UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CESAR AUGUSTO MACHADO DE MORAES

ESTUDO TEÓRICO DE PROPRIEDADES FÍSICO-ELÉTRICAS DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTÁICOS ORGÂNICOS

Curitiba

2022

CESAR AUGUSTO MACHADO DE MORAES

ESTUDO TEÓRICO DE PROPRIEDADES FÍSICO-ELÉTRICAS DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTÁICOS ORGÂNICOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marlus Koehler

Curitiba

2022

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

Moraes, Cesar Augusto Machado de
Estudo teórico de propriedades físico-elétricas de dispositivos fotovoltáicos orgânicos / Cesar Augusto Machado de Moraes. – Curitiba, 2022.
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. Energia elétrica. 3. Semicondutores orgânicos. 4. Simulação (Computadores). I. Koehler, Marlus. II. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

Bibliotecário: Nilson Carlos Vieira Junior CRB-9/1797

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **CESAR AUGUSTO MACHADO DE MORAES** intitulada: "**Estudo teórico de propriedades físico-elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos**", sob orientação do Prof. Dr. MARLUS KOEHLER, que após terem inquirido o aluno e realizada 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, 31 de Março de 2022.

Assinatura Eletrônica
31/03/2022 16:57:23.0
MARLUS KOEHLER
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
31/03/2022 14:42:24.0
CRISTIANO FRANCISCO WOELLNER
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
31/03/2022 17:14:03.0
LUIZ FERNANDO COTICA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ)

Assinatura Eletrônica
31/03/2022 12:36:53.0
WILSON MARQUES JUNIOR
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
31/03/2022 15:47:21.0
BRENO FERRAZ DE OLIVEIRA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ)

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.
Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 170223
Para autenticar este documento/assinatura, acesse https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp e insira o codigo 170223

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe, Ana Maria Silveira Machado de Moraes, que desde sempre trabalhou incessantemente para que eu e minha irmã tivéssemos a melhor condição de estudo. Sem ela, não teria sido possível morar em Curitiba por vários anos para seguir no percurso acadêmico.

Agradeço ao Professor Doutor Marlus Koehler, que além de orientador, tornou-se amigo durante o processo. Várias vezes me recebeu em sua sala para ouvir meus desânimos.

Não menos importante, aos meus colegas e amigos Jonas Alexandre Govatski e Leandro Benatto. Logo que iniciei o doutorado, assumi a pesquisa do Jonas e ele, pacientemente, passou horas ao meu lado explicando-me os detalhes do programa de simulação, além dos vários e-mails trocados. O Leandro, com quem convivi desde o início dos estudos, recebia em sua caixa de e-mails cópias e mais cópias do programa para cálculo do quenching do éxciton, sendo um a suposta correção do anterior. Foram várias as reuniões, os textos e argumentos trocados entre nós dois para que déssemos forma ao conteúdo teórico e computacional publicado. Sem a paciência desses dois colegas, a presente tese não teria o conteúdo apresentado.

Manifesto meus agradecimentos à Pós-Graduação em Física da UFPR, que cedeu um ambiente de trabalho e condições dignas; à própria UFPR, por todos os serviços prestados.

Por fim, agracio à CAPES pela concessão de minha bolsa de doutorado.

RESUMO

Neste trabalho foram realizadas simulações computacionais de uma célula solar orgânica de PSiF-DBT:C_{60} organizada em bicamada. Para tanto, fez-se uso do Método de Monte Carlo Cinético para incorporar todos os possíveis eventos associados aos éxcitons e as cargas livres que existem nos dispositivos fotovoltaicos. Verificou-se que a interface entre os materiais Doador/Aceitador desempenha um papel fundamental para a eficiência do dispositivo e, por isso, foi um dos parâmetros analisados ao longo do estudo destes dispositivos. Além da área interfacial, a mobilidade das cargas é o limitante para a geração de alta densidade de corrente elétrica. Em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, há a geração de elétrons e buracos que se deslocam pelo material e dão origem à corrente. A mobilidade dos buracos é até três ordens de grandeza menor do que dos elétrons e, por isso, é a propriedade de transporte que domina sobre o dispositivo. Portanto, mapas de parâmetros foram construídos e analisados para verificar a influência que a mobilidade do buraco tem sobre os fenômenos de recombinação e dissociação. Resultados experimentais, fornecidos pelo DiNE - Grupo de Dispositivos Nanoestruturados da UFPR, foram utilizados para ajustar as curvas teóricas. Além do estudo de células solares, abordou-se a dinâmica da dissociação do éxciton na interface entre os materiais doador e aceitador. Em posse de uma teoria cinética previamente desenvolvida, o campo elétrico e desordens posicionais e energéticas foram incluídos nesse trabalho. As taxas que caracterizam os possíveis eventos na interface, bem como o quenching, foram analisadas em função do campo elétrico e do ângulo θ que orienta o vetor normal da interface em relação ao campo.

Palavras-chave: semicondutores orgânicos, OPV, éxciton, Monte Carlo, quenching.

ABSTRACT

In this work computational simulations were performed of a PSiF-DBT:C_{60} organic solar cell organized in bilayer. For this purpose, the Kinetic Monte Carlo Method was used to incorporate all the possible events associated with the excitons and the free charges that exist in OPVs. It was found that the interface between Donor/Acceptor materials plays a key role for device efficiency and, therefore, was one of the parameters analyzed throughout the study of these devices. In addition to the interfacial area, the mobility of charges is the limiting factor for the generation of high current density. In organic photovoltaic devices, there is the generation of electrons and holes that move through the material and give rise to the current. The mobility of holes is up to three orders of magnitude smaller than that of electrons, and so is the transport property that dominates the device. Therefore, parameter maps were constructed and analyzed to verify the influence that hole mobility has on recombination and dissociation phenomena. Experimental results, supplied by DiNE - UFPR's Group of Nanostructured Devices, were used to adjust the theoretical curves. In addition to the study of solar cells, the dynamics of dissociation of exciton at the interface between donor and acceptor materials were addressed. In possession of a previously developed kinetic theory, the electric field and positional and energetic disorders were included in this work. The rates that characterize the possible events on the interface, as well as the quenching, were analyzed according to the electric field and the angle θ that guides the normal vector of the interface in relation to the field.

Keywords: organic semiconductors, OPV, exciton, Monte Carlo, quenching.

SUMÁRIO

Lista de ilustrações 10

Lista de tabelas 17

1 INTRODUÇÃO 18
1.1 A contribuição do Brasil no mundo da energia elétrica . . . 21
1.2 O potencial do território brasileiro 25
1.3 Novas possibilidades com os semicondutores orgânicos . . . 27
1.4 A simulação computacional como ferramenta de previsão . 29
1.5 Objetivos gerais 30
1.5.1 Objetivos específicos 31

2 A FÍSICA DOS SEMICONDUTORES ORGÂNICOS 32
2.1 Polímeros conjugados 34
2.2 A dinâmica de um dispositivo fotovoltaico orgânico 38
2.2.1 Os fenômenos por trás da geração de fotocorrente 38
2.3 Geração de cargas livres 41

3 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL UTILIZANDO O MÉTODO DE MONTE CARLO 43
3.1 O método de Monte Carlo Cinético, o algorítmo BKL e a dinâmica de um OPV de bicamada 44

4 RESULTADOS I: SIMULAÇÕES DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE PSIF-DBT E C_{60} 54
4.1 Influência de propriedades físico-elétricas em células fotovoltaicas de bicamada 56

5 MODELO CINÉTICO DA DISSOCIAÇÃO DO ÉXCITON . 68
5.1 Números aleatórios e a teoria cinética do éxciton 73

6 RESULTADOS II: EFEITO DO CAMPO ELÉTRICO E DESORDENS ENERGÉTICA E POSICIONAL NA DISSOCIAÇÃO DO ÉXCITON 80

7 CONCLUSÕES 94

8 TRABALHOS FUTUROS 96

9 PARTICIPAÇÃO EM PUBLICAÇÕES INTERNACIONAIS . 97

REFERÊNCIAS 98

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – No ano de 1980, mais de dois terços de toda a energia elétrica do planeta tinha sua origem nos combustíveis fósseis. Há participação discreta de fontes renováveis. Dados do Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2020. 19

Figura 2 – Em 2010, mais de dois terços de toda a energia elétrica do planeta permanecia oriunda dos combustíveis fósseis. No entanto, há um aumento da participação de fontes de energia limpa. Dados do Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2020. 20

Figura 3 – Em 2017, as fontes de energia limpa conquistaram espaço entre os combustíveis fósseis e fontes nucleares. A utilização das fontes de energia renováveis continua discreta quando comparada com o petróleo e carvão mineral. Dados do Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2020. 21

Figura 4 – Contribuição de diferentes fontes de energia. Mais de dois terços da energia produzida no Brasil tem origem nas usinas hidrelétricas. Os combustíveis fósseis representam 13% da energia total. Dados do Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2020. 22

Figura 5 – Capacidade de geração de energia, em GW, por usinas hidrelétricas. O Brasil ocupa a terceira posição no ranking mundial. Dados do Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2020. 24

Figura 6 – Capacidade de geração de energia, em GW, utilizando fontes alternativas. Dados do Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2020. 24

Figura 7 – Potencial fotovoltaico do mundo. A escala de cores varia do azul (2kWh/kWp) até o preto (6,4kWh/kWp). © 2019 The World Bank, Source: Global Solar Atlas 2.0, Solar resource data: Solargis. 25

Figura 8 – Potencial fotovoltaico dos Estados Unidos (esquerda) e da China (direita). © 2019 The World Bank, Source: Global Solar Atlas 2.0, Solar resource data: Solargis. 26

Figura 9 – Potencial fotovoltaico do Brasil. A região de menor potencial fotovoltaico corresponde ao litoral da região sul e sudeste, bem como o oeste do Amazonas. © 2019 The World Bank, Source: Global Solar Atlas 2.0, Solar resource data: Solargis. 27
Figura 10 – Dispositivos fotovoltaicos orgânicos instalados sobre a superfície de um tudo de ônibus da cidade de Curitiba. Note que as células de semicondutores orgânicos são flexíveis e se adaptam à curvatura do tubo. Fotografias de propriedade da Sunew®. . . 29
Figura 11 – Uma molécula do polímero P3HT. A intercalação das ligações simples e duplas entre respectivos átomos de carbono é o que caracteriza a classe de polímeros conjugados. 34
Figura 12 – Em (a), o diagrama de Pauling para determinar a distribuição eletrônica e (b), a geometria dos orbitais associados com cada estado eletrônico. 35
Figura 13 – Distribuição eletrônica em um átomo de carbono. Deve-se preencher inicialmente os orbitais com menor energia (orbitais s), para então passar para os orbitais p. 36
Figura 14 – Origem das ligações σ e π entre átomos de carbono. 37
Figura 15 – Ilustração de uma célula solar orgânica de bicamada. O polímero PSiF-DBT é a camada ativa e parte doadora de elétrons, enquanto que o Fulereno C_{60} é a parte aceitadora. 39
Figura 16 – Formação do estado de transferência de carga (CT). As energias de ligação do éxciton e do estado CT são relativas ao LUMO do doador e aceitador, respectivamente. 42
Figura 17 – Representação computacional de uma célula fotovoltaica. Em azul a parte aceitadora, e em vermelho a parte doadora do OPV. Além disso, os fótons incidem sobre sítios somente da parte doadora. Apesar da imagem representar a vista do plano, a simulação considera uma caixa tridimensional. 46
Figura 18 – Após a seleção aleatória de um sítio da parte doadora, pode-se haver a criação da partícula ligada éxciton. A probabilidade para que isso aconteça obedece a frequência ω_{exg}. 47

Figura 19 – Uma vez criados, os éxcitons são selecionados aleatoriamente e locomovem-se seguindo a taxa de hopping ω_{exh}, sendo que o sítio de destino é escolhido arbitrariamente. 48
Figura 20 – Eventos associados ao éxciton: saltos entre primeiros vizinhos, descrito pela taxa de hopping, e decaimento. O decaimento é resultado da recombinação radiativa ou não do par de cargas, mas considera-se uma única taxa constante. 49
Figura 21 – O mecanismo de dissociação ainda não é completamente conhecido, e por isso optou-se por traduzir esse fenômeno através de uma taxa de dissociação constante ω_{exs}. 50
Figura 22 – Uma vez dissociados, as cargas são selecionadas aleatoriamente e se deslocam até os eletrodos através do hopping. O termo energético da exponencial da equação (2.3) é, agora, função trabalho Φ dos eletrodos. 51
Figura 23 – Área interfacial em função dos parâmetros correlação e desvio padrão das alturas. 52
Figura 24 – Cortes longitudinais na direção z. As interfaces foram obtidas variando-se os parâmetros σ_h e τ_h, correlação de alturas e desvio padrão das alturas, respectivamente. A área interfacial aumenta com o aumento da rugosidade. 53
Figura 25 – Resultados experimentais. Dispositivo A corresponde ao filme da célula solar sem adição de solvente e sem tratamento térmico, Dispositivo B corresponde ao filme que passou por tratamento térmico, e Dispositivo C corresponde ao filme com solvente aditivo DIO. 55
Figura 26 – Imagens topográficas de AFM do filme fino de PSiF-DBT (a) sem adição do solvente DIO (Dispositivo A) e (b) com presença (Dispositivo C). Em (b), imagem 3D do Dispositivo B e, em (d), do Dispositivo C. Imagens retirada do artigo doi.org/10.1088/1361-6463/ab8dea (BENATTO et al., 2020b). 55

Figura 27 – Tentativa inicial de se obter um ajuste compatível com as curvas experimentais. Para a simulação dos Dispositivos B e C foram utilizadas interfaces rugosas e manteve-se as mesmas taxas do Dispositivo A. 57
Figura 28 – Em (a), a interface utilizada para simular o Dispositivo B (MC). Em (b), a interface utilizada para o Dispositivo C (MC). A área dessa interface é dez vezes maior que a de uma interface plana, e duas vezes maior que a do Dispositivo B. 58
Figura 29 – Tentativa seguinte de se obter um ajuste compatível com as curvas experimentais. Para a simulação do Dispositivo B, utilizou-se a mesma superfície rugosa da simulação anterior, e a taxa de geração de éxcitons foi alterada; para obter a curva correspondente ao Dispositivo C, a taxa de geração de éxcitons também teve que ser modificada. 59
Figura 30 – Densidade de corrente em função da área interfacial. A tensão de curto circuito corresponde à linha tracejada. As curvas foram obtidas para três diferentes tensões. Nota-se que o aumento da área interfacial faz com que a tensão de circuito aberto seja atingida mais rapidamente. As flutuações nos últimos pontos das curvas vermelha e azul são consequência do método de Monte Carlo. 61
Figura 31 – Número de recombinações de éxcitons na interface, em função da área interfacial. As curvas foram obtidas para três tensões diferentes. As curvas indicam que há um valor de estabilização entre o aumento da área e o número de recombinações. 61
Figura 32 – Densidade de corrente de curto circuito J como função da taxa de recombinação ω_{ehr} e da mobilidade do buraco μ_h. Quando a mobilidade do buraco é próxima de $5 \times 10^{-8}\, m^2 V^{-1} s^{-1}$, o portador de carga positiva consegue escapar da recombinação e gera uma densidade de corrente superior. 62
Figura 33 – Densidade de corrente J como função da taxa de dissociação ω_{exd} e da mobilidade do buraco μ_h. A mobilidade do buraco é essencial para a dissociação, mesmo para uma taxa muito pequena. 63

Figura 34 – Número de recombinações N_R em função da taxa de recombinação ω_{ehr} e da mobilidade do buraco μ_h. Taxa elevada implica em maior número de recombinações, mas a mobilidade do buraco tem grande influência sobre esse evento a medida que seu valor aumenta. 63
Figura 35 – Número de recombinações N_R em função da taxa de dissociação ω_{exd} e da mobilidade do buraco μ_h. Quando a mobilidade do buraco é baixa, a quantidade de recombinações é elevada para qualquer taxa. A medida que o buraco tem mais facilidade para escapar, as recombinações diminuem. 64
Figura 36 – Ajuste final das curvas teóricas, obtidas a partir de simulações com o método de Monte Carlo Cinético. A densidade de corrente de curto circuito obtida das simulações coincide com os dados experimentais. 66
Figura 37 – Imagens topográficas das interfaces dos Dispositivos (a) A(MC), (b) B(MC) e (c) C(MC), respectivamente. A intensidade das rugosidades aumenta de um dispositivo para outro, caracterizando uma mistura maior entre os materiais doador e aceitador. 66
Figura 38 – Movimentos possíveis e suas respectivas taxas para as cargas que alcançam a interface. Em (a), a dinâmica do elétron excitado no material doador, enquanto que em (b) está esquematizada a dinâmica de um buraco excitado na parte aceitadora. 69
Figura 39 – Quenching em função do campo elétrico para o dímero contendo fulereno. Os símbolos correspondem aos resultados experimentais, e as linhas contínuas aos resultados teóricos propostos pelo autor do estudo. 74
Figura 40 – Ilustração da interface em uma célula de heterojunção de volume. O éxciton é gerado no aceitador e, ao alcançar a interface, pode se orientar em qualquer ângulo entre 0 e 180° em relação ao campo elétrico intrínseco. 76

Figura 41 – Em (a), a o valor médio do quenching do éxciton gerado no doador **PTB7 – Th** na interface com o $\mathbf{PC_{71}BM}$, enquanto que em (b) apresenta-se o valor médio do quenching dos éxcitons gerados no doador **PTB7 – Th** e que faz fronteira com o aceitador **ITIC**. Os gráficos foram gerados utilizando-se a equação (5.14). 82
Figura 42 – Comparação entre a *driving force* de transferência dos elétrons entre os orbitais LUMO. Em (a), ΔG_{ET} em função do ângulo θ do aceitador $\mathbf{PC_{71}BM}$. Em (b), para o **ITIC**. 84
Figura 43 – Comparação entre a *driving force* de separação dos elétrons. Em (a), ΔG_{ES} em função do ângulo θ do aceitador $\mathbf{PC_{71}BM}$. Em (b), para o **ITIC**. 84
Figura 44 – Comparação entre a *driving force* de retorno dos elétrons. Em (a), ΔG_{EB} em função do ângulo θ do aceitador $\mathbf{PC_{71}BM}$. Em (b), para o **ITIC**. 85
Figura 45 – Taxas em função do ângulo θ para diferentes valores do campo elétrico. Em (a), (c) e (e), as taxas de transferência, separação e retorno do elétron proveniente do doador e que alcança a interface do $\mathbf{PC_{71}BM}$. Em (b), (d) e (f), as taxas de transferência, separação e retorno do elétron que alcança a interface com o **ITIC**. 86
Figura 46 – Eficiência do quenching do éxciton para diferentes valores do campo elétrico, em função do ângulo θ. 87
Figura 47 – Em (a), a eficiência de quenching do éxciton gerado no aceitador $\mathbf{PC_{71}BM}$, enquanto que em (b) está representado o Q_A dos éxcitons gerados no **ITIC**. 88
Figura 48 – Comparação entre a *driving force* de separação. Em (a), ΔG_{HT} em função do ângulo θ do aceitador $\mathbf{PC_{71}BM}$. Em (b), para o **ITIC**. 89
Figura 49 – Comparação entre a *driving force* de separação. Em (a), ΔG_{HS} em função do ângulo θ do aceitador $\mathbf{PC_{71}BM}$. Em (b), para o **ITIC**. 89

Figura 50 – Comparação entre a *driving force* de retorno do buraco. Em (a), ΔG_{HB} em função do ângulo θ do aceitador $\mathbf{PC_{71}BM}$. Em (b), para o **ITIC**. 90
Figura 51 – Taxas em função do ângulo θ para diferentes valores do campo elétrico. Em (a), (c) e (e), as taxas de transferência, separação e retorno do buraco proveniente do aceitador $\mathbf{PC_{71}BM}$ e que alcança a interface com o doador . Em (b), (d) e (f), as taxas de transferência, separação e retorno do buraco proveniente do **ITIC**. 92
Figura 52 – Eficiência do quenching do éxciton para diferentes valores do campo elétrico, em função do ângulo θ. 93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros obtidos experimentalmente para caracterizar os diferentes dispositivos fotovoltaicos de filmes finos de PSiF-DBT e C_{60}. 56
Tabela 2 – Parâmetros utilizadas nas simulações do dispositivo fotovoltaico em estudo. 57
Tabela 3 – Novos valores para as mobilidades dos elétrons e buracos, utilizados para ajustar as curvas teóricas. 65
Tabela 4 – Novos valores para as taxas de geração, dissociação e recombinação do éxciton. 65
Tabela 5 – Área interfacial e rugosidade médias dos dispositivos teóricos. . 67
Tabela 6 – Taxas de transferência, retorno, recombinação, separação e quenching no doador, respectivamente, para os sistemas compostos pelos dímeros **PTB7 – Th/PC$_{71}$BM** e **PTB7 – Th/ITIC** (BENATTO et al., 2020a). 72
Tabela 7 – Taxas de transferência, retorno, recombinação, separação e quenching no aceitador, respectivamente, para os sistemas compostos pelos dímeros **PTB7 – Th/PC$_{71}$BM** e **PTB7 – Th/ITIC** (BENATTO et al., 2020a). 72
Tabela 8 – Parâmetros de desordem e suas atribuições. 77
Tabela 9 – Parâmetros utilizados para o cálculo das taxas e do quenching dos materiais aceitador e doador considerando o efeito do campo elétrico e desordens posicionais e energéticas. Retirado da referência (BENATTO et al., 2020a). 81

1 INTRODUÇÃO

Foi na segunda metade do século XVIII que iniciou-se a exploração de recursos naturais para geração de energia motora. A Revolução Industrial é marcada pelo uso em larga escala do carvão mineral - um combustível fóssil. Em seguida, foi a descoberta de petróleo subterrâneo em solo americano que deu origem à uma nova era. Iniciou-se, então, a exploração do petróleo e desenvolvimento automobilístico (FARIAS; SELLITTO, 2011). Conjuntamente, ocorria o aprimoramento de técnicas e dispositivos que geravam energia elétrica; apesar de serem os mais conhecidos, Michael Fadaray e Joseph Henry se apoiaram nas descobertas de Hans Christian Oersted, Alessandro Volta, Benjamin Franklin e Englishman Stephen Gray para a criação do primeiro motor elétrico utilizando um ímã. Com essa nova tecnologia, possibilitou-se a construção de geradores em diversas regiões do continente. Inicialmente, a tecnologia desenvolvida por Thomas Edison permitia abastecer poucas residências; o motor de tensão contínua (DC) não era capaz de superar as adversidades físicas para fornecer energia elétrica por grandes distâncias. A difusão de usinas hidrelétricas só foi possível após a elaboração do gerador de corrente alternada por Nicola Tesla.

Já necessidade básica, a energia elétrica tornou-se a forma mais elementar de todas as outras matrizes energéticas. Indústrias e empresas se apoiam na disponibilidade de corrente elétrica para o desempenho de suas atividades. Aquelas que antes eram executadas com o fogo, agora são realizadas por equipamentos eletrônicos dentro das residências. A crescente demanda por energia e a elaboração de novas tecnologias, contudo, pouco alteraram o cenário de disponibilidade energética que se instaurou com a revolução industrial. De acordo o Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2020/2019 disponibilizado pela Empresa de Pesquisa Energética, vinculada ao Ministério de Minas e Energia (ENERGÉTICA, 2020), os combustíveis fósseis representaram mais de 69% do fornecimento de energia no planeta no ano de 1980, como ilustra a Figura 1.

A primeira usina hidrelétrica foi instalada em Wisconsin, EUA, no final do século XIX, mas foi durante a segunda guerra mundial e sua crescente necessidade

de energia que as represas foram construídas em grande número; ao final do século XX, contribuíam com mais de 20% da disponibilidade energética. Também foi durante o período de guerra que a tecnologia nuclear se fez presente; a evolução no domínio da fissão nuclear viabilizou o emprego da reação em cadeia dos átomos para movimentar turbinas. A participação de outras fontes de energia é discreta e pouco se falava de questões ambientais.

A participação de fontes de energia limpas, no entanto, se tornou mais relevante no início do século XXI, como apresenta a Figura 2. Uma série de acidentes, como o incidente de Minamata e a explosão da usina nuclear de Chernobyl, bem como uma série de complicações provenientes da liberação de produtos químicos na natureza, movimentaram políticas ambientais internacionais para impôr diretrizes e sanções aos governos. Dados científicos evidenciavam a destruição da camada de ozônio e intensificação do efeito estufa, sendo esses parte dos tópicos que culminaram na execução da ECO-92. Realizada na cidade do Rio de Janeiro em 1992, as Nações Unidas promoveram o encontro para discutir questões ambientais. É nesse contexto, portanto, que se nota o aumento significativo das fontes de energia limpa, a saber, geotérmica, solar, maremotriz, eólico e de biomassa e resíduos sólidos.

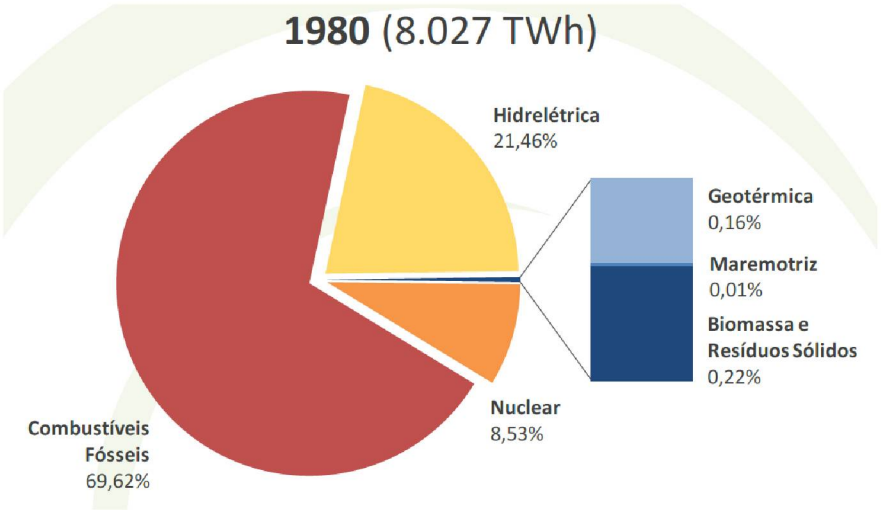


Figura 1 – No ano de 1980, mais de dois terços de toda a energia elétrica do planeta tinha sua origem nos combustíveis fósseis. Há participação discreta de fontes renováveis. Dados do Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2020.

A participação da energia solar na matriz mundial do início do século XXI é singela, apesar do efeito fotovoltaico ter sido observado em 1839 por Edmond Becquerel ao imergir duas placas de latão em um líquido e permitir que luz solar incidisse sobre. Efeitos semelhantes foram reportados por vários outros pesquisadores, sendo a eficiência de conversão da energia luminosa em elétrica sempre inferior a 1% (FRAAS, 2014).

Somente com a contribuição de cientistas como Max Planck, Albert Einstein e Max Born a respeito do comportamento dual da luz e níveis de energia, houve significativo avanço na confecção de painéis solares com eficiência superior àquelas já apresentadas. O maior entendimento da estrutura cristalina dos semicondutores e das junções p-n permitiram que Chapin et al. registrassem 6% de eficiência de conversão energética (FRAAS, 2014; CHAPIN; FULLER; PEARSON, 1954). Após melhoria nas técnicas de síntese dos materiais e aperfeiçoamento das medições, diversos grupos anunciaram painéis solares de silício com eficiência próxima de 25% (GREEN, 2009).

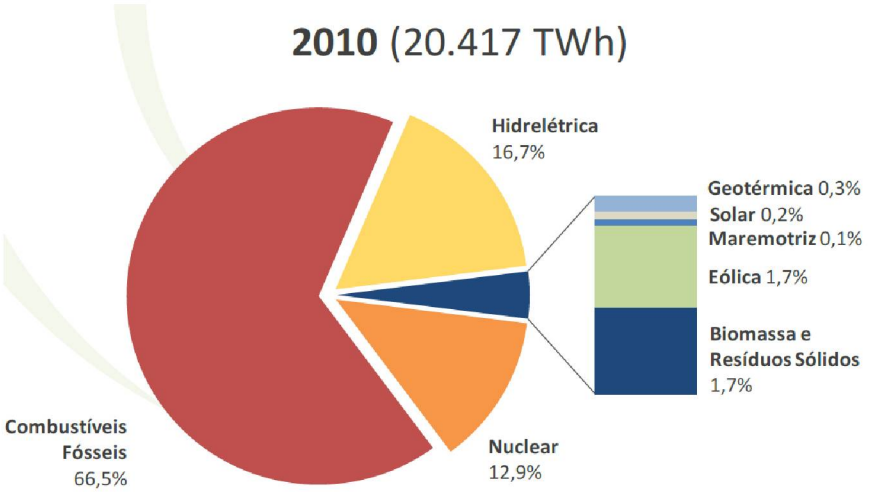


Figura 2 – Em 2010, mais de dois terços de toda a energia elétrica do planeta permanecia oriunda dos combustíveis fósseis. No entanto, há um aumento da participação de fontes de energia limpa. Dados do Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2020.

Além das questões ambientais, a recente crise do petróleo nos Estados Unidos assustou o mundo com a elevação dos preços desse *commodity*. A oportunidade

foi aproveitada por diversos grupos, que contribuíram para o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos de silício com eficiências elevadas e barateamento da tecnologia (FRAAS, 2014).

Apesar das novas políticas ambientais, a utilização de fontes limpas de energia continuaram irrelevantes quando comparadas com os combustíveis fósseis. Em 2017, essa permanecia como a maior contribuição energética do mundo, seguida pela hidrelétrica. Novas crises ambientais geradas por acidentes nucleares contribuíram para a diminuição de usinas termonucleares pelo planeta, dando espaço para a energia eólica e solar. Como ilustrado pela Figura 3, as fontes solar e eólica foram as de maior crescimento dentre as de procedência limpa.

