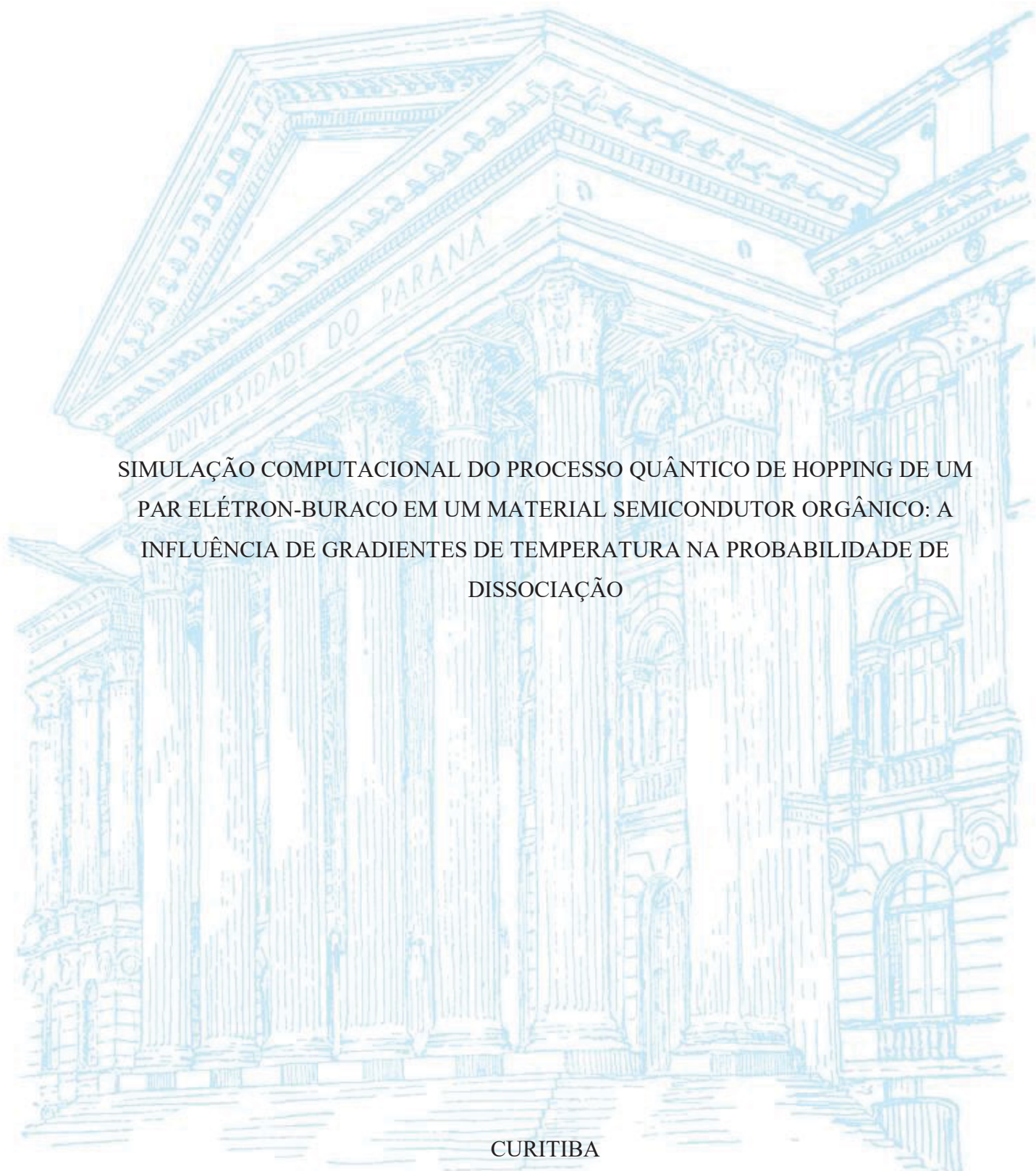


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ARON DA ROCHA BATTISTELLA



SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO PROCESSO QUÂNTICO DE HOPPING DE UM
PAR ELÉTRON-BURACO EM UM MATERIAL SEMICONDUTOR ORGÂNICO: A
INFLUÊNCIA DE GRADIENTES DE TEMPERATURA NA PROBABILIDADE DE
DISSOCIAÇÃO

CURITIBA

2022

ARON DA ROCHA BATTISTELLA

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO PROCESSO QUÂNTICO DE HOPPING DE UM
PAR ELÉTRON-BURACO EM UM MATERIAL SEMICONDUTOR ORGÂNICO: A
INFLUÊNCIA DE GRADIENTES DE TEMPERATURA NA PROBABILIDADE DE
DISSOCIAÇÃO

Dissertação de mestrado apresentado ao curso de Pós-Graduação em Física, Setor de Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre 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

Battistella, Aron da Rocha.

Simulação computacional do processo quântico de Hopping de um par elétron-buraco em um material semicondutor orgânico : a influência de gradientes de temperatura na probabilidade de dissociação. / Aron da Rocha Battistella.. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marlus Koehler.

1. Física. 2. Computadores digitais – Programação. 3. Semicondutores orgânicos. 4. Energia solar - Brasil. I. Koehler, Marlus. II. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

Bibliotecário: Nilson Carlos Vieira Júnior 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 Dissertação de Mestrado de **ARON DA ROCHA BATTISTELLA** intitulada: **"Simulação Computacional do Processo Quântico de Hopping de um Par Elétron- Buraco em um Material Semicondutor Orgânico: A Influência de Gradientes de Temperatura na Probabilidade de Dissociação"**, 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 mestre 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, 08 de julho de 2022.

Assinatura Eletrônica

13/07/2022 14:37:08.0

MARLUS KOEHLER

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

08/07/2022 18:25:46.0

MARCOS GOMES ELEUTÉRIO DA LUZ

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

14/07/2022 08:32:45.0

CARLOS EDUARDO FIORE DOS SANTOS

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO)

Dedico esta dissertação à minha mãe Auristela Costa da Rocha, à minha avó Áurea Costa da Rocha, e a meu amigo Daniel Caetano da Silva e sua esposa Renata Baldi da Silva que me apoiaram durante todo o tempo em que estive desenvolvendo essa dissertação. Também dedico ao meu orientador Marlus Koehler, por sua competência, atenção e paciência. Sem essas pessoas incríveis não seria possível concluir essa dissertação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meu professor e orientador Marlus Koehler, por sua calma, paciência, confiança e apoio, além dos conselhos e incentivos, que me serviram de apoio e foram um dos pilares para a construção e rumo dessa dissertação.

À minha mãe Auristela Costa da Rocha, que se esforçou ao máximo para me ajudar a concluir a dissertação e a manter minha saúde mental.

A meu amigo Daniel Caetano da Silva pela ajuda nas conclusões e discussões de resultados, além de todo o apoio psicológico.

Aos meus amigos e colegas que me incentivaram a finalizar a dissertação e foram de extrema importância para manter minha saúde mental.

À CAPES/PROEX pelo fornecimento da bolsa de mestrado, sem a qual a pesquisa realizada para essa dissertação não seria possível.

“O universo tem um começo, mas não um fim. Estrelas também tem começos, mas encontram seu fim. A história mostrou que aqueles com sabedoria são os maiores tolos de todos. Peixes que vivem no mar não tem conhecimento da terra. Se tivessem sabedoria, eles também, seriam arruinados. Os humanos passarem da velocidade da luz é mais tolo que os peixes começarem a viver na terra. Essas palavras são para aqueles que ousam desafiar o aviso final de Deus. Um epígrafa para sua teimosia”.

“Hiyajou, Maho (Steins;Gate 0).”

RESUMO

A presente dissertação refere-se a uma simulação computacional do processo de saltos quânticos de um éxciton de Frenkel em um material semiconductor orgânico sob a influência de uma intensidade de campo elétrico, com o objetivo de se compreender a influência de gradientes de temperatura na probabilidade de dissociação desse éxciton. A metodologia utilizada foi o desenvolvimento de um programa em linguagem computacional C++17 usando o modelo de Monte Carlo e a equação da taxa de pulos entre sítios de Miller-Abrahams. As investigações mostraram que quanto maior for a temperatura existente nesses materiais, a probabilidade de dissociação desse éxciton tenderá a zero. A pesquisa mostrou também a existência de um valor de saturação para a probabilidade de dissociação que depende da temperatura e da direção de formação do éxciton. Além disso, variações na intensidade dos gradientes de temperatura aplicados não influenciaram de forma significativa tal probabilidade, independentemente da intensidade de campo elétrico aplicada. Por fim, para intensidades de campo elétrico maiores a probabilidade de dissociação foi maior, confirmando o esperado.

Palavras-chave: Material semiconductor orgânico. Célula fotovoltaica. Éxciton de Frenkel. Gradientes de temperatura. Probabilidade de dissociação. Célula Solar.

ABSTRACT

The present dissertation refers to a computer simulation of the quantum hopping process of a Frenkel exciton in an organic semiconductor material under the influence of an electric field strength, with the objective of understanding the influence of temperature gradients on the probability of dissociation of this exciton. The methodology used was the development of a program wrote in C++17 computational language using the Monte Carlo model and the Miller-Abrahams hopping rate equation between sites. The investigations showed that the higher the temperature existing in these materials, the probability of dissociation of this exciton will tend to zero. The research also showed the existence of a saturation value for the dissociation probability that depends on the temperature and the direction of exciton formation. Furthermore, variations in the intensity of the applied temperature gradients did not significantly influence this probability regardless of the applied electric field strength. Finally, for higher electric field strengths, the probability of dissociation was higher, confirming what was expected.

Keywords: Organic semiconductor material. Photovoltaic cell. Frenkel exciton. Temperature gradients. Dissociation probability. Solar cell.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1.1: ENERGIAS RENOVÁVEIS E NÃO RENOVÁVEIS DO BRASIL | 2 |
| FIGURA 1.2: OUTRAS FONTES RENOVÁVEIS DO BRASIL | 5 |
| FIGURA 1.3: ESTADO FUNDAMENTAL DO ÁTOMO DE CARBONO | 9 |
| FIGURA 1.4: ÁTOMO DE CARBONO EM ESTADO EXCITADO | 9 |
| FIGURA 1.5: ORBITAIS DO ÁTOMO DE CARBONO | 10 |
| FIGURA 1.6: ORBITAIS LIGANTES E ANTILIGANTES | 11 |
| FIGURA 1.7: ESTRUTURA BÁSICA DO BENZENO | 12 |
| FIGURA 1.8: LIGAÇÃO DUPLA DO ÁTOMO DE CARBONO | 13 |
| FIGURA 1.9: DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA | 14 |
| FIGURA 1.10: TRANSPORTE DE CARGA POR SALTOS QUÂNTICOS | 16 |
| FIGURA 1.11: REPRESENTAÇÃO DE UMA CÉLULA SOLAR | 18 |
| FIGURA 3.1: PROBABILIDADE DE SALTO ENTRE SÍTIOS | 24 |
| FIGURA 3.2: ENERGIA POTENCIAL UNIDIMENSIONAL | 26 |
| FIGURA 3.3: POSIÇÃO DE MÁXIMA ENERGIA POTENCIAL | 27 |
| FIGURA 3.4: EXEMPLO DE SITUAÇÃO INICIAL DA SIMULAÇÃO | 29 |
| FIGURA 3.5: DISPOSIÇÃO DO SISTEMA NAS SIMULAÇÕES | 30 |
| FIGURA 3.6: DISTRIBUIÇÃO UNIFORME DE NÚMEROS REAIS | 34 |
| FIGURA 3.7: EXEMPLOS DE MONTE CARLO | 36 |
| FIGURA 4.1: COMPARAÇÃO ENTRE OS TESTES DE CONVERGÊNCIA | 39 |
| FIGURA 4.2: PROBABILIDADE DE DISSOCIAÇÃO EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE DE CAMPO ELÉTRICO | 41 |
| FIGURA 4.3: TESTE DE CONVERGÊNCIA PARA O MODELO DE MONTE CARLO | 42 |
| FIGURA 4.4: INFLUÊNCIA DE γ NA PROBABILIDADE DE DISSOCIAÇÃO DE UM ÉXCITON CRIADO NO EIXO X | 43 |
| FIGURA 4.5: INFLUÊNCIA DE γ NA PROBABILIDADE DE DISSOCIAÇÃO DE UM ÉXCITON CRIADO NO EIXO Y | 44 |
| FIGURA 4.6: INFLUÊNCIA DE γ NA PROBABILIDADE DE DISSOCIAÇÃO DE UM ÉXCITON CRIADO NO EIXO X | 46 |
| FIGURA 4.7 INFLUÊNCIA DO CAMPO ELÉTRICO NA PROBABILIDADE DE DISSOCIAÇÃO PARA VÁRIOS VALORES DE γ - I | 47 |
| FIGURA 4.8: INFLUÊNCIA DO CAMPO ELÉTRICO NA PROBABILIDADE DE DISSOCIAÇÃO PARA VÁRIOS VALORES DE γ - II | 49 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 4.9: INFLUÊNCIA DO CAMPO ELÉTRICO NA PROBABILIDADE DE DISSOCIAÇÃO PARA VÁRIOS VALORES DE γ - III | 50 |
| FIGURA 4.10: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA PROBABILIDADE DE DISSOCIAÇÃO - I | 51 |
| FIGURA 4.11: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA PROBABILIDADE DE DISSOCIAÇÃO- II | 53 |
| FIGURA 4.12: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA PROBABILIDADE DE DISSOCIAÇÃO - III | 54 |
| FIGURA 4.13: INFLUÊNCIA DO CAMPO ELÉTRICO EM VÁRIAS PROFUNDIDADES - I | 55 |
| FIGURA 4.14: INFLUÊNCIA DO CAMPO ELÉTRICO EM VÁRIAS PROFUNDIDADES - II | 56 |
| FIGURA 4.15: INFLUÊNCIA DO CAMPO ELÉTRICO EM VÁRIAS PROFUNDIDADES - III | 58 |
| FIGURA 4.16: COMPARAÇÃO ENTRE INFLUÊNCIAS DO CAMPO ELÉTRICO | 59 |
| FIGURA 6.1 HIBRIDIZAÇÃO sp^3 DO ÁTOMO DE CARBONO | 67 |
| FIGURA 6.2: HIBRIDIZAÇÃO sp DO ÁTOMO DE CARBONO | 68 |
| FIGURA 6.3: ESQUEMA DO FUNCIONAMENTO DO PROGRAMA, COM SUAS RESPECTIVAS FUNÇÕES SENDO CHAMADAS EM ORDEM. | 71 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| TABELA 1: VALORES UTILIZADOS POR PADRÃO NAS SIMULAÇÕES..... | 31 |
| TABELA 2: COMPARAÇÃO DAS PROBABILIDADES DE DISSOCIAÇÃO..... | 45 |

SUMÁRIO

| | | |
|-----|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 | A Matriz Energética Brasileira..... | 2 |
| 1.2 | O Efeito Fotovoltaico em Células Solares Orgânicas e sua Simulação Computacional...6 | |
| 1.3 | Átomo de Carbono e suas Hibridizações | 7 |
| 1.4 | Transporte de Portadores de Carga em Semicondutores Orgânicos Amorfos..... | 11 |
| 1.5 | Células Solares Orgânicas e o Processo de Fotogeração de Éxcitons | 16 |
| 2 | REVISÃO TEÓRICA | 19 |
| 2.1 | Teoria De Bässler | 19 |
| 2.2 | Teoria De Frenkel | 20 |
| 2.3 | Teoria De Onsager | 21 |
| 2.4 | Teoria De Rubel | 22 |
| 3 | DESENVOLVIMENTO TEÓRICO | 24 |
| 3.1 | Simulação da Dissociação de um Par de Cargas Usando Monte Carlo | 24 |
| 3.2 | Números Pseudoaleatórios, Geradores e Distribuições | 32 |
| 3.3 | O Modelo de Simulações de Monte Carlo | 35 |
| 4 | RESULTADOS | 39 |
| 4.1 | Comparações com a Dissertação de Referência..... | 39 |
| 4.2 | Resultados Com Gradientes de Temperatura – Influência de γ para vários E | 41 |
| 4.3 | Resultados Com Gradientes de Temperatura – Influência de E para vários γ | 47 |
| 4.4 | Resultados Com Gradientes de Temperatura – Influência de p para vários E | 50 |
| 4.5 | Resultados Com Gradientes de Temperatura – Influência de E para vários p | 54 |
| 5 | CONCLUSÃO | 60 |
| 5.1 | Trabalhos Futuros..... | 62 |
| 6 | REFERÊNCIAS | 63 |
| 7 | APÊNDICE | 67 |
| 7.1 | Hibridizações sp e sp^3 do Átomo de Carbono..... | 67 |
| 7.2 | Noções de Estatística e a Distribuição Gaussiana..... | 68 |
| 7.3 | Esquema do Programa Computacional | 71 |

1 INTRODUÇÃO

Nessa dissertação de mestrado investigou-se o papel de diversos gradientes de temperatura no processo de salto quântico (*quantum hopping*) de um par geminado elétron-buraco através de simulações computacionais. O fenômeno estudado ocorre no interior de um material semicondutor orgânico na presença de um campo elétrico externo. Analisaremos a probabilidade de dissociação ou recombinação das cargas geminadas, associando os gradientes de temperatura às situações cotidianas encontradas no uso de dispositivos fotovoltaicos. Simular o comportamento dos portadores de carga frente a essas condições possibilita descobrir onde é possível haver uma melhoria na eficiência de tais dispositivos.

Para atingir os objetivos dessa tese de mestrado, a metodologia escolhida foi o desenvolvimento de um programa em linguagem computacional C++17 moderno usando o modelo de Monte Carlo e a equação da taxa de saltos entre sítios de Miller-Abrahams [1]. A simulação modela, de forma simplificada, o fenômeno de saltos quânticos da carga negativa de um éxciton através de sítios até que se considere uma recombinação ou uma dissociação das cargas. Variou-se a distância do éxciton em relação à superfície do material no momento em que ele é gerado (profundidade de criação do éxciton), bem como o coeficiente de intensidade do gradiente de temperatura. Também serão realizadas simulações para verificar a coerência dos resultados através da convergência da taxa de dissociação para um valor independente no número de simulações realizadas.

A simulação computacional de modelos teóricos relacionados ao transporte de cargas no interior de materiais semicondutores orgânicos possibilita uma melhor compreensão do fenômeno físico em questão. Dessa forma, é possível melhorar aspectos específicos de dispositivos que se utilizam desse fenômeno para obter uma maior eficiência na taxa de dissociação do par elétron-buraco. Em células fotovoltaicas, por exemplo, melhorar sua eficiência energética possibilita sua aplicação em ampla escala, favorecendo, dessa forma, a geração de energia através de uma fonte renovável e limpa que pode competir frente a frente com outras fontes de energia não renováveis. Além disso, compreender como o transporte de cargas ocorre, pode favorecer o desenvolvimento de novas tecnologias que utilizem esse mecanismo de transporte de forma mais precisa.

Ainda nesse capítulo, serão abordados os aspectos da Matriz Energética Brasileira como uma justificativa e um incentivo ao estudo e desenvolvimento de fontes de energia, tal como a fonte solar. Com isso em vista, se apresenta a hibridização sp^2 do átomo de carbono como uma introdução aos materiais orgânicos poliméricos. Em seguida, se apresenta alguns

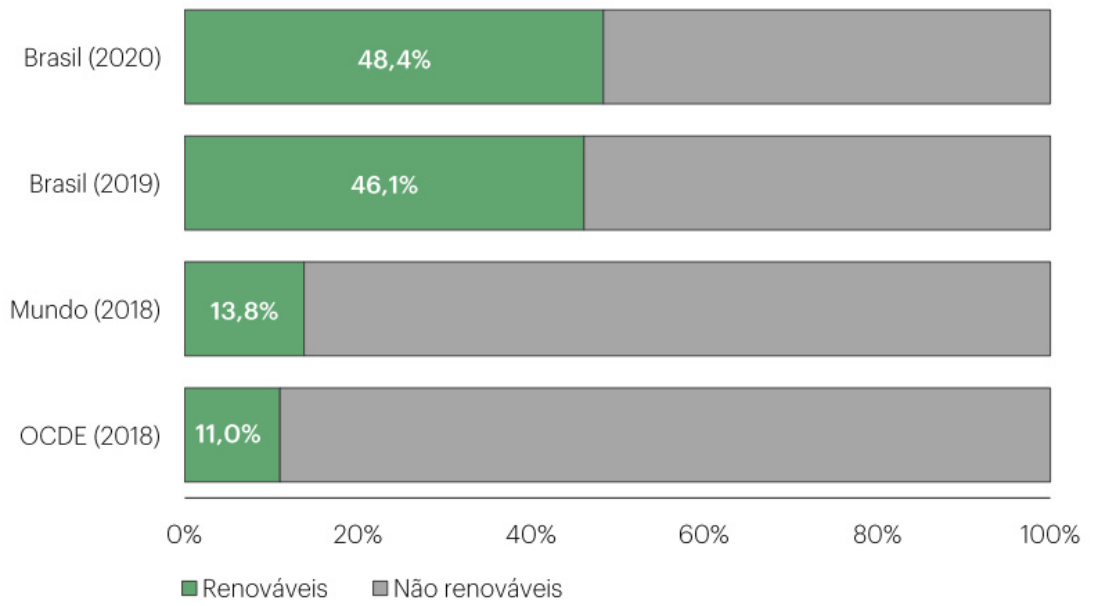
conceitos fundamentais da área da física do estado sólido e, ao fim desse capítulo, serão abordados alguns conceitos necessários para o desenvolvimento dessa dissertação, tais como o que é um éxciton e como se dá sua geração no interior de materiais orgânicos.

