulation of photocurrent generation in bilayer organic solar cells: Comparison of master equation and kinetic Monte Carlo approaches. *The Journal of Chemical Physics* **139**, 024706 (2013).
- [74] R. Marsh, C. Groves e N. Greenham. A microscopic model for the behavior of nanostructured organic photovoltaic devices. *Journal of Applied Physics* **101**, 083509 (2007).
- [75] U. Zhokhavets, T. Erb, G. Gobsch, M. Al-Ibrahim e O. Ambacher. Relation between absorption and crystallinity of poly(3-hexylthiophene)/fullerene films for plastic solar cells. *Chemical Physics Letters* **418**, 4, 347 (2006).
- [76] M. Scharber e N. Sariciftci. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. *Progress in Polymer Science* **38**, 1929 (2013).
- [77] S. Tuladhar, D. Poplavskyy, S. Choulis, J. Durrant, D. Bradley e J. Nelson. Ambipolar Charge Transport in Films of Methanofullerene and Poly(phenylenevinylene)/Methanofullerene Blends. *Advanced Functional Materials* **15**, 1171 (2005).
- [78] B. P. Rand, J. Xue, S. Uchida e S. R. Forrest. Mixed donor–acceptor molecular heterojunctions for photovoltaic applications. I. Material properties. *Journal of Applied Physics* **98**, 124902 (2005).
- [79] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, R. Ramaker e P. W. M. Blom. Light intensity dependence of open-circuit voltage of polymer:fullerene solar cells. *Applied Physics Letters* **86**, 123509 (2005).
- [80] M. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. Heeger e C. Brabec. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 Advanced Materials **18**, 789 (2006).
- [81] D. Cheyns, J. Poortmans, P. Heremans, C. Deibel, S. Verlaak, B. P. Rand e J. Genoe. Analytical model for the open-circuit voltage and its associated resistance in organic planar heterojunction solar cells. *Phys. Rev. B* **77**, 165332 (2008).
- [82] C. F. Woellner, Z. Li, J. A. Freire, G. Lu e T.-Q. Nguyen. Charge carrier mobility in a two-phase disordered organic system in the low-carrier concentration regime. *Phys. Rev. B* **88**, 125311 (2013).
- [83] D. Kekuda, J.-H. Huang, K.-C. Ho e C.-W. Chu. Modulation of Donor-Acceptor Interface through Thermal Treatment for Efficient Bilayer Organic Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **114**, 2764 (2010).
- [84] B. Baumeier, J. Kirkpatrick e D. Andrienko. Density-functional based determination of intermolecular charge transfer properties for large-scale morphologies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 11103 (2010).
- [85] D. Bergström, J. Powell e A. F. Kaplan. The absorption of light by rough metal surfaces—A three-dimensional ray-tracing analysis. *Journal of Applied Physics* **103**, 103515 (2008).

- [86] N. Garcia e E. Stoll. Monte Carlo Calculation for Electromagnetic-Wave Scattering from Random Rough Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1798 (1984).
- [87] A.-L. Barabási e H. E. Stanley. *Fractal Concepts in Surface Growth* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- [88] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling e B. P. Flannery. *Numerical Recipes* (Cambridge University Press, New York, Estados Unidos da América, 2007), 3ª edição.
- [89] H. Yan, S. Swaraj, C. Wang, I. Hwang, N. C. Greenham, C. Groves, H. Ade e C. R. McNeill. Influence of Annealing and Interfacial Roughness on the Performance of Bilayer Donor/Acceptor Polymer Photovoltaic Devices. *Advanced Functional Materials* **20**, 4329 (2010).
- [90] K. Vandewal, J. Widmer, T. Heumueller, C. J. Brabec, M. D. McGehee, K. Leo, M. Riede e A. Salleo. Increased Open-Circuit Voltage of Organic Solar Cells by Reduced Donor-Acceptor Interface Area. *Advanced Materials* **26**, 3839 (2014).
- [91] W. Tress, K. Leo e M. Riede. Dominating recombination mechanisms in organic solar cells based on ZnPc and C60. *Applied Physics Letters* **102**, 163901 (2013).