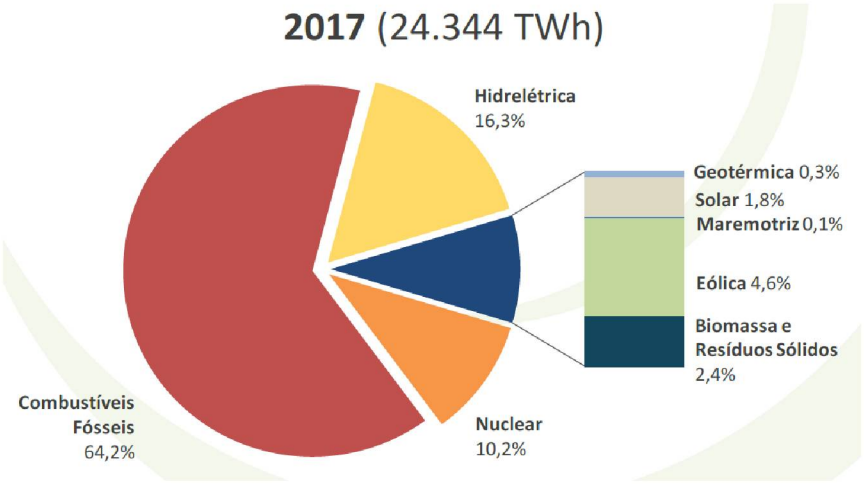


Figura 3 – Em 2017, as fontes de energia limpa conquistaram espaço entre os combustíveis fósseis e fontes nucleares. A utilização das fontes de energia renováveis continua discreta quando comparada com o petróleo e carvão mineral. Dados do Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2020.

1.1 A CONTRIBUIÇÃO DO BRASIL NO MUNDO DA ENERGIA ELÉTRICA

País de extensão continental e abundante em rios, a matriz energética do Brasil apoia-se nas usinas hidrelétricas, de acordo com o Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2020 (ENERGÉTICA, 2020) e ilustrado na Figura 4. Apesar de

seu potencial gerador e baixíssima emissão de gases poluentes, os danos ao meio ambiente são extensos e duradouros; o represamento de rios altera completamente a fauna e flora da região, alterando o ecossistema e tumultuando a atividade social e econômica dos habitantes locais. Discussões humanísticas e ambientais são frequentes (ELÉTRICA, 2005).

Além das usinas hidrelétricas, outras fontes de energia limpa têm grande participação na geração nacional. Aproximadamente 20% de toda a eletricidade tem origem de usinas eólicas e de reaproveitamento de biomassa. A presença de painéis solares ainda é modesta, predominantemente em propriedades rurais distantes de centros de distribuição de eletricidade.

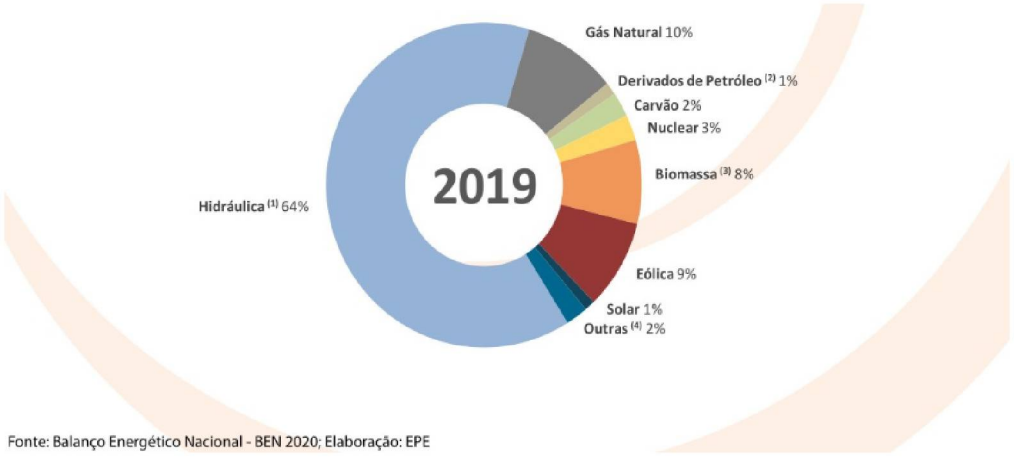


Figura 4 – Contribuição de diferentes fontes de energia. Mais de dois terços da energia produzida no Brasil tem origem nas usinas hidrelétricas. Os combustíveis fósseis representam 13% da energia total. Dados do Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2020.

A participação das usinas hidrelétricas brasileiras na geração de eletricidade é notória entre os demais países, como exposto na Figura 5. Atrás somente da China e dos Estados Unidos, o país verde e amarelo é responsável por aproximadamente 8% de toda energia mundial oriunda do represamento de rios. A China possui rios com grande potencial gravitacional, isto é, correntezas ingrimes, enquanto que os Estados Unidos dispõem de várias usinas espalhadas pelo território. Apesar de sua presença notória na produção de energia pelas usinas hidrelétricas, o Brasil ocupa somente o sétimo lugar no ranking de fornecedores de eletricidade considerando

todas as fontes, com aporte de apenas 2,3% no cenário mundial.

Quando se analisa o uso de outras fontes renováveis, o Brasil se posiciona em sétimo lugar no ranking mundial. Dentro desse segmento, sua contribuição é de apenas 4,2%, como apresenta a Figura 6. A tabela, retirada do Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2020, contém uma informação curiosa em seu rodapé: "Para o Brasil, apenas biomassa (lenha, bagaço de cana e lixívia) e eólica". A inexpressividade da energia solar brasileira nesse ranking poderia ser consequência da contribuição marcante dos outros países. No entanto, dentro do território nacional, a capacidade instalada de geração elétrica solar é de apenas 1,5%.

As "plantações"de energia solar, como são conhecidas os locais com instalação de vários painéis solares, são predominantes em áreas rurais com pouco ou nenhum acesso à rede elétrica. Além do fornecimento de eletricidade para as residências, são utilizadas para bombeamento de água, irrigação e acionamento de máquinas agrícolas. A presença de dispositivos fotovoltaicos nas áreas urbanas é concentrada em áreas industriais; elevados custos dos módulos e instalação, além da legislação particular de cada concessionária de energia, dificultam a adoção do sistema pela população urbana.

Apesar de ainda possuir uma participação modesta, houve um expressivo aumento na geração de energia pelo uso de dispositivos fotovoltaicos. De acordo com o Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2020, a produção de energia solar saltou de 21MW no ano de 2015 para 2473MW em 2019.

Até recentemente, toda tecnologia fotovoltaica era importada e, portanto, seu valor estava vinculado ao dólar. Com a instalação de algumas fábricas em solo brasileiro os dispositivos fotovoltaicos se tornaram mais acessíveis a uma parcela da população. Ainda assim, calcula-se que o valor empreendido na aquisição e instalação destes dispositivos em residências restitua-se em prazos superiores a dez anos, restringindo o investimento àqueles com situação financeira superior.

Embora os números exprimam insignificância quando comparado com outras fontes de energia, a solar possui espaço para rápido crescimento. Discussões de cunho ambiental, preocupações com construções de hidrelétricas e outras usinas e incentivo fiscal fazem da conversão de energia solar em elétrica uma apreciada em todo o mundo.

	2013	2014	2015	2016	2017	Δ% (2017/2016)	Part. % (2017)	
Mundo	**1.133**	**1.172**	**1.207**	**1.242**	**1.267**	**2,0**	**100,0**	**World**
China	280	305	319	332	344	3,5	27,1	China
Estados Unidos	102	102	102	103	103	-0,1	8,1	United States
Brasil	86	89	92	97	100	3,5	7,9	Brazil
Canadá	76	76	79	80	81	0,7	6,4	Canada
Rússia	50	51	51	52	52	0,3	4,1	Russia
Japão	49	50	50	50	50	-0,2	3,9	Japan
Índia	41	41	43	45	45	1,8	3,6	India
Noruega	31	31	31	32	32	0,3	2,5	Norway
Turquia	22	24	26	27	27	2,2	2,2	Turkey
França	26	26	26	26	26	0,4	2,0	France
Brasil (3º)	86	89	92	97	100	3,5	7,9	Brazil
Outros	371	378	387	400	407	1,9	32,2	Other

Fonte: U.S. Energy Information Administration (EIA); para o Brasil: Balanço Energético Nacional 2020; BR-inclui autoprodução, Inclui a parte nacional (BR) de Itaipú.

Figura 5 – Capacidade de geração de energia, em GW, por usinas hidrelétricas. O Brasil ocupa a terceira posição no ranking mundial. Dados do Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2020.

	2013	2014	2015	2016	2017	Δ% (2017/2016)	Part. % (2017)	
Mundo	**1.342**	**1.509**	**1.719**	**1.972**	**2.267**	**14,9**	**100,0**	**World**
China	206	243	294	389	502	29,2	22,1	China
Estados Unidos	275	304	323	374	423	13,1	18,7	United States
Alemanha	137	152	177	177	203	15,1	9,0	Germany
Japão	73	83	97	109	125	14,9	5,5	Japan
Índia	61	69	79	107	123	14,4	5,4	India
Reino Unido	50	61	81	83	98	18,2	4,3	United Kingdom
Brasil	47	58	70	84	95	13,3	4,2	Brazil
Itália	61	64	65	68	70	3,3	3,1	Italy
Espanha	74	70	68	67	69	2,0	3,0	Spain
França	30	33	39	41	46	10,8	2,0	France
Brasil (7º)	47	58	70	84	95	13,3	4,2	Brazil
Outros	327	372	425	474	513	8,3	22,6	Other

Fonte: U.S. Energy Information Administration (EIA); para o Brasil: Balanço Energético Nacional 2020.
Nota: Fontes alternativas – eólica, solar, das marés, das ondas, biomassa e resíduos.
Para o Brasil, apenas biomassa (lenha, bagaço de cana e lixívia) e eólica.

Figura 6 – Capacidade de geração de energia, em GW, utilizando fontes alternativas. Dados do Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2020.

1.2 O POTENCIAL DO TERRITÓRIO BRASILEIRO

Para que o dispositivo fotovoltaico seja eficaz e justifique seu investimento é necessário que o potencial fotovoltaico da região seja elevado. A Figura 7 apresenta o potencial fotovoltaico de todos os países; a escala de cores distingui as regiões com maior incidência de luz e, consequentemente, maior potencial. É evidente que os dispositivos fotovoltaicos podem compôr a matriz energética de todos os países.

Com exceção dos países próximos aos polos, todo o globo possui elevado potencial de geração elétrica. De acordo com a Figura 6, a China e os Estados Unidos lideram a geração de energia utilizando fontes alternativas, dentre elas a solar. A Figura 8 apresenta o potencial desses países. Nos Estados Unidos, o potencial varia de 2,0kWh/kWp/Dia no extremo oeste do estado de Washington até 5,6kWh/kWp/Dia nos estados da Califórnia, Arizona e Novo México. Já no território chinês, o maior valor médio de incidência solar é registrado na região vizinha ao Nepal e a Índia.

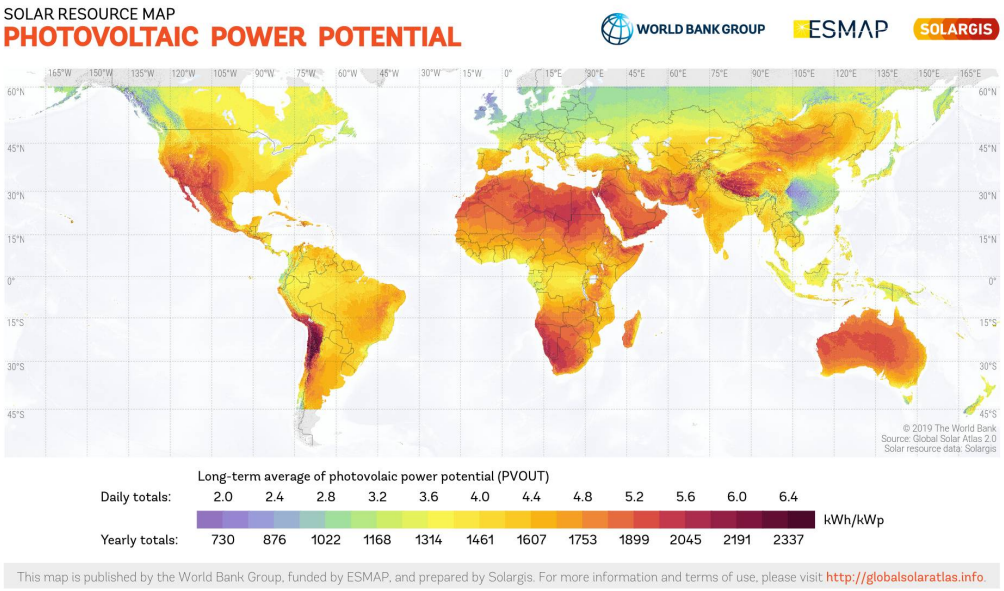


Figura 7 – Potencial fotovoltaico do mundo. A escala de cores varia do azul (2kWh/kWp) até o preto (6,4kWh/kWp). © 2019 The World Bank, Source: Global Solar Atlas 2.0, Solar resource data: Solargis.

O extenso território brasileiro, além de muito rico em rios e potencial hidrelétrico, posiciona-se quase que integralmente no centro do globo terrestre, isto é, entre

a linha do Equador e o trópico de Capricórnio. Essa distribuição pelo centro do planeta, semelhante ao da África e da Oceania, confere um clima tropical de muito calor e, principalmente, exposição aos raios solares.

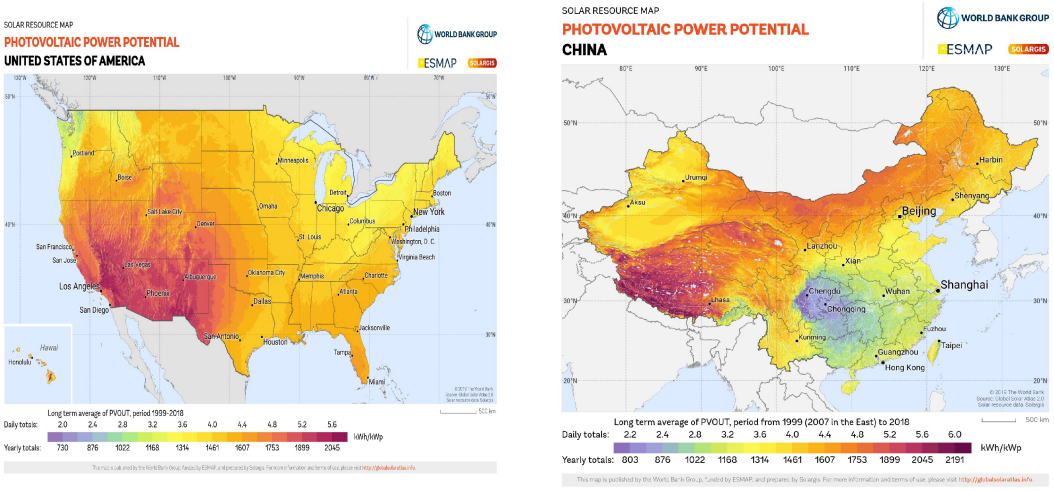


Figura 8 – Potencial fotovoltaico dos Estados Unidos (esquerda) e da China (direita). © 2019 The World Bank, Source: Global Solar Atlas 2.0, Solar resource data: Solargis.

Evidenciado na Figura 9, o potencial de energia fotovoltaica é elevado em todo o território brasileiro. Nota-se, entretanto, que a maior média registrada de incidência solar é de *apenas* 4,8kWh/kWp/Dia, inferior ao da China e dos Estados Unidos. Contudo, há maior homogeneidade por toda a extensão terrestre; enquanto os outros dos paises possuem o menor valor da escala por volta de 2kWh/kWp/Dia, a menor incidência luminosa no Brasil é capaz de gerar pelo menos 3,8kWh/kWp/Dia. Logo, mesmo regiões conhecidas pelas chuvas, como Curitiba - a Londres brasileira, possuem elevada capacidade de conversão elétrica.



Figura 9 – Potencial fotovoltaico do Brasil. A região de menor potencial fotovoltaico corresponde ao litoral da região sul e sudeste, bem como o oeste do Amazonas. © 2019 The World Bank, Source: Global Solar Atlas 2.0, Solar resource data: Solargis.

1.3 NOVAS POSSIBILIDADES COM OS SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

Desde a Convenção Climática do Rio de Janeiro, realizada em 1992 e denominada ECO-92, diversas outras convenções e tratados trouxeram à tona problemas

ambientais como aumento do desmatamento de florestas, emissão de gás carbônico e potencialização do efeito estufa, geração de energia e outros. O final do século XX foi marcado por um crescente interesse da comunidade científica pelo meio ambiente, que resultou na criação de novas áreas de pesquisa, desenvolvimento de materiais e dispositivos eletrônicos *ecofriendly* e alternativas energéticas renováveis para o petróleo e seus derivados. No contexto desta corrida científica, os dispositivos responsáveis por captação e conversão da energia solar e armazenamento de energia elétrica ganharam notoriedade.

Moléculas orgânicas se destacaram no cenário científico nas últimas duas décadas. São várias suas aplicações nas áreas de ciências médicas, como o desenvolvimento de fármacos encapsulados (SALATA, 2004), e até mesmo a criação de sensores biocompatíveis (KURIBARA et al., 2012; SEKITANI et al., 2010); e também na eletrônica molecular, como por exemplo os dispositivos fotovoltaicos orgânicos e os diodos emissores de luz orgânicos (OBERHOFER; REUTER; BLUMBERGER, 2017). Materiais orgânicos têm mostrado uma enorme versatilidade no que diz respeito a aplicações em geração (GAO et al., 2019; YE et al., 2019; MENEZES et al., 2018; PATI et al., 2017) e armazenamento de energia (RENAULT et al., 2016; SCHON et al., 2016; MARCHIORI; BRANDELL; ARAUJO, 2019; ACKER et al.,). Tais materiais se destacam devido a comparável facilidade de síntese em relação aos compostos inorgânicos, diminuindo custos laboratoriais e procedimentais. Além disso, materiais orgânicos são formados por elementos químicos abundantes (usualmente carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre), podendo muitas vezes serem obtidos através de biomassa (LIMA et al., 2019).

Comparado aos semicondutores inorgânicos como o silício, germânio e óxidos metálicos - matéria prima dos dispositivos fotovoltaicos convencionais e comercializados, os semicondutores a base de carbono oferecem muitas vantagens (GREEN, 2016; RANJAN et al., 2011; PIZZINI; ACCIARRI; BINETTI, 2005; ZHAO; CHAUDHRY; MEI, 2017). Através da manipulação da cadeia atômica, diversas propriedades físico-elétricas de interesse podem ser obtidas (DONG et al., 2013); a solubilidade dos polímeros permite que dispositivos sejam construídos em larga escala e com menor custo através de técnicas como *spray coating*, *inkjet printing* e outras variações (KREBS, 2009). A temperatura de manipulação reduzida e a flexibilidade mecânica permitem o acesso a circuitos integrados e confecção de dispositivos

eletrônicos dobráveis (SIEGEL et al., 2010), como aqueles demonstrados na Figura 10. Por exemplo, enquanto a produção de um transistor a base de silício exige temperaturas superiores a $350°C$, os semicondutores orgânicos podem ser aplicados a temperaturas inferiores a $180°C$ (ALLARD et al., 2008).



Figura 10 – Dispositivos fotovoltaicos orgânicos instalados sobre a superfície de um tudo de ônibus da cidade de Curitiba. Note que as células de semicondutores orgânicos são flexíveis e se adaptam à curvatura do tubo. Fotografias de propriedade da Sunew®.

1.4 A SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL COMO FERRAMENTA DE PREVISÃO

O procedimento experimental para a criação de novos materiais ou confecção de dispositivos envolve diversas etapas e metodologias precisas e demoradas. Muitos solventes e polímeros amplamente utilizados por possuírem propriedades físico-elétricas interessantes são caros ou possuem disponibilidade limitada, o que dificulta a reprodução experimental. Com o rápido avanço tecnológico computadores, linguagens de programação e softwares foram especialmente desenvolvidos para reproduzir virtualmente aqueles experimentos caros e demorados realizados em laboratório. A conformação de moléculas, por exemplo, pode ser simulada através de softwares de Dinâmica Molecular (KARPLUS; MCCAMMON, 2002); propriedades microscópicas da matéria, como níveis de energia dos orbitais moleculares, podem ser obtidos através de softwares de química quântica (HEHRE; DITCHFIELD; POPLE, 1972).

Fora da escala microscópica, também é possível simular dispositivos elétricos

a fim de antecipar os efeitos que os materiais utilizados e suas disposições têm para a eficiência ou para a funcionalidade desejada. O método de Monte Carlo é um algoritmo conveniente para a descrição computacional de células solares orgânicas porque permite a implementação de diversos fenômenos físicos e estabelece uma hierarquia temporal entre eles através da seleção aleatória de números. Reproduzindo a simulação um grande número de vezes, a seleção de determinados eventos utilizando números randômicos torna-se uma média que descreve com grande precisão o comportamento real. Essa técnica será utilizada na primeira parte deste trabalho.

Técnicas computacionais também podem ser empregadas para estudar efeitos relacionados à geração de cargas livres. Em posse de uma teoria cinética de cargas previamente desenvolvida, números aleatórios serão empregados para perturbar fisica e energeticamente os sítios que podem ser ocupados pelas cargas em análise. A descrição teórica e computacional do problema abordado será discutida na segunda parte deste trabalho.

1.5 OBJETIVOS GERAIS

São as propriedades físico-elétricas que limitam a eficiência de um dispositivo fotovoltaico orgânico; o mecanismo por trás da geração de cargas livres permanece desconhecido e carece de entendimento. Com a realização de simulações utilizando números randômicos, isto é, o método de Monte Carlo, o presente trabalho tem como objetivo fornecer uma compreensão mais profunda da atuação das propriedades de transporte em dispositivos orgânicos. Será utilizado tal método para simular o funcionamento de células solares orgânicas; o programa utilizado foi desenvolvido por Jonas Alexandre Govatski como parte de seu doutorado (GOVATSKI, 2018), e aqui explorado para comparação com resultados experimentais. A fim de compreender alguns fenômenos relativos à geração de cargas livres nos dispositivos fotovoltaicos, números aleatórios serão utilizados para simular desordem energética, posicional e angular de uma teoria cinética dos éxcitons que considera a influência do campo elétrico.

1.5.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Simular um dispositivo fotovoltaico orgânico utilizando o método de Monte Carlo Cinético;
- verificar a influência das propriedades de transporte das cargas sobre a densidade de corrente de curto circuito J_{sc} e a tensão de circuito aberto V_{oc};
- analisar o impacto da rugosidade na interface entre os materiais que compõem um OPV;
- descrever a teoria cinética do éxciton considerando a influência do campo elétrico, bem como desordens energética e posicional.

Uma vez que serão apresentadas duas modelagens computacionais para a descrição de diferentes fenômenos que ocorrem em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, o trabalho está particionado em dois. Inicialmente, apresentam-se fundamentos teóricos sobre os semicondutores orgânicos e a dinâmica geral de dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Nos capítulos três e quatro discute-se o uso do método de Monte Carlo para simular uma célula solar e verificar a influência de algumas propriedades físico-elétricas sobre a geração de corrente elétrica. Nos capítulos cinco e seis são apresentados a teoria cinética para a dissociação do éxciton previamente elaborada por Leandro Benatto e colaboradores, bem como as modificações promovidas pelo autor desta tese em colaboração com os demais autores para a inclusão de desordem energética e posicional.

2 A FÍSICA DOS SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

A propriedade de conduzir cargas não é inerente ao material orgânico; em sua grande maioria, tais materiais se apresentam como isolantes. A propriedade condutora de um material depende do espaçamento energético entre as bandas de valência e condução - energia de banda gap E_g - sendo que os semicondutores são caracterizados por possuirem E_g entre 0.5 e $4.0\,eV$. Dentre as propriedades que despertam interesse em materiais orgânicos para utilização em dispositivos fotovoltaicos, é a capacidade de absorver fótons com comprimento de onda de todo o espectro visível da luz solar a mais importante; a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução é equivalente à energia dos fótons que compõem a luz visível. Essa propriedade será discutida na próxima seção.

Existe outra propriedade dos semicondutores orgânicos que deve ser analisada para maximizar a eficiência de um dispositivo eletrônico. É a propriedade de transporte das cargas: a mobilidade eletrônica. A mobilidade eletrônica μ é definida como a velocidade que as partículas obtém em resposta a aplicação de um campo elétrico externo:

$$\mu_{ij} = \frac{\langle v \rangle_i}{F_j} \,, \tag{2.1}$$

em que $\langle v \rangle_i$ denota a i-ésima componente da média temporal da $\langle \vec{v} \rangle$, e F_j a j-ésima componente do campo elétrico $\mathbf{F}$ (OBERHOFER; REUTER; BLUMBERGER, 2017).

A resposta da velocidade em função de um campo elétrico aplicado é comumente descrita em função do coeficiente de difusão das cargas. A Equação de Einstein-Smoluchowski é a conexão entre a mobilidade de portadores de carga e teoria cinética clássica:

$$\mu_{ij}^{ES} = \frac{D_{ij}(\mathbf{F})\, q}{k_B\, T} \,, \tag{2.2}$$

sendo D_{ij} componentes do tensor de difusão $\vec{D}$, q a carga da partícula, e $k_B\,T$ a energia térmica. A Equação 2.2 trata a difusão de cargas como um caminhar

aleatório pelo material.

Obter valores experimentais ou teóricos para as mobilidades de cargas é trabalhoso e delicado; diferentes técnicas ou abordagens são necessárias para diferentes regimes de localização de cargas. Tipicamente, três regimes são levados em consideração: estados eletrônicos bem localizados, de forma que as cargas realizam saltos entre os sítios; estados completamente delocalizados, onde há estrutura de bandas; e um estado intermediário. As moléculas que compõem os semicondutores orgânicos interagem predominantemente por forças fracas de van der Waal, criando estados localizados que impõem uma barreira energética para o transporte de cargas (KARL, 2003).

O transporte por hopping assume que o portador de carga está localizado em um sítio no material - que, dependendo do grau de localização, pode ser uma molécula inteira, parte de uma molécula ou polímero, e até uma quantidade discreta de moléculas - e se move entre sítios vizinhos através de pulos discretos. Existem algumas teorias para explicar a localização de cargas e seu transporte pelo material, sendo a teoria de pólarons a mais aceita. A presença de uma carga elétrica em uma molécula ou cadeia induz uma distorção elétrica e espacial na própria e em moléculas vizinhas, como uma tentativa de estabilizar a carga localizada. A esse sistema, composto pela carga localizada e distorção da rede atômica, dá-se o nome de pólaron: uma quasi-partícula cuja origem é o acoplamento elétron-fônon. Nos semicondutores orgânicos, o transporte de cargas se dá pelo deslocamento de pólarons.

Os saltos entre sítios vizinhos podem ser descritos através da taxa de transferência de carga, conhecida como taxa de Miller-Abrahams (MILLER; ABRAHAMS, 1960):

$$\omega_h^{ij} = \omega_h^0 e^{-2\gamma R_{ij}} \begin{cases} e^{-\Delta E_{ij}/k_b T} & \text{se } \Delta E_{ij} > 0 \\ 1 & \text{se } \Delta E_{ij} < 0 \end{cases} . \tag{2.3}$$

Na equação 2.3, os índices i e j caracterizam sítios vizinhos; o termo ω_h^0 é a taxa de hopping, o parâmetro γ especifica a localização das funções de onda das partículas e R_{ij} é a distância entre os sítios. Nota-se que, para o salto entre sítios adjacentes, é necessário superar a energia térmica, ou seja, deve-se levar em consideração a diferença energética ΔE_{ij}. A relação entre a taxa de hopping e a mobilidade das cargas está no termo ω_h^0 (WATKINS; WALKER; VERSCHOOR,

2005):

$$\omega_h^0 = \frac{k_B T\,\mu}{qR^2}\, e^{2\gamma R}\ . \tag{2.4}$$

O hopping corresponde ao tunelamento que as cargas precisam realizar para transitar do orbital atômico que se encontram para o adjacente livre. É referido como um salto entre os sítios e, como expresso na equação (2.4), depende da energia térmica que possui e da mobilidade eletrônica, mas também é inversamente proporcional à distância entre os orbitais. Na primeira parte deste trabalho, o método de Monte Carlo também será empregado para verificar como a mobilidade eletrônica μ das cargas atua sobre a geração de fotocorrente.

2.1 POLÍMEROS CONJUGADOS

Polímeros são macromoléculas formadas pela união de moléculas simples, chamadas monômeros. Polímeros conjugados são aqueles cujos átomos da cadeia principal, predominantemente átomos de carbono, possuem intercalação de ligação duplas e simples. Um dos polímeros mais utilizados na confecção de de células solares e leds orgânicos é o Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) (YANG et al., 2019), cuja estrutura química está representada na Figura 11.

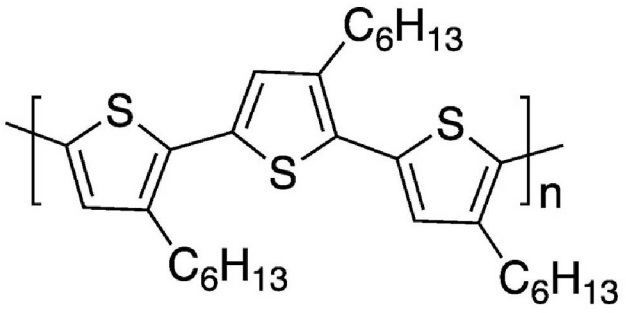
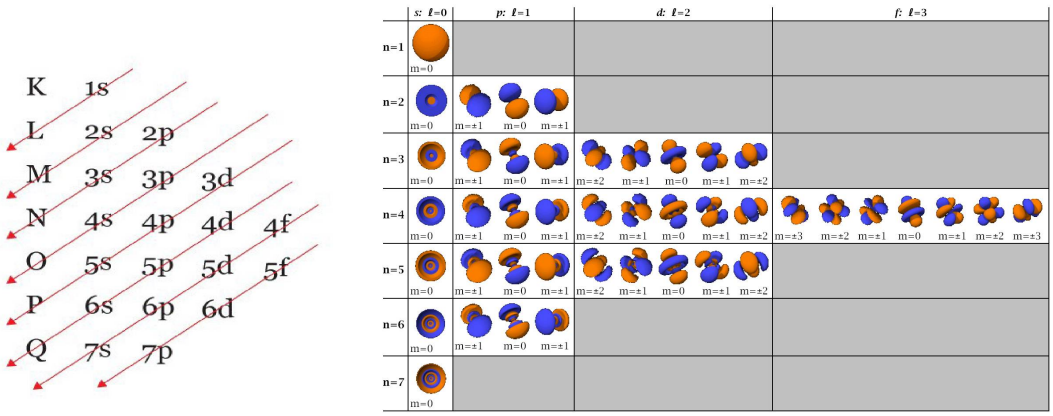


Figura 11 – Uma molécula do polímero P3HT. A intercalação das ligações simples e duplas entre respectivos átomos de carbono é o que caracteriza a classe de polímeros conjugados.

Tais polímeros ganharam destaque na confecção de dispositivos fotovoltáicos devido à capacidade de excitar portadores de carga para a banda de condução com

a absorção de fótons com energia - e comprimento de onda - correspondente ao espectro visível da luz. A geração de cargas mediante interação com a luz solar é possível em consequência da hibridização dos orbitais atômicos de átomos de carbono adjacentes (FRIEND et al., 1999).