1.1 A Matriz Energética Brasileira

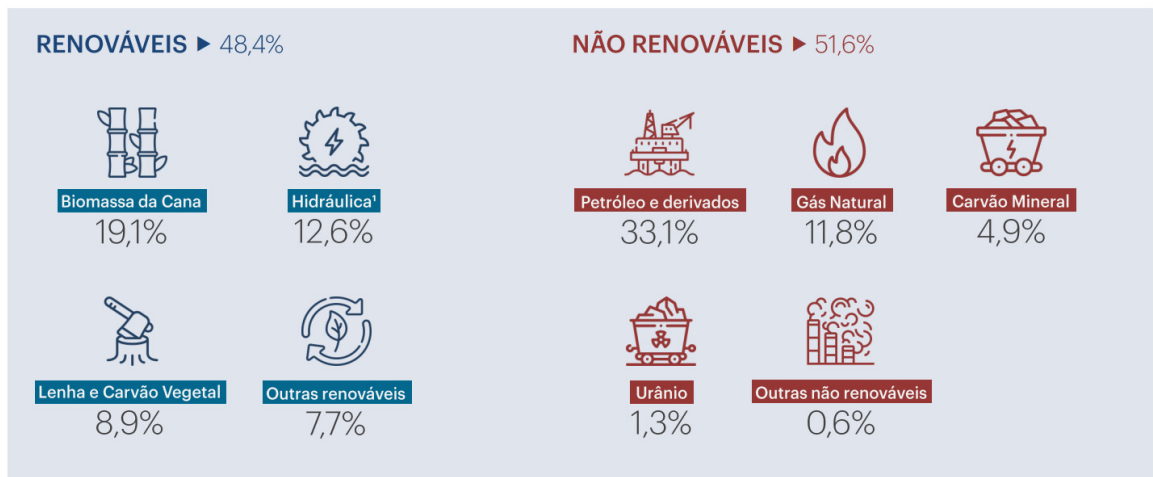
A Matriz Energética Brasileira (MEB) representa toda e qualquer fonte de energia que é utilizada dentro do território brasileiro, tais como a fontes hídrica, mineral e solar. A Oferta Interna de Energia (OIE) representa a energia que é gerada nas matrizes energéticas brasileiras e que movimenta a economia do Brasil [2].

Não é de hoje que a crescente demanda energética mundial aumentou a preocupação pela busca de fontes energéticas renováveis. Mundialmente, apenas 13,8% da energia produzida é renovável [3]. Das energias não renováveis, boa parte é de origem fóssil e, portanto, poluidoras. No Brasil, devido à sua geografia, a MEB é umas das mais limpas do mundo, com 48,4% sendo constituída de fontes renováveis, com destaque para as usinas hidrelétricas com participação de 12,6% na OIE, o que significa uma participação de 26,0% dentro das energias renováveis (ver **Erro! Fonte de referência não encontrada.**) [3]. Apesar de isso soar bom, a dependência maciça de uma determinada fonte de energia, qualquer que seja ela, é um problema na situação de escassez do recurso utilizado por essa fonte, como foi o caso do período de racionamento de energia elétrica em 2001 e mais recentemente as secas nos anos de 2014 e 2015 [4].

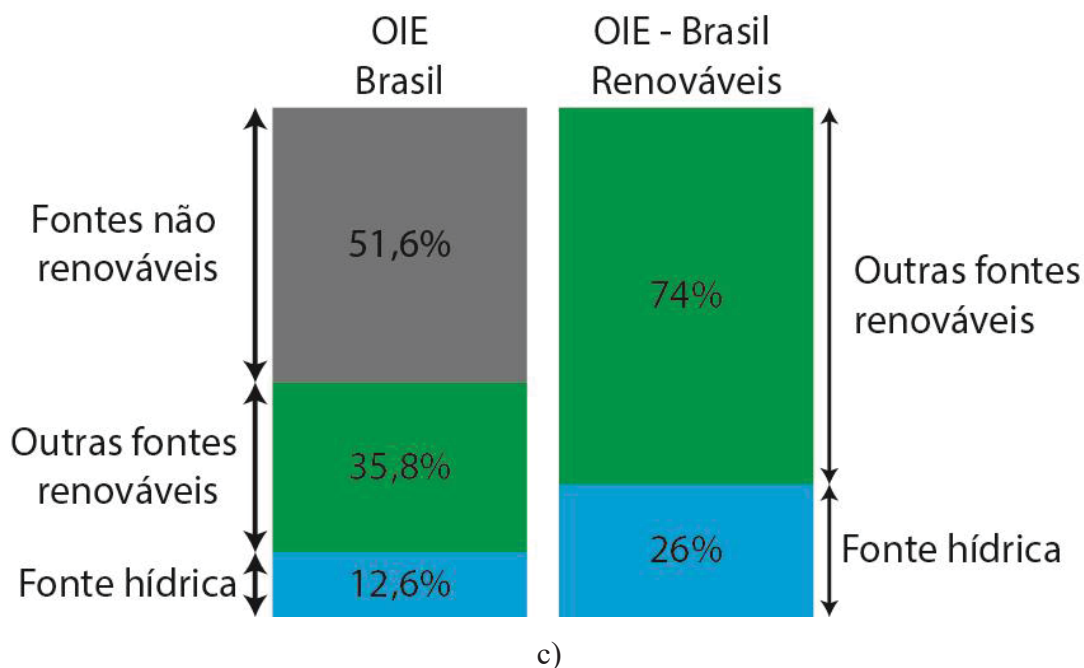
FIGURA 1.1: ENERGIAS RENOVAVEIS E NÃO RENOVÁVEIS DO BRASIL



a)



b)



LEGENDA: a) participação das energias renováveis na Oferta Interna de Energia (OIE) do Brasil em 2020 (figura retirada da referência [3]). b) repartição da Oferta Interna de Energia no Brasil em 2020 (figura retirada da referência [3]). c) comparação da OIE do Brasil com a Oferta Interna de Energias renováveis do Brasil.

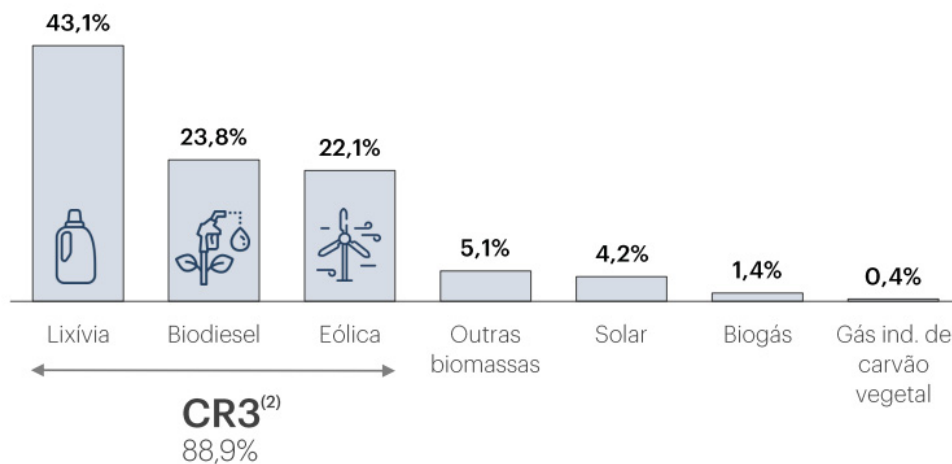
Sabemos também que o Produto Interno Bruto (PIB)* está ligado ao consumo e à disponibilidade de energia elétrica [5]. No Brasil, desde 1970, a previsão dos crescentes custos, econômicos e ambientais, do uso de reservas fósseis, incentivou políticas que alavancassem a pesquisa por fontes energéticas limpas, renováveis e mais eficientes [6]. Dentro dessa política, por exemplo, existe a determinação de que as distribuidoras de eletricidade destinem 0,25% de sua receita operacional líquida a programas e ações que se caracterizem pela eficiência energética [5].

Dito isso, é inevitável que uma das linhas de frente das pesquisas acadêmico-científicas seja o estudo e desenvolvimento de novas formas de geração de energia, sendo incentivada a busca por fontes renováveis e limpas. Aqui se dá um foco à produção de energia elétrica através da luz solar, constituindo 1,1% da OIE em 2020, o que corresponde a aproximadamente 3,5% da quantidade de energia renovável produzida no Brasil [3]. A energia solar tem sido destaque nos últimos anos devido à sua grande evolução comparada aos anos anteriores, tendo um aumento de 61,5% em 2020 comparado à quantidade de energia produzida em 2019 [3]. Apesar do aumento, ainda se vê a necessidade de uma melhora de ao menos 400% para que possa competir com as fontes da CR3 de energias renováveis. CR3 é a representatividade das três maiores fontes de energia juntas, e faz parte do Índice de Razão de

* Produto Interno Bruto (PIB) é a soma de todos os bens e serviços finais produzidos por um país, estado ou cidade, geralmente em um ano. [43]

Concentração (FIGURA 1.2); para as energias renováveis a CR3 representa 88,9% da energia produzida em 2020 e é composta pelas fontes de lixívia* ($9,576 \times 10^3 \text{ tep}^\dagger$), biodiesel ($5,300 \times 10^3 \text{ tep}$) e eólica ($4,906 \times 10^3 \text{ tep}$) [3]. A energia solar produziu em 2020 o total de $0,924 \times 10^3 \text{ tep}$ e foi destaque na variação da capacidade instalada, tendo um aumento de 32,9%, saindo de 2,473 GW em 2019 para 3,287 GW. Com relação à MMGD‡ (Micro e Mini Geração Distribuída), a energia solar fotovoltaica representou 90,4% em 2020 e foi a fonte predominantemente responsável pelo aumento de 137% em relação a 2019, totalizando 4,764 GWh dos 5,269 GWh totais produzidos, sendo isso devido ao aumento de instalações de painéis fotovoltaicos pelo país [3].

FIGURA 1.2: OUTRAS FONTES RENOVÁVEIS DO BRASIL



* Lixívia é um resíduo líquido obtido após o processo de cozimento da madeira, sendo uma mistura complexa que possui um grande número de substâncias orgânicas dissolvidas da madeira, junto de seus componentes inorgânicos. [42]

† *tep* significa tonelada equivalente de petróleo. É uma unidade de energia definida como sendo o calor liberado na combustão de uma tonelada de petróleo cru (forma do petróleo ao ser retirado de uma usina petrolífera). $1 \text{ tep} \equiv 42 \times 10^9 \text{ J}$.

‡ MMGD significa Micro e Mini geração distribuída. São pequenos geradores de fontes de energia renováveis instalados nas unidades consumidoras e que possuem uma potência máxima de até 5 MW.

LEGENDA: representação das 3 maiores fontes no Índice de Razão de Concentração (CR3). As porcentagens presentes na figura referem-se à participação das fontes dentro de “outras fontes” presente na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** [3].

Como base no relatado, é possível perceber que há um grande interesse e investimento na fonte de energia solar e, com isso, percebe-se a necessidade de estudos na melhoria da eficiência e na compreensão do funcionamento desses dispositivos. Com isso, o estudo de materiais semicondutores orgânicos no processo de geração de energia limpa através de células solares é trazido à tona. Tais materiais possibilitam uma fabricação mais barata de dispositivos eletrônicos [7]. A energia fotovoltaica de células solares orgânicas é uma possível alternativa de fonte de energia solar que ainda não é comercial devido à sua baixa eficiência na conversão de energia [8]. Entretanto, os processos físicos por trás da transformação da energia luminosa em energia elétrica no interior de dispositivos que utilizam materiais semicondutores orgânicos não são triviais. Para seu melhor entendimento, a Física utiliza como uma ferramenta extra as simulações computacionais.

1.2 O Efeito Fotovoltaico em Células Solares Orgânicas e sua Simulação Computacional

A linguagem de programação C/C++ é, atualmente, uma das mais indicadas para processamento de dados complexos que exigem rápida resposta de processamento, pois possui a capacidade de entregar resultados otimizados de forma mais rápida, sendo comparativamente melhor nesse aspecto do que outras linguagens de programação [9]. Tal linguagem é muito utilizada no meio acadêmico para o desenvolvimento de programas computacionais de simulação. Dentro da Física, existem diversas subáreas que necessitam da programação como um recurso extra para o estudo e entendimento de certos fenômenos físicos.

Quando se dá foco ao estudo do efeito fotovoltaico sabe-se, de forma simplificada, que em materiais semicondutores orgânicos, um raio de luz incidente é capaz de gerar um éxciton. O éxciton é considerado uma pseudopartícula (quasipartícula), já que é, de acordo com o modelo do éxciton molecular, o resultado da interação Coulombiana entre um elétron, que foi excitado pelo raio de luz para uma camada eletrônica de maior energia, e o buraco remanescente na sua antiga posição dentro da camada eletrônica de menor energia [10]. O elétron tende então a voltar à sua posição original (no buraco) no que é conhecido como processo de recombinação do par geminado elétron-buraco (éxciton). Todavia, tal processo de recombinação pode liberar energia em forma de luz ou calor, sendo um desperdício de energia quando trata-se de um gerador de energia fotoelétrica. Para evitar que isso aconteça, a aplicação de um campo elétrico

externo que force o elétron a se distanciar do seu buraco geminado é quase que essencial. O processo de separação do elétron de seu buraco geminado é chamado de dissociação e, com ele, é possível gerar uma intensidade de corrente elétrica, que por sua vez é a própria energia elétrica. Acontece que, dentro de um material semicondutor orgânico, existem estados eletrônicos em posições específicas (sítios) nas quais o elétron pode existir e, a transição de uma posição para outra é conhecida como salto quântico (*quantum hopping*). Tal processo ocorre de forma aleatória e é influenciado por diversas variáveis presentes no sistema, tais como desordem na posição de sítios, temperatura e forças de interação com partículas próximas, sendo, portanto, um processo de difícil previsão. É por isso que as simulações computacionais são importantes.

Um método de simulação computacional bastante versátil e poderoso é o chamado método de Monte Carlo. Tal método consiste no processo de milhões de simulações de um mesmo sistema, onde o resultado obtido deve convergir e sua acurácia é diretamente influenciada pelo número de simulações realizadas. Desenvolver e executar modelos de simulações (e confrontar seus resultados com dados experimentais) é uma forma de se testar as teorias referentes aos fenômenos estudados e é de inestimável valor ao processo de desenvolvimento científico e tecnológico. (MUDAR DE LOCAL)

No entanto, para desenvolver uma simulação do processo de saltos quânticos no interior de materiais orgânicos, é necessário compreender o que são materiais orgânicos e o que é a hibridização sp^2 do átomo de carbono.

1.3 Átomo de Carbono e suas Hibridizações

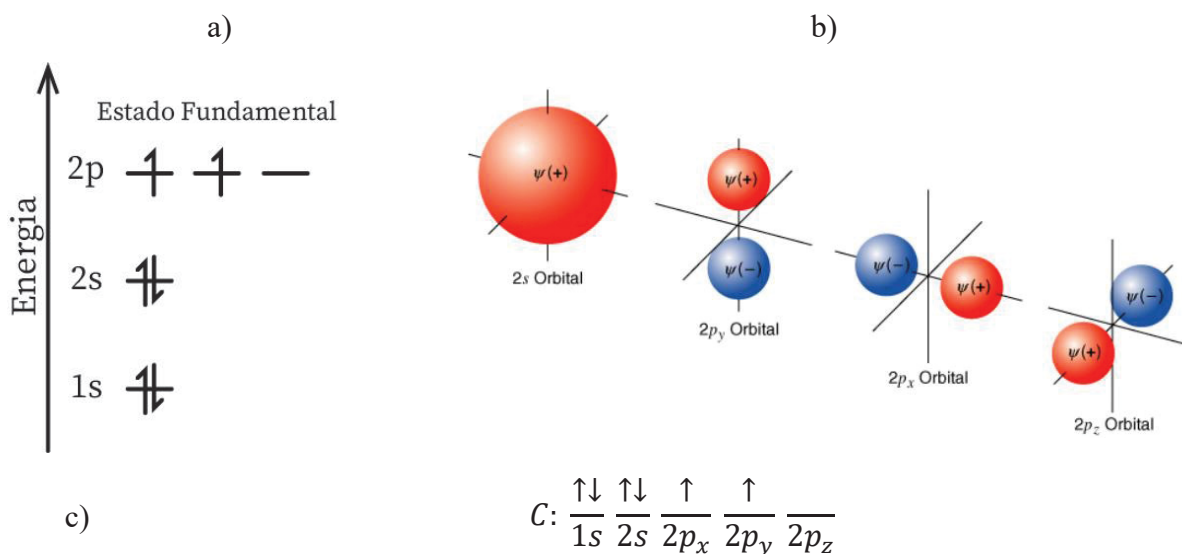
Para que se possa desenvolver um programa computacional que realiza simulações a respeito do processo de dissociação de um par de cargas geminadas (éxciton) no interior de um material semicondutor orgânico, é necessário compreender, primeiramente, o que são materiais orgânicos e o que é o processo de hibridização do átomo de carbono.

Compostos ou moléculas orgânicas são substâncias químicas que contém na sua estrutura átomos de carbono e ligações covalentes entre carbono (C) e hidrogênio (H). Na verdade, as moléculas orgânicas podem ter outros átomos na sua estrutura, mas a maior parte são C e H [11]. Materiais poliméricos são um exemplo de material orgânico, pois são principalmente formados por uma cadeia de ligações entre átomos de carbono e hidrogênio. Esses materiais são definidos como macromoléculas compostas por milhares de repetições de uma mesma unidade denominada *mero*, e daí vem o nome polímeros com o significado de

“muitos meros”. Em certos polímeros há uma alternância entre ligações covalentes simples e duplas entre os átomos de carbono ao longo de sua cadeia principal e, por isso, são denominados polímeros conjugados [12].

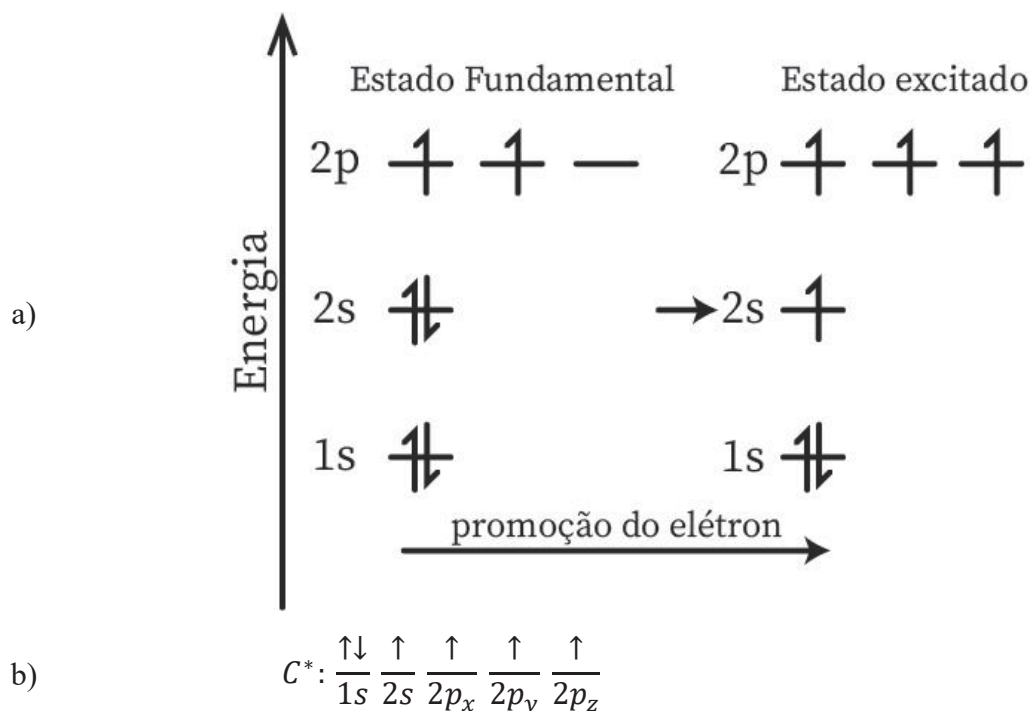
O carbono, quando no estado fundamental, possui distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$ com uma representação indicada pela FIGURA 1.3 e deveria realizar apenas duas ligações. Entretanto, em uma ligação pode ocorrer um processo de hibridização dos orbitais atômicos, possibilitando orbitais hibridizados sp , sp^2 e sp^3 , nos quais as funções de onda (ψ) do orbital atômico $2s$ fundem-se às do $2p$ e permitem ao átomo de carbono realizar 4 ligações. Nesse processo de hibridização, o carbono passa por um estado excitado, com a promoção de um elétron emparelhado do orbital $2s$ para o orbital $2p$ desocupado, para em seguida realizar a hibridização (FIGURA 1.4).

FIGURA 1.3: ESTADO FUNDAMENTAL DO ÁTOMO DE CARBONO



LEGENDA: em a) e c) representação da distribuição eletrônica de um átomo de carbono em seu estado fundamental. A figura em b), adaptada da referência [11], é uma representação visual dos orbitais 2s e 2p do átomo de carbono. Os símbolos $\psi(+)$ e $\psi(-)$ representam as funções de onda do orbital indicado ligante e antiligante respectivamente.