- [92] C. Groves e N. C. Greenham. Bimolecular recombination in polymer electronic devices. *Phys. Rev. B* **78**, 155205 (2008).
- [93] O. J. Sandberg, A. Sundqvist, M. Nyman e R. Österbacka. Relating Charge Transport, Contact Properties, and Recombination to Open-Circuit Voltage in Sandwich-Type Thin-Film Solar Cells. *Phys. Rev. Applied* **5**, 044005 (2016).
- [94] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong e J. J. M. Vleggaar. Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices. *Applied Physics Letters* **68**, 3308 (1996).
- [95] J. Veres, S. Ogier, S. Leeming, D. Cupertino e S. M. Khaffaf. Low-k Insulators as the Choice of Dielectrics in Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Functional Materials* **13**, 199 (2003).
- [96] J. Zaumseil e H. Sirringhaus. Electron and Ambipolar Transport in Organic Field-Effect Transistors. *Chemical Reviews* **107**, 1296 (2007).
- [97] G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas e J. Kočka. Extraction Current Transients: New Method of Study of Charge Transport in Microcrystalline Silicon. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4946 (2000).
- [98] M. Koehler e I. Biaggio. Influence of diffusion, trapping, and state filling on charge injection and transport in organic insulators. *Phys. Rev. B* **68**, 075205 (2003).
- [99] L. M. Andersson, A. Melianas, Y. Infahasaeng, Z. Tang, A. Yartsev, O. Inganäs e V. Sundström. Unified Study of Recombination in Polymer:Fullerene Solar Cells Using Transient Absorption and Charge-Extraction Measurements. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **4**, 2069 (2013).
- [100] J. Lorrmann, B. H. Badada, O. Inganäs, V. Dyakonov e C. Deibel. Charge carrier extraction by linearly increasing voltage: Analytic framework and ambipolar transients. *Journal of Applied Physics* **108**, 113705 (2010).

- [101] S. Bange, M. Schubert e D. Neher. Charge mobility determination by current extraction under linear increasing voltages: Case of nonequilibrium charges and field-dependent mobilities. *Phys. Rev. B* **81**, 035209 (2010).
- [102] M. Stephen, K. Genevičius, G. Juška, K. Arlauskas e R. C. Hiorns. Charge transport and its characterization using photo-CELIV in bulk heterojunction solar cells. *Polymer International* **66**, 13 (2017).
- [103] G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas, K. Genevičius, R. Österbacka e H. Stubb. Charge transport in π -conjugated polymers from extraction current transients. *Phys. Rev. B* **62**, R16235 (2000).
- [104] J. J. M. van der Holst, F. W. A. van Oost, R. Coehoorn e P. A. Bobbert. Electron-hole recombination in disordered organic semiconductors: Validity of the Langevin formula. *Phys. Rev. B* **80**, 235202 (2009).
- [105] M. C. Heiber, T.-Q. Nguyen e C. Deibel. Charge carrier concentration dependence of encounter-limited bimolecular recombination in phase-separated organic semiconductor blends. *Phys. Rev. B* **93**, 205204 (2016).
- [106] M. C. Heiber e A. Dhinojwala. Erratum: Efficient Generation of Model Bulk Heterojunction Morphologies for Organic Photovoltaic Device Modeling [*Phys. Rev. Applied* 2, 014008 (2014)]. *Phys. Rev. Applied* **8**, 019902 (2017).
- [107] M. C. Heiber, K. Kister, A. Baumann, V. Dyakonov, C. Deibel e T.-Q. Nguyen. Impact of Tortuosity on Charge-Carrier Transport in Organic Bulk Heterojunction Blends. *Phys. Rev. Applied* **8**, 054043 (2017).
- [108] A. Melianas, V. Pranculis, A. Devizis, V. Gulbinas, O. Inganäs e M. Kemerink. Dispersion-Dominated Photocurrent in Polymer:Fullerene Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **24**, 28, 4507–4514 (2014).
- [109] S. R. A. Salinas. Einstein e a teoria do movimento Browniano. *Revista Brasileira de Ensino de Física* **27**, 263 (2005).