Não mais tratando a partícula elementar como de fato uma partícula, a mecânica quântica aborda o elétron como uma função de onda que se espalha por todo o espaço e que possui diferentes probabilidades de ser encontrado em diferentes regiões; os orbitais atômicos correspondem as regiões onde a órbita da função de onda possui maior amplitude ou probabilidade. Cada orbital em um átomo é caracterizado por um conjunto único dos números quânticos n, l e m, que estão relacionados com a energia, o momento angular e a projeção do momento angular, respectivamente. Além disso, deve-se levar em consideração o *princípio de exclusão de Pauli*: dois férmions idênticos não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente. A distribuição eletrônica em estados - diagrama de Pauling - é consequência das diferentes combinações dos números quânticos descritos anteriormente. Para cada estado, ou conjunto de números quânticos, a densidade de probabilidade da função de onda do elétron possui uma geometria única, como mostra a Figura 12.

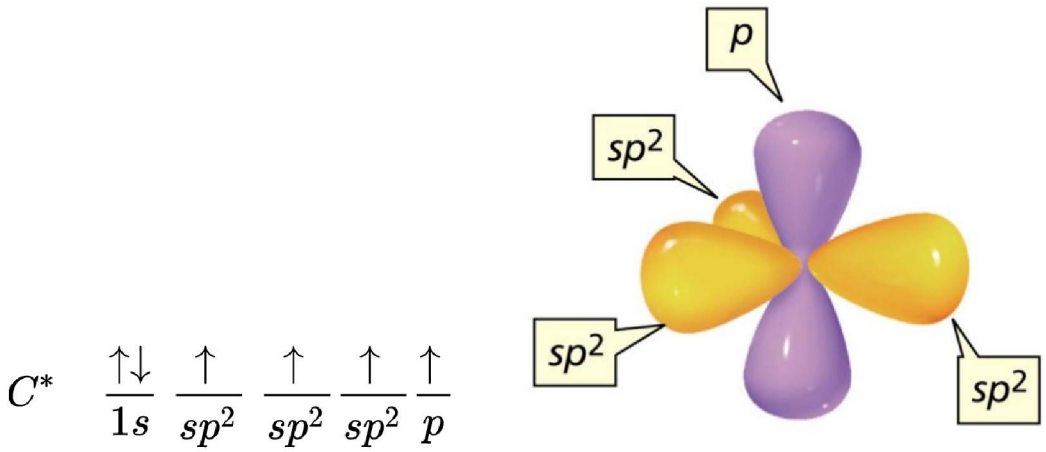


(a) (b)

Figura 12 – Em (a), o diagrama de Pauling para determinar a distribuição eletrônica e (b), a geometria dos orbitais associados com cada estado eletrônico.

Tendo o carbono número atômico seis, sua distribuição eletrônica resulta em $1s^2 2s^2 2p^2$, indicando que o o orbital p possui dois elétrons desemparelhados. Erroneamente, a teoria de bandas de valência afirma que o carbono deveria realizar duas

ligações covalentes para estabilizar os elétrons; no entanto, ocorre a hibridização dos orbitais. Em polímeros conjugados, os elétrons que ocupam o segundo nível, $2s^2$, são redistribuídos para o orbital seguinte resultando na formação de 3 orbitais sp^2 de geometria trigonal plana e um orbital $2p_z$ que não é hibridizado, perpendicular ao plano gerado pelos outros orbitais. Pode-se ilustrar essa nova distribuição como na Figura 13:



(a) (b)

Figura 13 – Distribuição eletrônica em um átomo de carbono. Deve-se preencher inicialmente os orbitais com menor energia (orbitais s), para então passar para os orbitais p.

Uma vez que o átomo de Carbono possui quatro orbitais atômicos disponíveis para interagir, isto é, com elétrons desemparelhados, realiza quatro ligações covalentes para se estabilizar. Quando átomos de C são posicionados adjacentes, como em uma cadeia polimérica, ocorre a sobreposição dos orbitais resultando em orbitais σ ou π e seus orbitais antiligantes σ^* e π^*.

Se as sobreposições forem construtivas, têm-se um orbital ligante, caso contrário um orbital antiligante. Os orbitais híbridos sp^2 se sobrepõem frontalmente formando uma ligação σ, enquanto que a ligação π surge da sobreposição longitudinal de orbitais p, como ilustra a Figura 14:

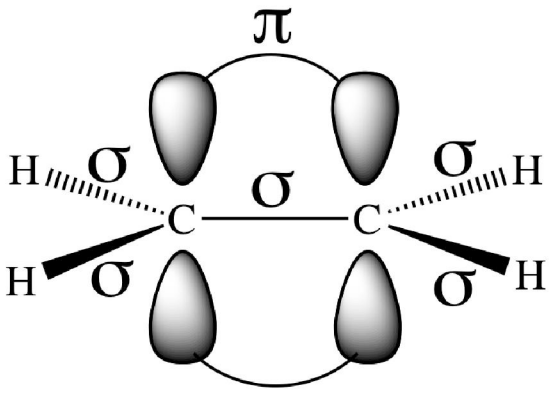


Figura 14 – Origem das ligações σ e π entre átomos de carbono.

As ligações π são delocalizadas. O orbital ligante π corresponde ao orbital molecular mais alto ocupado, comumente abreviado por HOMO -*highest occupied molecular orbital* enquanto que o orbital anti-ligante π^* é o orbital molecular mais baixo desocupado, chamado de LUMO - *lowest unoccupied molecular orbital*. Em semicondutores orgânicos, o HOMO assume o papel de banda de valência, enquanto que o LUMO é o equivalente da banda de condução. A diferença de energia entre os níveis HOMO e LUMO é a banda gap de materiais orgânicos, tipicamente de $0.5 - 4$ eV (RIVERS, 2007).

Dessa forma, os polímeros conjugados conseguem absorver fótons com energia correspondente ao espectro de luz visível emitida pelo sol. Quando o polímero absorve um fóton há a excitação de um elétron para o orbital π^*, deixando um buraco no orbital π; devido à baixa constante dielétrica do meio, a atração coulombiana entre as cargas é superior ao que se verifica em semicondutores inorgânicos e, por isso, as partículas continuam ligadas[1]. A esse sistema elétron-buraco dá-se o nome de **éxciton**; nas células solares, os éxcitons são dissociados para gerar cargas livres e dão origem à corrente elétrica.

[1] A energia de ligação ou interação é dada pela lei de Coulomb:

$$E_b = \frac{q^2}{4\,\pi\,\epsilon_0\,\epsilon_r\,a}\,, \tag{2.5}$$

onde q é a carga elétrica, ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo, ϵ_r a constante dielétrica relativa do meio e a a distância entre o elétron e o buraco. A constante dielétrica relativa de semicondutores orgânicos possui valores entre 3-4.

2.2 A DINÂMICA DE UM DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO ORGÂNICO

Dispositivo fotovoltaico é aquele que responde à incidência luminosa com a geração de corrente elétrica. Tais dispositivos orgânicos possuem como camada ativa, isto é, camada fotossensível, um polímero conjugado. Como descrito no capítulo anterior, polímeros conjugados fazem parte dos semicondutores orgânicos e se destacam para aplicação em OPV (do inglês, *organic photovoltaics*) porque conseguem absorver fótons com energia que compreende todo o espectro visível da luz.

2.2.1 OS FENÔMENOS POR TRÁS DA GERAÇÃO DE FOTOCORRENTE

São vários os processos físicos que ocorrem em uma célula solar orgânica para geração de corrente elétrica. Os processos dependem de propriedades físicas dos materiais utilizados, que interferem na taxa com que ocorrem. Os processos se dão na seguinte ordem:

i) Absorção de fótons e geração do éxciton.

Quando fótons incidem sobre a camada ativa do dispositivo, pode haver transferência de energia e consequente excitação de elétrons em alguma molécula ou cadeia. Quando excitado com energia igual a E_g, o elétron é transferido para o orbital mais baixo desocupado - LUMO - que é o análogo da banda de condução em materiais inorgânicos, deixando um buraco de carga positiva em seu orbital de origem - HOMO. O elétron excitado permanece ligado ao buraco por uma força coulombiana intensificada pela baixa constante dielétrica dos semicondutores orgânicos. Esse par elétron-buraco é conhecido como éxciton singleto.

ii) Difusão e dissociação do éxciton.

Uma vez criados, os éxcitons singletos se difundem pelo polímero semicondutor realizando saltos, mecanismo conhecido como *hopping*. O deslocamento é guiado pelo campo elétrico produzido pelo gradiente entre as funções trabalho dos eletrodos. Para que haja a dissociação e geração de cargas livres, é necessário que haja regiões

com diferentes eletronegatividades para receber o elétron excitado. Por isso, dispositivos fotovoltaicos orgânicos possuem dois materiais distintos - um doador, que doará elétrons, e um aceitador para capturar a carga doada. Uma célula solar orgânica está esquematizada na Figura 15.

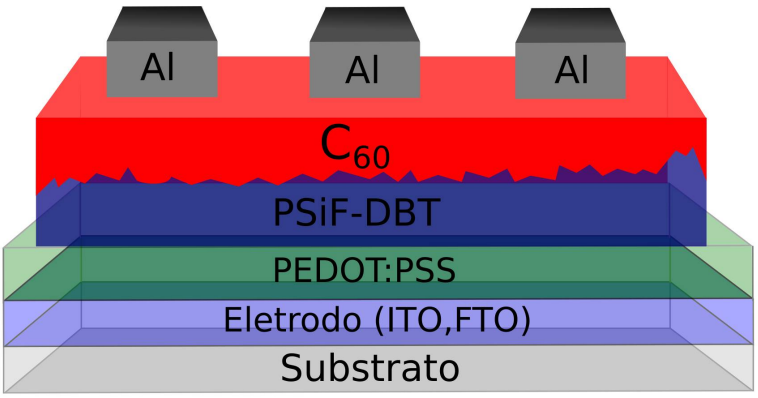


Figura 15 – Ilustração de uma célula solar orgânica de bicamada. O polímero PSiF-DBT é a camada ativa e parte doadora de elétrons, enquanto que o Fulereno C_{60} é a parte aceitadora.

O dispositivo é construído depositando-se um eletrodo transparente sobre um substrato, também transparente; são comumente utilizados para compôr o ânodo óxido de estanho e índio (ITO - *Indium Tin Oxide*) e o óxido de estanho dopado com fluor (FTO - *Fluorin Tin Oxide*). Tais óxidos são responsáveis pela injeção e captura de buracos. O polímero Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli(estirenosulfonado) (PEDOT:PSS) possui alta condutividade e é responsável por transportar os buracos até o eletrodo (KIM et al., 2011). Então, há a camada ativa do dispositivo constituída de dois materiais: um polímero doador de elétrons e outro material aceitador destas cargas.

A Figura 15 apresenta a camada ativa como sendo constituída pelo Poli[2,7-(9,9-bis (2- etilhexil)-dibenzosilole) alt-4,7-bis (tiofen2-il) benzo-2,1,3-tiadiazol] (PSiF-DBT) e pelo fulereno C_{60}. A parte doadora do dispositivo - o PSiF-DBT - é a região onde haverá absorção de fótons e excitação eletrônica seguida da geração do éxciton, como descrito anteriormente. De orbital em orbital, esse par de cargas realiza saltos - *hopping* - sendo arrastado pelo campo elétrico gerado pela diferença de potencial dos eletrodos. É na interface com o material aceitador (C_{60}, no exemplo

apresentado), cuja nomenclatura se dá por sua capacidade de receber elétrons, que ocorre a dissociação do éxciton.

Os dispositivos construídos na estrutura de bicamada, como esquematizado na Figura 15, precisam ser extremamente finos. Depois de criado, o éxciton possui um tempo de vida da ordem de 500 ps (SCHARBER; SARICIFTCI, 2013), e por isso consegue se deslocar por uma distância máxima muito pequena, denominada comprimento de difusão. O comprimento de difusão varia entre materiais, mas é da ordem de 10 a 40 nm (PEUMANS; YAKIMOV; FORREST, 2003; GÜNES; NEUGEBAUER; SARICIFTCI, 2007). Portanto, a construção de OPVs é tal que éxcitons são gerados o mais próximos possível da interface.

iii) Transporte de cargas.

Após a dissociação do éxciton, as cargas livres são transportadas até seus respectivos eletrodos; o elétron se desloca pelo material aceitador até o cátodo, enquanto o buraco permanece no doador e se difunde até o ânodo. A difusão das cargas livres se dá pelo mesmo mecanismo anterior, o *hopping*.

Durante seu deslocamento até o eletrodo, as cargas podem sofrer recombinação. Armadilhas na superfície do material, contatos impróprios entre a camada ativa e os eletrodos coletores e defeitos auxiliam na captura de cargas e diminuição da eficiência do dispositivo.

A dinâmica dos saltos entre sítios disponíveis influencia fortemente na mobilidade dos portadores de carga, como indicado no capítulo anterior. A mobilidade dos elétrons chega a ser duas ordens de grandeza maior que a dos buracos, e por isso é comum técnicas de tratamento térmico (conhecido por *annealing*) e adição de outros compostos orgânicos para modificar a morfologia do filme e aumentar a mobilidade das cargas positivas, a fim de balancear o transporte das cargas (MACEDO et al., 2011).

iv) Extração de cargas.

Situando-se próximo dos eletrodos, as cargas livres podem então ser extraídas para gerar fotocorrente. A coleta dos portadores depende do alinhamento dos níveis de energia dos materiais que compõem a camada ativa com a função trabalho dos respectivos eletrodos. No dispositivo ilustrado na Figura 15, o PEDOT:PSS é responsável pelo transporte de buracos até o ânodo, além de diminuir a altura da

barreira de energia entre o polímero e o eletrodo, facilitando a coleta.

2.3 GERAÇÃO DE CARGAS LIVRES

A eficiência da conversão de energia em células solares orgânicas aumentou grandemente nas últimas décadas em virtude de melhorias nos procedimentos experimentais e maior precisão na manipulação de materiais. No entanto, muitas questões fundamentais a respeito dos mecanismos de funcionamento destes dispositivos continuam inexploradas ou controversas e limitam um progresso tecnológico maior; o maior debate ocorre em relação a geração de cargas livres e recombinação na interface entre os materiais doador e aceitador (GAO; INGANÄS, 2014).

Materiais orgânicos apresentam constante dielétrica entre 3-4, inferior à constante de materiais inorgânicos (ARKHIPOV; HEREMANS; BÄSSLER, 2003). Por consequência, a interação coulombiana entre o par elétron-buraco é maior. Na interface entre os materiais doador e aceitador, tais éxcitons fortemente atraídos podem originar os estados de transferência de carga e dissociar. O estado de transferência de carga (do inglês, *charge-transfer state*) é formado quando o elétron é transferido para o material mais eletronegativo - o aceitador - e continua ligado ao buraco no material doador. Essa transferência ocorrerá quando a diferença de energia entre os níveis moleculares mais baixos desocupados (LUMO - *lowest unoccupied molecular orbitals*) de ambos os materiais for da ordem ou superior à energia de ligação do éxciton E_b^{exc} (GAO; INGANÄS, 2014). Os níveis energéticos moleculares e a formação do estado de transferência de carga estão representados na Figura 16.

A energia de ligação E_b^{CT} do estado de transferência de carga encontra-se no intervalo de $0.1 - 0.5$ eV (ZHU; YANG; MUNTWILER, 2009), três ordens de grandeza maior do que a energia térmica em temperatura ambiente ($k_b T \sim 25$ meV, onde k_b é a constante de Boltzmann); logo, a energia térmica não é capaz de neutralizar a atração coulombiana e limita a performance do dispositivo (CLARKE; DURRANT, 2010). Têm-se, assim, a questão fundamental: qual é o mecanismo por trás da separação do estado CT e geração de cargas livres. Inicialmente, verificou-se que a dissociação eficiente só ocorria na interface dos materiais doador e aceitador cuja *driving force*, isto é, a diferença de energia livre de Gibbs ΔG

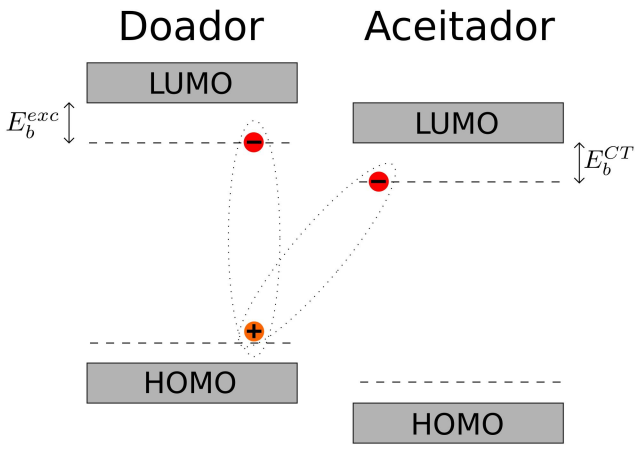


Figura 16 – Formação do estado de transferência de carga (CT). As energias de ligação do éxciton e do estado CT são relativas ao LUMO do doador e aceitador, respectivamente.

entre os estados singleto e CT, fosse superior à energia de ligação das cargas. Essa condição é satisfeita pelas moléculas de Fulereno, a exemplo da célula discutida na seção anterior, que compõem a parte aceitadora do dispositivo (HENDRIKS et al., 2014). Contudo, uma elevada eficiência de dissociação de cargas foi alcançada por novas células fotovoltaicas construídas utilizando moléculas aceitadoras diferentes do fulereno e que possuem pequena driving force (LI et al., 2019).

Na tentativa de obter alguma informação, vários autores investigaram efeitos como *dark dipoles* (dipolos intrínsicos) (ARKHIPOV; HEREMANS; BÄSSLER, 2003; WIEMER et al., 2011), desordem (PEUMANS; FORREST, 2004), delocalização de carga (ATHANASOPOULOS et al., 2017), massa efetiva (SCHWARZ et al., 2013) e entropia (GREGG, 2011), mas a importância desses fenômenos para a dissociação ainda é questionável (ONO; OHNO, 2018). Recentemente, Leandro Benatto e colaboradores publicaram uma teoria cinética resolvida no estado estacionário para descrever os fenômenos dos quais um éxciton pode participar (BENATTO et al., 2020a). O autor da presente tese e os autores do referido artigo adaptaram o modelo para incluir efeitos de desordem energética e posicional nos éxcitons que alcançam a interface do OPV; tal discussão é elaborada nos capítulos cinco e seis.

3 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL UTILIZANDO O MÉTODO DE MONTE CARLO

Para que o método de Monte Carlo gere resultados confiáveis e estatisticamente corretos, deve-se prezar que o gerador de números aleatórios possua um grande intervalo numérico entre possíveis repetições. Mais do que isso, deve-se utilizar o algoritmo correto para o fenômeno em análise (SAWILOWSKY, 2003). Esses são critérios essenciais para uma simulação computacional, uma vez que não é possível gerar números totalmente aleatórios em um computador; utilizando-se procedimentos determinísticos, os pseudo-geradores - como são chamados as funções das linguagens de programação - sempre utilizam o número sorteado anterior para gerar o próximo. É por isso que, para se aproximar da realidade, simulações utilizando tal método possuem uma grande quantidade de repetições - o que, muitas vezes, torna a análise extremamente demorada.

Para verificar os fenômenos que ocorrem em uma célula solar e relacionar com propriedades físicas dos materiais, Jonas Alexandre Govatski desenvolveu um programa escrito na linguagem FORTRAN90 para representar tridimensionalmente uma célula solar (GOVATSKI, 2018). Dentre as propriedades físicas consideradas estão as funções trabalho dos eletrodos, diferença energética entre os orbitais ocupados e desocupados, e mobilidade eletrônica.

Utilizando-se de um programa semelhante, um dos objetivos deste trabalho é compreender a influência da interface entre os materiais aceitador e doador e sua relação com a mobilidade eletrônica. Por isso, detalhes sobre os procedimentos computacionais e grandezas utilizadas serão apresentados na próxima seção.

3.1 O MÉTODO DE MONTE CARLO CINÉTICO, O ALGORÍTMO BKL E A DINÂMICA DE UM OPV DE BICAMADA

O método de Monte Carlo reside, basicamente, na geração de números aleatórios e associação com eventos. Pode-se definir intervalos numéricos para representar determinadas grandezas, que serão selecionadas dependendo do número sorteado. Tais intervalos são estabelecidos a partir de taxas conhecidas e constantes, que são convertidas em probabilidade. Portanto, o método consiste na comparação dos números sorteados com a probabilidade dos eventos listados. Em sistemas fora do equilíbrio, como um processo difusivo de partículas carregadas, os eventos listados possuem ordem e tempo de execução; assim, deve-se impôr uma hierarquia temporal para os fenômenos simulados.

O método de Monte Carlo Cinético trata de fenômenos cinéticos, onde o tempo em que o sistema leva para alcançar o equilíbrio é um fator importante. Na simulação da célula solar utilizou-se o algoritmo BKL (BORTZ; KALOS; LEBOWITZ, 1975). O algoritmo, cujo nome é a junção das letras iniciais dos autores Bortz, Kalos e Lebowitz, estrutura-se da seguinte forma:

1. Cada fenomêno físico, descrito como *evento*, possui uma taxa particular ω_i, que é sua probabilidade de ocorrência por unidade de tempo;

2. no início da simulação o tempo é configurado como nulo, isto é, $t = 0$;

3. simultaneamente, as taxas de todos os processos são calculadas e somadas, resultando numa taxa total ω_T. Assim, por exemplo, se em um dado momento da simulação somente N eventos da lista inicial forem permitidos, então a taxa total será dada por

$$\omega_T = \sum_{i=1}^{N} \omega_i \ ; \tag{3.1}$$

4. a probabilidade de cada evento acontecer será:

$$P_i = \frac{\omega_i}{\omega_T} \ ; \tag{3.2}$$

5. um número aleatório ρ_1, dentro do intervalo [0,1], é sorteado. Ele será usado para selecionar um evento j da lista de acordo com os seguintes limites:

$$\sum_{i=1}^{j-1} P_i < \rho_1 \leq \sum_{i=1}^{j} P_i \; ; \tag{3.3}$$

6. outro número aleatório, ρ_2, é sorteado dentro do intervalo [0,1]. Dessa fez, ele será utilizado para atualizar o tempo da simulação:

$$\Delta t = -\frac{\ln \rho_2}{\omega_T} \tag{3.4}$$

7. após a atualização do tempo retorna-se a terceira etapa, e os itens seguintes são repetidos até que um tempo t_{max} pré-estabelecido seja atingido.

A implementação desse algoritmo no estudo da célula solar baseia-se no trabalho de Casalegno *et al* (CASALEGNO; RAOS; PO, 2010). O dispositivo fotovoltaico é representado por uma caixa de simulação tridimensional, como ilustra a Figura 17. Os sítios por onde as cargas elétricas transitam são representadas por cubos, cuja aresta corresponde ao parâmetro de rede a. Além disso, é feita a distinção entre o material que compõe a parte aceitadora e a parte doadora. Essa diferenciação entre os materiais se dá pela diferença energética dos orbitais moleculares ocupados e desocupados, isto é, o HOMO e LUMO, respectivamente; são, portanto, parâmetros de entrada no código fonte. Semelhantemente, o cátodo e ânodo, responsáveis pela captura das cargas negativas e positivas, respectivamente, se diferenciam nos valores da função trabalho inseridos no código.

O tamanho da caixa é determinado pelo conjunto de números (N_x,N_y,N_z), que indicam a quantidade de sítios nas três direções do espaço. O deslocamento das cargas se dá em todas as direções, mas os eletrodos são posicionados ao longo do eixo z. A separação entre as partes aceitadora e doadora é caracterizado pelo parâmetro I_z, que é o número de sítios do aceitador nessa mesma direção.

A absorção dos fótons só é permitida na parte doadora, e pode acontecer em qualquer sítio dessa região. A Figura 18 ilustra esse fenômeno. A taxa de absorção de luz se traduz na frequência com que éxcitons são criados, ou seja, utiliza-se a taxa ω_{exg} para descrever a criação dessas cargas ligadas.

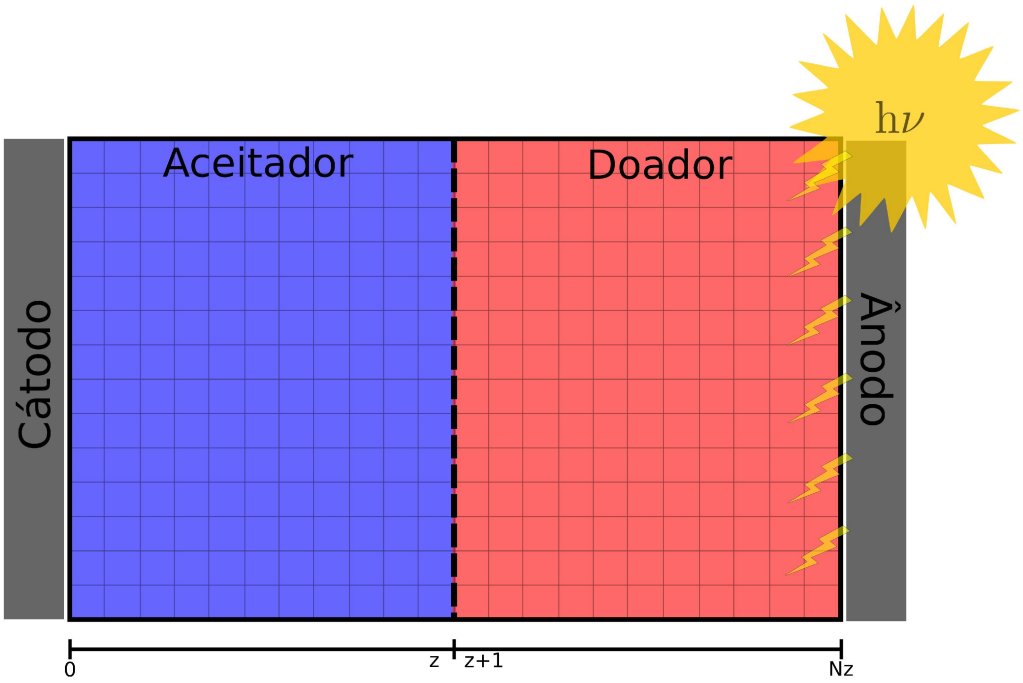


Figura 17 – Representação computacional de uma célula fotovoltaica. Em azul a parte aceitadora, e em vermelho a parte doadora do OPV. Além disso, os fótons incidem sobre sítios somente da parte doadora. Apesar da imagem representar a vista do plano, a simulação considera uma caixa tridimensional.

Como apresentado no capítulo anterior, a existência do éxciton está diretamente relacionada com a baixa constante dielétrica dos semicondutores orgânicos. Para se aproximar de uma descrição fiel, o código desenvolvido tem também como parâmetro a constante dielétrica ϵ.

Uma vez que os éxcitons são criados em sítios aleatórios e desocupados da parte doadora, começam a se deslocar. Na simulação, representado pela Figura 19, esse mecanismo, que se assemelha a saltos entre regiões suscetíveis, é modelado como transições entre primeiros vizinhos nos moldes de um movimento browniano tridimensional. A taxa para que as partículas ligadas saltem entre primeiros vizinhos é constante e dependente das seguintes grandezas:

$$\omega_{exh}^{ij} = \frac{L_D^2}{\tau_{ex}\, a^2} \ , \tag{3.5}$$

onde i e j indicam os sítios de origem e destino, L_D é o comprimento de difusão do

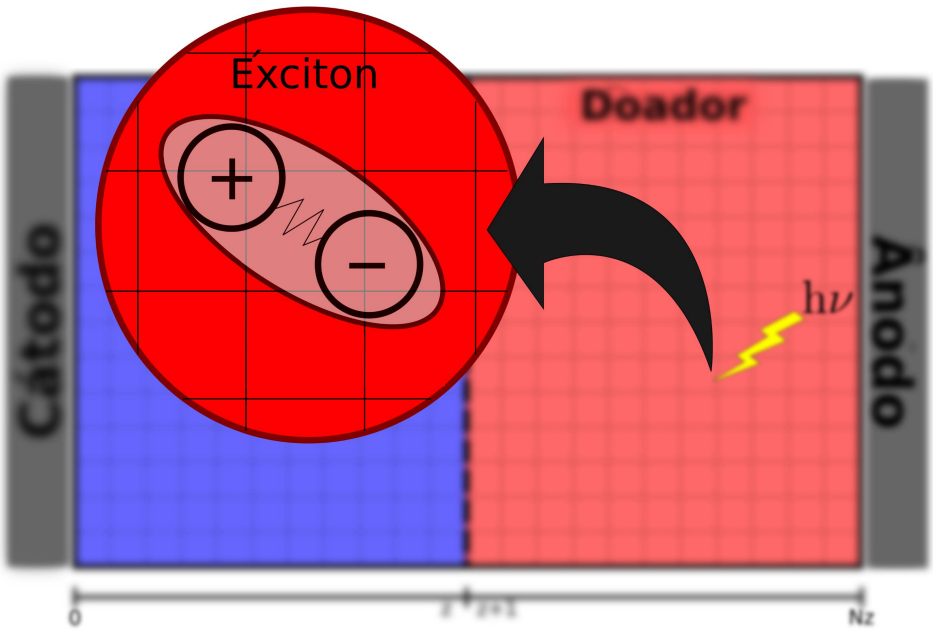


Figura 18 – Após a seleção aleatória de um sítio da parte doadora, pode-se haver a criação da partícula ligada éxciton. A probabilidade para que isso aconteça obedece a frequência ω_{exg}.

éxciton, τ_{ex} seu tempo de vida e a o parâmetro de rede ou tamanho do sítio. Esses três parâmetros são constantes e devem ser fornecidos ao código fonte.

Os eventos associados ao éxciton são ilustrados na Figura 20. Além do salto entre primeiros vizinhos, o par de cargas pode decair ao longo da simulação. A taxa de decaimento é descrita como:

$$\omega_{ex}^{\tau} = \tau_{ex}^{-1} \ . \tag{3.6}$$

Nesse trabalho, não é feita distinção entre os mecanismos responsáveis pelo decaimento, isto é, recombinação radiativa ou não-radiativa.

Até esse momento da simulação, todos os eventos podem acontecer. Enquanto centenas de éxcitons estão se deslocando, outras centenas estão recombinando e liberando o sítios para receber novas partículas. Pode-se ter, também, éxcitons que estejam se deslocando e que na próxima etapa sejam sorteados para decair.