FIGURA 1.4: ÁTOMO DE CARBONO EM ESTADO EXCITADO



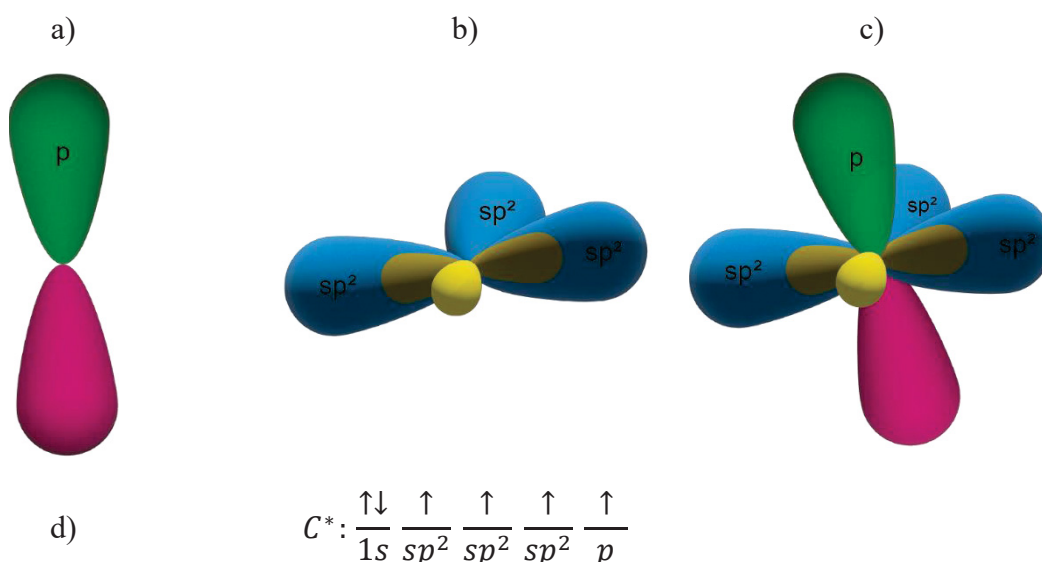
LEGENDA: em a) e b) representação da distribuição eletrônica de um átomo de carbono com um elétron do orbital 2s excitado para um dos orbitais do tipo p .

Caso o orbital molecular 2s se funda a apenas dois dos três existentes orbitais moleculares do tipo p , então o átomo de carbono possuirá uma geometria molecular do tipo trigonal planar e a hibridização será do tipo sp^2 (FIGURA 1.5), permanecendo apenas um

orbital do tipo p perpendicular ao plano dos orbitais híbridos sp^2 (espaçados 120° uns aos outros). Esse orbital p , geralmente, é utilizado para a construção de uma ligação dupla com outro átomo de carbono; nesta configuração, ligações carbono-carbono entre os orbitais híbridos formam as chamadas ligações de tipo σ , enquanto a ligação entre os orbitais do tipo p formam as chamadas ligações do tipo π [11]. No processo de ligação dos orbitais há uma superposição de suas funções de onda que resultam em um conjunto de novos orbitais moleculares (FIGURA 1.6) denominados:

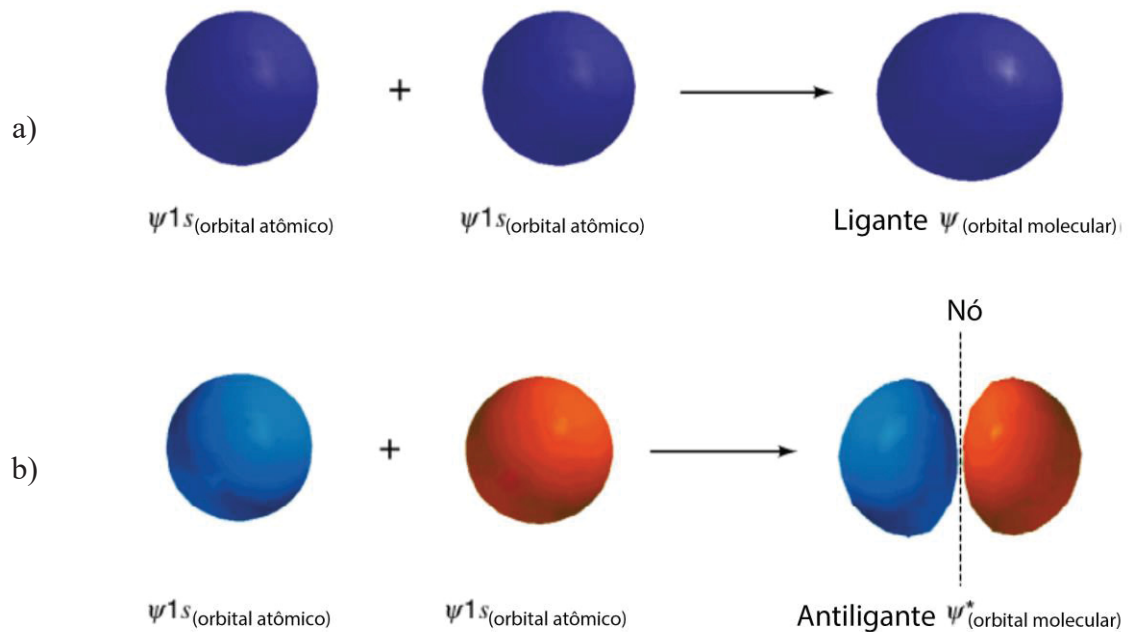
- orbitais moleculares ligantes: quando a superposição das funções de onda é construtiva; no estado fundamental esse orbital armazena dois elétrons. Para os orbitais ligantes o máximo da densidade de probabilidade ocorre na região entre os núcleos, o que diminui a repulsão eletrostática;
- orbitais moleculares antiligantes: quando a superposição das funções de onda é destrutiva; no estado fundamental esse orbital permanece vazio. Esses orbitais são representados colocando-se um asterisco (*) ao lado do nome de um tipo de orbital (exemplo: orbital ligante σ e antiligante σ^*). Para os orbitais antiligantes o máximo da densidade de probabilidade ocorre nas regiões opostas aos núcleos. Isso aumenta a repulsão eletrostática, fazendo com que esses orbitais possuam maior energia.

FIGURA 1.5: ORBITAIS DO ÁTOMO DE CARBONO



LEGENDA: vê-se isoladamente em a) o orbital p ligante e antiligante e em b) os três orbitais híbridos sp^2 , sendo em azul a parte ligante e em amarela a antiligante. Em c) e d) a representação de um átomo de carbono com orbitais híbridos sp^2 .

FIGURA 1.6: ORBITAIS LIGANTES E ANTILIGANTES



LEGENDA: em a) se observa a formação de um orbital molecular ligante (*bonding*) através da superposição das funções de onda ψ^{1s} de orbitais atômicos 1s de um átomo de hidrogênio. Em b) se observa a formação de um orbital molecular antiligante (*antibonding*) através da superposição das funções de onda ψ^{1s} de orbitais atômicos 1s de um átomo de hidrogênio. Imagens adaptadas da referência [11].

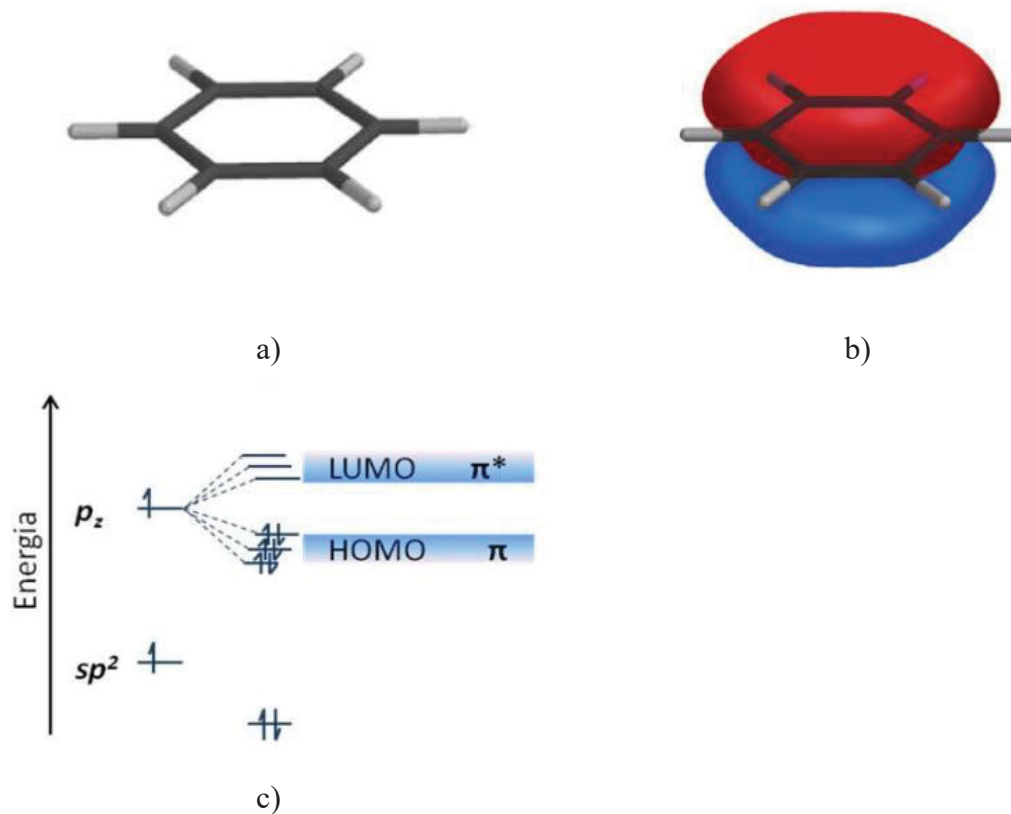
As explicações sobre as hibridizações sp e sp^3 se encontram no apêndice 7.1. Enfatizou-se apenas o processo de hibridização do tipo sp^2 , pois os materiais semicondutores orgânicos utilizados em células solares orgânicas apresentam esse tipo de hibridização.

1.4 Transporte de Portadores de Carga em Semicondutores Orgânicos Amorfo

Em materiais poliméricos cuja hibridização entre as ligações de carbono é do tipo sp^2 há a formação das ligações π , π^* , σ e σ^* (FIGURA 1.8), na qual observa-se uma diferença de energia entre as ligações (FIGURA 1.9). Essa diferença de energia, ou de outra forma: o espaçamento (*gap*) energético (ΔE_g), entre os orbitais moleculares ocupados de maior energia (HOMO – do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) e os orbitais desocupados de menor energia (LUMO – do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) é da ordem de apenas alguns elétron-volts (eV), sendo de fundamental importância para o caráter semicondutor dos polímeros conjugados. O valor de energia desses estados pode variar conforme o número de conjugações da cadeia polimérica, bem como com deformações estruturais (também referidas como morfologia do material) e também ao tipo de espécies químicas que compõe o polímero ou molécula.

No caso de moléculas em que há interação entre múltiplos átomos de carbono sp^2 , como ocorre, por exemplo, em alguns polímeros conjugados ou até mesmo no Benzeno C_6H_6 , FIGURA 1.7, pode haver um desdobramento dos orbitais π em múltiplos orbitais ligantes (HOMO) e antiligantes (LUMO) numa distribuição que se assemelha a uma estrutura de banda. Essa estrutura, quando comparada com semicondutores inorgânicos, seria correspondente às bandas de valência e de condução, respectivamente. Nesse caso, a quantidade de unidades mero, dadas pelo comprimento da conjugação do polímero, ditará o número de estados π deslocalizados que contribuirão para o transporte de cargas [12].

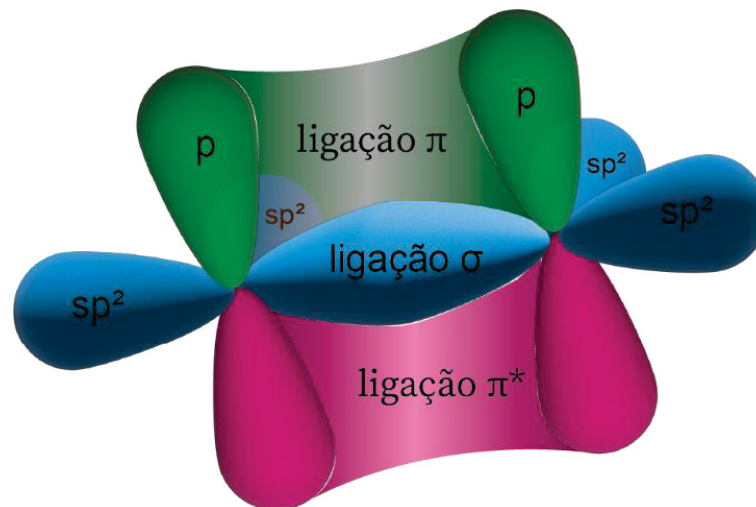
FIGURA 1.7: ESTRUTURA BÁSICA DO BENZENO



LEGENDA: a) estrutura básica do Benzeno C_6H_6 , mostrada no modelo de tubo, é formada de ligações σ . b) orbital molecular formado pela combinação dos orbitais p não hibridizados. Tal configuração gera um anel de ressonância. Figuras em a) e b) adaptadas de [13]. c) diagrama de energia na molécula de benzeno, a interação entre os orbitais π assemelha-se a uma estrutura de bandas de materiais semicondutores inorgânicos. Figura adaptada de [11].

De modo geral, o espaçamento energético entre o HOMO e o LUMO é da ordem de vários $k_B T^*$ à temperatura ambiente e, portanto, a energia térmica dificilmente produzirá uma excitação de elétrons entre esses orbitais. Sistemas compostos por moléculas como essa, cuja diferença de energia entre o HOMO e o LUMO (*gap* de energia) está entre $E_{gap} \approx 1,0$ eV e $E_{gap} \approx 3,1$ eV, são capazes de absorver e luminescer na faixa visível do espectro eletromagnético, bem como próximas ao infravermelho e ao ultravioleta [7].

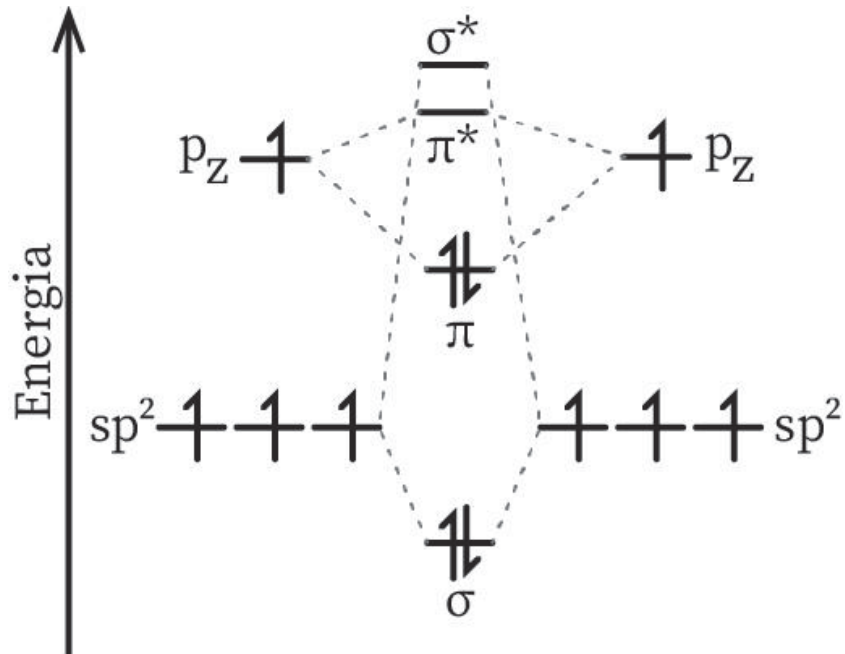
FIGURA 1.8: LIGAÇÃO DUPLA DO ÁTOMO DE CARBONO



LEGENDA: ilustração de uma ligação dupla entre carbonos, explicitando as ligações σ , π e π^* . A ligação σ é o entrelaçamento frontal entre dois orbitais sp^2 . As ligações π e π^* são o entrelaçamento lateral entre orbitais p ligantes e antiligantes (p^*) respectivamente.

* $k_B = 1,38649 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹ e refere-se à constante de Boltzmann. Enquanto T representa a temperatura. $k_B T$ é uma forma de medir a energia térmica de um sistema. À temperatura ambiente $T = 20,00^\circ$ C = 293,15 K [41] a energia térmica é de $k_B T = 0,025$ eV.

FIGURA 1.9: DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA



LEGENDA: diagrama dos níveis de energia de um orbital molecular em uma ligação dupla entre átomos de carbono [12].

Em semicondutores inorgânicos cristalinos, devido justamente à sua morfologia cristalina, orbitais de átomos vizinhos se sobrepõem e formam um grande estado deslocalizado, então chamados de banda, na qual a mobilidade dos portadores de cargas é muito alta. Entretanto, nesse tipo material, qualquer deformação ou imperfeição na estrutura cristalina acarreta em uma perturbação dos estados deslocalizados, piorando a mobilidade do material.

Por outro lado, em sistemas orgânicos amorfos, como é o caso dos polímeros conjugados, os estados eletrônicos excitados são localizados justamente por sua estrutura e energia desordenada. Nesses materiais, tais estados localizados são chamados de sítios, cuja energia pode ser descrita pela Distribuição Gaussiana (1.4.1) de energia [14]:

$$g(\epsilon) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{\epsilon^2}{2\sigma^2}\right), \quad (1.4.1)$$

na qual ϵ são os valores de energia, N é a densidade volumétrica de estados e σ é o desvio padrão da distribuição e representa o grau de desordem energética no sistema. Ao assumir-se a

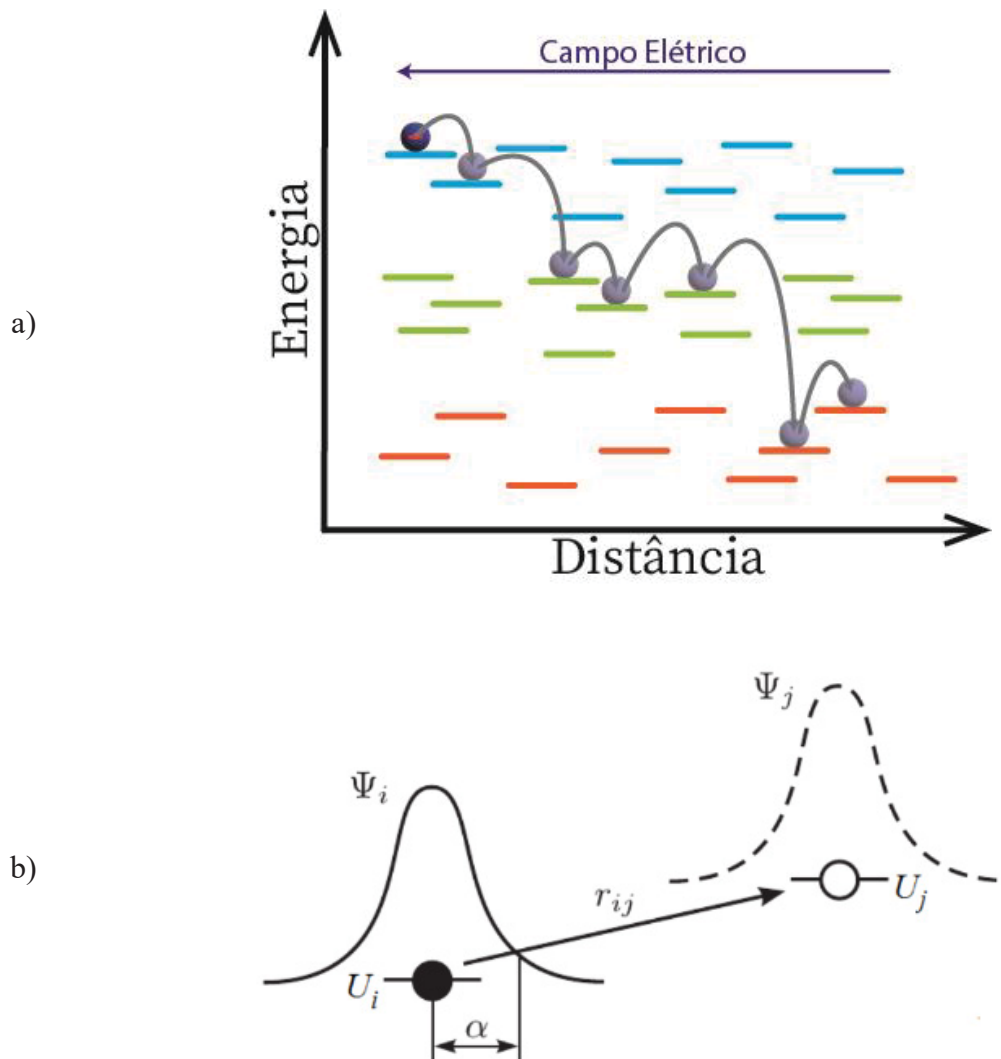
distribuição gaussiana (1.4.1), implicitamente assume-se que as energias de estados adjacentes não estão correlacionadas [1]. Essa forma de distribuição surge ao se estimar a energia de uma carga excedente no interior de um material orgânico sólido, assumindo pequenas flutuações randômicas na estrutura dos materiais. Além disso, experimentos em laboratório obtiveram medidas do espectro de absorção desses materiais citados, que caracterizaram energias dos níveis de energia durante o processo de excitação no interior da molécula [14]. O experimento concluiu que tais níveis de energia não podem representar uma medida de um processo de transferência intermolecular de cargas [14]. Essa distribuição gaussiana é uma aproximação para as flutuações nas energias do HOMO ou do LUMO devido à desordem do material; seu desvio padrão foi estimado como sendo da ordem de $\sigma = 0,1$ eV [1].