Uma vez que o par de cargas ligadas alcança a interface entre os meios doador e aceitador, pode ocorrer a dissociação. Como discutido no capítulo anterior, o mecanismo responsável pela dissociação ainda é desconhecido. Sabe-se, no

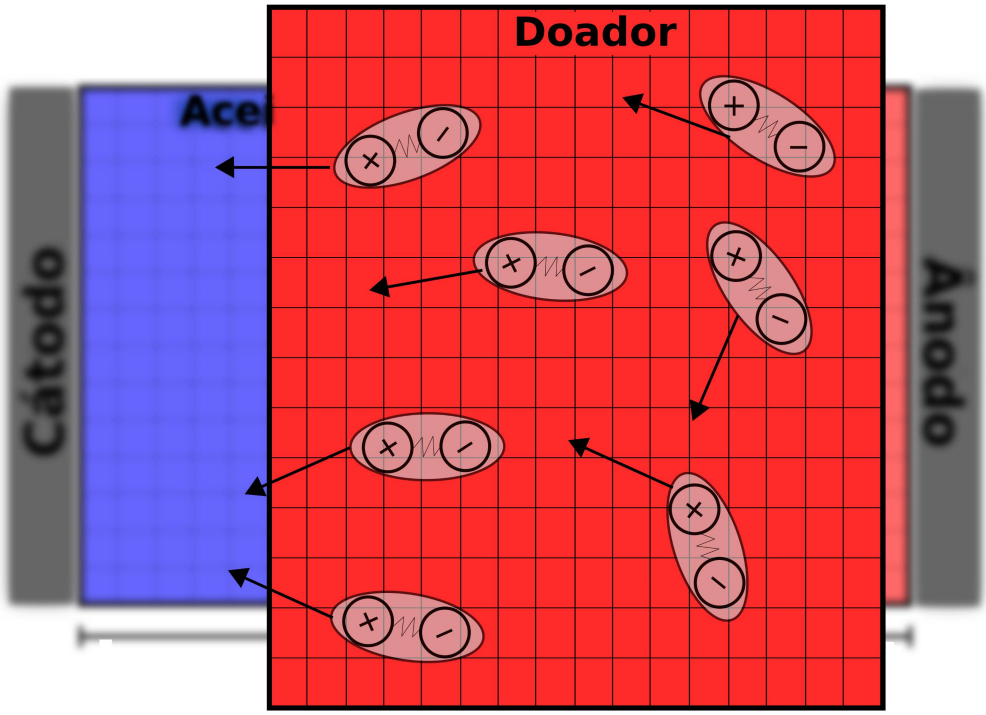


Figura 19 – Uma vez criados, os éxcitons são selecionados aleatoriamente e locomovem-se seguindo a taxa de hopping ω_{exh}, sendo que o sítio de destino é escolhido arbitrariamente.

entanto, que esse processo é ultra-rápido - na escala de fento-segundos (GÜNES; NEUGEBAUER; SARICIFTCI, 2007; BRABEC et al., 2001)- e, na simulação, é atribuída a taxa de dissociação ω_{exs}.

A Figura 21 ilustra o momento que o éxciton alcança a interface. Caso esse par de cargas seja sorteado, e o processo de dissociação seja selecionado dentro da lista de eventos possíveis (nesse momento, a partícula pode recombinar ou saltar para outro sítio do meio doador), então um elétron será posicionado no sítio adjacente do meio aceitador e o buraco ocupará o sítio no qual se encontrava o éxciton. Ainda na interface, o par de cargas separadas pode recombinar - evento descrito pela taxa de recombinação do elétron e buraco ω_{ehr}.

Uma vez sorteadas, as cargas livres deslocam-se em direção aos seus respectivos eletrodos obedecendo à equação de Miller-Abrahams (2.3), sendo que as taxas de hopping são ω_{elh} para os elétrons, e ω_{hoh} para os buracos. Para que de fato ocorra o salto entre os sítios vizinhos, a carga deve possuir energia cinética superior à

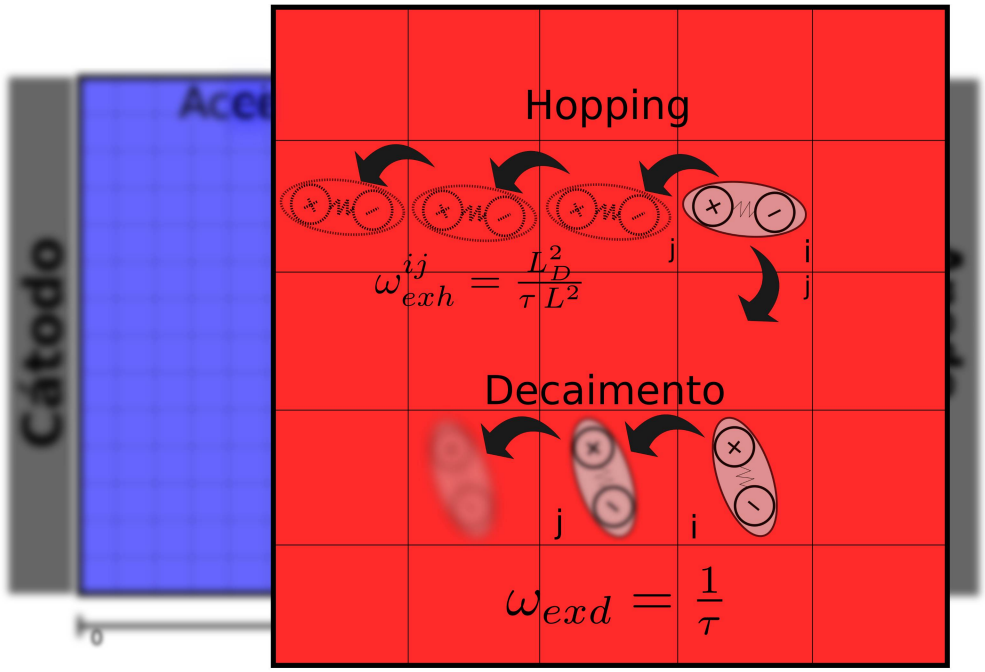


Figura 20 – Eventos associados ao éxciton: saltos entre primeiros vizinhos, descrito pela taxa de hopping, e decaimento. O decaimento é resultado da recombinação radiativa ou não do par de cargas, mas considera-se uma única taxa constante.

energia térmica. A diferença de energia entre os sítios é resultado da soma de três contribuições:

$$\Delta E_{ij} = \Delta E_{ij}^0 + \Delta_{ij}^F + \Delta E_{ij}^C \ , \tag{3.7}$$

em que ΔE_{ij}^0 é a diferença entre os níveis HOMO ou LUMO dos sítios, Δ_{ij}^F possui a contribuição do campo elétrico externo gerado pela diferença de potencial dos eletrodos, e ΔE_{ij}^C é a diferença de energia devido a interação coulombiana entre as cargas.

As cargas livres se deslocam em direção aos eletrodos realizando saltos cuja probabilidade é determinada pela taxa de hopping, calculada pela equação de Miller-Abrahams (2.3). Ao alcançar o sítio mais próximo do eletrodo, isto é, o sítio de número $z = 1$ no caso do elétron a ser capturado pelo cátodo, e $z = N_z$ para o buraco próximo ao ânodo, um último salto será realizado. No entanto, a energia a ser considerada é a função trabalho Φ. Nesse caso, as taxas que descrevem essas capturas são ω_{elc} e ω_{hoc} para os elétrons e buracos, respectivamente. A Figura 22

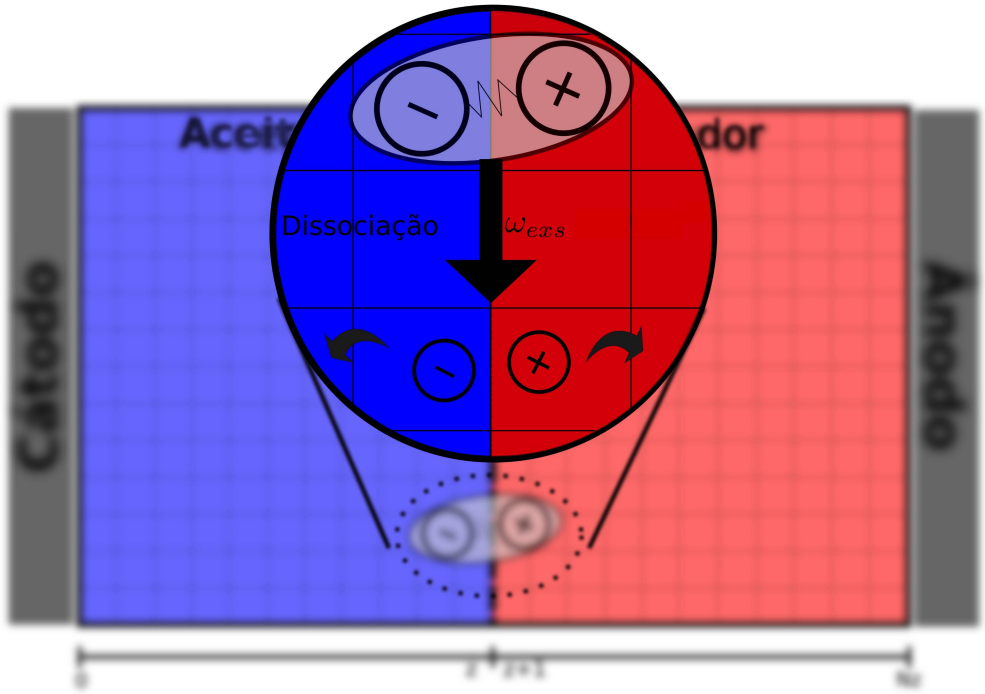


Figura 21 – O mecanismo de dissociação ainda não é completamente conhecido, e por isso optou-se por traduzir esse fenômeno através de uma taxa de dissociação constante ω_{exs}.

ilustra essa última etapa da simulação. Os eletrodos, além de capturar as cargas livres, injetam outras devido a diferença de potencial. Nesse caso, duas outras taxas são consideras para representar a injeção de elétrons e buracos: ω_{ein} e ω_{hin}, respectivamente.

Apesar de contemplar vários eventos característicos dos éxcitons e cargas livres, a simulação computacional ainda é limitada pela capacidade de cálculo de todas as interações e, por isso, algumas aproximações foram feitas a fim de viabilizar o procedimento computacional. Os sítios cúbicos estão distribuídos homogeneamente pela caixa de simulação, de forma que todos eles estão equidistantes e energeticamente semelhantes. Dessa forma, o termo ΔE_{ij}^{0} será nulo, uma vez que as cargas não encontram barreiras entre sítios do mesmo material. Considerar desordem energética eleva grandemente o tempo de simulação.

Resumidamente, as seguintes taxas são parâmetros numéricos da simulação:

1. Geração de éxcitons: ω_{exg};

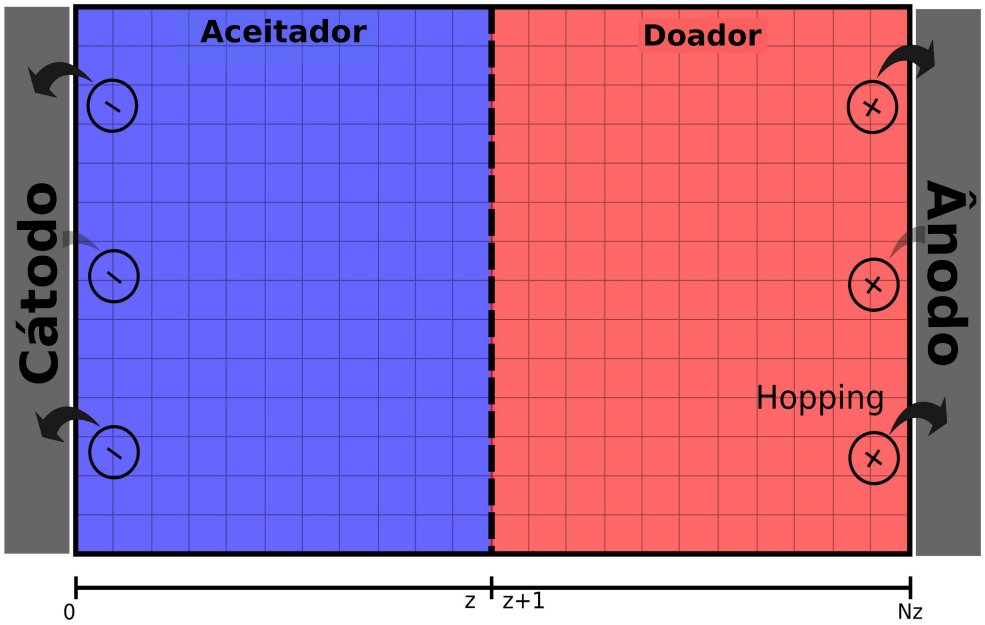


Figura 22 – Uma vez dissociados, as cargas são selecionadas aleatoriamente e se deslocam até os eletrodos através do hopping. O termo energético da exponencial da equação (2.3) é, agora, função trabalho Φ dos eletrodos.

2. difusão de éxcitons: ω_{exh};
3. decaimento de éxcitons: ω_{ex}^{τ};
4. dissociação de éxcitons em cargas livres: ω_{exs};
5. saltos das cargas livres por hopping: ω_{elh} para os elétrons, e ω_{hoh} para os buracos;
6. recombinação de cargas na interface: ω_{ehr};
7. captura de cargas pelos eletrodos: ω_{elc} para os elétrons, e ω_{hoc} para os buracos;
8. injeção de cargas livres: ω_{ein} para os elétrons, e ω_{hin} para os buracos.

A eficiência de um dispositivo fotovoltaico é grandemente dependente da quantidade de éxcitons que são gerados e daqueles que conseguem alcançar a interface doador/aceitador e dissociar e, por isso, essa região tem uma importância singular. Modificar a interface entre os materiais é, na verdade, alterar a área interfacial;

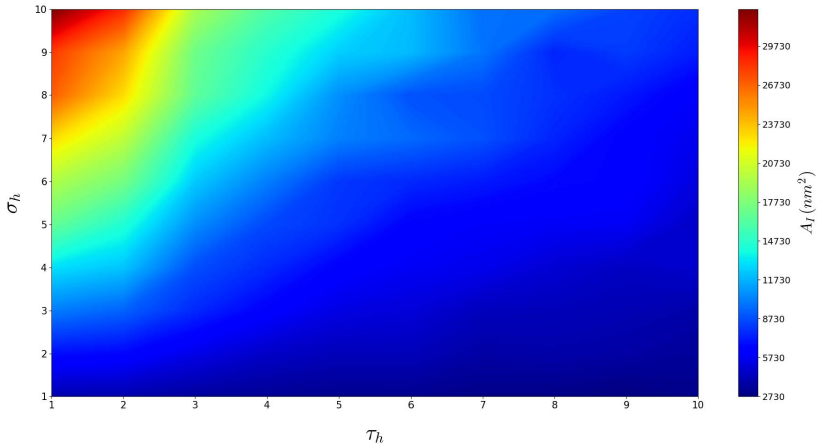


Figura 23 – Área interfacial em função dos parâmetros correlação e desvio padrão das alturas.

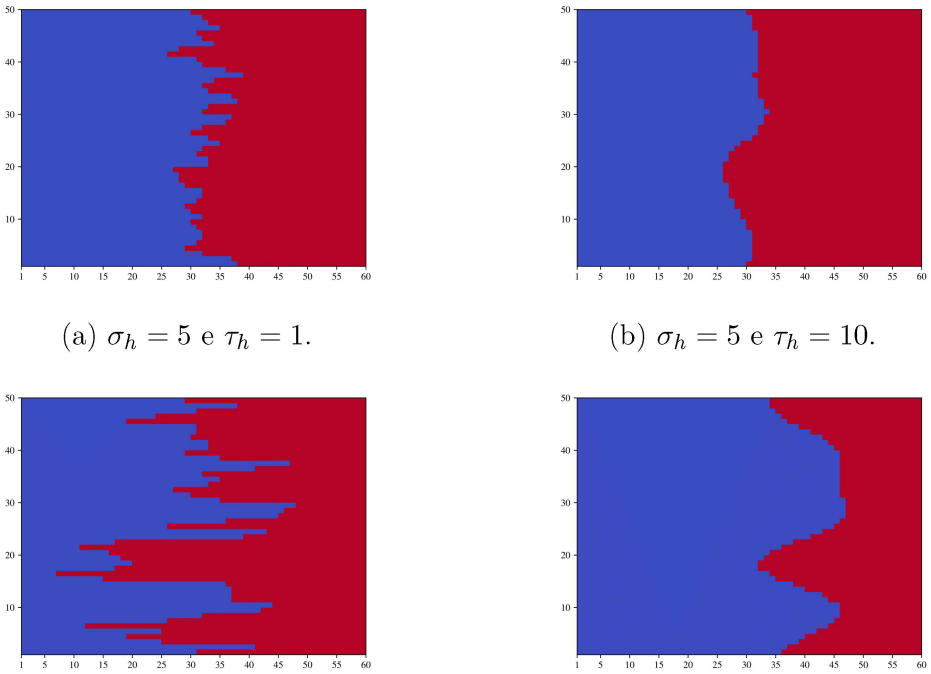
para verificar a influência da área interfacial, diferentes morfologias foram criadas seguindo o modelo de superfícies rugosas gaussianas e o trabalho proposto por Garcia e Stoll (GARCIA; STOLL, 1984).

Números aleatórios também são utilizados para gerar a morfologia da interface. No entanto, dois parâmetros alteram a distribuição gaussiana na qual os números são sorteados: o desvio padrão das alturas σ_h e o comprimento de correlação das alturas τ_h. A Figura 23 ilustra como se dá a variação da área interfacial em função destes dois parâmetros. A correlação de alturas define o quão suave ou rugosa será a interface; uma correlação alta implica que vários sítios vizinhos terão alturas próximas, enquanto que um valor pequeno para τ_h faz com que sítios próximos tenham pouquíssima correlação. Enquanto isso, o desvio padrão das alturas dita o quanto um material se misturará no outro. A Figura 24 ilustra como a rugosidade da interface é alterada com os parâmetros mencionados.

A grandeza fundamental que será obtida pelas simulações é a densidade de corrente, pois com ela é possível caracterizar o dispositivo fotovoltaico. Para obtê-la, considera-se o seguinte valor médio:

$$J = \frac{q}{A}\langle\frac{n_e^i - n_e^c + n_h^i - n_h^c}{2\tau}\rangle \ , \tag{3.8}$$

onde $A = r^2 N_x N_y$ é a área transversal da caixa de simulação, $n_{e(h)}^i$ corresponde a quantidade de elétrons (buracos) injetados pelo cátodo (ânodo) e $n_{e(h)}^c$ a quantidade



(a) $\sigma_h = 5$ e $\tau_h = 1$.

(b) $\sigma_h = 5$ e $\tau_h = 10$.

(c) $\sigma_h = 14$ e $\tau_h = 1$.

(d) $\sigma_h = 14$ e $\tau_h = 10$.

Figura 24 – Cortes longitudinais na direção z. As interfaces foram obtidas variando-se os parâmetros σ_h e τ_h, correlação de alturas e desvio padrão das alturas, respectivamente. A área interfacial aumenta com o aumento da rugosidade.

de elétrons (buracos) coletados pelos eletrodos.

O Grupo de Dispositivos Nanoestruturados (DINE-UFPR) realizou medidas da densidade de corrente de uma célula solar de bicamada cuja parte ativa é composta por PSiF-DBT e C_{60}. Os dados experimentais foram cedidos pelo grupo, e todas as simulações de células solares realizadas nessa tese foram uma tentativa de reproduzir as curvas reais e fornecer informações a respeito da morfologia da interface e das propriedades de transporte. Os valores utilizados para todas as taxas, bem como demais parâmetros não citados, serão apresentados no capítulo de Resultados.

4 RESULTADOS I: SIMULAÇÕES DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE PSIF-DBT E C_{60}

O objeto de estudo inicial foi a simulação de células solares utilizando o método de Monte Carlo Cinético. Curvas experimentais de $J \times V$ foram fornecidas pelo Grupo de Dispositivos Nanoestruturados (DINE), da Universidade Federal do Paraná, de células solares de bicamada. São três os dispositivos desenvolvidos pelo grupo DINE: o Dispositivo A, um filme fino em bicamada de PSiF-DBT e C_{60}; o Dispositivo B, que corresponde ao mesmo filme mas que passou por tratamento térmico (ou, do inglês, *annealing*); e o Dispositivo C, que corresponde ao filme com a adição do solvente aditivo DIO (1,8-diiodooctano). As curvas de $J \times V$ correspondentes a esses três dispositivos são apresentadas na Figura 25. Verifica-se que os três dispositivos têm a mesma tensão de circuito aberto (V_{oc}), mas a corrente de curto circuito (J_{sc}) é grandemente modificada pelo tratamento térmico e pela adição do solvente, cuja adição resultou em fator da conversão energética de 4,8%.

Segundo imagens topográficas de AFM, apresentados na Figura 26, há um aumento de 35% na rugosidade do filme fino de PSiF-DBT com adição de 1% do solvente DIO em comparação com o mesmo material fabricado sem o tratamento do aditivo. Além disso, observou-se um aumento de 25% na espessura do material. Verificou-se previamente, também, que o tratamento térmico no filme fino de PSiF-DBT induz o aumento da rugosidade (MARCHIORI et al., 2015). A Tabela 1 apresenta o conjunto de parâmetros obtidos experimentalmente para caracterizar os três dispositivos. Note que a tensão de circuito aberto permanece aproximadamente constante, enquanto que a corrente de circuito fechado sofre um incremento de 5 e 8 $mA\,cm^{-2}$ simultaneamente ao aumento da área interfacial caracterizada pelo parâmetro de rugosidade média R_{zjis}.

Portanto, esse capítulo apresenta o estudo da influência que as propriedades físico-elétricas dos materiais, tais como as mobilidades eletrônicas e taxa de re-

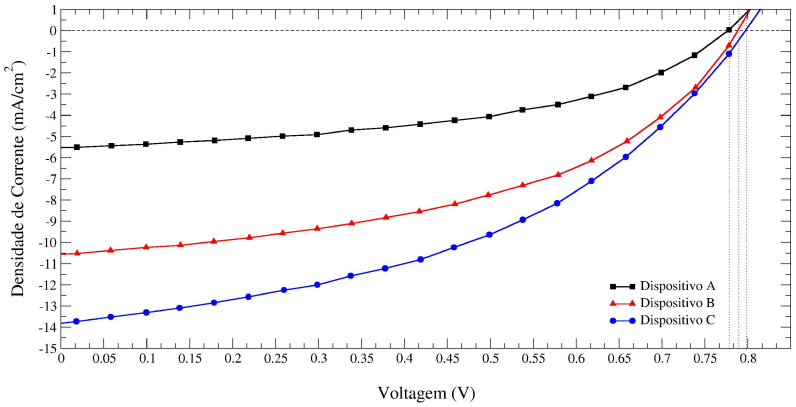


Figura 25 – Resultados experimentais. Dispositivo A corresponde ao filme da célula solar sem adição de solvente e sem tratamento térmico, Dispositivo B corresponde ao filme que passou por tratamento térmico, e Dispositivo C corresponde ao filme com solvente aditivo DIO.

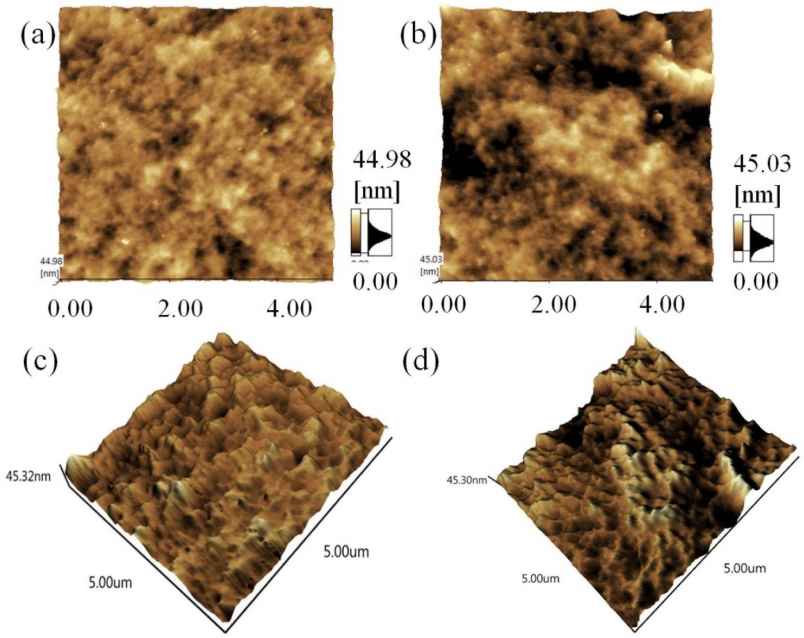


Figura 26 – Imagens topográficas de AFM do filme fino de PSiF-DBT (a) sem adição do solvente DIO (Dispositivo A) e (b) com presença (Dispositivo C). Em (b), imagem 3D do Dispositivo B e, em (d), do Dispositivo C. Imagens retirada do artigo doi.org/10.1088/1361-6463/ab8dea (BENATTO et al., 2020b).

Tabela 1 – Parâmetros obtidos experimentalmente para caracterizar os diferentes dispositivos fotovoltaicos de filmes finos de PSiF-DBT e C_{60}.

Dispositivo	$J_{sc}\,(mA\,cm^{-2})$	$V_{oc}\,(V)$	$R_{zjis}\,(nm)$
Dispositivo A	5,55	0,78	24,8
Dispositivo B	10,64	0,79	27,9
Dispositivo C	13,89	0,80	33,7

combinação das cargas, bem como a área interfacial entre os materiais doador e aceitador, têm sobre a densidade de corrente do dispositivo fotovoltaico.

4.1 INFLUÊNCIA DE PROPRIEDADES FÍSICO-ELÉTRICAS EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE BICAMADA

Em uma tentativa inicial para compreender a influência da rugosidade na densidade de corrente, três simulações foram realizadas mantendo-se as taxas iguais e introduzindo-se interfaces rugosas. As energias dos orbitais HOMO e LUMO dos materiais doador e aceitador, bem como as funções trabalho e as taxas utilizadas estão apresentadas na Tabela 2. O tamanho da caixa de simulação é definido pelo conjunto de parâmetros N_x, N_y e N_z, sendo esse último responsável pela espessura do dispositivo. Para as simulações a seguir, N_x e N_y foram mantidos iguais a 50 sítios (equivalente a 50 nanômetros), e o número N_z fixado de acordo com a espessura dos respectivos dispositivos experimentais, nomeados a seguir.

As curvas são apresentadas na Figura 27, onde Dispositivo A (MC) corresponde à curva obtida através do método de Monte Carlo considerando uma caixa de simulação com interface plana, Dispositivo B (MC) para a caixa de simulação com interface rugosa, e Dispositivo C (MC) considerando grande rugosidade na interface. As interfaces rugosas são apresentadas na Figura 28; a área da interface plana é de $2500\,nm^2$, da interface rugosa utilizada na simulação do Dispositivo B (MC) de $12000\,nm^2$, enquanto que a do Dispositivo C (MC) é de $24000\,nm^2$. Os parâmetros σ_h e τ_h, responsáveis pela correlação de alturas da rugosidade, foram escolhidos de forma a gerar rugosidades distintas entre si, sem a necessidade de concordar com parâmetros experimentais.

Tabela 2 – Parâmetros utilizadas nas simulações do dispositivo fotovoltaico em estudo.

μ_e	$1 \times 10^{-6}\, m^2 V^{-1} s^{-1}$	(TULADHAR et al., 2005)
μ_h	$5 \times 10^{-8}\, m^2 V^{-1} s^{-1}$	(MARCHIORI et al., 2015)
ω_{ehr}	$1 \times 10^{-7}\,\mathrm{ps}^{-1}$	(CASALEGNO; RAOS; PO, 2010)
ω_{exg}	$1.1 \times 10^{-11}\,\mathrm{ps}^{-1}\mathrm{nm}^{-3}$	(GOVATSKI, 2018)
τ_{exc}	500 ps	(CASALEGNO; BERNARDI; RAOS, 2013)
L_D	15 nm	(PETTERSSON; ROMAN; INGANÄS, 1999)
ω_{exd}	$20\,\mathrm{ps}^{-1}$	[Eq. 4.6]
Φ_{ano}	$4.9eV$	(BRABEC et al., 2001)
Φ_{cat}	$4.4eV$	(BRABEC et al., 2001)
E^D_{LUMO}	$-3.0eV$	(BRABEC et al., 2001)
E^D_{HOMO}	$-5.3eV$	(BRABEC et al., 2001)
E^A_{LUMO}	$-4.0eV$	(BRABEC et al., 2001)
E^A_{HOMO}	$-6.2eV$	(BRABEC et al., 2001)

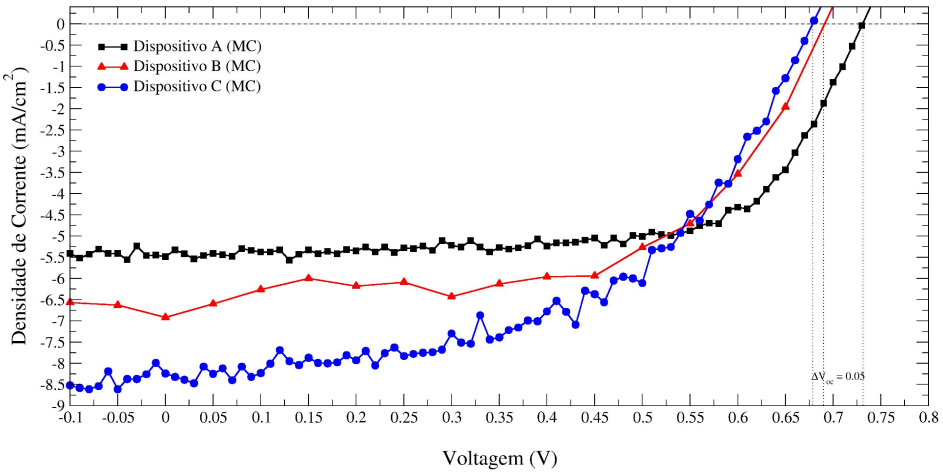
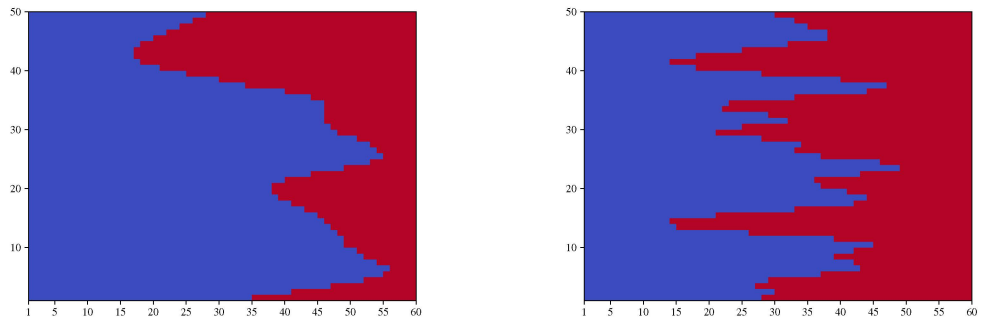


Figura 27 – Tentativa inicial de se obter um ajuste compatível com as curvas experimentais. Para a simulação dos Dispositivos B e C foram utilizadas interfaces rugosas e manteve-se as mesmas taxas do Dispositivo A.