Quando se trata de sistemas desordenados, como o mencionado acima, é comum assumir o transporte de portadores de carga através do fenômeno de saltos quânticos (do inglês: *quantum hopping*). Uma forma muito utilizada para descrever a taxa de transição de portadores de carga entre sítios (i sítios de partida e j sítios de chegada) é dada pela taxa de Miller-Abrahams [12] [1] [15]:

$$v_{ij} = v_0 \exp\left(-\frac{2r_{ij}}{\alpha}\right) \cdot \begin{cases} \exp\left(-\frac{U_j - U_i}{k_B T}\right) & \text{se } U_j > U_i, \\ 1 & \text{se } U_j \leq U_i, \end{cases} \quad (1.4.2)$$

onde v_0 é a frequência de tentativa de salto, r_{ij} é a distância entre os sítios e U_i é a energia do sítio i , analogamente para U_j . O parâmetro α é o chamado raio de localização da partícula e representa o decaimento da sua função de onda, sendo assumido como o mesmo em ambos os sítios. É possível perceber pela equação (1.4.2)) que o processo de pulo é um tunelamento entre os sítios cuja chance decai exponencialmente com a distância entre eles. Além disso, mesmo quando a diferença de energia entre os sítios é positiva, é necessário que exista uma ativação térmica para que o salto ocorra. A equação não leva em conta a existência de algum acoplamento significativo com a vibração da rede de sítios. Uma representação do processo de salto quântico pode ser vista na FIGURA 1.10.

FIGURA 1.10: TRANSPORTE DE CARGA POR SALTOS QUÂNTICOS



LEGENDA: em a) uma representação visual do processo de transporte de cargas através de saltos quânticos em um material com estados energéticos desordenados. A Figura de b) foi retirada da referência [7] e ilustra o processo de pulso (*hopping*) de uma carga do sítio ocupado i com energia U_i para o sítio desocupado j com energia U_j que está a uma distância r_{ij} . α é o raio de localização das funções de onda Ψ_i e Ψ_j .

1.5 Células Solares Orgânicas e o Processo de Fotogeração de Éxcitons

Pode se entender uma célula solar como sendo um dispositivo capaz de converter a energia carregada por um fóton (energia luminosa) proveniente do Sol diretamente em energia elétrica. Diferentemente de células solares inorgânicas, cuja excitação eletrônica gera diretamente portadores de cargas livres, em células solares orgânicas a conversão de energia luminosa em energia elétrica é intermediada pelo processo de dissociação de éxcitons (pares elétron buraco ligados por atração Coulombiana). Nessa descrição, um fóton é absorvido e sua energia ($E_{fóton}$) é utilizada para promover um elétron do orbital HOMO (E_{HOMO}) para o orbital LUMO (E_{LUMO}) do polímero conjugado que compõe a célula solar. Entretanto, apenas

fótons com energia maior do que a da banda proibida ($E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) podem ser absorvidos. Com isso, a ausência do elétron no HOMO, ou em outros termos, o buraco remanescente, age como se fosse uma partícula carregada positivamente, atraindo o elétron outrora excitado através de uma força Coulombiana. Esse par elétron-buraco é mais intensamente ligado nos semicondutores orgânicos devido à baixa constante dielétrica ($\kappa \cong 3 - 4$) desses materiais, em comparação à dos semicondutores inorgânicos*, o que dificulta o processo de separação dessas cargas [7] [16].

Os éxcitons são nomeados de acordo com sua deslocalização: se forem localizados numa mesma molécula são chamados de éxcitons de Frenkel. Caso contrário, se forem deslocalizados, se estendendo por muitas unidades moleculares, são chamados de éxcitons de Mott-Wannier [17]. Em semicondutores orgânicos, excitações que geram éxciton são mais comuns de ocorrerem do que excitações que geram cargas livres. Isso se deve a uma presença significativa de interações elétron-fônon (interação do elétron com a morfologia/geometria do material) e a efeitos de correlação entre elétrons (interação elétron-elétron) [18] [19].

Para que uma célula solar orgânica seja mais eficiente em seu processo de geração de energia elétrica, o processo de obtenção de cargas livres, ou seja a dissociação dos éxcitons, é de vital importância. Caso não exista um mecanismo responsável em dissociar os éxcitons, então ocorre o processo de recombinação, onde pode haver emissão de um fóton, mas a recombinação não radioativa (calor) é mais provável e a carga decai para seu estado fundamental. A taxa de recombinação possui um tempo de meia-vida entre 100 ps e 1 ns [20].

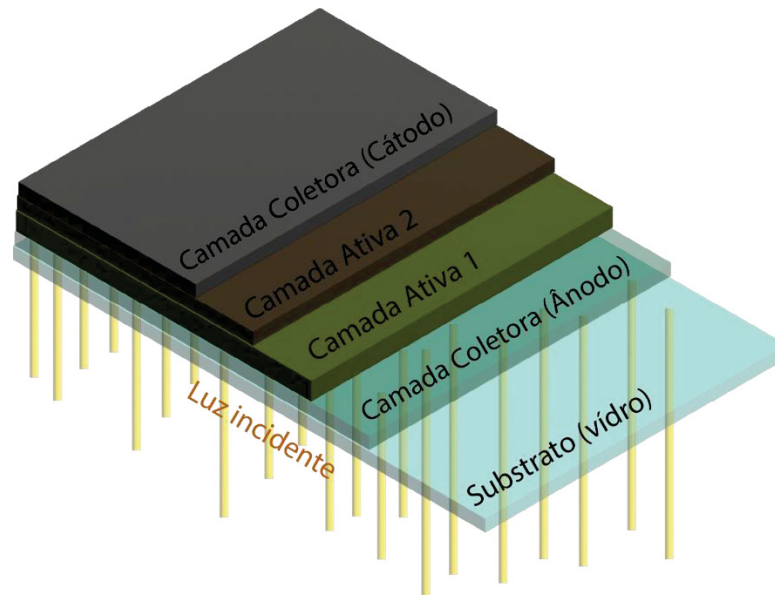
Quando se trata da criação de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, existem três grupos principais: dispositivos de monocamada, dispositivos de bicamada e heterojunção de volume [12]. As primeiras células fotovoltaicas criadas possuíam a estrutura de monocamada, na qual apenas uma camada de material polimérico (geralmente *poliparafenileno-vinileno* (PPV)) era usado como camada ativa do dispositivo [21]. Nessa construção, o cátodo e o ânodo do dispositivo possuem diferentes funções trabalho (ϕ), gerando assim uma diferença de potencial, conhecido pelo seu nome em inglês como potencial *built in*, responsável por dissociar os éxcitons gerados no polímero. Ao tentar contornar o problema da baixa eficiência de conversão desses dispositivos ($\cong 0,1\%$) surgiram os dispositivos de heterojunções de bicamada e heterojunção de volume[†] [8]. Nessa configuração, os dois materiais orgânicos

* O Silício apresenta constante dielétrica $\kappa = 12$ e o Germânio $\kappa = 16$. Tais materiais são utilizados na composição de células solares inorgânicos.

[†] Alguns estudos sobre o efeito de interfaces rugosas e complexas redes canais de sítios de materiais doadores e aceitadores em células solares de heterojunção de volume de fases misturadas concluíram que a

diferentes com eletroafinidades e potenciais de ionização distintos são colocados juntos entre os dois eletrodos do dispositivo (FIGURA 1.11), sendo o primeiro deles responsável em doar um portador de carga (geralmente um elétron) enquanto o outro atua como um aceitador de carga. Quando o éxciton difunde até a interface entre os materiais, ele rapidamente se dissocia, injetando o elétron na camada aceitadora, remanesecendo o buraco no material doador [12]. Além disso, na interface entre os materiais uma diferença abrupta de energia potencial pode ocorrer, resultando num campo elétrico local intenso que facilita o processo de dissociação do éxciton [22]. Atualmente, o fulereno* (C_{60}) e seus derivados têm sido amplamente utilizados como materiais aceitadores devido à sua alta afinidade eletrônica e sua rápida aceitação de elétron (~ 40 fs) provenientes de polímeros π conjugados [23].

FIGURA 1.11: REPRESENTAÇÃO DE UMA CÉLULA SOLAR



LEGENDA: representação da disposição das camadas de um dispositivo fotovoltaico na construção de heterojunção de bicamada. A camada coletora (ânodo) é a responsável por coletar os buracos remanescentes da dissociação dos éxcitons gerados na primeira camada ativa (material doador) e ao mesmo tempo deve permitir a passagem de luz para que tais éxcitons sejam gerados. A segunda camada ativa (material aceitador) é a responsável por receber os elétrons da dissociação dos éxcitons da primeira camada ativa, que então são transmitidos para a camada coletora (cátodo).

mobilidade das cargas apresenta alta dependência com a intensidade de campo elétrico aplicado. O leitor interessado pode ler mais na referência [47].

*As células solares orgânicas têm sido dominadas por ligas de materiais doador:aceitador baseadas em fulereno. Essa situação tem mudado nas últimas duas décadas com a introdução de materiais sem fulereno que vêm se desenvolvendo de forma rápida, apresentando uma maior eficiência. [45]

2 REVISÃO TEÓRICA

Quando se trata do processo de separação de cargas no interior de materiais orgânicos, existem teorias já conceituadas sobre o tema. As teorias que se destacam são a de Bässler, como uma teoria pioneira da área, seguido de Frenkel, Onsager e Rubel, que apresentaram variações do modelo. Dentre essas teorias, a que mais se aproxima do modelo simulado, cujos resultados são apresentados nessa dissertação, é a teoria de Bässler.

2.1 Teoria De Bässler

Bässler modelou o transporte de cargas no interior de materiais amorfos orgânicos, com uma ou múltiplas camadas, através do fenômeno de salto quântico [1]. Em seu modelo, Bässler identifica os estados eletrônicos que participam do transporte de carga, que podem ser tanto moléculas participando do transporte ou segmentos da cadeia principal do polímero que são separadas por defeitos topológicos, como sendo sítios cuja energia assume uma distribuição Gaussiana (equação (1.4.1)) e, portanto, são estados localizados. Bässler também verificou como o transporte de portadores de carga através desses estados localizados, com ou sem desordem energética, influenciam a dependência da mobilidade do portador de carga com a temperatura, com a intensidade do campo elétrico, entre outros.

Bässler utilizou em seu modelo a taxa de Miller-Abrahams e realizou simulações usando o modelo de Monte Carlo (seção 3.3), nas quais calculou a probabilidade de um portador de carga saltar para sítios ao seu redor dentro de um cubo com $7 \times 7 \times 7$ sítios, estando o portador de carga centrado nesse cubo. A probabilidade de salto do portador de carga de um sítio qualquer i para um outro sítio j é dada, em seu modelo, por [1]

$$P_{ij} = \frac{v_{ij}}{\sum_{i \neq j} v_{ij}}, \quad (2.1.1)$$

onde v é a taxa de Miller-Abrahams (1.4.2).

Para realizar o salto do portador de carga, Bässler atribui um intervalo de números para cada sítio ao redor do portador de carga, de acordo com a probabilidade de salto calculada para tal sítio. Em seguida sorteia um número pseudoaleatório e move a carga para o sítio cujo intervalo possui o número sorteado.

A probabilidade de dissociação ($\varphi_{Bässler}$) no modelo de Bässler é calculada após um número total de simulações (N_t), sendo dada por

$$\varphi_{Bässler} = \frac{N_d}{N_t}, \quad (2.1.2)$$

onde N_d é o número de vezes que se considera que a carga dissociou.

2.2 Teoria De Frenkel

A teoria de Frenkel é uma análise unidimensional do processo de ionização térmica de um elétron em um meio dielétrico uniforme que está sob a influência da interação Coulombiana de uma carga positiva fixa [24] [25]. Em seu modelo, o éxciton é ionizado em uma única etapa, saindo de sua posição inicial x_0 e saltando até uma posição x_d que fornece a energia que o sistema deve apresentar para se considerar uma dissociação entre as cargas. O processo de salto, em sua teoria, ocorre através de um processo de ativação térmica, sendo auxiliado ou não pela presença de um campo elétrico externo.

Frenkel obteve que a probabilidade de um elétron escapar da atração Coulombiana de sua carga positiva geminada (buraco) na presença de um campo elétrico externo e atingir uma posição de máxima energia potencial é proporcional ao fator

$$\exp\left(-\frac{U_b}{k_b T}\right) = \exp\left(-\frac{U_0}{k_b T}\right) \exp\left(-\frac{\beta E^2}{k_b T}\right), \quad (2.2.1)$$

que representa um processo de ativação térmica cuja energia de ativação é igual a U_b . Na equação (2.2.1), β (equação (2.2.2)) representa o quanto o campo elétrico externo E diminui a barreira de potencial existente no processo de dissociação da carga [26].

$$\beta = \sqrt{\frac{e^3}{\pi \kappa \epsilon_0}}, \quad (2.2.2)$$

onde e é o módulo da intensidade da carga de um elétron.

2.3 Teoria De Onsager

A teoria de Onsager é mais completa que a teoria de Frenkel. Onsager encontrou uma dependência diferente para o campo elétrico externo aplicado e sua teoria descreve explicitamente a dependência com a distância de termalização [27]. O processo de termalização consiste na dissipação do excesso de energia proveniente da fotogeração de um par elétron-buraco. Sua teoria também foi adequada na descrição de resultados experimentais do processo de fotogeração em cristais moleculares de antraceno [24].

Onsager descreveu o processo da recombinação geminada por meio do movimento Browniano de cargas que interagem mutuamente por interação Coulombiana. Seu método encontra uma solução estacionária da equação de Smoluchowski do movimento Browniano [24] [27] [28] [29]

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \rho + \frac{D}{k_B T} \vec{\nabla} U \cdot \vec{\nabla} \rho, \quad (2.3.1)$$

que representa a equação de difusão com um termo adicional correspondendo à força ($\vec{F} = -\vec{\nabla} U(\vec{r})$) devido às interações Coulombiana e com o campo elétrico externo. Na equação (2.3.1), D é o coeficiente de difusão.

Através da solução estacionária da equação (2.3.1) [30], Onsager determinou a probabilidade de dissociação de um par de cargas geminadas quando separadas por uma distância de termalização r com um ângulo θ com respeito à direção do campo elétrico aplicado. Essa probabilidade é expressa por

$$\varphi_{Ons}(r, \theta) = e^{-A} e^{-B(1+\cos(\theta))} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^m [B(1+\cos(\theta))]^{m+n}}{m! (m+n)!}, \quad (2.3.2)$$

onde

$$A = \frac{q^2}{4\pi\kappa\epsilon_0 k_B T r}, \quad (2.3.3)$$

e

$$B = \frac{qEr}{2k_B T}. \quad (2.3.4)$$

2.4 Teoria De Rubel

O modelo de Rubel et al. [26], para o processo de dissociação de um éxciton, é baseado em uma carga num processo de passeio aleatório (*random walk*) em uma cadeia de sítios. Com esse modelo, foi possível introduzir a desordem energética e estrutural presente em materiais orgânicos.

Nesse modelo, o sistema é constituído por uma cadeia de sítios de unidades fundamentais (moléculas, segmentos de polímeros), de forma a representar os estados localizados que caracterizam o transporte em um meio desordenado. Em seu modelo, a taxa na qual um elétron realiza saltos de um sítio i para um sítio j vizinho é dada pela taxa de Miller-Abrahams (equação (1.4.2)). Em seu modelo, unidimensional, o processo de recombinação só ocorre quando a carga salta do sítio $i = 1$ para o sítio $j = 0$, com uma taxa τ_0^{-1} . A taxa de transição de uma carga do sítio i para o sítio j depende da separação espacial r_j entre os sítios e das energias desses sítios, sendo dada por

$$a_j = v_0 \exp\left(-\frac{2r_j}{\alpha} - \frac{U_{j+1} - U_j + |U_{j+1} - U_j|}{2k_B T}\right). \quad (2.4.1)$$

A taxa de salto na direção oposta é dada por $a_j b_j$, onde $b_j = \exp[(U_{j+1} - U_j)/(k_B T)]$ é o fator de assimetria. No modelo de Rubel et al. a taxa de evolução temporal de uma partícula no sítio j é dada pelo conjunto de equações de taxas dada pela equação (2.4.2).

$$\frac{df_j}{dt} = f_{j-1}a_{j-1} - f_{j-1}(a_{j-1}b_{j-1} + a_j) + f_{j+1}a_j b_j + G_j - \frac{f_j}{\tau_0} \delta_{1j}, \quad (2.4.2)$$

onde δ_{ij} é o delta de Kronecker e $G_j = g_0 \delta_{ij}$ representa a taxa de geração, significando que o elétron pode começar seu passeio aleatório em um sítio arbitrário i [26].

Rubel et al., buscaram soluções estacionárias para a equação (2.4.2) com condições de contorno correspondente a uma absorção completa no sítio n .

A probabilidade de recombinações é dada pela taxa entre os fluxos de recombinação e geração

$$v = \frac{f_1}{\tau_0 g_0}. \quad (2.4.3)$$

A probabilidade de recombinações encontrada por eles é dada pela equação (2.4.4).

$$v = \frac{\frac{1}{a_i} + \sum_{j=i+1}^{n-1} a_j \prod_{k=1}^{j-1} b_k}{\tau_0 + \frac{1}{a_1} + \sum_{j=2}^{n-1} \frac{1}{a_j} \prod_{k=1}^{j-1} b_k} . \quad (2.4.4)$$

Os produtos na equação (2.4.4) se reduzem ao termo exponencial

$$\prod_{k=1}^{j-1} b_k = \exp\left(\frac{U_j - U_1}{k_B T}\right) . \quad (2.4.5)$$

Com isso, Rubel et al. encontraram que a probabilidade de dissociação para seu modelo pode ser obtida pela equação (2.4.6).

$$\varphi_{Rubel} = 1 - \frac{\sum_{j=i}^{n-1} \frac{1}{a_j} \exp\left(\frac{U_j - U_1}{k_B T}\right)}{\tau_0 + \sum_{j=1}^{n-1} \frac{1}{a_j} \exp\left(\frac{U_j - U_1}{k_B T}\right)} . \quad (2.4.6)$$

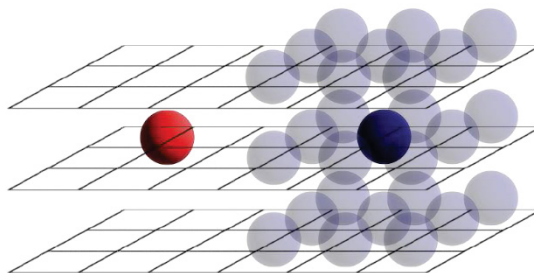
3 DESENVOLVIMENTO TEÓRICO

3.1 Simulação da Dissociação de um Par de Cargas Usando Monte Carlo

A simulação será focada no processo de dissociação de um par de cargas geminadas (éxciton), cuja formação ocorre no interior de materiais semicondutores orgânicos amorfos, como já explicado na seção 1.4. Nessa simulação, o buraco será fixado na origem do sistema, um campo elétrico será aplicado e o processo de *hopping* acontecerá apenas com o elétron. Apesar da simplicidade do modelo, o sistema pode ser interpretado também como sendo uma aproximação quando um dos portadores apresenta uma mobilidade muito maior do que a do outro. A dissociação será considerada caso o elétron atinja uma certa distância de dissociação $r_d = 100 a^*$, onde a é o parâmetro de rede, em relação ao buraco. Essa distância foi assumida como sendo a distância de dissociação porque a energia de interação entre o buraco e o elétron para esse deslocamento é $1/5$ da energia térmica à temperatura ambiente. Sendo assim, é mais provável que o movimento aleatório produzido pela energia térmica domine o transporte do que o movimento gerado pela atração entre as cargas.

Primeiramente é necessário que sejam descritos os aspectos físicos do sistema a ser simulado. Será considerado um sistema constituído de uma rede cúbica de sítios, com parâmetro de rede a , representando os estados localizados do material. A carga será considerada centrada em um desses sítios, podendo perceber os sítios ao seu redor como se estivesse posicionada no centro de um cubo com aresta $3a \times 3a \times 3a$, de acordo como o representado na FIGURA 3.1. As cargas estarão submetidas à um campo elétrico externo uniforme, o qual tem o intuito de facilitar a dissociação.

FIGURA 3.1: PROBABILIDADE DE SALTO ENTRE SÍTIOS



LEGENDA: em azul a representação de uma carga centrada em um cubo $3a \times 3a \times 3a$ que representa os sítios de um material semicondutor orgânico. Em azul semitransparente, são as possibilidades de pulo da carga. Em vermelho seria a representação do buraco, como uma carga positiva. Como a o buraco é fixo na origem, não há possibilidade de salto e por isso a figura não apresenta outras possibilidades.

* Apesar de existirem trabalhos que utilizam a distância de dissociação como o raio de captura de Coulomb [48] [49], preferiu-se utilizar $r_d = 100 a$ para comparar os resultados obtidos com os da dissertação de Govatski [7].

O primeiro processo da simulação consiste em se calcular qual a probabilidade normalizada de salto da carga do sítio i para um sítio k ao redor de i , de acordo com a equação (3.1.1).

$$P_{ik} = \frac{\nu_{ik}}{\sum_{j \neq i} \nu_{ij}}, \quad (3.1.1)$$

onde ν_{ij} é a taxa de Miller-Abrahams e a soma em j é realizada sobre todas as probabilidades de salto, com j representando todos os sítios ao redor da carga.

A probabilidade dada pela equação (3.1.1) é calculada em função da taxa de Miller-Abrahams (equação (1.4.2)), que exige como parâmetros a diferença de energia potencial entre o sítio de partida e de chegada, bem como a distância entre eles. A diferença de energia potencial entre duas cargas pontuais localizadas nos sítios i e j é dada pela expressão

$$\Delta U_{ij} = \frac{q_i q_j}{4\pi\kappa\epsilon_0 r_{ij}} + q_i E r_{ij} \cos(\theta), \quad (3.1.2)$$

onde q_i e q_j são as cargas dos sítios i e j respectivamente, ϵ_0 é a permeabilidade elétrica do vácuo, κ é a constante dielétrica do material, r_{ij} é a distância entre as cargas e $E \cos(\theta)$ é a componente do campo elétrico na direção da reta que une as cargas (direção de r_{ij}).