A curva referente ao Dispositivo A (MC) tem boa concordância com o resultado experimental, mas seu V_{oc} é ligeiramente diferente ($\Delta V = 0.05V$). Verifica-se que a introdução da rugosidade resulta em um aumento da corrente J_{sc}, seguido da queda da tensão V_{oc}. O aumento da corrente inicial é justificável pois, com a introdução da rugosidade, mais éxcitons alcançam a interface e dissociam, dando origem a uma maior quantidade de cargas livres. A queda da tensão de circuito aberto também é afetada pelo aumento da área interfacial, pois há maior disponibilidade de cargas livres para recombinar na interface. Verifica-se, portanto, que há um desbalanço entre o aumento de éxcitons que se dissociam e dão origem a novas cargas na interface e aquelas que se recombinam. No entanto, a rugosidade introduzida nas simulações não foi capaz de gerar a mesma corrente de curto circuito dos resultados experimentais, além de acarretar em uma tensão V_{oc} diferente. Esses resultados indicam que outros fatores estão influenciando na resposta dos dispositivos experimentais.



(a) (b)

Figura 28 – Em (a), a interface utilizada para simular o Dispositivo B (MC). Em (b), a interface utilizada para o Dispositivo C (MC). A área dessa interface é dez vezes maior que a de uma interface plana, e duas vezes maior que a do Dispositivo B.

Para corrigir a densidade de corrente inicial (J_{sc}), a taxa de geração de éxcitons foi alterada. Assim, para o Dispositivo B (MC) passou-se a utilizar $\omega_{exg} = 1.4 \times 10^{-11}\,\mathrm{ps}^{-1} nm^{-3}$, enquanto que a nova taxa do Dispositivo C (MC) é $\omega_{exg} = 1.9 \times 10^{-11}\,\mathrm{ps}^{-1}\mathrm{nm}^{-3}$. A resposta desta alteração está exposta na Figura 29, e

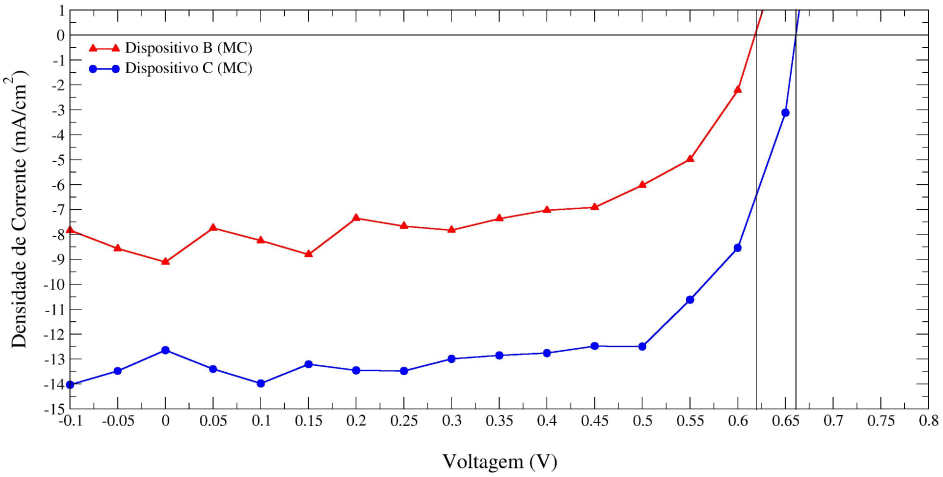


Figura 29 – Tentativa seguinte de se obter um ajuste compatível com as curvas experimentais. Para a simulação do Dispositivo B, utilizou-se a mesma superfície rugosa da simulação anterior, e a taxa de geração de éxcitons foi alterada; para obter a curva correspondente ao Dispositivo C, a taxa de geração de éxcitons também teve que ser modificada.

as morfologias da interface continuam sendo aquelas da Figura 28. A curva do Dispositivo A (MC) não foi modificada, e por isso não está presente nesse gráfico.

A taxa de geração de éxcitons está diretamente relacionada com a corrente J_{sc}. Quando há uma maior quantidade de éxcitons, maior a quantidade daqueles que chegam à interface sem recombinar ou decair, resultando em maior número de cargas livres. Nota-se que os gráficos foram simplesmente deslocados no sentido negativo do eixo das ordenadas e, em consequência disso, o crescimento exponencial se torna mais evidente para tensões maiores. O deslocamento vertical das curvas resultou em uma queda ainda maior da tensão de circuito aberto, indicando uma possível dinâmica entre o número de éxcitons que contribuem para a corrente de curto circuito e aqueles que recombinam na interface.

Diante desse comportamento introduzido pela rugosidade da interface, estudou-se como a área interfacial influencia na densidade de corrente de curto circuito e no número de recombinações que ocorrem na interface. As Figuras 30 e 31 ilustram essas grandezas em função da área interfacial.

A maior influência da rugosidade para a densidade de corrente se dá na condição de curto circuito, isto é, $V_{\text{aplicado}} = 0{,}0\,V$. De acordo com a curva negra ilustrada na Figura 30, pode-se sugerir que há um aumento linear da corrente em função da área, seguida da estabilização da curva. A partir de $22000\,\text{nm}^2$ a variação da corrente é consideravelmente menor e não possui mais o comportamento crescente que apresentava anteriormente. Essa é a mesma área para o qual o número de recombinações de éxcitons se torna constante, como ilustra a Figura 31. Pode-se inferir, portanto, que o aumento da rugosidade tem um efeito limitado sobre a eficiência do dispositivo.

Constata-se também que o aumento da área interfacial faz com que a tensão de circuito aberto seja atingida mais rapidamente. As curvas azul e vermelha da Figura 30 se iniciam próximas de uma densidade de corrente nula, mesmo para um valor de área muito próximo daquela de uma interface plana (a área da interface plana é de $2500\,nm^2$). Observa-se que o coeficiente angular das curvas de recombinação para $0{,}67\,\text{e}\,0{,}68\,V$ é grande e se mantém constante até elevadas áreas. Logo, a rugosidade faz com que mais éxcitons recombinem em tensões elevadas e reduza a tensão de circuito aberto.

Os resultados anteriores mostram que a rugosidade, mesmo pequena, faz o V_{oc} diminuir e é praticamente o mesmo para qualquer área interfacial. Para balancear ou diminuir este efeito, as propriedades de transporte das cargas desempenham papel fundamental. Dentre as taxas que descrevem os processos físicos da célula solar, a taxa de recombinação e dissociação são aquelas ligadas diretamente com a geração de cargas livres, e a mobilidade das cargas com a capacidade de escaparem os centros de recombinação. A mobilidade do elétron é da ordem de $10^{-6}\,m^2V^{-1}s^{-1}$ (TULADHAR et al., 2005), enquanto que a do buraco é duas ou três ordens de grandeza menor (MARCHIORI et al., 2015); sendo a mobilidade dessa última muito menor que a primeira, a geração de fotocorrente é limitada pela velocidade com que os buracos alcançam o ânodo e são capturados. Para ilustrar esse comportamento, os resultados a seguir relacionam a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) e o número de recombinações de éxcitons na interface (n_R) com as taxas de recombinação e dissociação e a mobilidade do buraco.

A Figura 32 ilustra o comportamento da densidade de corrente J_{sc} em função da taxa de recombinação e da mobilidade do buraco. Quando a mobilidade é

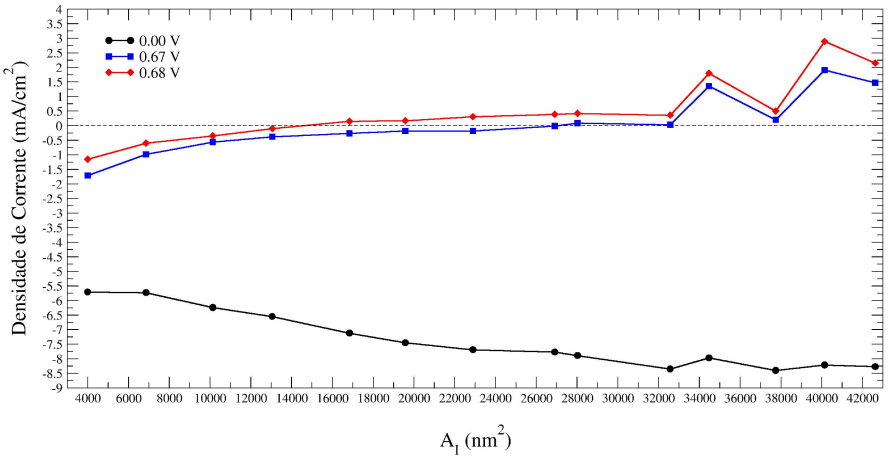


Figura 30 – Densidade de corrente em função da área interfacial. A tensão de curto circuito corresponde à linha tracejada. As curvas foram obtidas para três diferentes tensões. Nota-se que o aumento da área interfacial faz com que a tensão de circuito aberto seja atingida mais rapidamente. As flutuações nos últimos pontos das curvas vermelha e azul são consequência do método de Monte Carlo.

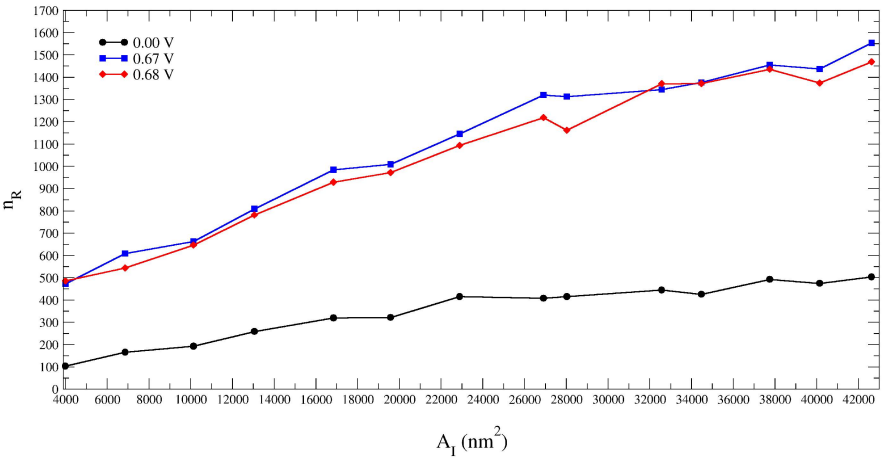


Figura 31 – Número de recombinações de éxcitons na interface, em função da área interfacial. As curvas foram obtidas para três tensões diferentes. As curvas indicam que há um valor de estabilização entre o aumento da área e o número de recombinações.

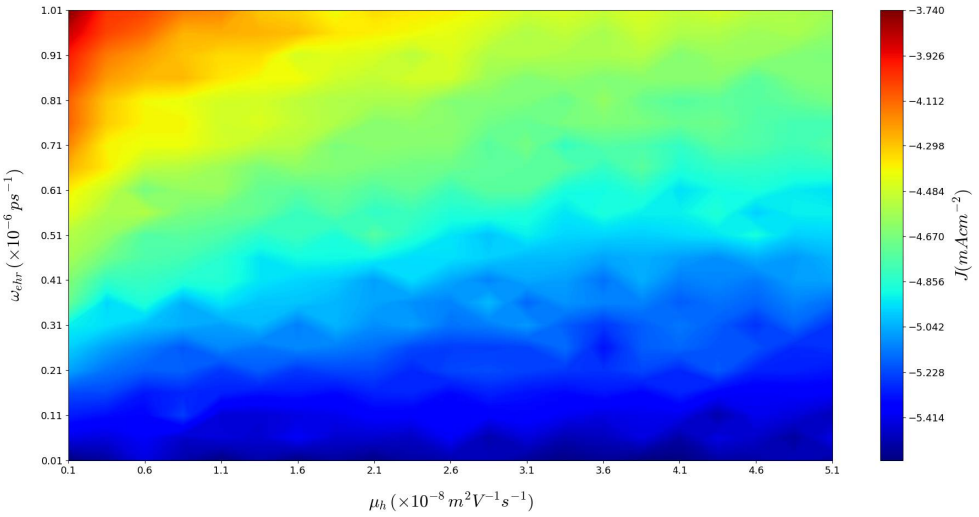


Figura 32 – Densidade de corrente de curto circuito J como função da taxa de recombinação ω_{ehr} e da mobilidade do buraco μ_h. Quando a mobilidade do buraco é próxima de $5\times10^{-8}\, m^2V^{-1}s^{-1}$, o portador de carga positiva consegue escapar da recombinação e gera uma densidade de corrente superior.

baixa e a taxa é alta, que corresponde à região esquerda e superior do gráfico, a corrente possui o menor valor em módulo possível (na escala de cores utilizada valores menos negativos possuem tons de vermelho, e os mais negativos tons de azul). No entanto, mesmo mantendo-se uma taxa de recombinação elevada, verifica-se que valores maiores da mobilidade do buraco conseguem gerar uma corrente intermediária. Semelhantemente, a Figura 33 apresenta a corrente em função da taxa de dissociação e da mobilidade; observa-se que para qualquer valor da taxa, altas mobilidades geram densidades de corrente elevadas. Quanto maior a mobilidade do buraco, mais fácil escapar dos centros de recombinação e dissociar.

As Figuras 34 e 35 concordam com a argumentação anterior. Observa-se que o número de recombinações é alto para uma elevada taxa de recombinação e baixa mobilidade do buraco, mas a quantidade de cargas livres que deixam de existir diminui ao passo que a mobilidade aumenta. O número de recombinações é elevado para qualquer taxa de dissociação e baixa mobilidade da carga positiva, indicando que o buraco não consegue se deslocar e recombina. Quando as cargas têm mais facilidade para se movimentar pelo material, as recombinações ocorrem com menos

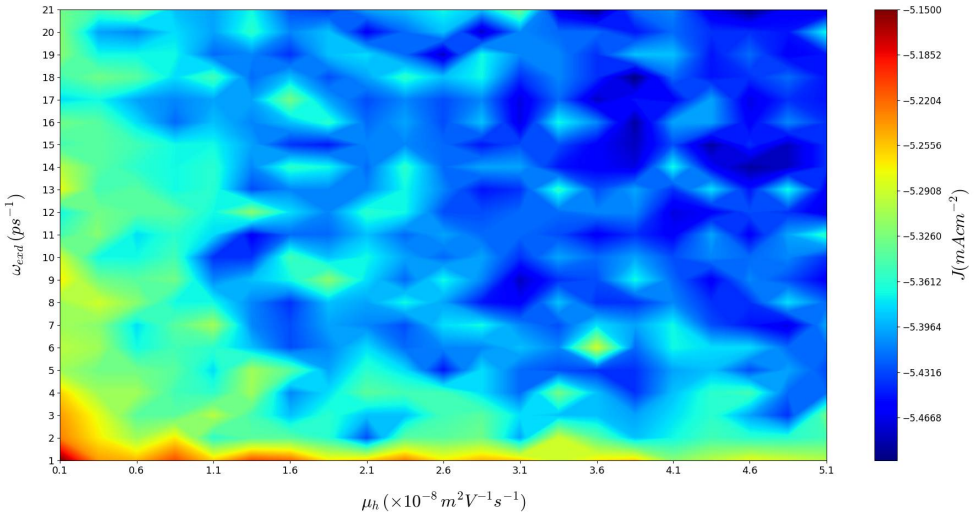


Figura 33 – Densidade de corrente J como função da taxa de dissociação ω_{exd} e da mobilidade do buraco μ_h. A mobilidade do buraco é essencial para a dissociação, mesmo para uma taxa muito pequena.

frequência.

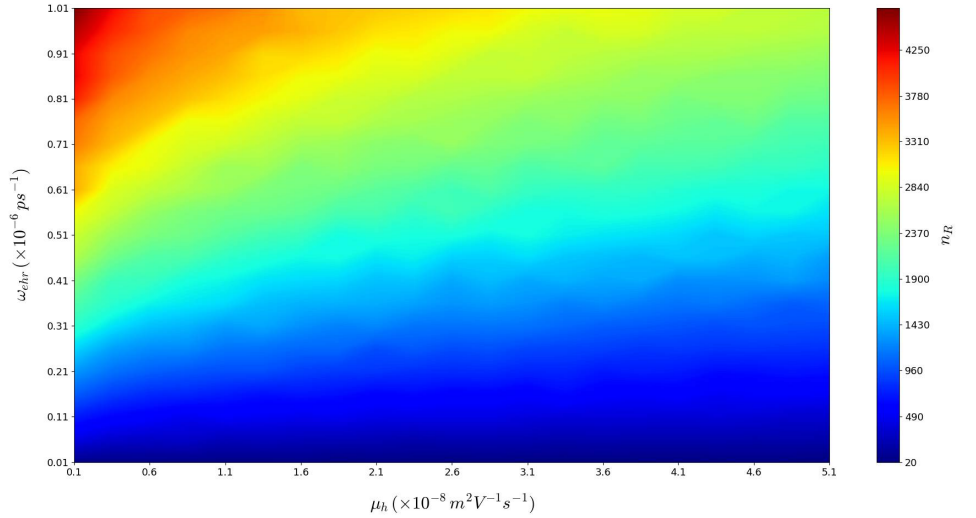


Figura 34 – Número de recombinações N_R em função da taxa de recombinação ω_{ehr} e da mobilidade do buraco μ_h. Taxa elevada implica em maior número de recombinações, mas a mobilidade do buraco tem grande influência sobre esse evento a medida que seu valor aumenta.

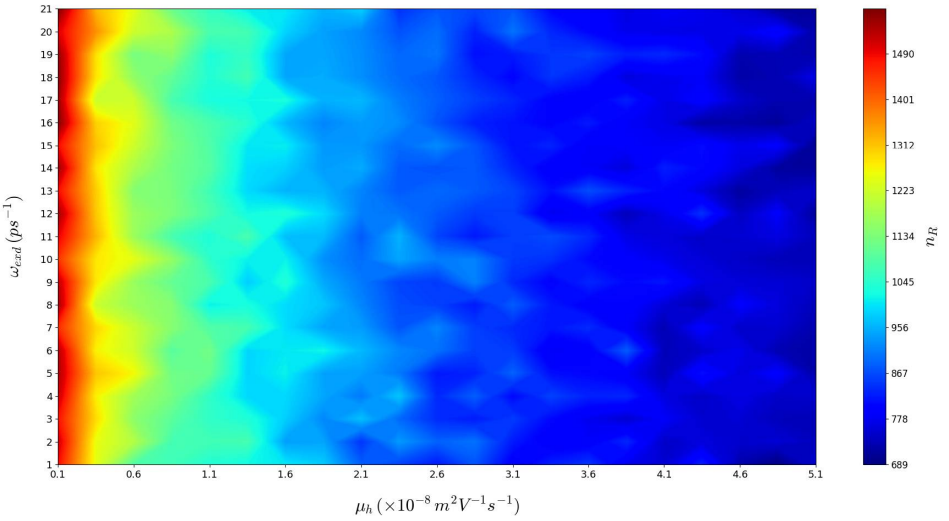


Figura 35 – Número de recombinações N_R em função da taxa de dissociação ω_{exd} e da mobilidade do buraco μ_h. Quando a mobilidade do buraco é baixa, a quantidade de recombinações é elevada para qualquer taxa. A medida que o buraco tem mais facilidade para escapar, as recombinações diminuem.

Esses mapas de parâmetros foram realizados somente para tensão de 0,0V; em tensões próximas à de circuito aberto, a simulação torna-se muito demorada e sua reprodução em grande quantidade para a construção de mapas é inviável. O objetivo deste estudo era determinar o melhor conjunto de parâmetros para modificar as curvas $J \times V$ teóricas e ajustar ao resultado experimental.

Após a realização dos mapas de parâmetros, um novo conjunto foi escolhido para realização das simulações. A Tabela 3 e Tabela 4 contém os valores para as mobilidades das cargas ,taxas de geração, recombinação e dissociação. Para que as curvas teóricas se aproximassem das experimentais, cada dispositivo foi estudado com parâmetros individuais, isto é, foram selecionados individualmente para melhor ajustar as curvas. Além disso, introduziu-se uma interface rugosa no Dispositivo A (MC), cuja rugosidade é inferior as demais.

A Figura 36 apresenta as curvas obtidas utilizando-se os parâmetros citados acima. Como argumentado anteriormente, somente com a introdução da interface rugosa não foi possível obter a mesma densidade de corrente de curto circuito; para que os Dispositivos B(MC) e C(MC) coincidissem com os resultados experimentais,

Tabela 3 – Novos valores para as mobilidades dos elétrons e buracos, utilizados para ajustar as curvas teóricas.

Dispositivo	$\mu_{el}\,(cm^2Vs^{-1})$	$\mu_{ho}\,(cm^2Vs^{-1})$
A (MC)	$1{,}0 \times 10^{-2}$	$1{,}0 \times 10^{-4}$
B (MC)	$1{,}0 \times 10^{-2}$	$1{,}0 \times 10^{-4}$
C (MC)	$1{,}0 \times 10^{-2}$	$2{,}0 \times 10^{-5}$

Tabela 4 – Novos valores para as taxas de geração, dissociação e recombinação do éxciton.

Dispositivo	$\omega_{exg}\,(ps^{-1}nm^{-3})$	$\omega_{exd}\,(ps^{-1})$	$\omega_{ehr}\,(ps^{-1})$
A (MC)	$1{,}15 \times 10^{-11}$	$2{,}5 \times 10^{2}$	$1{,}2 \times 10^{-7}$
B (MC)	$1{,}52 \times 10^{-11}$	$2{,}5 \times 10^{2}$	$1{,}2 \times 10^{-7}$
C (MC)	$1{,}90 \times 10^{-11}$	$2{,}2 \times 10^{2}$	$0{,}6 \times 10^{-7}$

suas taxas de geração de éxcitons foram alteradas para 1,52 e $1{,}90 \times 10^{-11} ps^{-1}nm^{-3}$, respectivamente.

Apesar dessas modificações, não foi possível obter a mesma tensão de circuito aberto das curvas experimentais. Os resultados teóricos foram transladados no sentido positivo do eixo das abscissas, isto é, os valores das tensões dos Dispositivos A(MC), B(MC) e C(MC) foram acrescidos de $0{,}05V$, $0{,}10V$ e 0,15, respectivamente. Como argumentado anteriormente, desordens de natureza energética e posicional são completamente ignoradas na simulação por aumentarem significativamente o processamento de informações; contudo, tais desordens desenvolvem um papel fundamental na dinâmica das cargas e influenciam diretamente na eficiência energética dos dispositivos fotovoltaicos. Além disso, o acréscimo de tensão para transladar os gráficos horizontalmente pode indicar a imprecisão do método adotado para injetar cargas pelos eletrodos. No capítulo seguinte serão apresentados resultados computacionais que contribuem para essa argumentação.

Nota-se na Figura 36 que as curvas adotam um formato em "S"ao se aproximarem da tensão de curto circuito. Próxima dessa tensão, as cargas livres oriundas da dissociação dos éxcitons sofrem influência do aumento da área interfacial e, portanto, aumentam a taxa de recombinação.

As interfaces rugosas utilizadas para os três dispositivos são apresentadas na Figura 37. A Tabela 5 contém as respectivas áreas interfaciais e rugosidades médias.

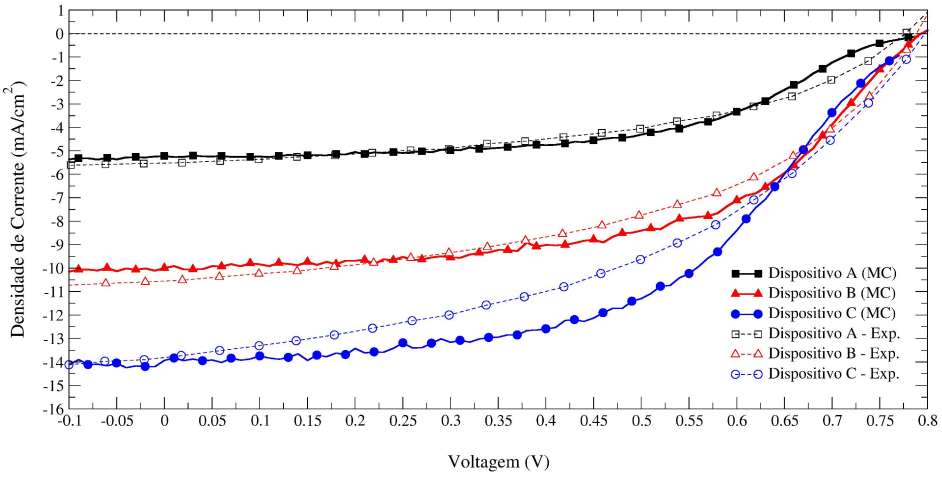


Figura 36 – Ajuste final das curvas teóricas, obtidas a partir de simulações com o método de Monte Carlo Cinético. A densidade de corrente de curto circuito obtida das simulações coincide com os dados experimentais.

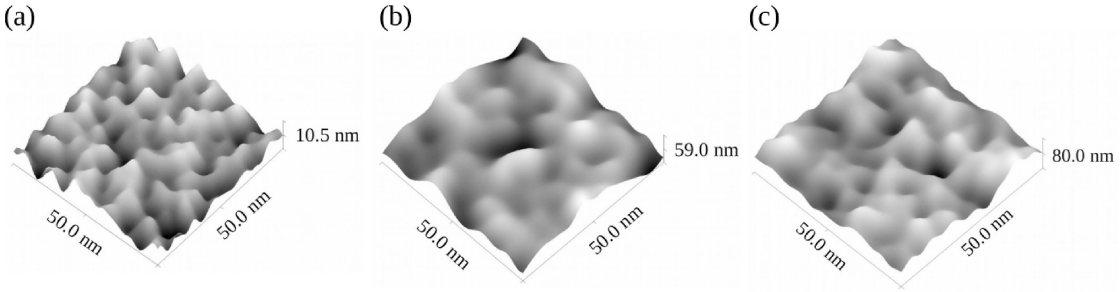


Figura 37 – Imagens topográficas das interfaces dos Dispositivos (a) A(MC), (b) B(MC) e (c) C(MC), respectivamente. A intensidade das rugosidades aumenta de um dispositivo para outro, caracterizando uma mistura maior entre os materiais doador e aceitador.

Apesar de não reproduzirem as imagens de AFM dos dispositivos reais, o aumento da área interfacial e rugosidade média, aliados com o aumento da densidade de corrente J_{sc}, indicam que há maior mistura dos materiais doador e aceitador, da mesma forma que é visto após o tratamento térmico do Dispositivo B, bem como na presença do solvente aditivo DIO sobre o filme de PSiF-DBT do Dispositivo C.

Tabela 5 – Área interfacial e rugosidade médias dos dispositivos teóricos.

Dispositivo	Área Interfacial (nm^2)	Rugosidade Média (S_a)
A (MC)	5200	1.48
B (MC)	12000	7.29
C (MC)	19000	10.04

5 MODELO CINÉTICO DA DISSOCIAÇÃO DO ÉXCITON

Motivados pela discussão apresentada no capítulo três, Leandro Benatto e colaboradores realizaram um estudo dos processos de separação na interface em células contendo moléculas aceitadoras de fulereno e não-fulerenos. Além disso, elaboraram um modelo cinético para descrever o quenching do éxciton e explorar as diferenças entre os tipos de aceitadores (BENATTO et al., 2020a). Para isso, consideraram o polímero **PTB7-Th** como doador, e o **$PC_{71}BM$** e **ITIC** como aceitadores, sendo o primeiro do tipo fulereno e o último não-fulereno.

O modelo cinético consiste na dinâmica entre a quantidade de éxcitons singletos que passam para o estado de transferência de carga e que podem recombinar, retornar ao estado inicial, ou então dissociar, sendo que todos esses processos são mediados por taxas derivadas da teoria semiclássica de Marcus-Hush. A quantidade de éxcitons que dissociam, isto é, o quenching, é a diferença dos pares criados (singletos) e aqueles que resistem à recombinação. A abordagem proposta pelos autores será brevemente apresentada nessa seção, uma vez que o trabalho proposto nessa tese é fruto de modificações no modelo para acrescentar efeitos de desordem através de números aleatórios. No entanto, todos os detalhes encontram-se no artigo e no Support Information (BENATTO et al., 2020a).

Diferente do que foi apresentado até o momento, considera-se que a absorção de luz pode ocorrer tanto no material doador quanto no aceitador. Da mesma forma, a geração do par de cargas ligadas é possível em ambos, diferindo somente os orbitais moleculares que serão ocupados pelo elétron ou buraco. A Figura 38 esquematiza essa dinâmica de geração das cargas e as respectivas taxas relacionadas aos possíveis eventos.

No material doador, são estes os fenômenos considerados:

- Absorção de luz e excitação eletrônica: o elétron, que ocupa o HOMO, é excitado para o LUMO. A carga negativa permanece atraída ao buraco, formando o éxciton singleto S_{1D}.

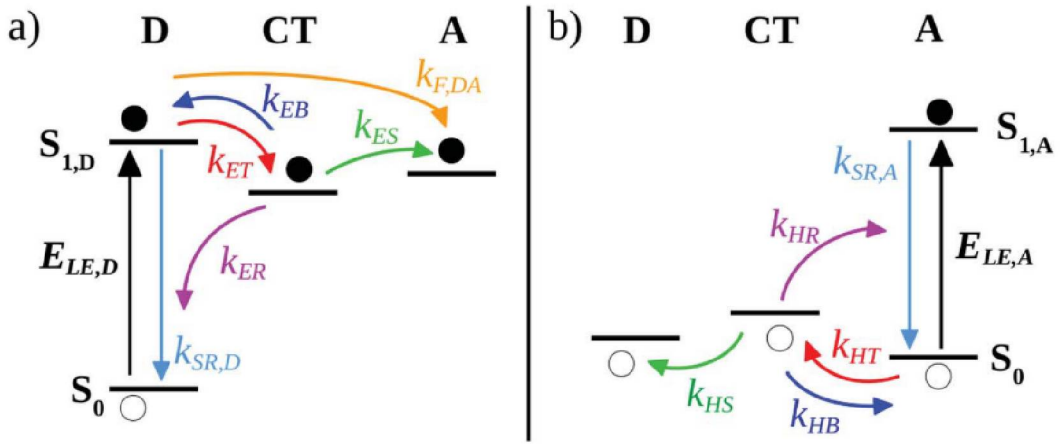


Figura 38 – Movimentos possíveis e suas respectivas taxas para as cargas que alcançam a interface. Em (a), a dinâmica do elétron excitado no material doador, enquanto que em (b) está esquematizada a dinâmica de um buraco excitado na parte aceitadora.

Se o éxciton singleto estiver próximo da interface, então os seguintes processos podem ocorrer:

- Recombinação: o elétron excitado pode recombinar com o seu buraco. Esse evento é descrito pela taxa k_{SR}.
- transferência: o elétron excitado é transferido para o LUMO do aceitador e forma um estado de transferência de carga. Descrito pela taxa k_{ET}. Ou
- dissociação: o elétron é transferido prontamente para o orbital do material aceitador, resultando em cargas livres. Descrito pela taxa $k_{F,DA}$.

Uma vez formado o estado CT, esse pode sofrer:

- Recombinação: o elétron, que se encontra no LUMO do aceitador, pode recombinar com um buraco. Descrito pela taxa k_{ER}.
- Retorno: o elétron retorna ao LUMO do doador e recria o estado singleto. Caracterizado pela taxa k_{EB}. Ou então

- separação: o elétron, que se encontra no sítio (ou molécula) mais próximo da interface, salta para o sítio adjacente ao seu, mas mais distante da divisa dos materiais. Esse evento é descrito pela taxa k_{ES}.

No material aceitador, a dinâmica é imposta pelo buraco. Quando excitado, o elétron ocupa o LUMO e há a criação do estado singleto S_{1A}, Na interface, esse singleto pode sofrer recombinação (taxa k_{SR}) ou dar origem ao estado CT pela transferência do buraco para o doador (taxa k_{HT}). Esse estado pode recombinar (taxa k_{HR}), retornar ao estado singleto devido ao retorno do buraco (taxa k_{HB}) ou então sofrer separação (taxa k_{HS}). Os eventos de retorno ou recombinação, tanto do estado singleto quanto do CT, limitam a eficiência de geração de cargas livres, enquanto que a transferência e separação favorecem. Todos esses eventos podem ser estimados pela equação de Marcus-Hush (5.1):

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\beta^2}{\sqrt{4\pi\lambda\kappa_B T}} e^{\frac{-\Delta G^{\ddagger}}{\kappa_B T}} , \tag{5.1}$$

em que $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π, β corresponde ao acoplamento eletrônico, κ_B a constante de Boltzmann, λ a energia de reorganização e $\Delta G^{\ddagger}$ a energia de ativação para transferência de carga. A energia de ativação relaciona-se com λ e com a *driving force* ΔG através da equação (5.2):

$$\Delta G^{\ddagger} = \frac{(\lambda + \Delta G)^2}{4\lambda} . \tag{5.2}$$

A energia de ativação $\Delta G^{\ddagger}$ para a taxa de transferência das cargas, taxa de recombinação, taxa de retorno e separação pode ser obtida através de cálculos de DFT e TD-DFT. Dessa forma, as energias do estado excitado de ambos os materiais pode ser estimada. Detalhes de como essas quantidades são computadas encontram-se na seção *Modeling the charge transfer kinetics* do artigo em análise.

Uma vez determinadas as taxas, a concentração dos estados singleto e de transferência de carga pode ser determinada através do seguinte conjunto de equações diferenciais:

$$\frac{d[S_{1D}]}{dt} = I - k_{D,SR}[S_{1,D}] - k_{ET}[S_{1,D}] + k_{EB}[CT] \tag{5.3}$$

$$\frac{d[CT]}{dt} = k_{ET}[S_{1,D}] - k_{EB}[CT] - k_{ER}[CT] - k_{ES}[CT] , \tag{5.4}$$

em que I é a taxa de geração de éxcitons no lado doador da interface, $k_{D,SR}$ é a taxa de recombinação do éxciton singleto no doador, $[CT]$ e $[S_{1,D}]$ as concentrações do estados de transferência de carga e singleto no doador. As demais taxas seguem a descrição apresentada no parágrafo anterior.

No estado estacionário, pode-se definir o quenching do éxciton no material doador como:

$$Q_D = 1 - \frac{[S_{1,D}]}{[S'_{1,D}]} \tag{5.5}$$

em que $[S'_{1,D}]$ corresponde a concentração do estado singleto na ausência do aceitador. Caso o aceitador não seja eficiente para dissociar o éxciton, então as concentrações $[S_{1,D}]$ e $[S'_{1,D}]$ serão similares, e o quenching será nulo. Contudo, caso o aceitador seja muito eficiente, a concentração de éxcitons singletos no lado doador, isto é, $[S_{1,D}]$, será próxima de zero e o quenching se aproximará de seu valor máximo. Com a solução das equações (5.3) e (5.4), tem-se a seguinte expressão para o cálculo do quenching do doador:

$$Q_D = 1 - \frac{k_{D,SR}\,(k_{ES} + k_{EB} + k_{ER})}{(k_{D,SR} + k_{ET})(k_{ES} + k_{EB} + k_{ER}) - k_{ET}k_{EB}}\ , \tag{5.6}$$

A mesma análise pode ser feita para a dinâmica que ocorre na fase aceitadora; nesse caso, troca-se o subíndice D por A. O quenching do aceitador é calculado através da seguinte expressão:

$$Q_A = 1 - \frac{k_{A,SR}\,(k_{HS} + k_{HB} + k_{HR})}{(k_{A,SR} + k_{HT})(k_{HS} + k_{HB} + k_{HR}) - k_{HT}k_{HB}}\ . \tag{5.7}$$

Leandro Benatto e colaboradores consideraram dois conjuntos de materiais doador e aceitador. Um destes dímeros possui o Poli[4,8-bis(5-(2-etil-hexil)tiofen-2-il)benzol[1,2-b;4,5-b']ditiofeno-2,6-di-il-alt-(4-(2-etil-hexil)-3-fluorotieno[3,4-b]tiofeno-)-2-carboxilato-2-6-di-il)] conhecido como PTB7-Th como doador, enquanto o [6,6]-fenil-C61-ácido butírico metil éster ($PC_{61}BM$) é o aceitador. O segundo dímero possui o mesmo aceitador, no entanto o doador é o não-fulereno indacenoditieno [3,2-b] tiofeno (ITIC). Após os cálculos de DFT e TD-DFT, e a solução das equações acima, os autores obtiveram os seguintes valores para as taxas relacionadas à dinâmica do elétron e ao quenching no doador:

Tabela 6 – Taxas de transferência, retorno, recombinação, separação e quenching no doador, respectivamente, para os sistemas compostos pelos dímeros **PTB7 – Th/PC$_{71}$BM** e **PTB7 – Th/ITIC** (BENATTO et al., 2020a).

Dímero	k_{ET}	k_{EB}	k_{ER}	k_{ES}	Q_D
PTB7 – Th/PC$_{71}$BM	2.52×10^{14}	3.37×10^{9}	7.62×10^{-10}	9.72×10^{10}	100
PTB7 – Th/ITIC	4.56×10^{13}	8.48×10^{5}	2.23×10^{-6}	1.83×10^{13}	100

Tabela 7 – Taxas de transferência, retorno, recombinação, separação e quenching no aceitador, respectivamente, para os sistemas compostos pelos dímeros **PTB7 – Th/PC$_{71}$BM** e **PTB7 – Th/ITIC** (BENATTO et al., 2020a).

Dímero	k_{HT}	k_{HB}	k_{HR}	k_{HS}	Q_A
PTB7 – Th/PC$_{71}$BM	1.93×10^{12}	3.65×10^{5}	1.05×10^{-11}	1.64×10^{2}	34
PTB7 – Th/ITIC	2.77×10^{13}	3.57×10^{6}	7.16×10^{-9}	3.50×10^{12}	100

E a seguinte tabela com os resultados obtidos para a dinâmica do buraco, bem como o quenching na fase aceitadora do dispositivo:

Segundo os autores, existem importantes diferenças entre as taxas dos diferentes aceitadores que são responsáveis pela eficiência na dissociação das cargas. A capacidade de receber elétrons do doador é evidente pela elevada taxa k_{ET} (transferência) do **PC$_{71}$BM**, que é uma ordem de grandeza superior ao do **ITIC**. No entanto, a magnitude da taxa de transferência do buraco, isto é, k_{HT}, que é uma ordem de grandeza menor para o sistema com fulereno, limita grandemente a dissociação de cargas no aceitador. A taxa de transferência está diretamente relacionada com o acoplamento eletrônico; como *driving force* ΔG_{HT} de ambos os aceitadores é próxima, o **ITIC** se destaca na dinâmica do buraco por possuir uma taxa de transferência maior. Além disso, as taxas de transferência do elétron e do buraco, respectivamente k_{ET} e k_{HT}, do dímero contendo **ITIC** são da mesma ordem, contribuindo para uma dinâmica balanceada, ou seja, há redução no número de recombinações por haver menos disponibilidade de cargas livres, bem como facilitação no transporte por maior disponibilidade de sítios.

A eficiência de dissociação do estado CT é medido através do quenching. Ambos os sistemas possuem uma energia de separação do elétron ΔG_{ES} pequena,

resultando em elevadas taxas de separação e, consequentemente, quenching de 100%. A diferença na separação dos dois aceitadores fica evidente para a dinâmica do buraco; o fulereno possui uma taxa de separação do buraco dez ordens de grandeza menor do que o não-fulereno, indicando que o sistema não é eficiente para separar os éxcitons gerados por excitação no $\mathbf{PC_{71}BM}$.

O modelo proposto exibe a importância que as taxas e suas respectivas energias de ativação têm para a dissociação do éxciton na interface. Para melhorar a capacidade descritiva do método, um novo trabalho foi desenvolvido em parceria com o autor dessa tese para implementar o efeito do campo elétrico e incluir desordens energéticas e posicionais. Na seção seguinte serão apresentadas tais modificações, bem como a descrição do algorítimo elaborado.

5.1 NÚMEROS ALEATÓRIOS E A TEORIA CINÉTICA DO ÉXCITON

Foi apresentado, na seção anterior, um modelo para a cinética do éxciton na interface entre os materiais doador e aceitador. A teoria cinética baseia-se na dinâmica da concentração dos estados singleto $[S_{1,D(A)}]$, gerados por excitação tanto no doador quanto no aceitador, e do estado de transferência de carga CT. Considerando o estado estacionário, um conjunto de equações algébricas é resolvido e obtém-se expressões para o cálculo do quenching na fase doadora e aceitadora. Tais equações são escritas em função das taxas que descrevem os possíveis fenômenos na interface, que podem ser calculados através da equação de Marcus-Hush.

Apesar do fulereno não favorecer a dissociação dos éxcitons gerados nesse aceitador devido a baixa taxa de dissociação dos buracos (k_{HS}) e consequente baixo acoplamento eletrônico, um estudo recente demonstrou que o quenching Q_A nesse material aumenta para valores maiores do campo elétrico (GERHARD et al., 2017). A Figura 39, adaptada da referência (GERHARD et al., 2017), ilustra o comportamento do quenching do dímero de **PTB7/C70** em função do campo elétrico e da temperatura. Observe que uma eficiência de separação de 80% é obtida quando o campo elétrico é de $2.5 \times 10^8\, Vm^{-1}$.

A fim de estender o modelo cinético, descrito anteriormente, para contemplar o

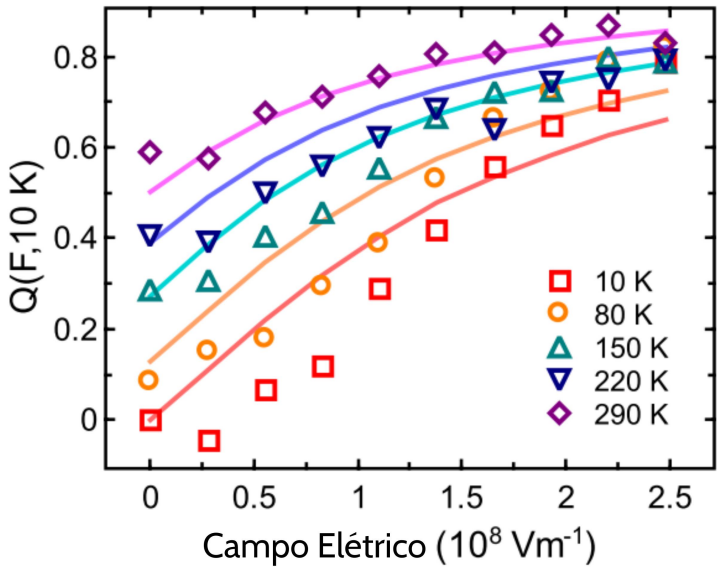


Figura 39 – Quenching em função do campo elétrico para o dímero contendo fulereno. Os símbolos correspondem aos resultados experimentais, e as linhas contínuas aos resultados teóricos propostos pelo autor do estudo.

efeito do campo elétrico sobre a dinâmica dos pares de cargas gerados no material aceitador, será incluído explicitamente a dependência do campo elétrico no cálculo das energias de ativação. Além disso, serão consideradas desordens nas energias, na posição e no acoplamento eletrônico.

A situação em estudo nesse capítulo está representada na Figura 40. Uma vez que o objetivo é a influência do campo elétrico na dinâmica das cargas que são geradas no aceitador, a Figura ilustra a geração de éxcitons após absorção de luz e posterior difusão pelo material. A difusão do éxciton se dá por saltos entre sítios desocupados, e é orientada pelo campo elétrico intrínseco gerado pela diferença de potencial dos eletrodos.

Por se tratar de uma heterojunção de volume, a interface entre os materiais doador e aceitador pode se orientar de diversas maneiras. O ângulo θ definido na Figura 40 exprime a direção que a interface possui em relação ao campo elétrico; define-se um vetor direcional da interface como aquele que possui sua origem no sítio do material aceitador e se dirige para um sítio do doador. São ilustrados, também, dois éxcitons que ocupam sítios cujas orientações são $\theta = 0°$ e $\theta = 180°$

em relação ao vetor campo elétrico **F**.

O quenching do éxciton mantém a mesma definição apresentada na equação (5.5), isto é:

$$Q_A = 1 - \frac{[S_{1,A}]}{[S'_{1,A}]} \ ,$$

em que [ ] denota a concentração dos estados singleto. Descrevendo a concentração em função das taxas, o quenching em ambas as fases do sistema pode ser escrito como as equações (5.6) e (5.7), reproduzidas a seguir:

$$Q_A = 1 - \frac{k_{A,SR}\,(k_{HS} + k_{HB} + k_{HR})}{(k_{A,SR} + k_{HT})(k_{HS} + k_{HB} + k_{HR}) - k_{HT}k_{HB}} \ ,$$

$$Q_D = 1 - \frac{k_{D,SR}\,(k_{ES} + k_{EB} + k_{ER})}{(k_{D,SR} + k_{ET})(k_{ES} + k_{EB} + k_{ER}) - k_{ET}k_{EB}} \ .$$

Os termos presentes no numerador e denominador são as taxas que atribuem uma frequência aos possíveis eventos. O subíndice A corresponde a taxa na fase aceitadora, enquanto D na fase doadora. Com exceção das taxas $k_{A,SR}$ e $k_{D,SR}$, que são as taxas de recombinação do éxciton singleto e, portanto, correspondem ao inverso do tempo de vida desses (o tempo de vida, obtido experimentalmente, para o $\mathbf{PC_{71}BM}$ é de $600ps$, enquanto que para o $\mathbf{PTB7-Th}$ é de $93ps$ (DIMITROV et al., 2016)), as demais são obtidas através da equação de Marcus-Hush (5.1).

A energia de ativação para a transferência de carga $\Delta G^{\ddagger}$, termo que aparece na exponencial da equação (5.1), relaciona-se com a energia livre de Gibbs ΔG, também chamada de *driving force*, através da equação (5.2). A energia entre os estados inicial e final, isto é, ΔG, agora relaciona-se com o campo elétrico através da equação (5.8):

$$\Delta G = \Delta G_0 - eF\cos(\phi)r \ , \tag{5.8}$$

em que ΔG_0 corresponde ao *driving force* na ausência do campo elétrico, e é a carga elementar, r a distância entre sítios adjacentes, **F** é o vetor campo elétrico e ϕ o ângulo entre a direção do vetor do campo elétrico e a direção de salto da carga ao longo de r. Além disso, a energia de ligação do éxciton passará a depender do campo elétrico e da orientação do dipolo em relação ao vetor campo elétrico, como na equação (5.9)

$$E_b = E_{b,0} - eF\cos(\alpha)d \ , \tag{5.9}$$

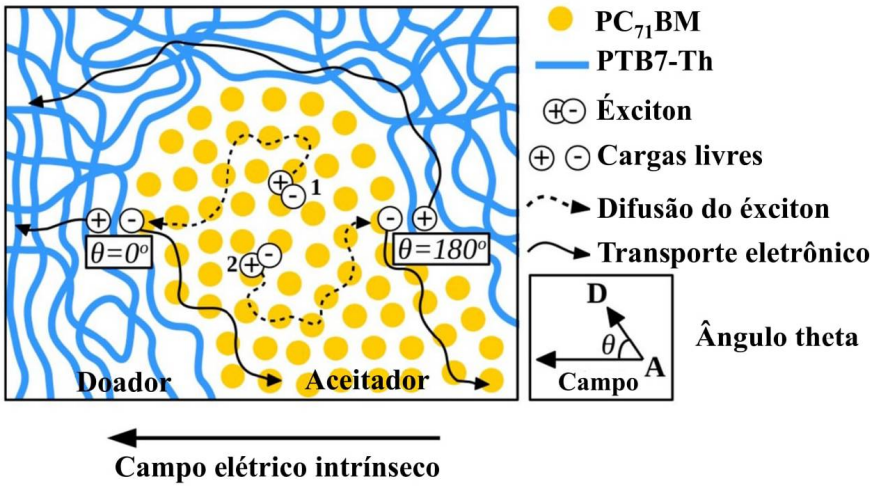


Figura 40 – Ilustração da interface em uma célula de heterojunção de volume. O éxciton é gerado no aceitador e, ao alcançar a interface, pode se orientar em qualquer ângulo entre 0 e 180° em relação ao campo elétrico intrínseco.

sendo $E_{b,0}$ a energia de ligação na ausência do campo elétrico, α o ângulo entre entre o vetor do campo e o vetor que determina a orientação espacial do par elétron-buraco, e d é a distância entre o par de cargas.

A desordem posicional será incluída através da adição de um termo δr ao parâmetro que determina a distância entre os sítios:

$$r = r_0 \pm \delta r \ , \tag{5.10}$$

sendo o último termo sorteado de uma distribuição uniforme. Para considerar desordem energética nas energias dos estados de transferência de carga E_{CT} e do estado excitado local no aceitador $E_{LE,A}$, desvios serão sorteados a partir de uma distribuição gaussiana centrada em zero e que possui desvio padrão σ. Já na energia de ligação, expressa pela equação (5.9), o ângulo α será determinado aleatoriamente de uma distribuição uniforme, de forma que todas as orientações do par de cargas são igualmente possíveis.

A perturbação na distância entre os sítios, caracterizada pela equação (5.10), pode induzir alterações no acoplamento eletrônico das moléculas adjacentes, isto é, modificar a direção dos planos entre as moléculas. Para implementar esse efeito,

Tabela 8 – Parâmetros de desordem e suas atribuições.

Desordem	Parâmetro	Função
Posicional	δr	Desordenar a distância entre os sítios
	ϕ	Alterar o ângulo entre a direção do salto e o vetor **F**
	θ	Modificar o ângulo entre o vetor normal da interface e o **F**
	ψ	Perturbar a direção do segundo salto
	α	Variar a orientação do dipolo
Energética	σ	Deslocar as energias dos estados energéticos
Acoplamento	ω	Modificar a orientação de moléculas próximas

será introduzido a dependência angular como se segue:

$$\beta = \beta_0 \cos(\omega) \ , \tag{5.11}$$

sendo β_0 a constante de acoplamento sem a perturbação posicional, e ω é um ângulo aleatório entre 0 e 90°.

Uma vez que o estado CT consegue se dissociar, o par de cargas pode se deslocar para sítios diferentes dos originais. Essa possibilidade é computada através da inclusão de um ângulo aleatório ψ_{HS}. Na Tabela 8, são apresentados todos os parâmetros de desordem e breves descrições de suas atribuições. Os valores para as grandezas na ausência de perturbação ou campo elétrico serão apresentados no capítulo 6, junto dos resultados obtidos.

Uma vez definido todos os parâmetros, o algoritmo segue a seguinte ordem:

1. Início da simulação. Escolhe-se um ângulo θ e um valor do campo elétrico;
2. todos os números aleatórios são gerados a partir de suas respectivas distribuições;
3. são atribuídas as desordens às grandezas específicas;
4. as taxas são, então, calculadas utilizando os parâmetros já perturbados;
5. calcula-se o quenching $Q_D(F,\theta)$ e o $Q_A(F,\theta)$ e armazena-se os valores;
6. computa-se a probabilidade de dissociação associada ao ângulo θ e ao campo elétrico F, isto é, $P_D(F,\theta)$ e $P_A(F,\theta)$ e armazena-se os valores obtidos;

7. repete-se um número n de vezes, para os mesmos ângulo e campo elétrico, todas as etapas anteriores, armazenando o valores de cada uma delas;

8. por fim, calcula-se uma média aritmética de todas as grandezas armazenadas.

Para atender todas as orientações possíveis, o ângulo θ é computado no intervalo de 0 a 180° em intervalos de 1°. Já o campo elétrico é definido no intervalo de 0 até $2.5eV$, em intervalos de $0.05eV$. Por causa disso, o armazenamento das grandezas é feito em matrizes, cujos elementos se organizam da seguinte forma:

$$M(F,\theta) = \begin{bmatrix} m(0,0) & m(0,1) & ... & m(0,180) \\ m(0.05,0) & m(1,1) & ... & m(1,180) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ m(2.5,0) & ... & ... & m(2.5,180) \end{bmatrix} \tag{5.12}$$

Ao todo, as matrizes possuem 50 linhas, referentes aos valores do campo elétrico, e 180 colunas. Será criada uma matriz para cada repetição dos cálculos, resultando em n matrizes. Por fim, a seguinte média será computada:

$$< M(F,\theta) >= \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} \begin{bmatrix} m(0,0) & m(0,1) & ... & m(0,180) \\ m(0.05,0) & m(1,1) & ... & m(1,180) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ m(2.5,0) & ... & ... & m(2.5,180) \end{bmatrix} , \tag{5.13}$$

sendo que a média é calculada entre os elementos que ocupam a mesma posição das n matrizes.

Em posse das matrizes já finalizadas, inicia-se uma nova etapa do método. Para cada valor de θ e F, um número gerado aleatoriamente será comparado com o respectivo elemento da matriz $< P_{A(D)}(F,\theta) >$; caso esse número cubra a probabilidade imposta, então contabiliza-se uma unidade. Esse procedimento é repetido um número m de vezes tendo, ao final, uma quantidade x de contadores, sendo $x \leq m$. Finalmente, o quenching é estimado como:

$$Q_{A(D)}(F) = \frac{\sum_{i=0}^{180^\circ} x_i < Q_{A(D)}(F,\theta = i) >}{\sum_{j=0}^{180^\circ} x_j} . \tag{5.14}$$

No capítulo 6 serão apresentados os resultados obtidos desse novo modelo, sendo aplicados para os sistemas **PTB7 – Th/PC$_{71}$BM** e **PTB7 – Th/ITIC**. Toda a

análise foi realizada em parceria com os autores da referência (BENATTO et al., 2020a).

6 RESULTADOS II: EFEITO DO CAMPO ELÉTRICO E DESORDENS ENERGÉTICA E POSICIONAL NA DISSOCIAÇÃO DO ÉXCITON

No artigo *Kinetic model for photoluminescence quenching by selective excitation of D/A blends: implications for charge separation in fullerene and non-fullerene organic solar cell* (BENATTO et al., 2020a), os autores desenvolveram um modelo teórico para descrever a dinâmica dos éxcitons gerados tanto na fase doadora quando na aceitadora da célula solar, na ausência de campo elétrico - situação equivalente ao V_{oc} do dispositivo. Esse modelo foi brevemente introduzido no Capitulo 3 dessa tese, e posteriormente modificado no capítulo 5 para incluir o campo elétrico intrínseco e efeitos de desordem.

Para a validação do modelo proposto, dois sistemas foram estudados: o primeiro possui o **PTB7 – Th** como doador e o $\mathbf{PC_{71}BM}$ como aceitador, enquanto que o segundo possui **ITIC**, um não-fulereno, como aceitador de elétrons. Os resultados obtidos estão resumidos nas Tabelas 6 e 7. Na situação de circuito aberto, ou seja, quando alcança-se o V_{oc} e não há campo elétrico entre os eletrodos, verificou-se que a porcentagem de éxcitons que são dissociados na interface é de 100% no doador, ou seja, todas as partículas ligadas que são geradas no **PTB7 – Th** conseguem separar o elétron. No entanto, quando se trata da separação das cargas ligadas geradas no aceitador, o $\mathbf{PC_{71}BM}$ consegue dissociar somente 34% dos buracos, enquanto que o **ITIC** tem eficiência máxima.

A fim de compreender a atuação do campo elétrico e de desordens na eficiência de separação de cargas, considerar-se-á a Tabela 9. As energias do primeiro estado excitado de ambas as fases, $E_{LE,A(D)}$, bem como as energias de reorganização do buraco e do elétron, foram retiradas da referência (BENATTO et al., 2020a). As desordens energéticas σ de ambos os estados primeiro excitado local e CT, σ_{LE} e

Tabela 9 – Parâmetros utilizados para o cálculo das taxas e do quenching dos materiais aceitador e doador considerando o efeito do campo elétrico e desordens posicionais e energéticas. Retirado da referência (BENATTO et al., 2020a).

Descrição	Parâmetro	**$PC_{71}BM$**	**ITIC**
Energia do primeiro estado excitado do aceitador	$E_{LE,A}(eV)$	2,3	1,87
Energia do primeiro estado excitado do doador	$E_{LE,D}(eV)$	1,92	1,92
Energia de transferência de carga	$E_{CT}(eV)$	1,63	1,46
Desordem energética do primeiro estado excitado	$\sigma_{LE}(meV)$	30	30
Desordem energética do estado CT	$\sigma_{CT}(meV)$	70	70
Energia de reorganização do buraco	$\lambda_h(eV)$	0,228	0,208
Energia de reorganização do buraco (separação)	$\lambda_{h,s}(eV)$	0,240	0,240
Energia de reorganização do elétron	$\lambda_e(eV)$	0,239	0,222
Energia de reorganização do elétron (separação)	$\lambda_{e,s}(eV)$	0,226	0,191
Energia de ligação do éxciton no aceitador	$E_{b,A}(eV)$	1,0	0,51
Energia de ligação do éxciton no doador	$E_{b,D}(eV)$	0,50	0,50
Distância entre sítios adjacentes	$r(nm)$	0,50	0,50
Desordem posicional	$\delta_r(nm)$	0,10	0,10
Desvio máximo do segundo salto após dissociação	ζ(graus)	30	30

σ_{CT}, tiveram seus valores extraídos da referência (GERHARD et al., 2017).

Utilizando o algorítimo descrito no capítulo cinco e a equação (5.14), o valor médio do quenching dos éxcitons gerados no doador **PTB7 – Th** com interface com os aceitadores (a) **$PC_{71}BM$** e (b) **ITIC**, em função do campo elétrico intrínseco, está ilustrado na Figura 41. Na ausência de campo, verifica-se que o valor de Q_D é semelhante ao observado em outros estudos (BENATTO et al., 2020a; MENEZES et al., 2018; LIN et al., 2015), com eficiência próxima de 100%. O comportamento das curvas para valores crescentes do campo elétrico é resultado da dinâmica criada pelas *driving forces* de transferência, separação, retorno e recombinação. Esses diferentes ΔG's são necessários para calcular as energias de ativação $\Delta G^{\ddagger}$ e, posteriormente, as taxas associadas aos respectivos eventos.

A dissociação das cargas, ao alcançar a interface, depende da *driving force* de separação, representada por ΔG_{ES}. Essa, por sua vez, depende linearmente da energia de ligação do éxciton e da energia para transferência de carga ($\Delta G_{ES} = E_{b,D} + \Delta G_{ET}$). Observe, na Figura 42, que a energia necessária para promover a transferência de carga do estado singleto para o estado CT na ausência de campo

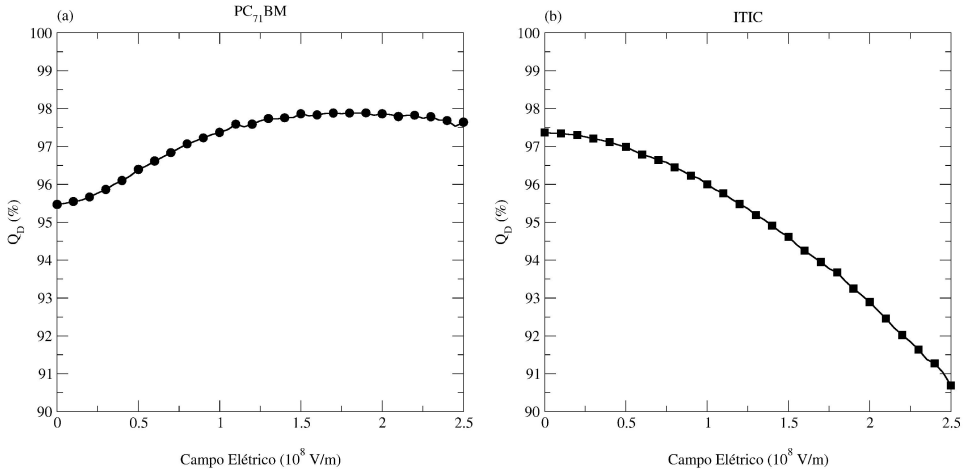


Figura 41 – Em (a), a o valor médio do quenching do éxciton gerado no doador **PTB7 – Th** na interface com o $\mathbf{PC_{71}BM}$, enquanto que em (b) apresenta-se o valor médio do quenching dos éxcitons gerados no doador **PTB7 – Th** e que faz fronteira com o aceitador **ITIC**. Os gráficos foram gerados utilizando-se a equação (5.14).

elétrico é de, aproximadamente, $-0.3eV$ para o aceitador do tipo fulereno, e de $-0.45eV$ para o **ITIC**. Quando o campo elétrico se manifesta no dispositivo, há o deslocamento vertical das curvas no sentido negativo da energia de transferência, indicando que a presença de **F** facilita o movimento entre os orbitais LUMO do doador e do aceitador. No entanto, o efeito mais importante é evidenciado pela alteração do ângulo θ.