O campo elétrico externo aplicado que surge na equação (3.1.2) pode ser interpretado como o campo gerado pela diferença de potencial entre os eletrodos do dispositivo (para o caso pode-se considerar uma célula solar) e esse campo pode facilitar ou prejudicar (dependendo da direção de aplicação do campo) a dissociação das cargas.

A diferença de energia potencial entre duas configurações diferentes é dada por:

$$\Delta U_{ij} = U_j - U_i, \quad (3.1.3)$$

onde U_i é a diferença de energia potencial entre o elétron presente no sítio i e o buraco. Analogamente U_j é a diferença de energia potencial da mesma carga como se ela estivesse no sítio j e o buraco.

A posição do máximo de energia potencial é dada pela equação (3.1.4)

$$\left. \frac{\partial U}{\partial r} \right|_{r=r_m} = 0 \Rightarrow r_m = \sqrt{\frac{q}{4\pi\kappa\epsilon_0 E \cos \theta}}. \quad (3.1.4)$$

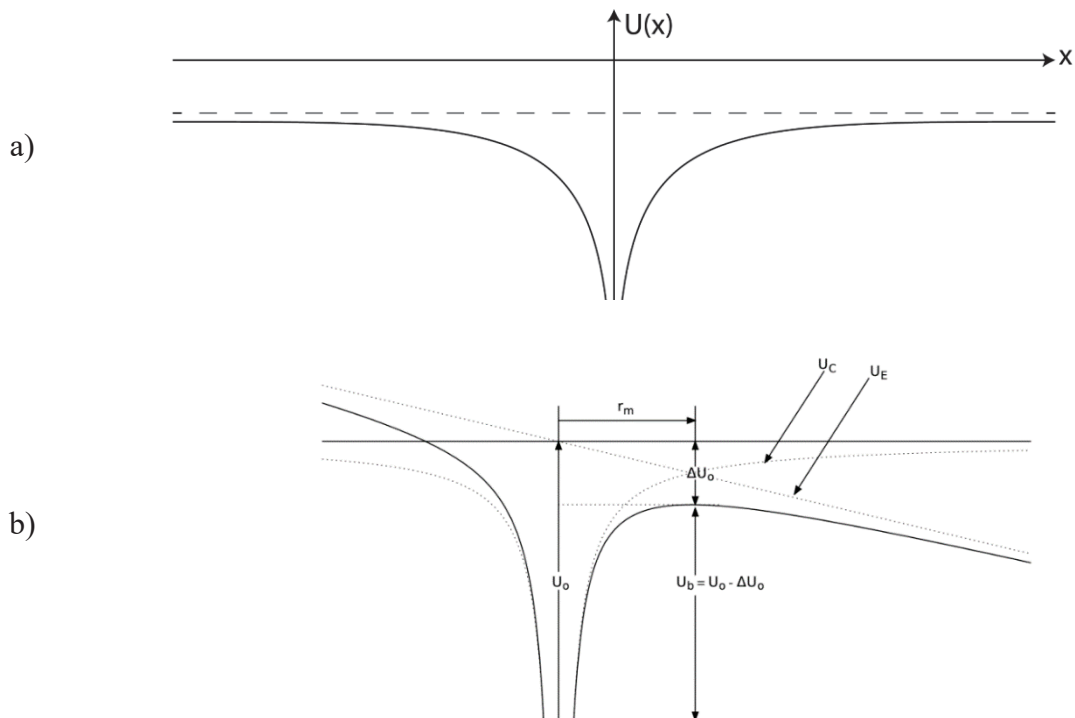
Essa posição com máximo de energia potencial (r_m) é dependente do módulo do campo elétrico aplicado na direção da reta que une as cargas. Um esquema da posição r_m unidimensional pode ser representada pela FIGURA 3.2.

A energia da barreira de potencial sob a influência de um campo elétrico U_b é dada pela equação (3.1.5).

$$U_b = U_0 - \Delta U_0 = U_0 - \beta E^{-1/2}, \quad (3.1.5)$$

onde U_0 é a altura da barreira de potencial sem a aplicação de um campo elétrico, ΔU_0 representa o rebaixamento da energia da barreira de potencial devido ao campo elétrico, e β é dado pela equação (2.2.2).

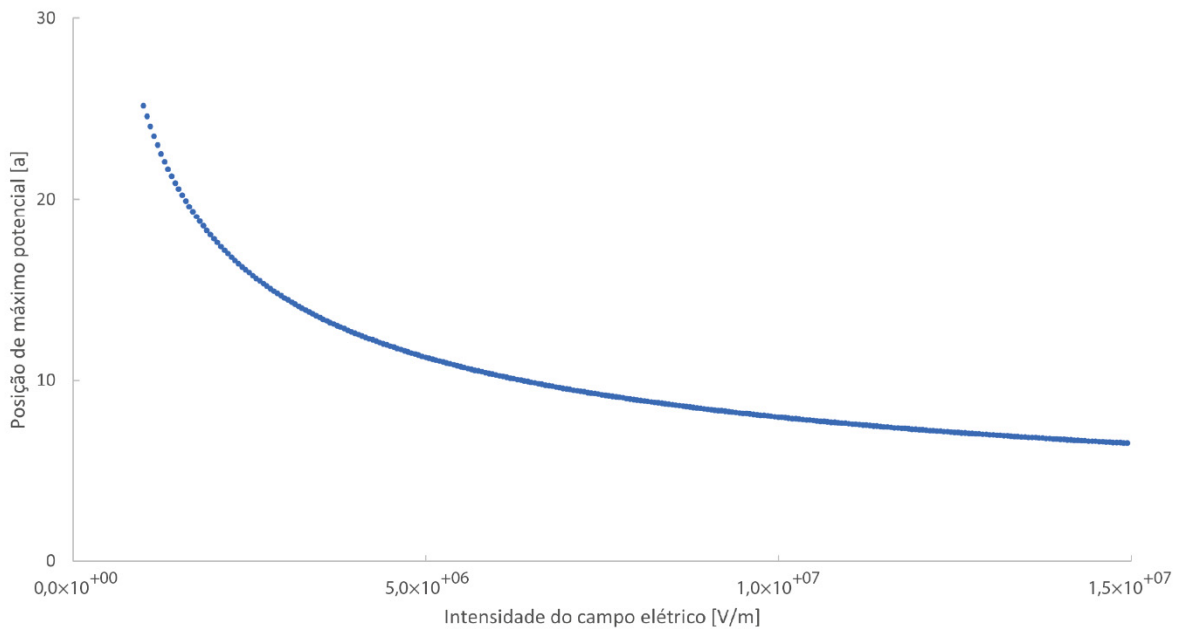
FIGURA 3.2: ENERGIA POTENCIAL UNIDIMENSIONAL



LEGENDA: energia potencial unidimensional entre o elétron e o buraco em função da separação entre eles. As figuras representam um esquema da energia potencial a qual um portador de carga está submetido durante o processo de *hopping*. Em a) o potencial sem a aplicação de um campo elétrico externo. Em b) o potencial com a aplicação de um campo elétrico uniforme externo. O eixo das coordenadas representa uma direção x qualquer e é a mesma direção do campo elétrico aplicado. Figura em b) retirada da referência [7].

Para diferentes intensidades de campo elétrico, observa-se um *shift* da posição de r_m , como pode ser visto na FIGURA 3.3. Também é notável que mesmo para uma intensidade de campo elétrico de $1,5 \times 10^7$ V/m, r_m é maior do que $3a$. Durante todas as simulações realizadas, o éxciton sempre possuirá sua carga negativa a uma distância de $3a$ do buraco, sendo essa distância entre as cargas, portanto, menor do que r_m . Com isso, para que ocorra uma dissociação da carga negativa em relação ao buraco, será necessário que a carga negativa vença a barreira de potencial criada pela atração Coulombiana do buraco, apesar de sua redução devido ao efeito do campo elétrico externo.

FIGURA 3.3: POSIÇÃO DE MÁXIMA ENERGIA POTENCIAL



LEGENDA: curva teórica da posição do máximo valor da energia potencial em função da intensidade de campo elétrico aplicado.

A equação de Miller-Abrahams também leva em conta uma constante α como um raio de localização.

Por fim, a temperatura considerada será variável ao longo do sistema. Considera-se o gradiente de temperatura dado pela equação geral:

$$T_1(\xi) = T_{max} \begin{cases} \exp(-\gamma * (|\xi_0 - \xi|)) & \text{se } \xi \leq \xi_0 \\ T_0 & \text{se } \xi > \xi_0 \end{cases}, \quad (3.1.6)$$

onde ξ é uma coordenada genérica ao longo da qual existe o gradiente de temperatura, ξ_0 representa uma borda do sistema em uma posição na coordenada genérica. γ é um coeficiente que representa o quão intensamente a temperatura varia de uma posição para outra.

Na região em que $\xi \leq \xi_0$, o gradiente de temperatura dado pela equação (3.1.6) será limitado por uma temperatura mínima T_{min} de forma que:

$$T = \begin{cases} T_1 & \text{se } T_1 > T_{min} \text{ ou } \xi \geq \xi_0 \\ T_{min} & \text{se } T_1 \leq T_{min} \text{ e } \xi < \xi_0 \end{cases}, \quad (3.1.7)$$

Se $\xi = x$ e $\xi_0 = x_0$, por exemplo, a equação (3.1.6) torna-se (3.1.8).

$$T_1(x) = T_{max} \begin{cases} \exp(-\gamma * (|x_0 - x|)) & \text{se } x \leq x_0 \\ T_0 & \text{se } x > x_0 \end{cases}, \quad (3.1.8)$$

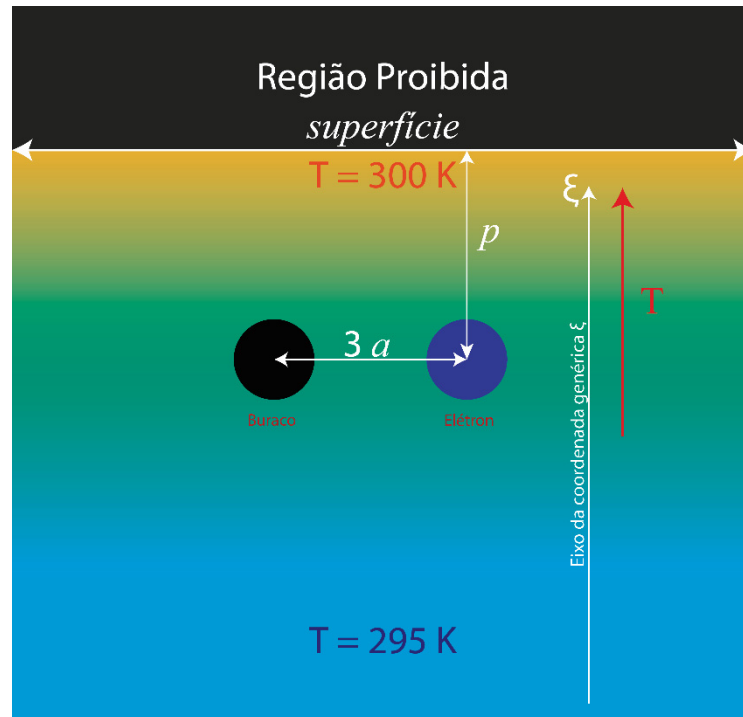
$$T = \begin{cases} T_1 & \text{se } T_1 > T_{min} \text{ ou } x \geq x_0 \\ T_{min} & \text{se } T_1 \leq T_{min} \text{ e } x < x_0 \end{cases}, \quad (3.1.9)$$

O parâmetro γ pode ser interpretado como sendo uma grandeza ligada à condutividade térmica do material. Em geral, γ é fixo no valor da TABELA 1.

Dessa forma, ξ_0 determina uma superfície a partir da qual não existem mais estados acessíveis para o elétron. Num caso real representaria a coordenada da interface entre o semicondutor orgânico e o ambiente, por exemplo. Essa região proibida é, por conveniência, simulada tomando-se a temperatura para $\xi > \xi_0$ (T_0) igual a zero Kelvin. Chamaremos esse conjunto de sítios inacessíveis ao elétron de "região proibida". Usando essas idéias, fica clara a interpretação física do gradiente de temperatura: ele surgiria a partir da iluminação da superfície do material semicondutor pela radiação solar na faixa do infravermelho. Assim, a linha de posições nas quais a temperatura é T_0 representa uma superfície no sistema, onde a probabilidade de salto é praticamente inexistente. A distância da carga negativa do éxciton em relação à essa superfície, no momento em que o éxciton é gerado, será chamada de profundidade de criação (p) do éxciton. Uma visualização dessa profundidade é mostrada na FIGURA 3.4. É importante que fique claro que, durante as simulações, a superfície é posicionada e permanece constante em sua posição durante toda a simulação, sofrendo alterações em sua posição no momento da disposição inicial do sistema entre as simulações. O buraco é sempre colocado na origem do sistema, enquanto a carga negativa é posicionada $3a$ acima ou à direita do buraco. Dessa forma, conforme a superfície é posicionada mais afastada da carga negativa nas

configurações iniciais do sistema, a temperatura nos sítios das cargas diminui no momento inicial da simulação.

FIGURA 3.4: EXEMPLO DE SITUAÇÃO INICIAL DA SIMULAÇÃO



LEGENDA: representação de um possível gradiente de temperatura durante a simulação. O círculo em preto representa o buraco, enquanto o círculo em azul representa a carga negativa. A distância entre a carga e o buraco é $3a$ onde a é o parâmetro de rede. A distância p representa a profundidade da carga negativa em relação à superfície do material. A área em cinza representa uma região onde a carga é impedida de saltar.

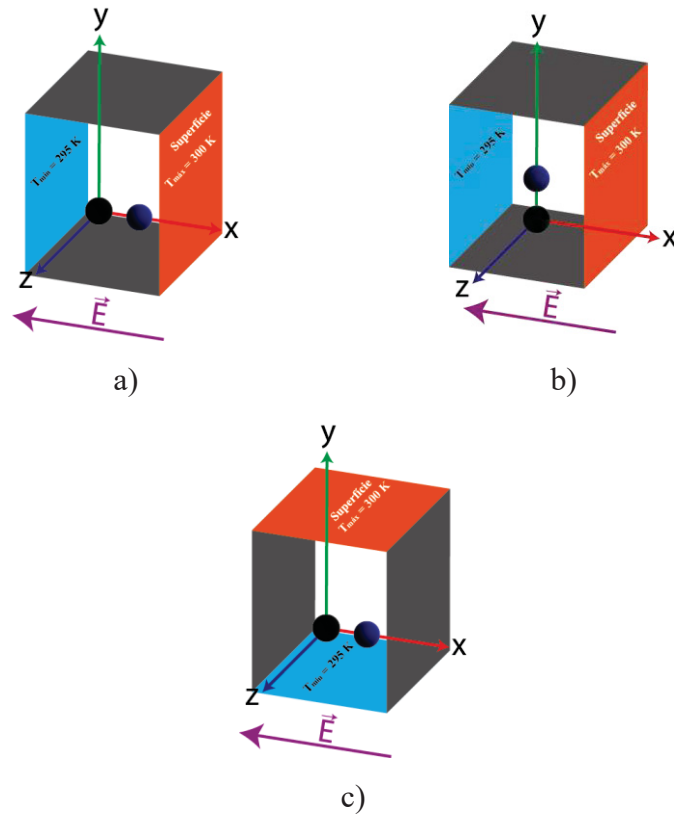
Esses gradientes de temperatura foram considerados pois podem representar uma célula fotovoltaica disposta à luz solar em seus primeiros minutos, onde a superfície começa a ser aquecida antes da parte inferior da célula. Como em geral as células solares tendem a ser finas, na ordem de dezenas de nanômetros [31], a temperatura tende a ser homogênea. Portanto, os gradientes de temperatura considerado, variam poucos graus da superfície até o inferior da célula.

A temperatura considerada na equação de Miller-Abrahams será a temperatura no sítio em que a carga está, ou seja, ao se calcular v_{ij} usa-se a temperatura do sítio i .

Um esquema das possíveis configurações do sistema é disposto na FIGURA 3.5, na qual as superfícies em laranja e em azul representam diferentes temperaturas, conforme as regiões limitadas pelas equações (3.1.6) a (3.1.9). A distância entre a carga negativa (esfera em azul na FIGURA 3.5), e a superfície do material (superfície em laranja na FIGURA 3.5) representa

a profundidade p conforme explicado anteriormente (FIGURA 3.4). Em todas as configurações, a direção e o sentido do campo elétrico são sempre ao longo da coordenada x decrescente.

FIGURA 3.5: DISPOSIÇÃO DO SISTEMA NAS SIMULAÇÕES



LEGENDA: a esfera preta e a azul representam o buraco e a carga negativa do éxciton respectivamente. Nas figuras a) e b), vê-se o gradiente de temperatura no *eixo* x , enquanto na figura c) vê-se o gradiente de temperatura no *eixo* y . Em todas as figuras, a superfície em laranja representa a superfície do material. As imagens em a) e c) representam o éxciton gerado paralelamente ao campo elétrico, enquanto a imagens b) representa o éxciton gerado perpendicularmente ao campo elétrico.

Na FIGURA 3.5, ilustra-se a possibilidade da ocorrência da geração de um éxciton cuja reta que une o buraco e a carga é direcionada de forma paralela ou perpendicular ao campo elétrico, bem como a disposição dos gradientes de temperatura para cada situação. Para as simulações realizadas para essa dissertação, o buraco será fixo na posição $(0, 0, 0)$, enquanto o portador de carga negativa estará inicialmente ou em $(3a, 0, 0)$ ou em $(0, 3a, 0)$.

Para as simulações realizadas nessa dissertação, os valores considerados padrão de possíveis variáveis são apresentados na TABELA 1 e serão os utilizados a não ser que sejam especificados de forma diferente em casos particulares.

TABELA 1: VALORES UTILIZADOS POR PADRÃO NAS SIMULAÇÕES

| Significado | Símbolo utilizado | Valor | [Unidade] | Referência |
|---|-------------------|-----------------------|-----------------|------------|
| Parâmetro de rede | a | 8,0 | Å | [32] |
| Raio de localização | α | 1,6 | Å | [33] |
| Distância inicial | r_0 | $3a$ | Å | [7] |
| Distância de dissociação | r_d | $100a$ | Å | [7] |
| Frequência de tentativa de <i>hopping</i> | ν_0 | $1,0 \times 10^{13}$ | Hz | [26] |
| Temperatura mínima | T_{min} | 295 | K | |
| Temperatura máxima | T_{max} | 300 | K | |
| Temperatura desprezível | T_0 | $1,0 \times 10^{-15}$ | K | |
| Intensidade da variação da temperatura entre sítios | γ | 5×10^{-5} | Å ⁻¹ | |
| Número de simulações | N_t | $1,0 \times 10^6$ | | |
| Constante dielétrica | κ | 3,55 | | [32] |

NOTA: tais serão os valores considerados a não ser que sejam informados diferentes. As referências apresentadas indicam as fontes para os valores citados.

O primeiro passo da simulação é configurar o sistema de acordo com uma das quatro configurações vistas na FIGURA 3.5. Em seguida, calcula-se a probabilidade de salto da carga negativa para cada um dos sítios ao seu redor, como visto na FIGURA 3.1. Ao fim desse processo, normaliza-se os valores das probabilidades de salto para os sítios ao redor da carga negativa e atribui-se para cada um desses sítios um intervalo de valores correspondente à probabilidade de salto da carga negativa para esse sítio. Em seguida randomiza-se um número pseudoaleatório utilizando um gerador uniforme de números reais, conforme discutido na seção 3.2 e verifica-se a qual intervalo de números ele pertence, movendo a carga de sua antiga posição para a posição referente ao sítio ao qual o número randomizado foi associado. Caso a carga negativa atinja a origem, considera-se que houve uma recombinação. Caso a carga negativa se afaste $100a$ da origem, considera-se que houve uma dissociação. Caso a carga negativa não recombinar e nem dissocie em até $0,5 \times 10^6$ saltos, então considera-se que a carga ficou presa. Repete-se esse processo $1,0 \times 10^6$ vezes, armazenando o número de eventos de dissociação. Após o termino das simulações, obtém-se a probabilidade de dissociação como sendo o número

de eventos de dissociação N_D dividido pelo número total de repetições N_t , de acordo com a equação (3.1.10).

$$\Delta\varphi = \frac{N_D}{N_t}. \quad (3.1.10)$$

Um esquema do funcionamento do programa escrito para realizar essas simulações pode ser observado na FIGURA 7.3 presente no apêndice 7.3.

3.2 Números Pseudoaleatórios, Geradores e Distribuições

Números completamente aleatórios são realmente impossíveis de serem gerados em computadores. Entretanto, é possível criar uma variedade tão grande de números que seria o equivalente, ou quase, a uma infinidade de valores. Sortear um valor nessa quase infinidade de valores é quase o mesmo que sortear um número aleatório, basta apenas que a lista seja suficientemente grande para a aplicação desejada. Números como esses, são chamados de pseudoaleatórios, e são a base para os geradores de números aleatórios que é, justamente, o próximo tópico a ser abordado.

Como já dito, em programação usam-se listas de números na qual um número será escolhido. Essas listas são produzidas pelos geradores de número aleatórios. São eles os responsáveis em produzir essas listas e existem diferentes formas de fazê-las. A mais comum, e de nosso interesse, são através dos geradores linearmente congruentes. Nesses algoritmos geradores, a lista é produzida através da equação recursiva:

$$I_{j+1} = (aI_j + c) \bmod m, \quad (3.2.1)$$

onde $(aI_j + c)$ é o dividendo, m é o divisor e I_{j+1} é o resto da divisão. Dessa forma, *mod* representa a operação que retorna o resto de uma divisão inteira. Em C/C++ essa operação é representada pelo símbolo de %.

Algoritmos como esse geram uma sequência de números inteiros I_1, I_2, I_3, \dots dentro do intervalo $[0, m - 1]$, onde m é um número suficientemente grande para essa relação recursiva. As constantes a e c são inteiros positivos chamados multiplicador e incremento respectivamente [34] [35]. Para que esse algoritmo funcione é necessário fornecer um valor inicial $I_j = I_0$ e um valor para m . As constantes a e c são pré-definidas e características do gerador. Seus valores são escolhidos para atingir ou uma certa quantidade de iterações, ou uma maior velocidade de geração ou garantir uma maior proximidade da sequência gerada com

números verdadeiramente aleatórios. Os detalhes de como esses parâmetros são escolhidos estão além do escopo dessa dissertação. Os leitores interessados em maiores detalhes podem consultar a referência [35].

A biblioteca *<random>* possui seus próprios geradores (em inglês: *engine*), sendo padrão a dada pela classe *default_random_engine* [36]. Essa foi a biblioteca utilizada nesse trabalho, pois é extremamente eficiente em termos de processamento e com baixo consumo de memória. Entretanto apresenta um alto grau de correlação entre os valores, o que significa uma menor aleatoriedade. O gerador *mersenne_twister_engine* é um gerador melhor para simulações de Monte Carlo, pois é otimizado para computar grandes quantidades de séries de números, e apresenta uma distribuição quase uniforme e sem correlações. Para invocá-lo são necessários 14 parâmetros, mas também é possível utilizar geradores com os tais valores previamente prontos como o *mt19937* ou o *mt19937_64* para sistemas de 32 e 64 bits, respectivamente [37] [38] [39]. Apesar de haver essa opção de gerador, optou-se por utilizar o gerador padrão *default_random_engine*, que é do tipo *linear_congruential_engine*, devido à sua velocidade, a limitações de memória do *hardware* utilizado para realizar as simulações e, principalmente, agilidade.

Complementarmente, dentro da biblioteca, existem as distribuições, que são objetos responsáveis por receber uma sequência de números geradas pelos geradores e transformá-la em uma sequência de números de acordo com uma distribuição de variável aleatória específica, tal como as distribuições uniforme, binomial e normal (Gaussiana) [34].

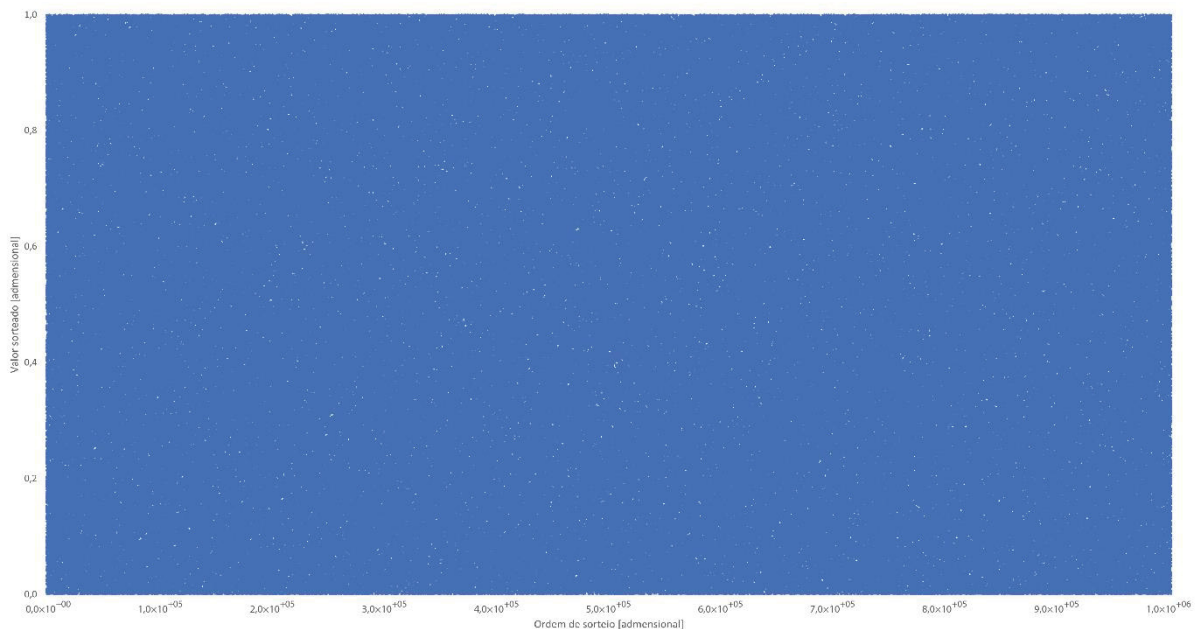
A distribuição de interesse é uma distribuição uniforme de números reais. Para utilizá-la, é necessário um gerador de número pseudoaleatório que será passando como argumento e um número que será passado como a semente do gerador. A semente é o valor responsável pela lista de números que será gerada pelo gerador. Ao mudá-la, a lista muda e, por conseguinte, o número retornado pela distribuição também muda. A semente deve ser um valor em constante mudança e que mude mais rapidamente do que a velocidade de cálculo do programa, para que se evite repetições indesejadas de números. Ressalta-se aqui que o gerador pode retornar um mesmo número apesar de se utilizar sementes diferentes, e o mesmo é válido para as distribuições. Uma boa semente a ser passada para os geradores é o tempo. O tempo é uma variável que o computador utiliza para manter atualizada a data e a hora do sistema e, logicamente, está em constante mudança. Sua precisão é de nanosegundos. Sendo assim, é uma semente razoavelmente boa para ser utilizada. Para obtê-la, usa-se a biblioteca *<chrono>* [40], que possui comandos para obter uma medida de tempo do relógio do computador em nanosegundos.

Além da semente necessária para o gerador que será passado para a distribuição uniforme de números reais, também é necessário especificar o valor mínimo e máximo que podem ser retornados por essa distribuição. Com isso, uma função em C++ que retorna um valor de acordo com uma distribuição real uniforme se resume a:

```
const double Dist_UniformReal(const double _min, const double _max){
    const unsigned seed = std::chrono::steady_clock::now().time_since_epoch().count();
    std::default_random_engine e (seed);
    std::uniform_real_distribution<double> distUniR(_min, _max);
    return distUniR(e);
}
```

Apenas a caráter de demonstração, na FIGURA 3.6 estão representados como pontos azuis os valores gerados pelo código acima para uma distribuição real e uniforme, após $1,0 \times 10^6$ repetições. Quanto mais distribuído os valores sorteados melhor é a distribuição. Isso é evidenciado por um gráfico com poucos espaços vazios, como esperado de acordo com a FIGURA 3.7 a).

FIGURA 3.6: DISTRIBUIÇÃO UNIFORME DE NÚMEROS REAIS



LEGENDA: distribuição real uniforme obtida por uma simulação em C++ utilizando um gerador de números aleatório linear e congruente com um total de $1,0 \times 10^6$ pontos. Quanto mais homogênea for a distribuição, melhor ela é. Os pontos azuis representam os valores gerados pela distribuição e se distribuem de forma homogênea.

Para realizar uma simulação do processo de *hopping*, deve-se agora programar as coordenadas e a física do sistema a ser simulado, definindo os sítios e suas energias, bem como as regras de dissociação de uma carga, utilizando a distribuição real e uniforme mencionada acima, como será melhor explicitado na sessão 3.1.

3.3 O Modelo de Simulações de Monte Carlo

A ideia do modelo de Monte Carlo é muito mais antiga do que o computador. Na verdade, seu antigo nome é “*statistical sampling*”. O nome “Monte Carlo” foi cunhado por Nicolas Metropolis em 1949. Esse modelo não foi desenvolvido primariamente para resolver problemas da física, mas sim para realizar aproximações de resultados de integrais que não poderiam ser resolvidas de outra forma, numa época em que os cálculos eram desenvolvidos manualmente [41].

O método consiste em utilizar uma distribuição uniforme de números reais para aproximar o valor de uma área desconhecida de interesse. Por exemplo, dada uma função normalizada $f(x)$ contínua e bem comportada, cuja área entre $[0, \alpha]$ pode ser expressa pela equação (3.3.1)

$$I(\alpha) \equiv \int_0^{\alpha} f(x') dx', \quad (3.3.1)$$

a qual se deseja aproximar a área entre a curva e o eixo das coordenadas x utilizando o método de Monte Carlo. Proceda-se da seguinte forma: sorteiam-se dois números reais aleatórios a e b existentes nos conjuntos $[0, \alpha]$ e $[0, 1]$, respectivamente. Em seguida considera-se que a e b representam as coordenadas de um ponto $P(x = a, y = b)$ e, dessa forma, se o valor de $f(x = a)$ for maior do que o valor da coordenada y do ponto P , ou seja, se $|f(x = a)| > |b|$, então o ponto P está fora da área desejada; repete-se esse procedimento N_t vezes, anotando quantos pontos estão no interior da região desejada (N_r). A área desejada será então aproximada por

$$A_r \cong \frac{N_r}{N_t}, \quad (3.3.2)$$

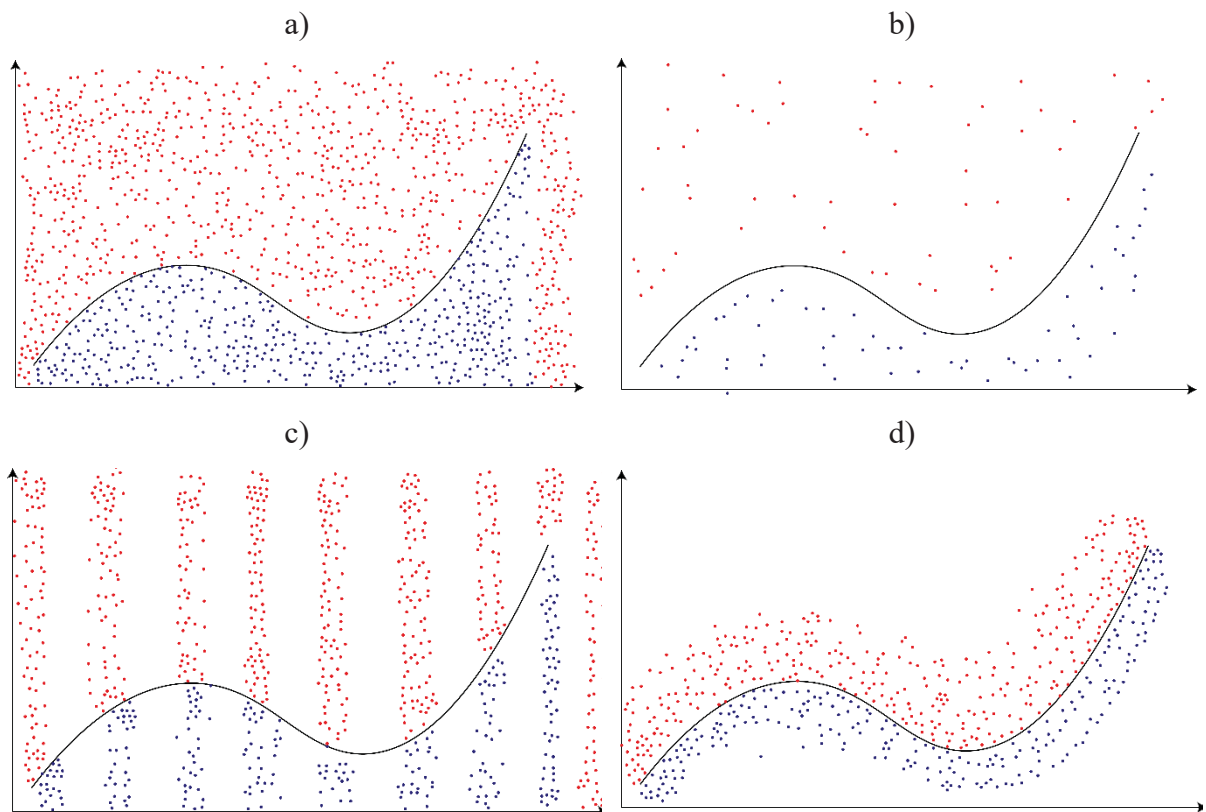
logo,

$$I(\alpha) = \lim_{N_t \rightarrow \infty} \frac{N_r}{N_t}. \quad (3.3.3)$$

Dessa forma, quanto maior o número de vezes que esse procedimento citado acima for realizado, maior será a precisão da aproximação. Nesse modelo, a distribuição dos números

reais sorteados deve ser a mais uniforme possível no intervalo, pois está diretamente ligada ao erro da aproximação. Isso fica mais claro quando se observa a FIGURA 3.7, onde se ilustra em a) o exemplo de uma boa simulação, com vários pontos sorteados e uma distribuição homogênea em todo o intervalo; em b) se observa uma distribuição homogênea, mas com poucos valores sorteados, o que compromete a aproximação; em c) a distribuição dos números sorteados não é homogênea, comprometendo os resultados; em d) além da distribuição não ser homogênea, possui poucos valores sorteados e tendenciosos ao redor da função desejada, comprometendo a aleatoriedade e a aproximação desejada. Numa distribuição uniforme de números reais aleatórios, todos os números randomizados possuem a mesma chance de serem sorteados e, com isso, quanto maior for a quantidade de sorteios, maior a chance de “todos os números” saírem.

FIGURA 3.7: EXEMPLOS DE MONTE CARLO



LEGENDA: em a) a distribuição de números aleatórios é uniformemente distribuída como o desejado em uma simulação de Monte Carlo, além disso apresenta uma quantidade significativa de pontos. Em b) a distribuição de números aleatórios é uniforme, entretanto possui poucos pontos, comprometendo a aproximação. Em c) a distribuição não é homogênea, introduzindo erro na aproximação, resultando numa aproximação errada. Em d) a distribuição além de não homogênea e possuir poucos pontos, distribui-se apenas ao redor da função.

No apêndice 7.2 algumas noções de estatística podem ser encontradas, além das deduções das equações (3.3.4) a (3.3.8).

Quando realizamos uma simulação de Monte Carlo para estudar a dissociação ou recombinação de cargas, podemos representar tal processo como uma variável ξ que assume os valores $x_d = 1$ para a dissociação e $x_r = 0$ para a recombinação. Dessa forma, a variável ξ passa a assumir as seguintes propriedades de esperança, média quadrática e variância, respectivamente [42]:

$$\begin{aligned} E(\xi) &= \langle \xi \rangle = x_r p(x_r) + x_d p(x_d), \\ E(\xi) &= \langle \xi \rangle = p(x_d), \end{aligned} \tag{3.3.4}$$

$$\begin{aligned} \langle \xi^2 \rangle &= x_r^2 p(x_r) + x_d^2 p(x_d), \\ \langle \xi^2 \rangle &= p(x_d), \end{aligned} \tag{3.3.5}$$

$$\begin{aligned} Var(\xi) &= \sigma^2 = \langle \xi^2 \rangle - \langle \xi \rangle^2, \\ Var(\xi) &= \sigma^2 = p(x_d) - p^2(x_d). \end{aligned} \tag{3.3.6}$$

Dessa forma, o erro relativo de uma simulação de Monte Carlo com essa configuração é dado por [7]:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\varphi}{\langle \xi \rangle} &= \frac{3\sigma}{\langle \xi \rangle \sqrt{N}}, \\ \frac{\Delta\varphi}{p(x_d)} &= \frac{3\sqrt{p(x_d) - p^2(x_d)}}{p(x_d)\sqrt{N}}, \\ \frac{\Delta\varphi}{p(x_d)} &= 3\sqrt{\frac{1 - p(x_d)}{p(x_d)N}}. \end{aligned} \tag{3.3.7}$$

onde $\Delta\varphi$ é a incerteza na determinação de um valor φ e N é o número de obtenções da variável ξ .

Entretanto, $p(x_d)N = N_d$ é a quantidade de vezes que a variável ξ assumiu o valor x_d . Ou visto de outra forma, é a quantidade de cargas que dissociaram no sistema simulado. Sendo assim reescreve-se:

$$\frac{\Delta\varphi}{p(x_d)} = 3\sqrt{\frac{1 - p(x_d)}{N_d}}. \tag{3.3.8}$$

As equações (3.3.7) e (3.3.8) comprovam que quanto maior o número de simulações, menor será o erro intrínseco à simulação de Monte Carlo. Ou seja, ao se aumentar a quantidade de simulações em 100 vezes, o erro intrínseco diminui em 10 vezes.

É importante que fique claro para o leitor que, dentro de um programa de simulação de Monte Carlo, a variável aleatória discreta ξ é um conjunto de médias de valores, ou seja, primeiro se geram N_{rand} números aleatórios que obedecem a uma distribuição, faz-se a média desses números, e anota-se o valor dessa média $N_{médias}$ vezes. Ao fim, o total de números aleatórios gerados será $N_t = N_{rand} * N_{médias}$ [42].

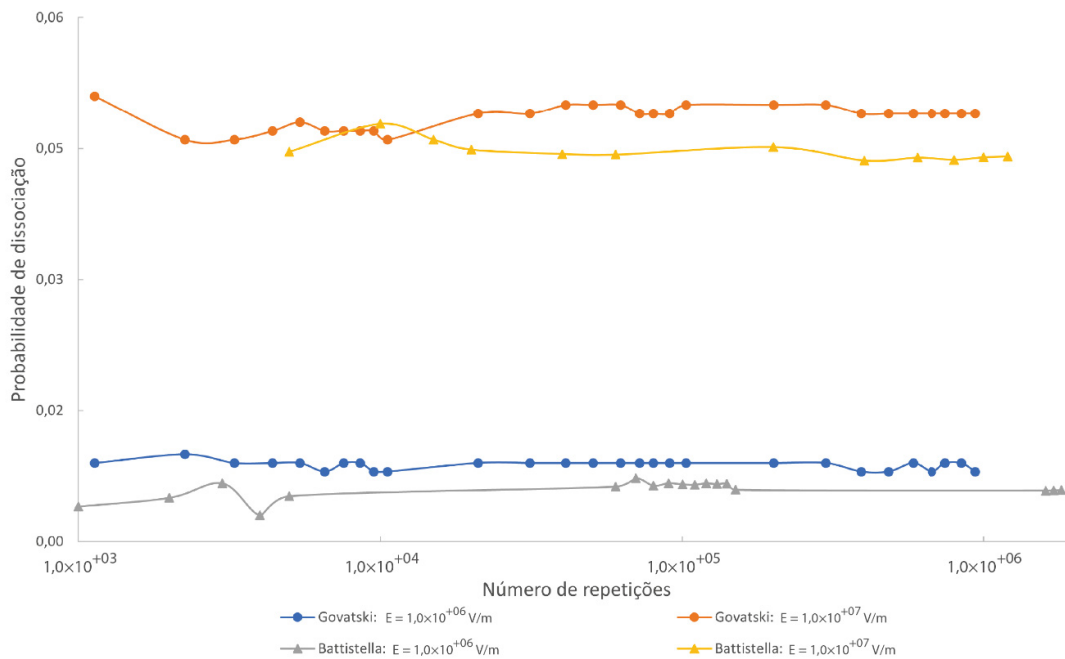
Para gerar uma variável aleatória, se utiliza os geradores de números aleatórios e distribuições. Na linguagem de programação C/C++17 existem bibliotecas responsáveis por isso. As principais, para essa dissertação de mestrado, são as bibliotecas $\langle chrono \rangle$ e $\langle random \rangle$, mas primeiramente é preciso compreender o funcionamento de números “aleatórios” na programação.

4 RESULTADOS

4.1 Comparações com a Dissertação de Referência

Nessa etapa, foram comparados os resultados com a dissertação de referência de Govatski [7]. A primeira comparação realizada foi em relação ao teste de convergência dos resultados, utilizando a mesma configuração inicial de Govatski [7], que pode ser observado na FIGURA 4.1.

FIGURA 4.1: COMPARAÇÃO ENTRE OS TESTES DE CONVERGÊNCIA



LEGENDA: comparação entre os testes de convergência desta tese para $T = 300$ K com a tese de referência [7] para a mesma temperatura. A variação dos resultados após a convergência $\Delta\varphi = 27,5\%$ para $E = 1,0 \times 10^6$ V/m e $\Delta\varphi = 10\%$ para $E = 1,0 \times 10^7$ V/m.

O trabalho de Govatski [7] investiga a influência da desordem energética presente em semicondutores orgânicos sobre o processo de separação de pares de cargas (elétron-buraco), utilizando o método de Monte Carlo, simulando um passeio aleatório de uma partícula em um potencial desordenado. Um campo elétrico externo é adicionado ao sistema para aumentar as chances do processo de dissociação do par elétron-buraco. O objetivo de Govatski [7] era obter as probabilidades de dissociação/separação das cargas geminadas.