Nos sistemas em estudo, tratando-se de uma heterojunção de volume, podem-se ter as mais diferentes orientações da interface entre os materiais. Por isso, considerou-se que os sítios próximos da interface pudessem se dispôr em configurações cujo vetor normal à superfície fosse paralela ao campo elétrica ($\theta = 0°$), até antiparalela ($\theta = 180°$). Quando um éxciton ocupa um sítio cuja interface é paralela ou próxima de ser ao campo elétrico **F**, a componente $\cos(\theta)$ do campo elétrico ainda é capaz de favorecer a transferência de carga. A medida que os sítios se tornam antiparalelos, a energia necessária para o elétron superar a força eletrostática contrária ao seu movimento aumenta.

A variação da energia de transferência de estado modula o comportamento

da *driving force* de separação do elétron ΔG_{ES}, como apresenta a Figura 43. Ao passo que a intensidade do campo elétrico aumenta, a dissociação pode se tornar mais favorável para pequenos ângulos, ou mesmo ser impossibilitada quando o par de cargas se orienta contrário a **F**. Note, entretanto, que o valor mais positivo da diferença de energia do estado de transferência de cargas do não-fulereno ($\Delta G_{ET} = -0.35eV$, quadro (b) da Figura 42) é superior ao do $\mathbf{PC_{71}BM}$ para campos elétricos de intensidade até $1.5 \times 10^8 V/m$. Em função disso, a *driving force* de separação ΔG_{ES} do não-fulereno será sempre inferior ao do outro aceitador.

Contudo, a influência do campo elétrico se estende também para os eventos responsáveis por limitar o sucesso da dissociação. São eles o retorno e a recombinação das cargas. A diferença de energia entre o estado de transferência de carga CT e o estado singleto (note que o estado final é o singleto), é caracterizado pela *driving force* ΔG_{EB}.

Por caracterizar o retorno do elétron, que se encontra no estado CT, para o primeiro estado excitado, então a *driving force* ΔG_{EB} é considerada o negativo de ΔG_{ET}. A Figura 44 ilustra essa inversão. Perceba que, tratando-se do retorno das cargas, o **ITIC** se sobressai sobre o $\mathbf{PC_{71}BM}$. Já a força para recombinação do elétron gerado no doador ΔG_{ER} é definada como $-(E_{CT} - \lambda_e)$. De acordo com a Tabela 9, constata-se que ΔG_{ET} do $\mathbf{PC_{71}BM}$ equivale a $1.39eV$, enquanto que do **ITIC** é igual a $1.23eV$.

A determinação das *driving forces* é necessária para o cálculo das taxas utilizando a equação de Marcus-Hush (5.1). Sendo medidas de frequência, as taxas fornecem informações importantes a respeito da dinâmica das cargas e quais eventos se destacam. Na Figura 45 são apresentadas as taxas de transferência, separação e retorno do elétron proveniente de um éxciton gerado no doador $\mathbf{PTB7-Th}$ e que alcança a interface com o $\mathbf{PC_{71}BM}$ ou **ITIC**. O comportamento das taxas é determinado pelo módulo da *driving force* e da energia de reorganização λ_e (ou $\lambda_{e,s}$, caso a taxa seja de separação); quando $|\Delta G|$ se aproxima de λ, a energia de ativação (5.2) diminui e as taxas se aproximam de seu maior valor. Esse comportamento é evidente nos quadros (a), (b), (c) e (d) da Figura 45; observe que, nas Figuras 42 e 44, a medida que o campo elétrico aumenta, $|\Delta G|$ se distancia da energia λ_e ($0.239eV$ para o fulereno, e $0.222eV$ para o não-fulereno), resultando em maiores valores da energia de ativação $\Delta G^{\ddagger}$. Por consequência disso, o termo exponencial da

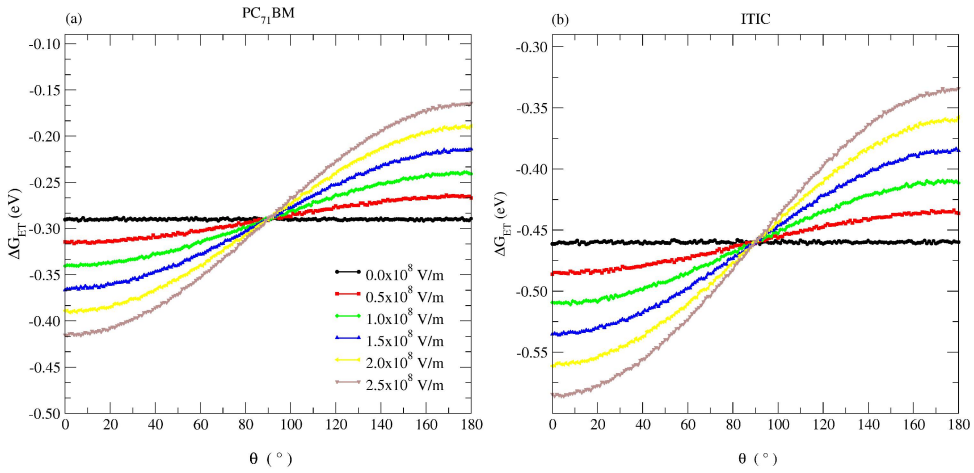


Figura 42 – Comparação entre a *driving force* de transferência dos elétrons entre os orbitais LUMO. Em (a), ΔG_{ET} em função do ângulo θ do aceitador **$PC_{71}BM$**. Em (b), para o **ITIC**.

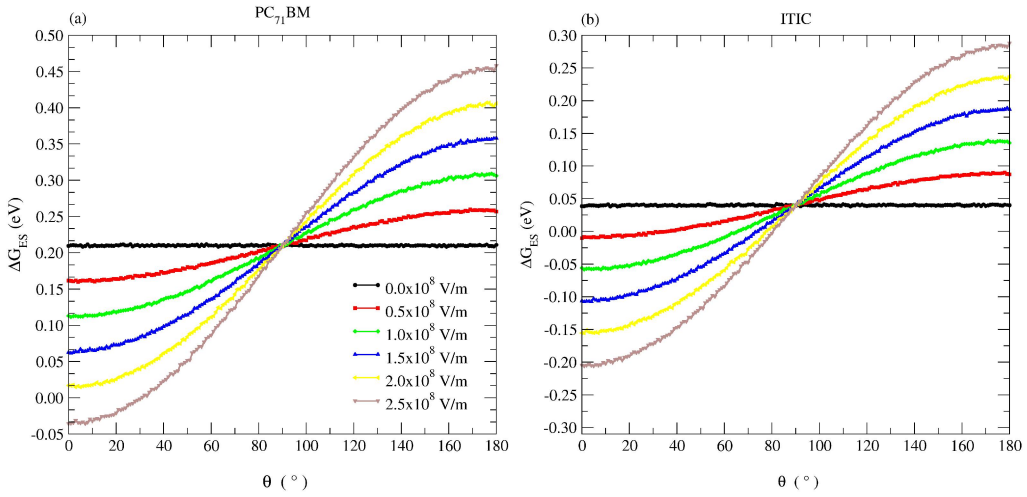


Figura 43 – Comparação entre a *driving force* de separação dos elétrons. Em (a), ΔG_{ES} em função do ângulo θ do aceitador **$PC_{71}BM$**. Em (b), para o **ITIC**.

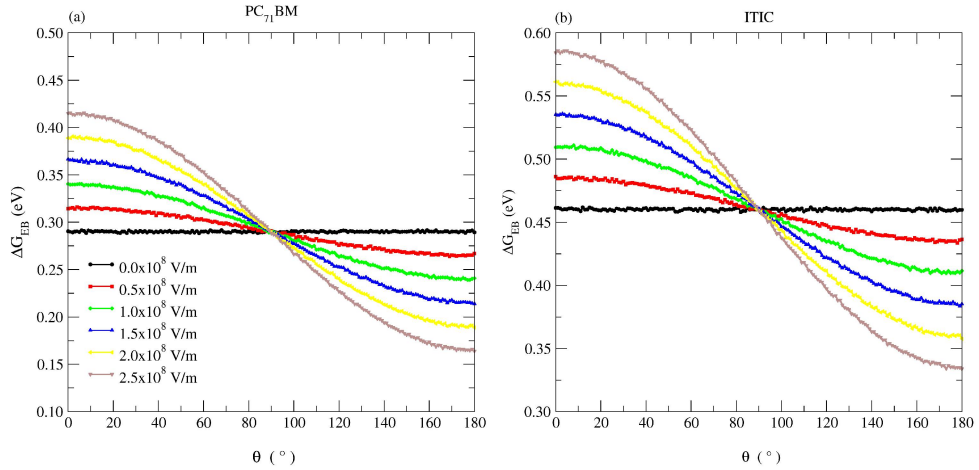


Figura 44 – Comparação entre a *driving force* de retorno dos elétrons. Em (a), ΔG_{EB} em função do ângulo θ do aceitador $\mathbf{PC_{71}BM}$. Em (b), para o **ITIC**.

equação de Marcus-Hush diminui o valor das taxas para crescentes intensidades do campo. No entanto, ao alterar a orientação dos sítios, isto é, modificar θ, o valor das *driving forces* se aproxima de λ_e e o das taxas aproxima-se do seu máximo. Assim, as taxas de transferência e retorno do elétron de ambos os aceitadores tornam-se maiores para crescentes valores do campo elétrico e do ângulo de orientação θ.

A dinâmica da taxa de separação κ_{ES} é diferente das anteriores. Verifica-se, nos quadros (c) e (d) da Figura 45, que a frequência com que cargas ligadas se dissociam na interface é maior para pequenos ângulos e crescentes intensidades do campo elétrico. Além disso, nota-se que os valores da taxa de separação do aceitador **ITIC** são da mesma ordem que os do fulereno nas mesmas condições, justificando a similaridade na eficiência do quenching observada na Figura 41.

O desempenho das taxas em função do campo elétrico e ângulo θ atua diretamente na eficiência de quenching dos éxcitons gerados no doador, como expõe a Figura 46. No quadro (a), constata-se que, para pequenos ângulos, todos os valores do campo elétrico contribuem para eficiência máxima de dissociação. No entanto, a medida que o ângulo aumenta, o peso estatístico assumido por essas configurações diminui. Dessa forma, ao realizar-se o cálculo expresso pela equação (5.14), as

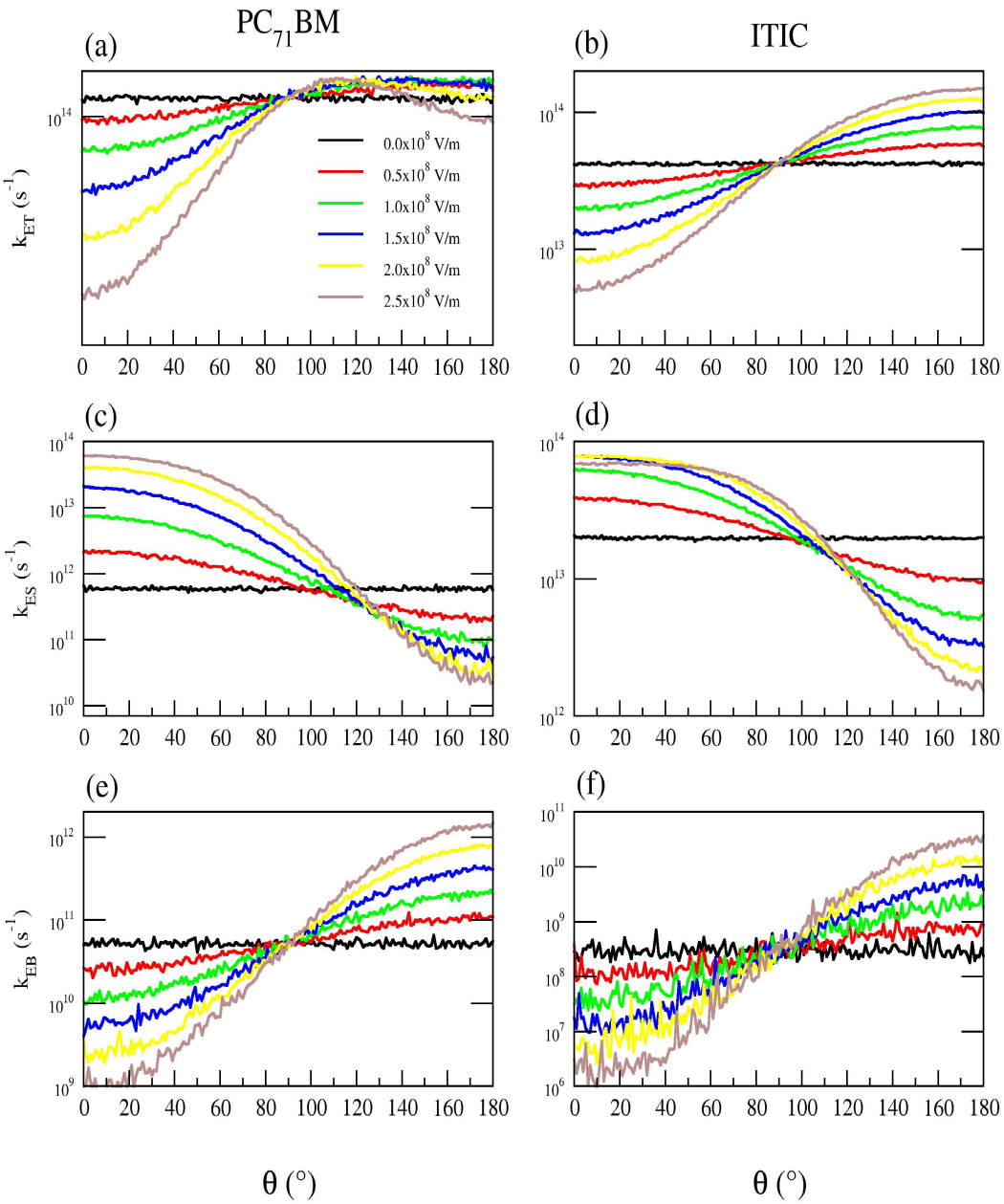


Figura 45 – Taxas em função do ângulo θ para diferentes valores do campo elétrico. Em (a), (c) e (e), as taxas de transferência, separação e retorno do elétron proveniente do doador e que alcança a interface do $\mathbf{PC_{71}BM}$. Em (b), (d) e (f), as taxas de transferência, separação e retorno do elétron que alcança a interface com o **ITIC**.

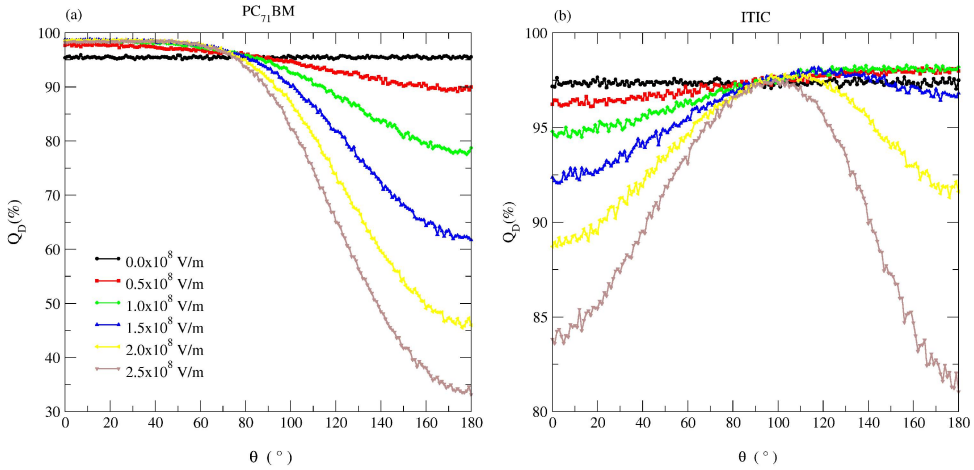


Figura 46 – Eficiência do quenching do éxciton para diferentes valores do campo elétrico, em função do ângulo θ.

maiores contribuições serão aquelas computadas para ângulos inferiores à 100°. Além disso, o ligeiro crescimento verificado no quadro (a) da Figura 41 é resultado do discreto aumento na eficiência de separação em função do campo elétrico.

O quadro (b) da Figura 46, referente ao **ITIC**, mostra uma atuação diferente da anterior. Com um quenching de aproximadamente 100% na ausência de campo elétrico, esse diminui e alcança o valor de 85% para um campo de intensidade $2.5 \times 10^8 V/m$, fenômeno esse que explica a ligeira regressão apresentada no quadro (b) da Figura 41. No entanto, a eficiência aumenta para valores de θ crescentes, atingindo um máximo igual ao inicial para um ângulo de 90°. Apesar dessa grande variação em função do campo elétrico, todos os ângulos de orientação foram capazes de prover condições ao sistema de manter o quenching superior a 80%.

O efeito do campo elétrico para a dissociação de éxcitons gerados no doador é pequeno, como pode-se notar pela modesta variação no quenching de ambos os sistemas. Todavia, **F** suscita o éxciton gerado no aceitador a exercer uma dinâmica importante, em especial para o material do tipo fulereno. A Figura 47 apresenta os quadros (a) e (b), referentes ao quenching de éxcitons gerados nos aceitadores **$PC_{71}BM$** e **ITIC**, respectivamente. A elevada eficiência de separação das cargas do não-fulereno está de acordo com um estudo anterior (BENATTO et al., 2020a),

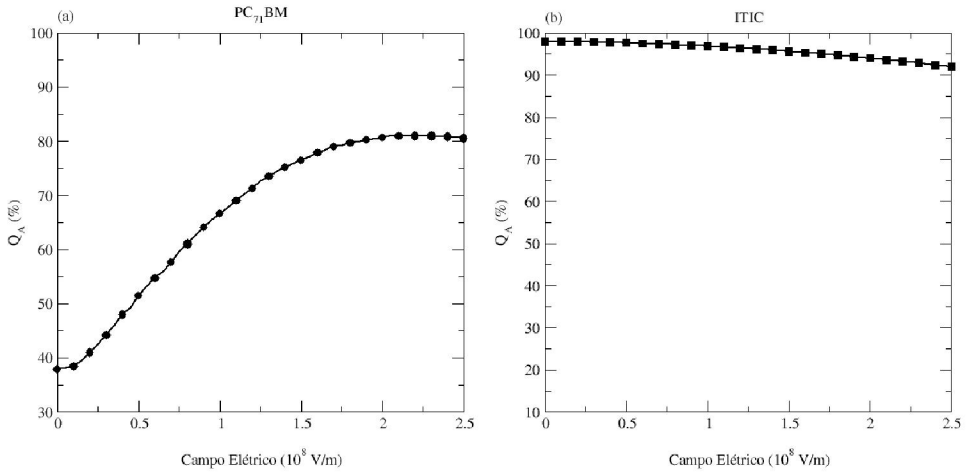


Figura 47 – Em (a), a eficiência de quenching do éxciton gerado no aceitador **$PC_{71}BM$**, enquanto que em (b) está representado o Q_A dos éxcitons gerados no **ITIC**.

cujo sistema apresentou $Q_A = 100\%$ na ausência do campo elétrico. Apura-se, no entanto, que o Q_A do primeiro sistema aumentou significativamente com a participação do campo elétrico e inclusão de desordens energéticas e posicionais.

Seguindo a análise realizada anteriormente para o éxciton gerado no doador, isto é, no **PTB7 – Th**, e que dissocia na interface com o material aceitador, analisar-se-á adiante a dinâmica do par de cargas criado em ambos os materiais aceitadores e posterior dissociação na interface com o doador **PTB7 – Th**. Na Figura 48, é apresentada a *driving force* de transferência de cargas na interface dos sistemas contendo os dois aceitadores em estudo. Essa *driving force* desempenha papel importante na dinâmica das cargas porque contribui tanto para a separação, quanto para a taxa de retorno. Comparando-se os quadros (a) e (b), verifica-se que a diferença de energia entre os estados singleto e de transferência de carga CT de ambos os aceitadores é semelhante. Apesar da conformidade entre os materiais, a *driving force* de separação ΔG_{HS} depende linearmente da energia de ligação E_b e de ΔG_{HT}; uma vez que o **ITIC** possui menor energia de ligação do par de cargas, este será menor, como evidenciado no quadro (b) da Figura 49.

A *driving force* de retorno ΔG_{HB} relaciona-se com a de transferência de cargas

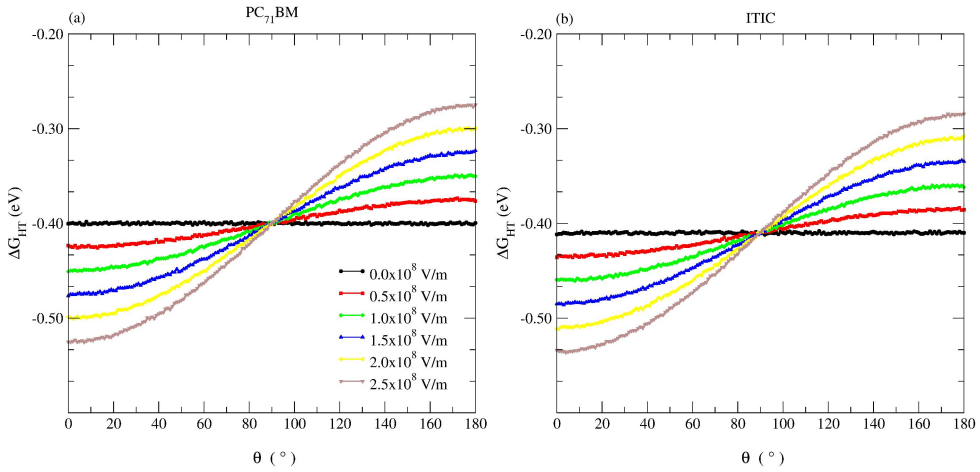


Figura 48 – Comparação entre a *driving force* de separação. Em (a), ΔG_{HT} em função do ângulo θ do aceitador $\mathbf{PC_{71}BM}$. Em (b), para o **ITIC**.

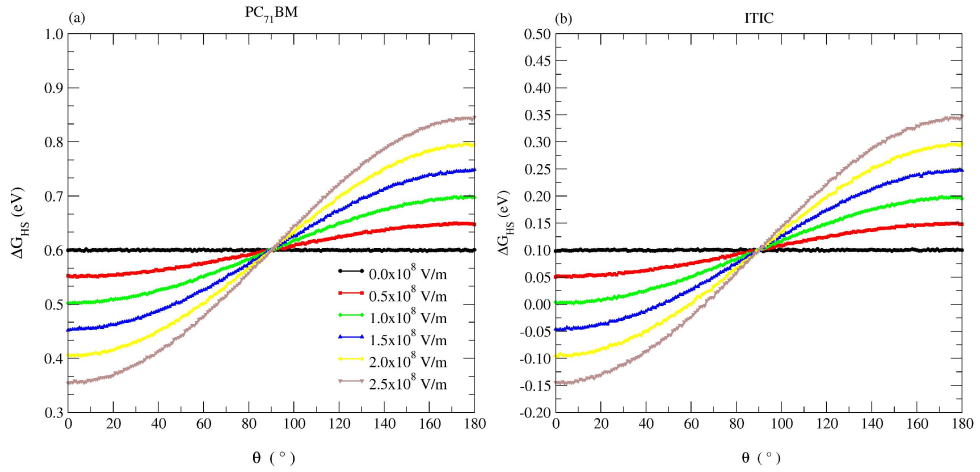


Figura 49 – Comparação entre a *driving force* de separação. Em (a), ΔG_{HS} em função do ângulo θ do aceitador $\mathbf{PC_{71}BM}$. Em (b), para o **ITIC**.

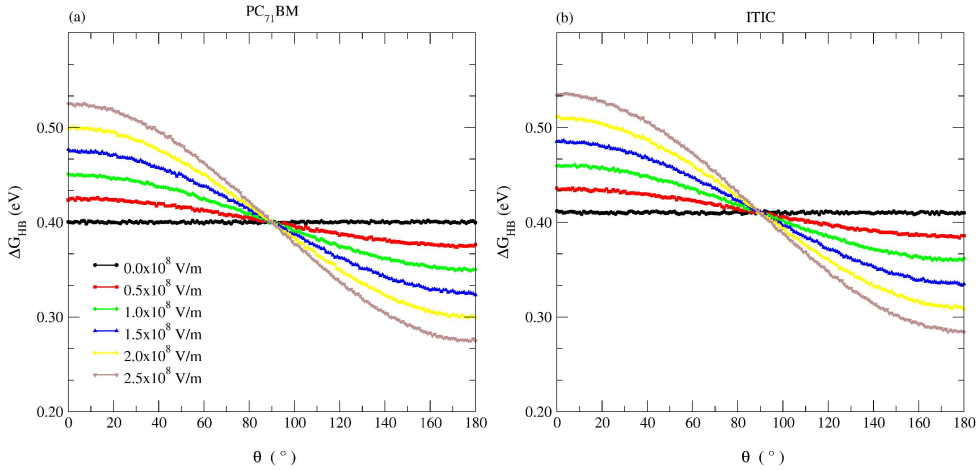


Figura 50 – Comparação entre a *driving force* de retorno do buraco. Em (a), ΔG_{HB} em função do ângulo θ do aceitador $\mathbf{PC_{71}BM}$. Em (b), para o **ITIC**.

através da expressão $\Delta G_{HB} = -\Delta G_{HT}$. Uma vez que ambos aceitadores possuem energias semelhantes, o comportante da *driving force* de retorno será também equivalente, como mostra a Figura 50. A dinâmica do buraco se diferencia entre os dois materiais quando se analisa a *driving force* de recombinação. Tal força depende diretamente da energia do estado CT e da energia de reorganização λ_h: $\Delta G_{HR} = -(E_{CT} - \lambda_h)$. Uma vez que a energia do estado de transferência de cargas do **ITIC** é menor do que do fulereno, esse terá uma *driving force* inferior.

Conhecidas as *driving forces*, a energia de ativação $\Delta G^{\ddagger}$ é calculada, e as frequências de cada evento podem ser estimadas pela equação de Marcus-Hush (5.1). Na Figura 51 são apresentadas as taxas de transferência, separação e retorno do buraco cuja origem se dá no éxciton criado nos dois aceitadores.

Semelhantemente à dinâmica do elétron, as taxas de transferência e retorno em ambas as moléculas diminuem com o acréscimo da magnitude do campo elétrico, mas aumentam com o incremento de θ. Verifica-se, comparando os quadros (a) e (b) da Figura 51, que a taxa de transferência de carga do **ITIC** é superior em uma ordem de grandeza em relação ao outro aceitador. Essa diferença de magnitude também está presente na taxa de retorno, como mostra os quadros (e) e (f).

A elevada eficiência de separação de cargas do não-fulereno, apresentada no

quadro (b) da Figura 41, é explicada pelo elevado valor da taxa de separação de cargas. Iniciando na ordem de $10^{13}s^{-1}$, essa taxa supera a ordem de $10^{14}s^{-1}$ com o aumento do campo elétrico. Mesmo com a gradação do ângulo, a separação de cargas possui ordem de grandeza superior a de recombinação.

A crescente eficiência de quenching do aceitador fulereno com o incremento do campo elétrico exposto no quadro (a) da Figura 47 se deve à considerável diferença na ordem de grandeza entre as taxas de separação e retorno no **$PC_{71}BM$**. Em ângulos pequenos e aumentando-se a intensidade do campo F, a taxa k_{HS} alcança valores superiores a $10^{10}s^{-1}$, enquanto que a k_{HB} diminui para a ordem de $10^{5}s^{-1}$. No entanto, ao passo que θ aumenta, a taxa de retorno supera $10^{9}s^{-1}$, enquanto que a de separação regride para $10^{1}s^{-1}$. Logo, a eficiência do quenching estabiliza-se em 80% devido ao balanceamento imposto por essas duas taxas; enquanto o campo elétrico é pequeno, os éxcitons conseguem se separar e poucos buracos retornam. Posteriormente, atinge-se a saturação pois a frequência com que os buracos reestabelecem o estado singleto supera a de dissociação.

O valor médio do quenching em função do ângulo é calculado fazendo-se uma média ponderada de todos os ângulos para um mesmo valor do campo elétrico, isto é, soma-se a contribuição individual de cada ângulo até o programa atingir o número máximo de simulações. A Figura 52 descreve o comportamento da dissociação em função de θ, para diferentes valores de F. No quadro (a), observa-se que, para ângulos pequenos, atinge-se eficiência de 80% de dissociação, mas com o incremento do ângulo a vantagem fornecida pelo campo diminui. Tratando-se do não-fulereno **ITIC**, inicia-se com eficiência próxima de 100%, e mantém-se acima de 75% para qualquer orientação que os sítios da interface possam ocupar. Logo, os quadros (a) e (b) da Figura 47 estão de acordo com os resultados obtidos em função do ângulo.

Os resultados apresentados evidenciam a influência da interface entre os materiais aceitador e doador para a dissociação do éxciton. O produto escalar do vetor campo elétrico com o vetor normal da superfície de cada sítio que compõe a interface determina a magnitude das *driving forces* e suas respectivas taxas, atuando diretamente no quenching dos éxcitons excitados tanto no material doador quando aceitador.