Essa dissertação, em comparação à de Govatski [7], refere-se a uma simulação computacional, utilizando o método de Monte Carlo, do processo de saltos quânticos de um éxciton de Frenkel em um material semiconductor orgânico sob a influência de uma intensidade

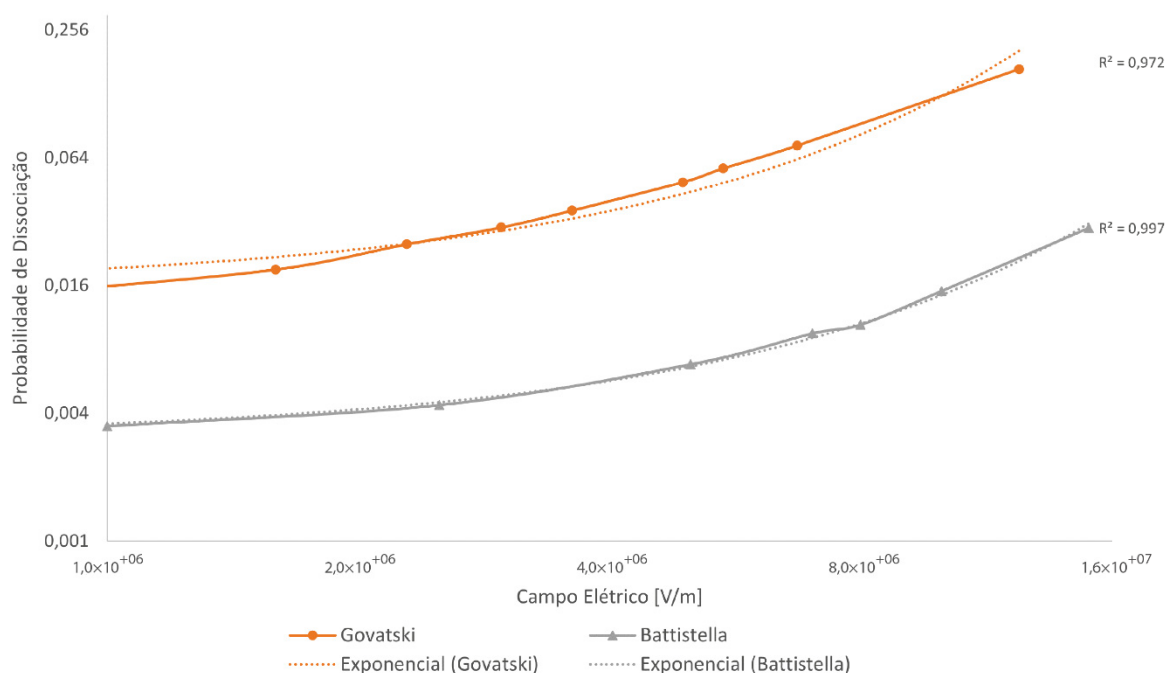
de campo elétrico. O objetivo é se compreender a influência de gradientes de temperatura na probabilidade de dissociação desse éxciton. Além disso, se utilizou um potencial sem desordem energética nas simulações apresentadas nessa dissertação.

Constata-se que para ambos os campos elétricos, o comportamento obtido foi similar ao de Govatski, com um desvio relativo de $\Delta\varphi = 27,5\%$ para o campo $E = 1,0 \times 10^6$ V/m e $\Delta\varphi = 10\%$ para $E = 1,0 \times 10^7$ V/m. Esse desvio é maior do que o desvio relativo associado à simulação de Monte Carlo da tese de referência, sendo assim, os valores distintos são explicados por diferenças no truncamento na simulação e também por ser um programa computacional completamente novo em C++17 que foi recriado a partir da descrição teórica da tese referida. Apesar disso, os valores apresentam-se na mesma ordem de grandeza, o que pode sugerir um refinamento no cálculo ou na simulação.

Uma segunda comparação é feita em relação à influência do campo elétrico na probabilidade de dissociação. Utilizou-se três configurações diferentes para comparar com o resultado obtido por Govatski [7]. Sendo uma simulação com temperatura fixa em $T = 300$ K (linha sólida cinza na FIGURA 4.2). As linhas pontilhadas representam linhas de tendência exponenciais para cada uma das simulações, com seus respectivos valores de R^2 . O valor R^2 é o coeficiente de determinação e informa o quão próximo os resultados estão da linha de tendência, sendo $R^2 = 1$ quando os resultados são exatamente os mesmos previstos pela linha de tendência. Essas linhas de tendência foram colocadas para verificar o comportamento exponencial das curvas.

Pode se verificar na FIGURA 4.2, que os resultados obtidos nas simulações apresentaram o mesmo comportamento obtido por Govatski [7] quando observada a influência do campo elétrico em relação à probabilidade de dissociação das cargas do éxciton. Como pode ser observado, através das linhas de tendência, o comportamento obtido possui caráter exponencial na região da intensidade do campo elétrico estudado.

FIGURA 4.2: PROBABILIDADE DE DISSOCIAÇÃO EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE DE CAMPO ELÉTRICO



LEGENDA: alguns dos resultados obtidos em comparação com os resultados da dissertação de referência [7]. A linha em laranja representa os valores obtidos por Govatski [7]. A linha em cinza claro representa o resultado obtido em uma simulação com temperatura fixa $T = 300$ K. As linhas pontilhadas representam linhas de tendência exponenciais para cada uma das simulações, com seus respectivos valores de coeficiente de determinação R^2 .

Essa diferença entre os valores obtidos para a probabilidade de dissociação das cargas do éxciton em relação aos da dissertação de Govatski [7] podem ser explicados por erros de truncamento na simulação e também por ser um programa computacional completamente novo em C++17 que foi recriado a partir da descrição teórica da tese referida. Apesar disso, os valores apresentam o mesmo comportamento exponencial, o que pode sugerir um refinamento no cálculo ou na simulação.

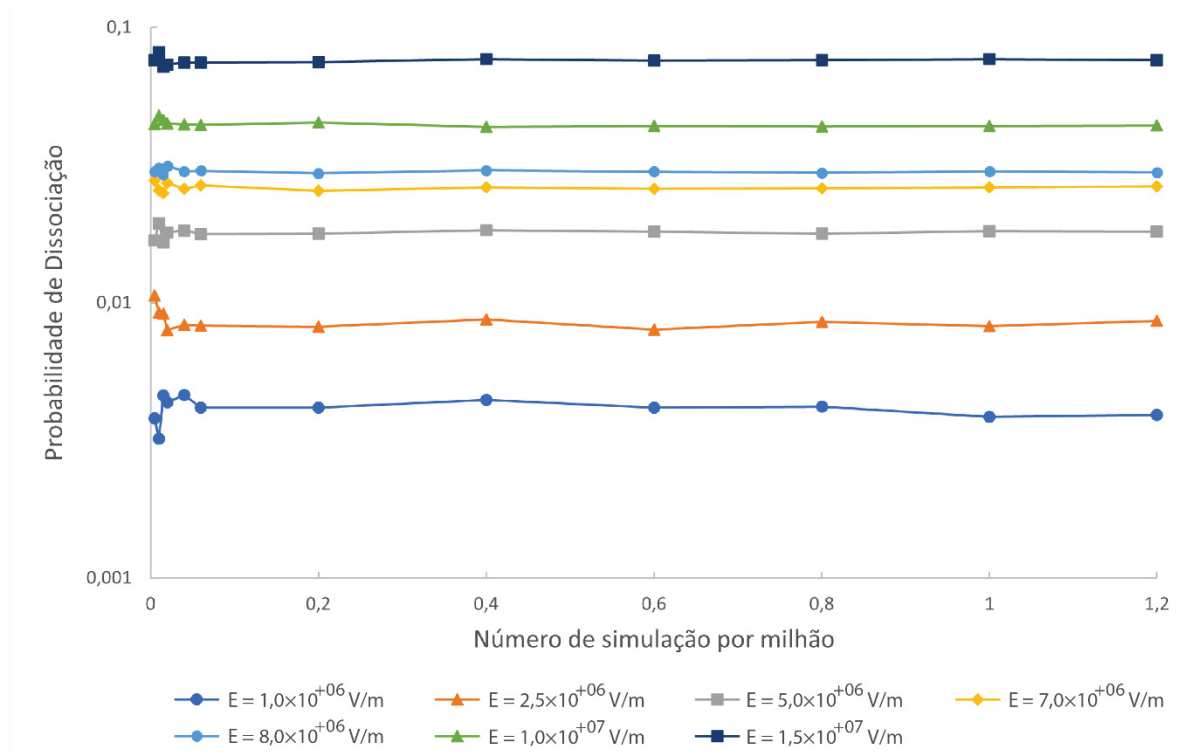
4.2 Resultados Com Gradientes de Temperatura – Influência de γ para vários E

A primeira investigação realizada foi a respeito da convergência do resultado das simulações. O erro é entendido como uma variação no valor da grandeza simulada como função do número de simulações. Dessa forma, para erros menores, menor é a variação do resultado. O modelo de Monte Carlo possui um erro menor quanto maior for a quantidade de simulações e, por isso, o resultado deve convergir para um valor específico.

A configuração inicial do sistema utilizado para realizar essa primeira investigação, a respeito da convergência dos resultados, é idêntica a configuração disposta na FIGURA 3.5 – (c)

utilizando um gradiente de temperatura de acordo com a equação (3.1.6) para $\xi \equiv y$ e $\xi_0 \equiv y_0 = 5a$. Utilizou-se essa configuração inicial como meio comparativo da influência de um gradiente de temperatura aplicado perpendicularmente ao campo elétrico em relação à influência do mesmo gradiente aplicado paralelamente ao campo elétrico. Espera-se, em um primeiro momento, que esse gradiente de temperatura paralelo ao campo elétrico não exerça grande influência nos valores da probabilidade de dissociação das cargas. Os resultados obtidos dos valores da probabilidade de dissociação em função do número de simulações para várias intensidades diferentes de campo elétrico são mostrados na FIGURA 4.3.

FIGURA 4.3: TESTE DE CONVERGÊNCIA PARA O MODELO DE MONTE CARLO



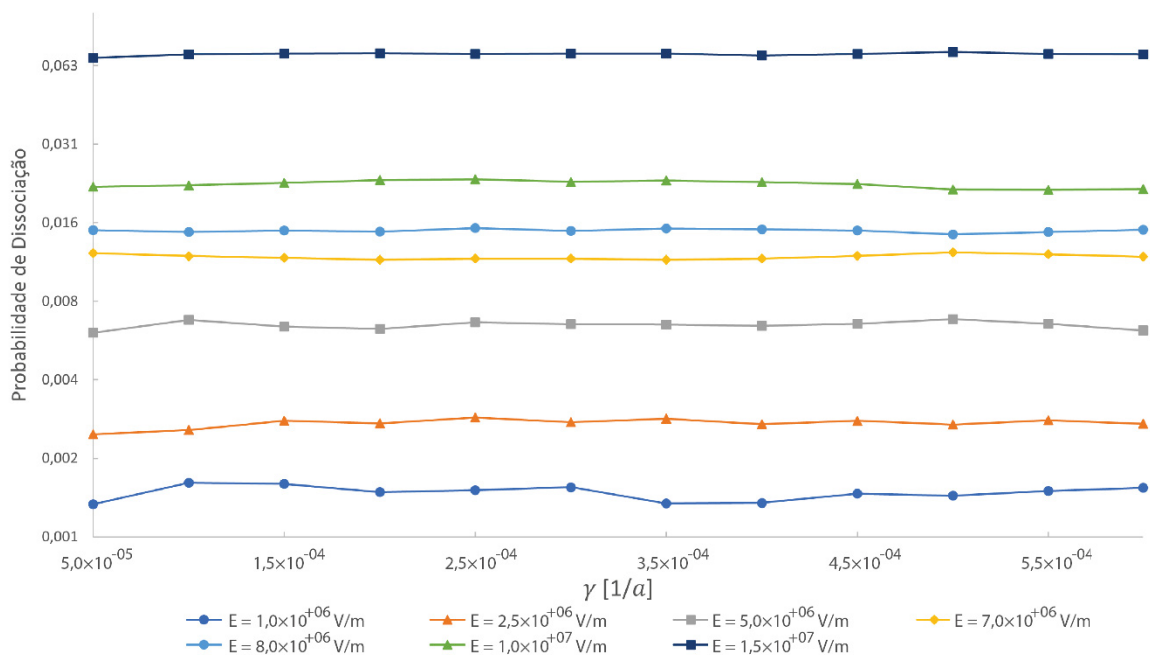
LEGENDA: cada linha representa uma intensidade de campo elétrico diferente. Nessas simulações, foi utilizada uma “região proibida” para delimitar uma superfície no sistema, como explicado na sessão 3.1, de acordo com a equação do gradiente de temperatura (3.1.6) para $\xi \equiv y$ e $\xi_0 \equiv y_0 = 5a$. A configuração inicial do sistema utilizado nessa simulação está de acordo com a FIGURA 3.5 – (c).

Observa-se que, a partir de $0,8 \times 10^6$ simulações, há uma convergência para um único resultado da probabilidade de dissociação para cada uma das intensidades de campo elétrico utilizadas. Esse resultado implica que considerar $0,8 \times 10^6$ simulações é suficiente para minimizar o erro e obter razoável precisão na descrição do fenômeno físico em questão.

Com isso, deu-se sequência ao estudo da influência da intensidade do gradiente de temperatura na probabilidade de dissociação do éxciton.

Utilizando a configuração disposta na FIGURA 3.5 – (a), testou-se a influência de γ na probabilidade de dissociação da carga negativa do éxciton. O gradiente de temperatura no qual γ é variado é dado pela equação (3.1.6) para $\xi \equiv x$ e $\xi_0 \equiv y_0 = 5a$. Uma superfície limite do sistema é criada utilizando o artifício da “região proibida”, como já explicado na sessão 3.1. Os resultados desse teste para algumas intensidades diferentes de campo elétrico estão dispostos na FIGURA 4.4. Aqui a linha que liga o par é orientada ao longo do gradiente de temperatura.

FIGURA 4.4: INFLUÊNCIA DE γ NA PROBABILIDADE DE DISSOCIAÇÃO DE UM ÉXCITON CRIADO NO EIXO X



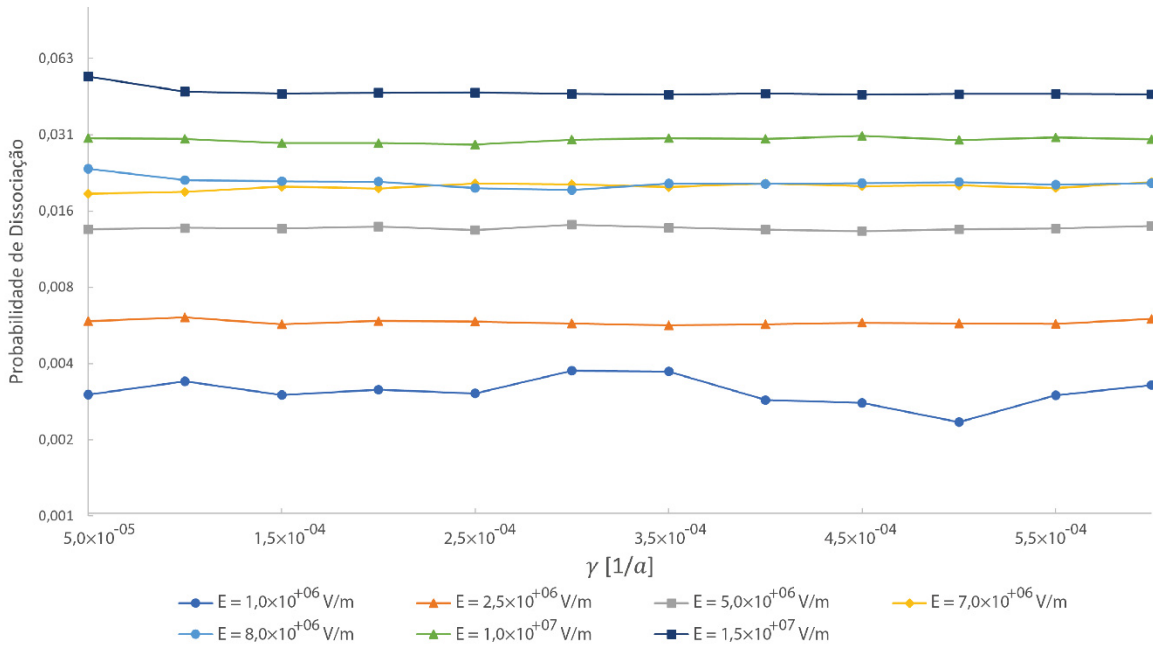
LEGENDA: verificação da influência de γ na probabilidade de dissociação de um éxciton criado no eixo x (buraco em $(0,0,0)$ e carga em $(3a, 0,0)$), paralelo ao campo elétrico externo aplicado (FIGURA 3.5 – (a)). Nessas simulações, foi utilizada uma “região proibida” para delimitar uma superfície no sistema, como explicado na sessão 3.1, de acordo com a equação do gradiente de temperatura (3.1.6), para $\xi \equiv x$ e $\xi_0 \equiv x_0 = 5a$.

No caso da FIGURA 4.4, se observa que γ não influencia de forma significativa a probabilidade de dissociação das cargas do éxciton para um sistema representado na FIGURA 3.5 – (a).

Também se testou a influência de γ na probabilidade de dissociação da carga negativa do éxciton para a configuração disposta na FIGURA 3.5 – (b). O gradiente de temperatura no qual γ é variado é dado pela equação (3.1.6) para $\xi \equiv x$ e $\xi_0 \equiv x_0 = 2a$. Uma superfície limite do sistema é criada utilizando o artifício da “região proibida”, como já explicado na sessão 3.1. Os resultados desse teste para algumas intensidades diferentes de

campo elétrico estão dispostos na FIGURA 4.5. Aqui a linha que liga o par é orientada perpendicularmente ao gradiente de temperatura.

FIGURA 4.5: INFLUÊNCIA DE γ NA PROBABILIDADE DE DISSOCIAÇÃO DE UM ÉXCITON CRIADO NO EIXO Y



LEGENDA: verificação da influência de γ na probabilidade de dissociação de um éxciton criado no eixo y (buraco em $(0, 0, 0)$ e carga em $(0, 3a, 0)$), perpendicular ao campo elétrico externo aplicado (FIGURA 3.5 – (b)). Nessas simulações, foi utilizada uma “região proibida” para delimitar uma superfície no sistema, como explicado na sessão 3.1, de acordo com a equação do gradiente de temperatura (3.1.6), para $\xi \equiv x$ e $\xi_0 \equiv x_0 = 2a$.

Na FIGURA 4.5, a criação do éxciton é perpendicular ao campo elétrico e ao gradiente de temperatura. Dessa forma, as cargas são criadas sob a mesma temperatura e sob a mesma influência do campo elétrico. Nesse caso, observa-se que a probabilidade de dissociação é pouco influenciada pela intensidade de variação da temperatura entre os sítios (γ). Para diferentes γ , a variação da probabilidade de dissociação do éxciton é muito pequena. Além disso, também é observado que a probabilidade de dissociação do éxciton é menor nessa configuração quando comparado com os resultados vistos na FIGURA 4.4. A TABELA 2 facilita essa visualização na diferença entre os resultados.

TABELA 2: COMPARAÇÃO DAS PROBABILIDADES DE DISSOCIAÇÃO

| E [V/m] | Probabilidade de dissociação | | $\frac{(B - A)}{A}$ % |
|-------------------|------------------------------|----------------|-----------------------|
| | A - FIGURA 4.4 | B - FIGURA 4.5 | |
| $1,0 \times 10^6$ | 0,0013 | 0,0029 | 123% |
| $2,5 \times 10^6$ | 0,0024 | 0,0057 | 138% |
| $5,0 \times 10^6$ | 0,0059 | 0,0132 | 124% |
| $7,0 \times 10^6$ | 0,0119 | 0,0183 | 54% |
| $8,0 \times 10^6$ | 0,0146 | 0,0229 | 57% |
| $1,0 \times 10^7$ | 0,0215 | 0,0302 | 40% |
| $1,5 \times 10^7$ | 0,0671 | 0,0531 | -21% |
| SOMA | 0,1247 | 0,1463 | 17% |

LEGENDA: comparação das probabilidades de dissociação presentes na FIGURA 4.4 e FIGURA 4.5 para $\gamma = 5 \times 10^{-5}$.

Duas interpretações a respeito das comparações presentes na TABELA 2 são possíveis:

a) Quando, na configuração inicial, o campo elétrico tem maior influência na probabilidade de dissociação, a temperatura exerce uma influência menor para que as cargas dissociem, mas sem dificultar o processo de dissociação. Já quando, na configuração inicial, o campo elétrico tem menor influência na probabilidade de dissociação, a temperatura exerce uma maior influência para que as cargas dissociem, facilitando o processo de dissociação.

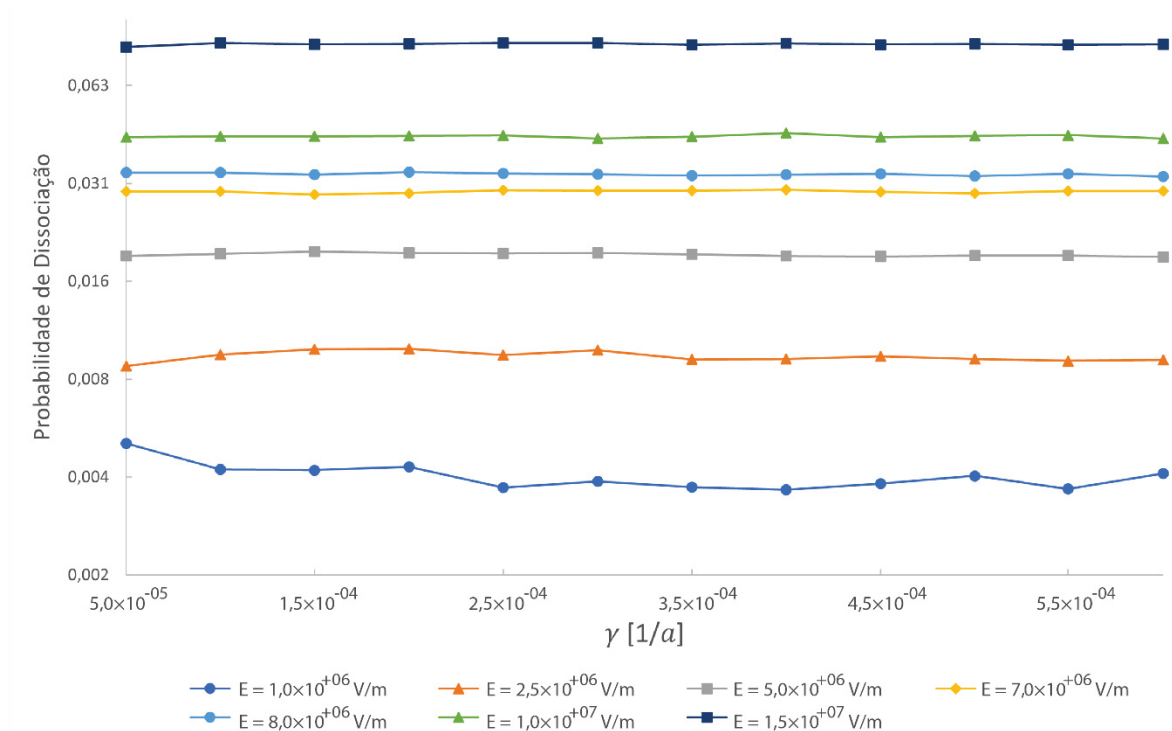
b) Quando, na configuração inicial, o campo elétrico tem maior influência na probabilidade de dissociação, a temperatura dificulta o processo de dissociação das cargas. Já quando, na configuração inicial, o campo elétrico tem menor influência na probabilidade de dissociação, a temperatura facilita o processo de dissociação das cargas.