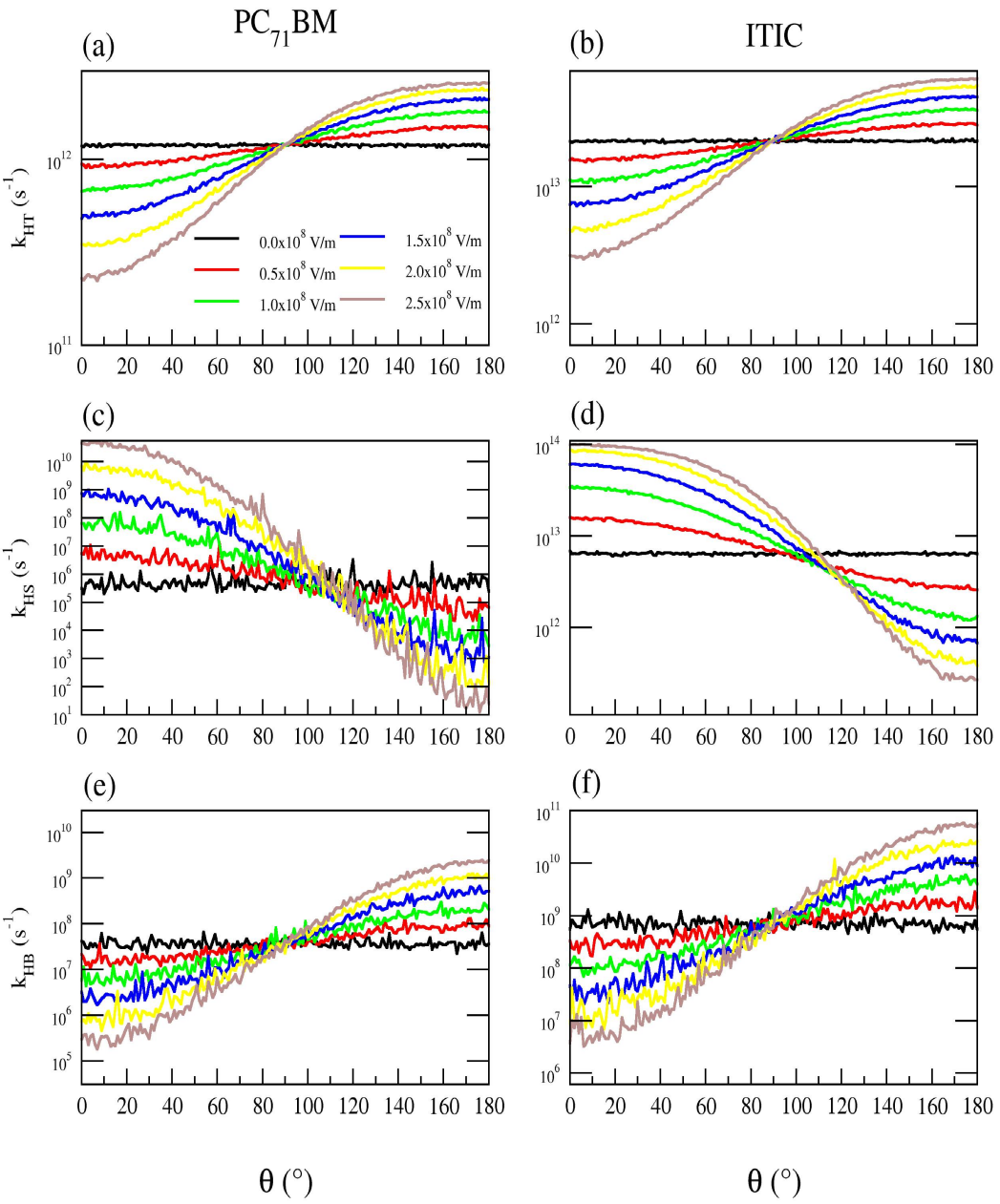


Figura 51 – Taxas em função do ângulo θ para diferentes valores do campo elétrico. Em (a), (c) e (e), as taxas de transferência, separação e retorno do buraco proveniente do aceitador $\mathbf{PC_{71}BM}$ e que alcança a interface com o doador . Em (b), (d) e (f), as taxas de transferência, separação e retorno do buraco proveniente do **ITIC**.

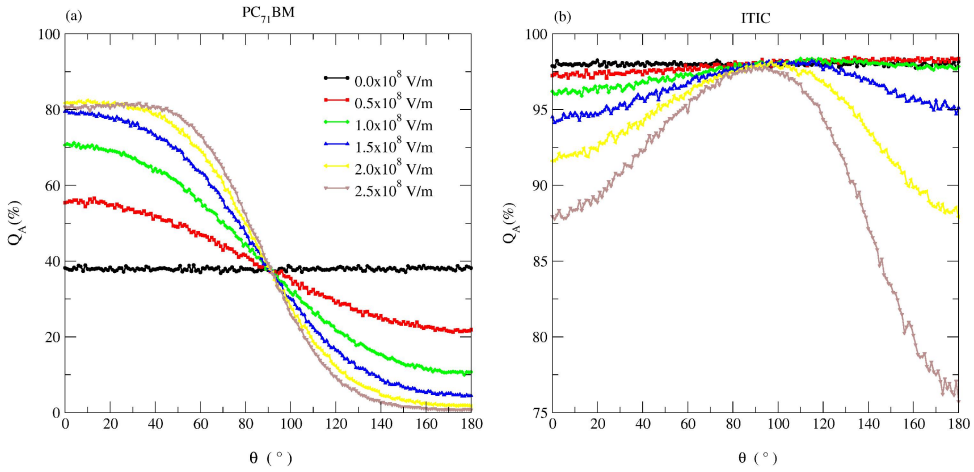


Figura 52 – Eficiência do quenching do éxciton para diferentes valores do campo elétrico, em função do ângulo θ.

7 CONCLUSÕES

Técnicas computacionais para simular experimentos reais são importantes ferramentas para antecipar resultados e melhorar dispositivos. Através do método de Monte Carlo Cinético, uma célula solar orgânica de PSiF-DBT e C_{60}, construída na estrutura de bicamada, foi estudada com o objetivo de comparar com resultados experimentais e identificar quais parâmetros mais influenciam na performance do dispositivo.

Com as simulações, verificou-se que a rugosidade da interface é responsável pela queda da tensão de circuito aberto V_{oc}, ao mesmo tempo que gera um aumento na densidade de corrente J_{sc}. Quando há rugosidade, a área interfacial entre os materiais doador e aceitador aumenta e proporciona maior chance para que os éxcitons alcancem um sítio de dissociação e se separe. No entanto, o aumento da disponibilidade de cargas livres também aumenta a recombinação, sendo esse o fator responsável pela queda de V_{oc}.

Além da interface, a mobilidade das cargas é fundamental para determinar a eficiência de um dispositivo fotovoltaico. A mobilidade do buraco é o limitante; quando o buraco tem facilidade para se difundir pelo material doador, escapa com mais facilidade dos centros de recombinação e também se separa do elétron com maior chance de sucesso. Mesmo para taxa de recombinação elevada e dissociação mínima, a elevada mobilidade da carga positiva consegue superar esses fenômenos e manter a densidade de corrente em um valor maior quando comparado com a interface plana. Assim, concluí-se que a energia cinética do buraco é fundamental para a geração de fotocorrente.

Em concordância com a descrição acima, verificou-se, através da implementação de efeitos do campo elétrico e de desordens em uma teoria cinética para descrever a dissociação dos éxcitons, que o sucesso da separação depende majoritariamente das taxas de separação e retorno. A presença do campo elétrico tende, em geral, a facilitar a dinâmica das cargas. A orientação que o par ligado possui em relação ao vetor $\mathbf{F}$, no entanto, desempenha papel fundamental para o sucesso dos eventos.

Em sítios favoráveis, o aumento do campo elétrico favoreceu a transferência de

elétrons e buracos dos estados singleto para o de transferência CT, mas também influiu sobre a facilidade com que tais cargas retornavam ao estado original. Logo, a dinâmica de dissociação dos éxcitons gerados tanto no doador, quando por excitação direta do aceitador, consiste na sobreposição dessas taxas.

8 TRABALHOS FUTUROS

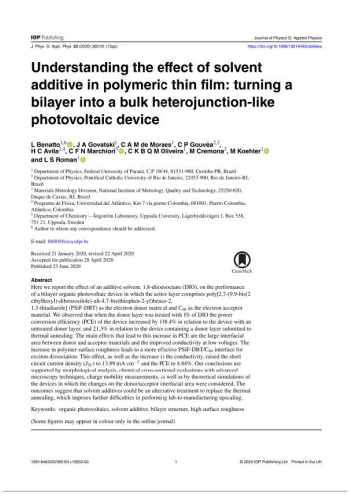
Ao longo do desenvolvimento deste trabalho, o autor deparou-se com algumas dificuldades técnicas que impossibilitaram o aprimoramento das ferramentas computacionais empregadas. A simulação do dispositivo fotovoltaico utilizando o método de Monte Carlo Cinético como foi apresentada nesta tese é dispendiosa, podendo se prolongar por semanas caso o intervalo de pontos a ser calculado seja elevado. Dado o elevado custo computacional, o rigor físico, isto é, a descrição mais detalhada da realidade deu espaço para aproximações. Dentre as simplificações do modelo está a ausência de perturbações energéticas e posicionais nos sítios dos materiais aceitador e doador. A segunda parte desta tese abordou o fenômenos de dissociação do éxciton; um estudo diferente daquele exposto na primeira parte. No entanto, apesar da divergência de escala - enquanto um lida com a simulação de um dispositivo o outro envolve fenômenos quânticos - ambas as teorias fazem parte de um único experimento: a geração de fotocorrente.

Com base no que foi escrito no parágrafo anterior, percebe-se a possibilidade de integração das teorias e desenvolvimento de uma ferramenta computacional robusta e capaz de fornecer informações valiosas para o estudo de materiais. Portanto, algumas das possibilidades são:

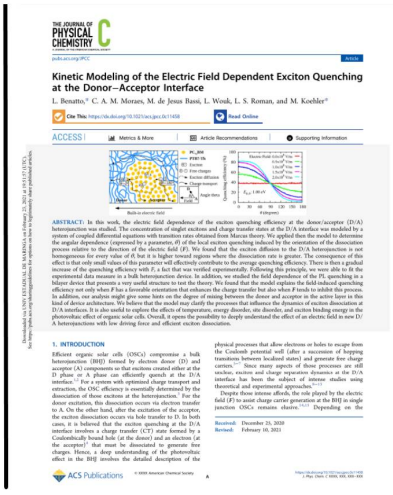
- otimização do código desenvolvido para simular o dispositivo fotovoltaico e incorporação de efeitos de desordem energética e posicional;
- utilizar a teoria cinética do éxciton para calcular as taxas para, então, serem associadas à eventos e participarem do método de Monte Carlo;
- adaptação do código para descrever outros dispositivos eletrônicos que façam uso de semicondutores orgânicos, como LEDs e transistores;
- resolução da teoria cinética em uma condição não-estacionária.

9 PARTICIPAÇÃO EM PUBLICAÇÕES INTERNACIONAIS

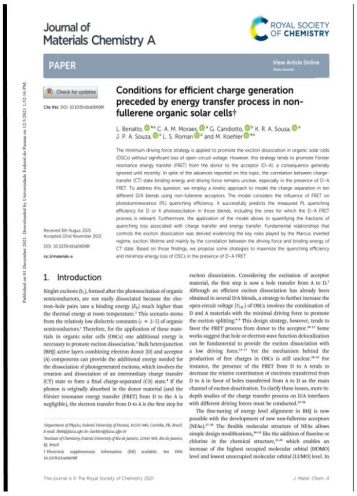
O trabalho desenvolvido nesta tese teve participação em três publicações internacionais. A primeira publicação envolveu os resultados teóricos da simulação da célula solar utilizando o método de Monte Carlo (BENATTO et al., 2020c). A segunda (BENATTO et al.,) e terceira (BENATTO et al., 2021) publicações ocorreram pela incorporação do campo elétrico e de desordens energéticas e posicionais na teoria cinética do éxciton e aplicação para diferentes conjuntos de dímeros.



Understanding the effect of solvent additive in polymeric thin film: turning a bilayer into a bulk heterojunction-like photovoltaic device



Kinetic Modeling of the Electric Field Dependent Exciton Quenching at the Donor–Acceptor Interface



Conditions for efficient charge generation preceded by energy transfer process in non-fullerene organic solar cells†

REFERÊNCIAS

ACKER, P.; RZESNY, L.; MARCHIORI, C. F. N.; ARAUJO, C. M.; ESSER, B. Pi-Conjugation Enables Ultra-High Rate Capabilities and Cycling Stabilities in Phenothiazine Copolymers as Cathode-Active Battery Materials. **Advanced Functional Materials**, v. 0, n. 0, p. 1906436. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201906436>. 28

ALLARD, S.; FORSTER, M.; SOUHARCE, B.; THIEM, H.; SCHERF, U. Organic Semiconductors for Solution-Processable Field-Effect Transistors (OFETs). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 22, p. 4070–4098, 2008. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200701920>. 29

ARKHIPOV, V. I.; HEREMANS, P.; BÄSSLER, H. Why is exciton dissociation so efficient at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor? **Applied Physics Letters**, AIP, v. 82, n. 25, p. 4605–4607, 2003. 41, 42

ATHANASOPOULOS, S.; TSCHEUSCHNER, S.; BÄSSLER, H.; KÖHLER, A. Efficient Charge Separation of Cold Charge-Transfer States in Organic Solar Cells Through Incoherent Hopping. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 8, n. 9, p. 2093–2098, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b00595>. 42

BENATTO, L.; BASSI, M. d. J.; MENEZES, L. C. W. de; ROMAN, L. S.; KOEHLER, M. Kinetic model for photoluminescence quenching by selective excitation of D/A blends: implications for charge separation in fullerene and non-fullerene organic solar cells. **J. Mater. Chem. C**, The Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 26, p. 8755–8769, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/D0TC01077D>. 17, 42, 68, 72, 79, 80, 81, 87

BENATTO, L.; GOVATSKI, J. A.; MORAES, C. A. M. de; GOUVÊA, C. P.; AVILA, H. C.; MARCHIORI, C. F. N.; OLIVEIRA, C.; CREMONA, M.; KOEHLER, M.; ROMAN, L. S. Understanding the effect of solvent additive in polymeric thin film: turning a bilayer into a bulk heterojunction-like photovoltaic device. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 53, n. 36, p. 365101, 2020. 12, 55

BENATTO, L.; GOVATSKI, J. A.; MORAES, C. A. M. de; GOUVÊA, C. P.; AVILA, H. C.; MARCHIORI, C. F. N.; OLIVEIRA, C. K. B. Q. M.;

CREMONA, M.; KOEHLER, M.; ROMAN, L. S. Understanding the effect of solvent additive in polymeric thin film: turning a bilayer into a bulk heterojunction-like photovoltaic device. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 53, n. 36, p. 365101, 2020. ISSN 0022-3727. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6463/ab8dea>. 97

BENATTO, L.; MORAES, C. A.; CANDIOTTO, G.; SOUSA, K. R.; SOUZA, J. P.; ROMAN, L. S.; KOEHLER, M. Conditions for efficient charge generation preceded by energy transfer process in non-fullerene organic solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, The Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 48, p. 27568–27585, 2021. ISSN 20507496. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/D1TA06698F>. 97

BENATTO, L.; MORAES, C. A. M.; BASSI, M. de J.; WOUK, L.; ROMAN, L. S.; KOEHLER, M. Kinetic Modeling of the Electric Field Dependent Exciton Quenching at the Donor–Acceptor Interface. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 0, n. 0, p. null. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c11458>. 97

BORTZ, A. B.; KALOS, M. H.; LEBOWITZ, J. L. A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems. **Journal of Computational Physics**, v. 17, n. 1, p. 10–18, 1975. ISSN 0021-9991. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021999175900601>. 44

BRABEC, C. J.; ZERZA, G.; CERULLO, G.; SILVESTRI, S. D.; LUZZATI, S.; HUMMELEN, J. C.; SARICIFTCI, S. Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time. **Chemical Physics Letters**, v. 340, n. 3, p. 232–236, 2001. ISSN 0009-2614. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261401004316>. 48, 57

CASALEGNO, M.; BERNARDI, A.; RAOS, G. Numerical simulation of photocurrent generation in bilayer organic solar cells: Comparison of master equation and kinetic Monte Carlo approaches. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 139, n. 2, p. 24706, 7 2013. ISSN 0021-9606. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4812826>. 57

CASALEGNO, M.; RAOS, G.; PO, R. Methodological assessment of kinetic Monte Carlo simulations of organic photovoltaic devices: The treatment of electrostatic interactions. **Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 9, p. 94705, 2010. ISSN 00219606. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.3337909>. 45, 57

CHAPIN, D. M.; FULLER, C. S.; PEARSON, G. L. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power.

Journal of Applied Physics, v. 25, n. 5, p. 676–677, 1954. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1721711>. 20

CLARKE, T. M.; DURRANT, J. R. Charge photogeneration in organic solar cells. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6736–6767, 11 2010. ISSN 00092665. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr900271s>. 41

DIMITROV, S. D.; SCHROEDER, B. C.; NIELSEN, C. B.; BRONSTEIN, H.; FEI, Z.; MCCULLOCH, I.; HEENEY, M.; DURRANT, J. R. Singlet Exciton Lifetimes in Conjugated Polymer Films for Organic Solar Cells. **Polymers**, v. 8, n. 1, 2016. ISSN 2073-4360. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/8/1/14>. 75

DONG, H.; FU, X.; LIU, J.; WANG, Z.; HU, W. 25th Anniversary Article: Key Points for High-Mobility Organic Field-Effect Transistors. **Advanced Materials**, v. 25, n. 43, p. 6158–6183, 2013. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201302514>. 28

ELÉTRICA, A. N. de E. Atlas de Energia Elétrica do Brasil. Agência Nacional de Energia Elétrica, 2005. Disponível em: <https://www.aneel.gov.br/documents/656835/14876406/2005_AtlasEnergiaEletricaBrasil2ed/06b7ec52-e2de-48e7-f8be-1a39c785fc8b>. 22

ENERGÉTICA, E. de P. Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2020 - ano base 2019. Ministério de Minas e Energia, 2020. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/anuario-estatistico-de-energia-eletrica>. 18, 21

FARIAS, L.; SELLITTO, M. Uso da energia ao longo da história: evolução e perspectivas futuras. **Revista Liberato**, v. 12, p. 7–16, 2011. 18

FRAAS, L. M. History of solar cell development. In: **Low-Cost Solar Electric Power**. [S.l.]: Springer, 2014. p. 1–12. 20, 21

FRIEND, R. H.; GYMER, R. W.; HOLMES, A. B.; BURROUGHES, J. H.; MARKS, R. N.; TALIANI, C.; BRADLEY, D. D. C.; SANTOS, D. A. D.; BREDAS, J. L.; LÖGDLUND, M.; others. Electroluminescence in conjugated polymers. **nature**, Nature Publishing Group, v. 397, n. 6715, p. 121, 1999. 35

GAO, F.; INGANÄS, O. Charge generation in polymer–fullerene bulk-heterojunction solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 38, p. 20291–20304, 2014. 41

GAO, K.; JO, S. B.; SHI, X.; NIAN, L.; ZHANG, M.; KAN, Y.; LIN, F.; KAN, B.; XU, B.; RONG, Q.; SHUI, L.; LIU, F.; PENG, X.; ZHOU, G.;

CAO, Y.; JEN, A. K.-Y. Over 12\% Efficiency Nonfullerene All-Small-Molecule Organic Solar Cells with Sequentially Evolved Multilength Scale Morphologies. **Advanced Materials**, v. 31, n. 12, p. 1807842, 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201807842>. 28

GARCIA, N.; STOLL, E. Monte Carlo Calculation for Electromagnetic-Wave Scattering from Random Rough Surfaces. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 52, n. 20, p. 1798–1801, 1984. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.52.1798>. 52

GERHARD, M.; ARNDT, A. P.; BILAL, M.; LEMMER, U.; KOCH, M.; HOWARD, I. A. Field-induced exciton dissociation in PTB7-based organic solar cells. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 95, n. 19, p. 195301, 2017. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.195301>. 73, 81

GOVATSKI, J. A. **Simulações de Monte Carlo de células solares orgânicas e do experimento de Photo-Celiv**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Paraná, 2018. 30, 43, 57

GREEN, M. A. The path to 25\% silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 17, n. 3, p. 183–189, 2009. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pip.892>. 20

_____. Commercial progress and challenges for photovoltaics. **Nature Energy**, Nature Publishing Group, v. 1, n. 1, p. 1–4, 2016. 28

GREGG, B. A. Entropy of Charge Separation in Organic Photovoltaic Cells: The Benefit of Higher Dimensionality. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 24, p. 3013–3015, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jz2012403>. 42

GÜNES, S.; NEUGEBAUER, H.; SARICIFTCI, N. S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 4, p. 1324–1338, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr050149z>. 40, 48

HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, R.; POPLE, J. A. Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 56, n. 5, p. 2257–2261, 1972. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1677527>. 29

HENDRIKS, K. H.; LI, W.; WIENK, M. M.; JANSSEN, R. A. J. Small-Bandgap Semiconducting Polymers with High Near-Infrared Photoresponse.

Journal of the American Chemical Society, American Chemical Society, v. 136, n. 34, p. 12130–12136, 8 2014. ISSN 0002-7863. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja506265h>. 42

KARL, N. Charge carrier transport in organic semiconductors. **Synthetic Metals**, v. 133-134, p. 649–657, 2003. ISSN 0379-6779. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677902003983>. 33

KARPLUS, M.; MCCAMMON, J. A. Molecular dynamics simulations of biomolecules. **Nature Structural \& Molecular Biology**, Nature Publishing Group, v. 9, n. 9, p. 646, 2002. 29

KIM, Y. H.; SACHSE, C.; MACHALA, M. L.; MAY, C.; MÜLLER-MESKAMP, L.; LEO, K. Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 6, p. 1076–1081, 2011. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201002290>. 39

KREBS, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 93, n. 4, p. 394–412, 2009. ISSN 0927-0248. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024808003486>. 28

KURIBARA, K.; WANG, H.; UCHIYAMA, N.; FUKUDA, K.; YOKOTA, T.; ZSCHIESCHANG, U.; JAYE, C.; FISCHER, D.; KLAUK, H.; YAMAMOTO, T.; others. Organic transistors with high thermal stability for medical applications. **Nature communications**, Nature Publishing Group, v. 3, p. 723, 2012. 28

LI, S.; ZHAN, L.; SUN, C.; ZHU, H.; ZHOU, G.; YANG, W.; SHI, M.; LI, C.-Z.; HOU, J.; LI, Y.; CHEN, H. Highly Efficient Fullerene-Free Organic Solar Cells Operate at Near Zero Highest Occupied Molecular Orbital Offsets. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 7, p. 3073–3082, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jacs.8b12126>. 42

LIMA, N. M. de A.; AVILA, H. J. C.; MARCHIORI, C. F. do N.; SAMPAIO, S. G.; MOTA, J. P. F.; RIBEIRO, V. G. P.; CLEMENTE, C. da S.; MELE, G.; CREMONA, M.; MAZZETTO, S. E. Light-Emitting Porphyrin Derivative Obtained from a Subproduct of the Cashew Nut Shell Liquid: A Promising Material for OLED Applications. **Materials**, v. 12, n. 7, 2019. ISSN 1996-1944. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/12/7/1063>. 28

LIN, Y.; WANG, J.; ZHANG, Z.-G.; BAI, H.; LI, Y.; ZHU, D.; ZHAN, X. An Electron Acceptor Challenging Fullerenes for Efficient Polymer Solar

Cells. **Advanced Materials**, v. 27, n. 7, p. 1170–1174, 2015. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201404317>. 81

MACEDO, A.; MARCHIORI, C.; GROVA, I.; AKCELRUD, L.; KOEHLER, M.; ROMAN, L. Hole mobility effect in the efficiency of bilayer heterojunction polymer/C60 photovoltaic cells. **Applied Physics Letters**, v. 98, p. 253501, 2011. 40

MARCHIORI, C. F. N.; BRANDELL, D.; ARAUJO, C. M. Predicting Structure and Electrochemistry of Dilithium Thiophene-2,5-Dicarboxylate Electrodes by Density Functional Theory and Evolutionary Algorithms. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 8, p. 4691–4700, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11341>. 28

MARCHIORI, C. F. N.; YAMAMOTO, N. A. D.; MATOS, C. F.; KUJALA, J.; MACEDO, A. G.; TUOMISTO, F.; ZARBIN, A. J. G.; KOEHLER, M.; ROMAN, L. S. 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**, v. 106, n. 13, p. 133301, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4916515>. 54, 57, 60

MENEZES, L. C. de; JIN, Y.; BENATTO, L.; WANG, C.; KOEHLER, M.; ZHANG, F.; ROMAN, L. S. Charge Transfer Dynamics and Device Performance of Environmentally Friendly Processed Nonfullerene Organic Solar Cells. **ACS Applied Energy Materials**, v. 1, n. 9, p. 4776–4785, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00884>. 28, 81

MILLER, A.; ABRAHAMS, E. Impurity Conduction at Low Concentrations. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 120, n. 3, p. 745–755, 11 1960. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.120.745>. 33

OBERHOFER, H.; REUTER, K.; BLUMBERGER, J. Charge Transport in Molecular Materials: An Assessment of Computational Methods. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 15, p. 10319–10357, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00086>. 28, 32

ONO, S.; OHNO, K. Origin of Charge Transfer Exciton Dissociation in Organic Solar Cells. In: PYSHKIN, S. L. (Ed.). **Excitons**. Rijeka: IntechOpen, 2018. cap. 4. Disponível em: <https://doi.org/10.5772/intechopen.69854>. 42

PATI, P. B.; DAMAS, G.; TIAN, L.; FERNANDES, D. L. A.; ZHANG, L.; PEHLIVAN, I. B.; EDVINSSON, T.; ARAUJO, C. M.; TIAN, H. An experimental and theoretical study of an efficient polymer nano-photocatalyst for hydrogen

evolution. **Energy Environ. Sci.**, The Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 6, p. 1372–1376, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C7EE00751E>. 28

PETTERSSON, L. A. A.; ROMAN, L. S.; INGANÄS, O. Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 86, n. 1, p. 487–496, 6 1999. ISSN 0021-8979. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.370757>. 57

PEUMANS, P.; FORREST, S. R. Separation of geminate charge-pairs at donor–acceptor interfaces in disordered solids. **Chemical Physics Letters**, v. 398, n. 1, p. 27–31, 2004. ISSN 0009-2614. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261404014186>. 42

PEUMANS, P.; YAKIMOV, A.; FORREST, S. R. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 7, p. 3693–3723, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1534621>. 40

PIZZINI, S.; ACCIARRI, M.; BINETTI, S. From electronic grade to solar grade silicon: chances and challenges in photovoltaics. **physica status solidi (a)**, v. 202, n. 15, p. 2928–2942, 2005. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssa.200521104>. 28

RANJAN, S.; BALAJI, S.; PANELLA, R. A.; YDSTIE, B. E. Silicon solar cell production. **Computers & Chemical Engineering**, v. 35, n. 8, p. 1439–1453, 2011. ISSN 0098-1354. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S009813541100161X>. 28

RENAULT, S.; OLTEAN, V. A.; ARAUJO, C. M.; GRIGORIEV, A.; EDSTRÖM, K.; BRANDELL, D. Superlithiation of Organic Electrode Materials: The Case of Dilithium Benzenedipropiolate. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 6, p. 1920–1926, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00267>. 28

RIVERS, P. N. **Leading Edge Research in Solar Energy**. Nova Science Publishers, 2007. ISBN 9781600213366. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=rUlGAAAAYAAJ>. 37

SALATA, O. V. Applications of nanoparticles in biology and medicine. **Journal of nanobiotechnology**, BioMed Central, v. 2, n. 1, p. 3, 2004. 28

SAWILOWSKY, S. S. You think you've got trivials? **Journal of Modern Applied Statistical Methods**, v. 2, n. 1, p. 21, 2003. 43

SCHARBER, M. C.; SARICIFTCI, N. S. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 12, p. 1929–1940, 2013. ISSN 0079-6700. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670013000427>. 40

SCHON, T. B.; MCALLISTER, B. T.; LI, P.-F.; SEFEROS, D. S. The rise of organic electrode materials for energy storage. **Chem. Soc. Rev.**, The Royal Society of Chemistry, v. 45, n. 22, p. 6345–6404, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C6CS00173D>. 28

SCHWARZ, C.; TSCHEUSCHNER, S.; FRISCH, J.; WINKLER, S.; KOCH, N.; BÄSSLER, H.; KÖHLER, A. Role of the effective mass and interfacial dipoles on exciton dissociation in organic donor-acceptor solar cells. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 87, n. 15, p. 155205, 2013. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.155205>. 42

SEKITANI, T.; ZSCHIESCHANG, U.; KLAUK, H.; SOMEYA, T. Flexible organic transistors and circuits with extreme bending stability. **Nature materials**, Nature Publishing Group, v. 9, n. 12, p. 1015, 2010. 28

SIEGEL, A. C.; PHILLIPS, S. T.; DICKEY, M. D.; LU, N.; SUO, Z.; WHITESIDES, G. M. Foldable Printed Circuit Boards on Paper Substrates. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 1, p. 28–35, 2010. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.200901363>. 29

TULADHAR, S. M.; POPLAVSKYY, D.; CHOULIS, S. A.; DURRANT, J. R.; BRADLEY, D. D.; NELSON, J. Ambipolar charge transport in films of methanofullerene and poly(phenylenevinylene)/methanofullerene blends. **Advanced Functional Materials**, John Wiley & Sons, Ltd, v. 15, n. 7, p. 1171–1182, 7 2005. ISSN 1616301X. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adfm.200400337>. 57, 60

WATKINS, P. K.; WALKER, A. B.; VERSCHOOR, G. L. B. Dynamical Monte Carlo Modelling of Organic Solar Cells: The Dependence of Internal Quantum Efficiency on Morphology. **Nano Letters**, v. 5, n. 9, p. 1814–1818, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nl051098o>. 34

WIEMER, M.; NENASHEV, A. V.; JANSSON, F.; BARANOVSKII, S. D. On the efficiency of exciton dissociation at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor. **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 1, p. 13302, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.3607481>. 42

YANG, C.; LIANG, N.; YE, L.; ADE, H.; YUAN, X.; HOU, J. Enhanced JSC of P3HT-based non-fullerene polymer solar cells by modulating aggregation effect

of P3HT in solution state. **Organic Electronics**, v. 68, p. 15–21, 2019. ISSN 1566-1199. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566119919300552>. 34

YE, L.; XIONG, Y.; CHEN, Z.; ZHANG, Q.; FEI, Z.; HENRY, R.; HEENEY, M.; O'CONNOR, B. T.; YOU, W.; ADE, H. Sequential Deposition of Organic Films with Eco-Compatible Solvents Improves Performance and Enables Over 12\%-Efficiency Nonfullerene Solar Cells. **Advanced Materials**, v. 31, n. 17, p. 1808153, 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201808153>. 28

ZHAO, X.; CHAUDHRY, S. T.; MEI, J. Chapter Five - Heterocyclic Building Blocks for Organic Semiconductors. In: SCRIVEN, E. F. V.; RAMSDEN, C. A. (Ed.). **Heterocyclic Chemistry in the 21st Century**. Academic Press, 2017, (Advances in Heterocyclic Chemistry, v. 121). p. 133–171. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065272516300320>. 28

ZHU, X.-Y.; YANG, Q.; MUNTWILER, M. Charge-Transfer Excitons at Organic Semiconductor Surfaces and Interfaces. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 11, p. 1779–1787, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ar800269u>. 41