De certa forma, a interpretação para o resultado da TABELA 2 é que na FIGURA 4.4 a carga que se move está no lado mais quente. Como a atração do buraco é predominante, a maior mobilidade do elétron, por ter uma temperatura maior, facilita a recombinação. Por outro lado, quando a influência do campo elétrico externo se torna maior de modo a aumentar a tendência

do elétron se afastar do buraco, a maior mobilidade do elétron, devido à temperatura, facilita ainda mais a dissociação.

Outra configuração é a disposta na FIGURA 3.5 – (c), onde se testou a influência de γ na probabilidade de dissociação da carga negativa do éxciton. O gradiente de temperatura no qual γ é variado é dado pela equação (3.1.6) para $\xi \equiv y$ e $\xi_0 \equiv y_0 = 5a$. Uma superfície limite do sistema é criada utilizando o artifício da “região proibida”, como já explicado na sessão 3.1. Os resultados desse teste para algumas intensidades diferentes de campo elétrico estão dispostos na FIGURA 4.6. Nesse caso o gradiente é perpendicular à linha que une as cargas e perpendicular à direção de aplicação do campo. Novamente elas possuem a mesma temperatura inicial.

FIGURA 4.6: INFLUÊNCIA DE γ NA PROBABILIDADE DE DISSOCIAÇÃO DE UM ÉXCITON CRIADO NO EIXO X



LEGENDA: verificação da influência de γ na probabilidade de dissociação de um éxciton criado no eixo x (buraco em $(0,0,0)$ e carga em $(3a,0,0)$), paralelo ao campo elétrico externo aplicado e perpendicular ao gradiente de temperatura (FIGURA 3.5 – (c)). Nessas simulações, foi utilizada uma “região proibida” para simular uma superfície no sistema, como explicado na sessão 3.1, de acordo com a equação do gradiente de temperatura (3.1.6), para $\xi \equiv y$ e $\xi_0 \equiv y_0 = 5a$.

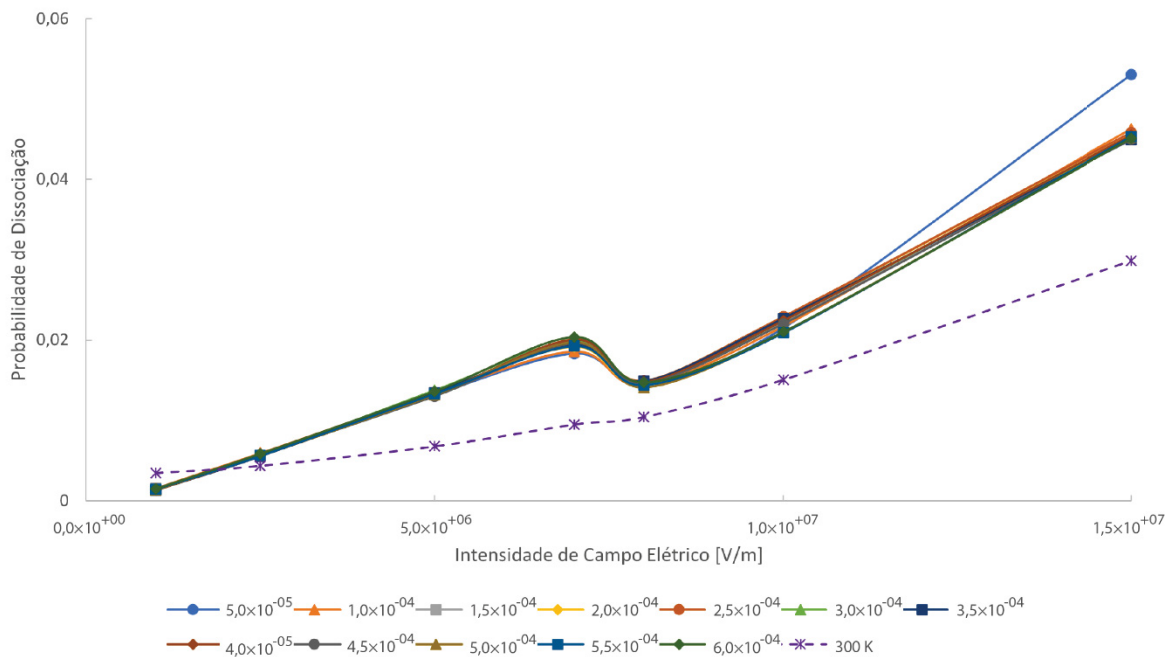
Na FIGURA 4.6 pode se observar que a intensidade da variação da temperatura entre sítios (γ) influencia muito pouco a probabilidade de dissociação do éxciton geminado (criado perpendicular ao gradiente de temperatura) quando a disposição do sistema é a dada pela

FIGURA 3.5 – (c). Isso é válido independentemente da intensidade do campo elétrico externo utilizado nas simulações.

4.3 Resultados Com Gradientes de Temperatura – Influência de E para vários γ

Para verificar a influência do campo elétrico na probabilidade de dissociação das cargas do éxciton para diferentes valores de γ , montou-se a FIGURA 4.7 utilizando os resultados já apresentados na FIGURA 4.4, dispondo, para cada valor de γ , a probabilidade de dissociação das cargas do éxciton em função da intensidade de campo elétrico. Também foi inserida a linha para a probabilidade de dissociação em função do campo elétrico para $T = 300$ K constante (linha tracejada roxa) sem gradiente de temperatura.

FIGURA 4.7 INFLUÊNCIA DO CAMPO ELÉTRICO NA PROBABILIDADE DE DISSOCIAÇÃO PARA VÁRIOS VALORES DE γ - I



LEGENDA: verificação da influência do campo elétrico na probabilidade de dissociação de um éxciton para vários valores de γ . A configuração do sistema é dada pela FIGURA 3.5 – a). Nessas simulações, foi utilizada uma “região proibida” para simular uma superfície no sistema, como explicado na sessão 3.1, de acordo com a equação do gradiente de temperatura (3.1.6), para $\xi \equiv x$ e $\xi_0 \equiv x_0 = 5a$. A linha tracejada representa uma simulação à temperatura constante de $T = 300$ K.

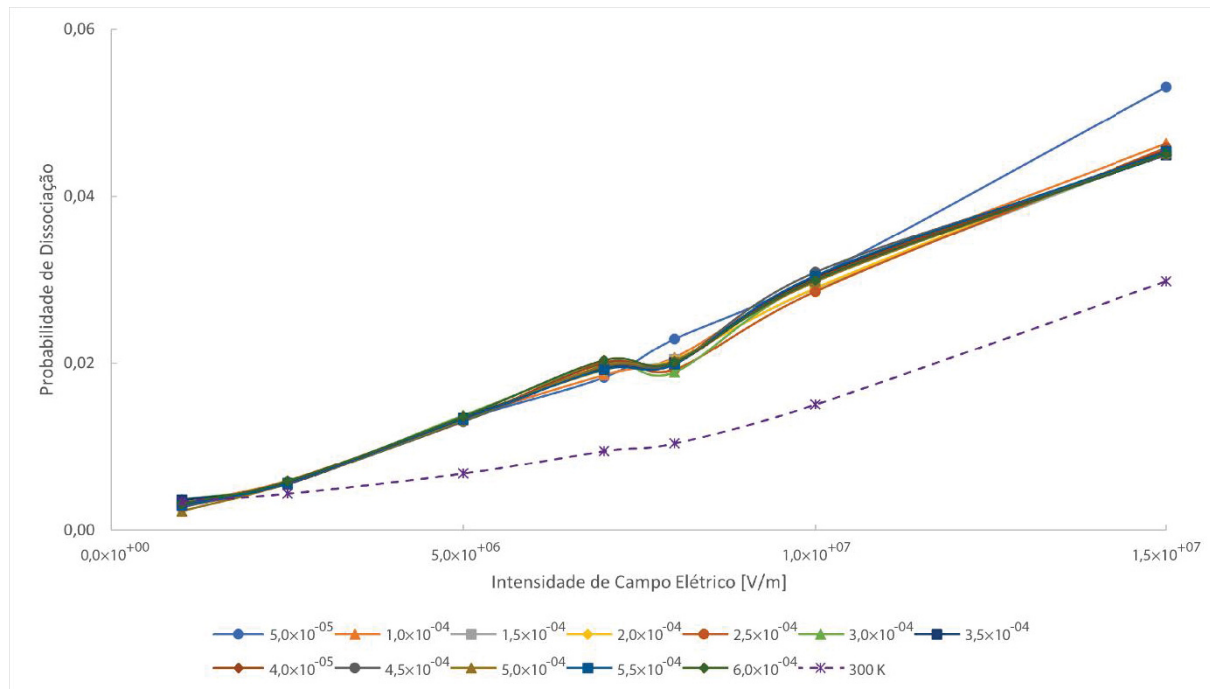
Na FIGURA 4.7 observa-se um comportamento linear da probabilidade de dissociação das cargas do éxciton em função da intensidade de campo elétrico aplicado. Nota-se, também,

um comportamento inesperado para valores de intensidades de campo elétrico próximas a $E = 8,0 \times 10^6$ V/m. Em uma primeira observação, na intensidade de campo elétrico $E = 8,0 \times 10^6$ V/m há uma diminuição da taxa de dissociação das cargas do éxciton quando há um gradiente de temperaturas. Entretanto, a probabilidade de dissociação não parece sofrer influência dos valores de γ . Essa diminuição na taxa de dissociação é muito sutil quando a temperatura é mantida fixa em $T = 300$ K. Ainda assim, houve uma maior probabilidade de dissociação para quase todos os pontos que apresentavam uma configuração com gradiente de temperatura, quando comparado aos valores da probabilidade de dissociação do sistema com temperatura fixa $T = 300$ K.

Uma possível explicação para a diminuição da probabilidade de dissociação para o campo $E = 8,0 \times 10^6$ V/m pode ser explicada devido à posição de máxima energia potencial (r_m) estar a uma distância de $9a$ da origem e a $6a$ do ponto onde o elétron é colocado. A diferença de energia potencial elétrica devido à atração entre o elétron e o buraco entre esses pontos ($3a$ e $6a$) é da ordem de $\Delta U \approx 0,084$ eV. Acontece que, para um campo de $8,0 \times 10^6$ V/m, o rebaixamento da barreira devido ao campo elétrico externo é de $0,057$ eV. Ou seja, a diferença efetiva de energia entre o ponto no qual o elétron começa a caminhar e o ponto de máximo é de $0,027$ eV, ou aproximadamente $k_B T$. Assim, o processo de dissociação se torna muito sensível às variações de temperatura. Sendo assim, é o gradiente de temperatura que determina o processo de dissociação ou recombinação. Como o salto para longe do buraco implica em um aumento de temperatura, o elétron terá mais energia térmica para explorar caminhos que o levem de volta ao buraco. Por isso, a recombinação aumenta e a dissociação diminui. Na medida em que a intensidade do campo elétrico externo aumenta, a variação de energia potencial no sentido do campo elétrico externo, que tende a afastar o elétron do buraco, compensa o efeito da temperatura e a taxa de dissociação volta a aumentar com o aumento da intensidade do campo elétrico.

Dando sequência no estudo da influência do campo elétrico na probabilidade de dissociação das cargas do éxciton, os resultados já apresentados na FIGURA 4.5 são mostrados na FIGURA 4.8 com a probabilidade de dissociação das cargas do éxciton em função da intensidade de campo elétrico para cada valor de γ .

FIGURA 4.8: INFLUÊNCIA DO CAMPO ELÉTRICO NA PROBABILIDADE DE DISSOCIAÇÃO PARA VÁRIOS VALORES DE γ - II

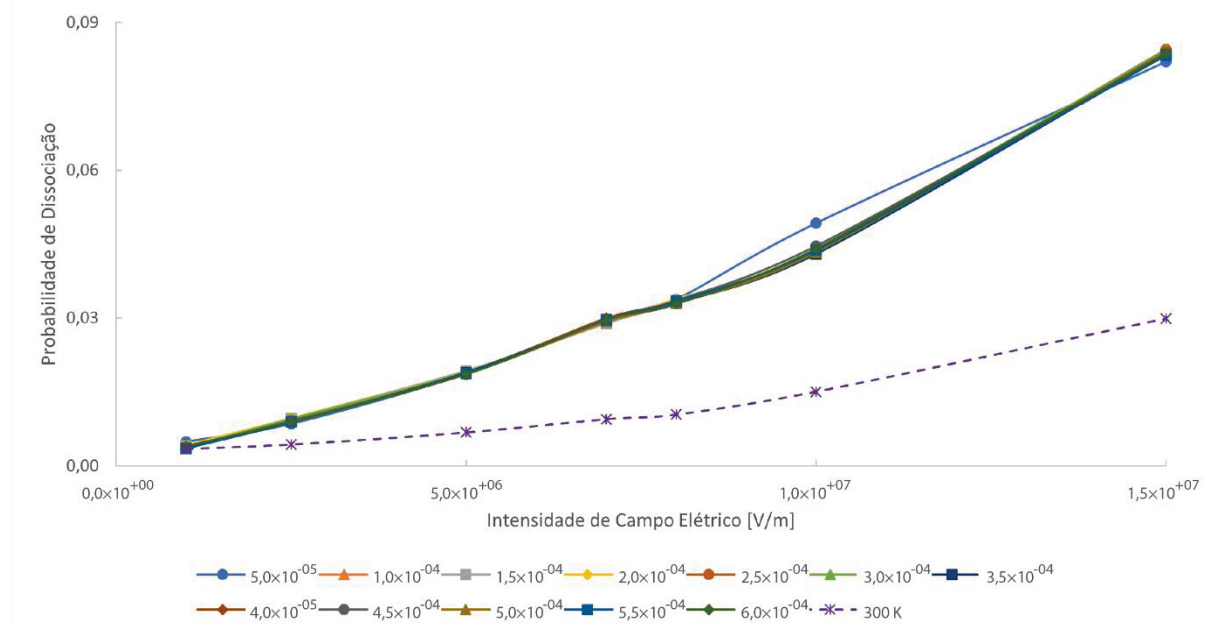


LEGENDA: verificação da influência do campo elétrico na probabilidade de dissociação de um éxciton para vários valores de γ . A configuração do sistema é dada pela FIGURA 3.5 – (b). Nessas simulações, foi utilizada uma “região proibida” para simular uma superfície no sistema, como explicado na sessão 3.1, de acordo com a equação do gradiente de temperatura (3.1.6), para $\xi \equiv x$ e $\xi_0 \equiv x_0 = 2a$. A linha tracejada representa uma simulação à temperatura constante de $T = 300 \text{ K}$.

Vê-se nos resultados apresentados na FIGURA 4.8, que se repetiu um comportamento próximo ao linear para a probabilidade de dissociação das cargas do éxciton em função da intensidade de campo elétrico aplicado. Percebe-se que também houve o comportamento inesperado para valores de intensidades de campo elétrico próximas a $E = 8,0 \times 10^6 \text{ V/m}$ como ocorreu nos resultados apresentados na FIGURA 4.7, entretanto com menor intensidade. Novamente, o sistema que apresentava gradientes de temperatura apresentou valores maiores para a probabilidade de dissociação das cargas do éxciton quando comparados aos valores obtidos para a configuração com temperatura com temperatura constante $T = 300 \text{ K}$.

Com relação à influência do campo elétrico na probabilidade de dissociação das cargas do éxciton para os resultados apresentados na FIGURA 4.6, faz-se, na FIGURA 4.9, a probabilidade de dissociação das cargas do éxciton em função da intensidade de campo elétrico para cada valor de γ .

FIGURA 4.9: INFLUÊNCIA DO CAMPO ELÉTRICO NA PROBABILIDADE DE DISSOCIAÇÃO PARA VÁRIOS VALORES DE γ - III



LEGENDA: verificação da influência do campo elétrico na probabilidade de dissociação de um éxciton para vários valores de γ . A configuração do sistema é dada pela FIGURA 3.5 – (c). Nessas simulações, foi utilizada uma “região proibida” para simular uma superfície no sistema, como explicado na sessão 3.1, de acordo com a equação do gradiente de temperatura (3.1.6), para $\xi \equiv y$ e $\xi_0 \equiv y_0 = 2a$. A linha tracejada representa uma simulação à temperatura constante de $T = 300 \text{ K}$.

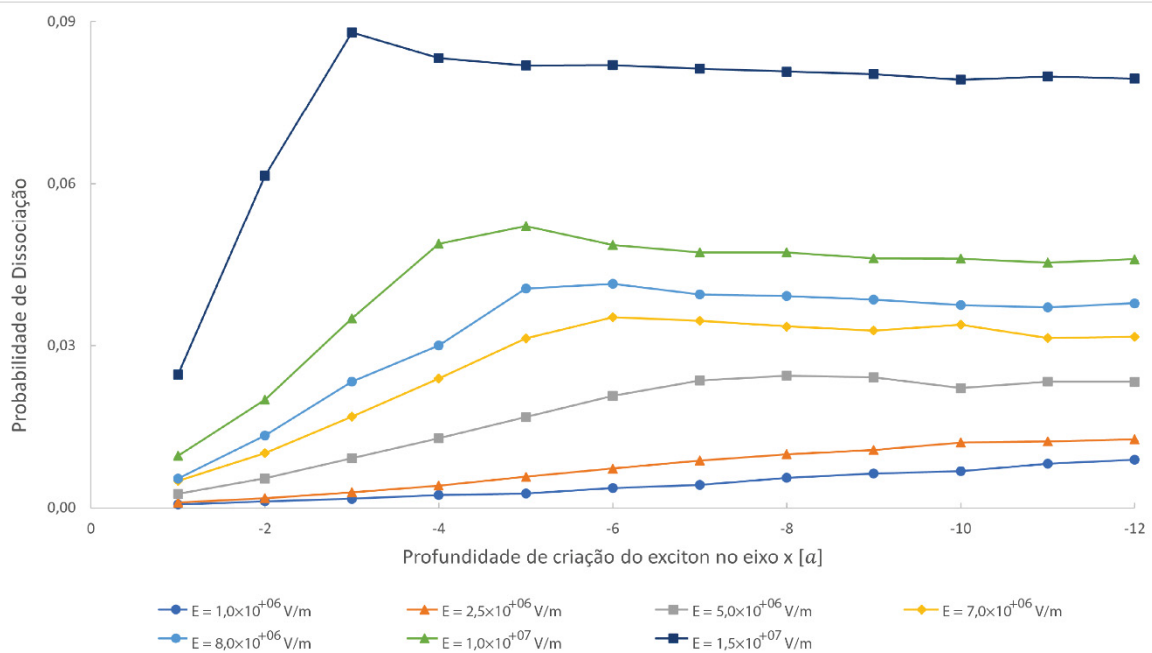
Vê-se nos resultados apresentados na FIGURA 4.9, que se repetiu um comportamento próximo ao linear para a probabilidade de dissociação das cargas do éxciton em função da intensidade de campo elétrico aplicado. Nota-se, também, que não houve a queda nos valores da probabilidade de dissociação como ocorreu nos resultados apresentados na FIGURA 4.7 e FIGURA 4.8 para valores de intensidades de campo elétrico próximas a $E = 8,0 \times 10^6 \text{ V/m}$. Isso ocorre porque a influência do gradiente de temperatura, por ser perpendicular à direção do campo elétrico, é menor. Novamente, o sistema que possui gradiente de temperatura apresentou valores maiores para a probabilidade de dissociação das cargas quando comparados aos valores obtidos para a configuração com temperatura constante $T = 300 \text{ K}$.

4.4 Resultados Com Gradientes de Temperatura – Influência de p para vários E

Para testar a influência da temperatura no processo de dissociação das cargas do éxciton, configurou-se o sistema de acordo com a FIGURA 3.5 – (a). Para essa simulação, o gradiente de temperatura possui $\gamma = -5,0 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$ fixo e $\xi \equiv x$. A variável nesse caso, é

a posição em que a superfície limite é posicionada, logo $\xi_0 \equiv x_0 = 3a - p$, onde $3a$ é a posição x da carga negativa e x_0 representa a posição x da superfície. Dessa forma a profundidade das cargas do éxciton em relação a essa superfície varia a cada simulação, alterando a temperatura nos sítios em que as cargas do éxciton estão posicionadas ao se iniciar as simulações. Os resultados obtidos nessas simulações para algumas intensidades de campo elétrico estão dispostos na FIGURA 4.10.

FIGURA 4.10: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA PROBABILIDADE DE DISSOCIAÇÃO - I



LEGENDA: verificação da influência da temperatura na probabilidade de dissociação de um éxciton. Quanto mais negativa a profundidade, menor é a temperatura nos sítios em que as cargas do éxciton estão posicionadas no início da simulação. A configuração inicial do sistema é dada pela FIGURA 3.5 – (a). Nessa configuração, o gradiente de temperatura possui $\gamma = -5,0 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$ fixo e $\xi \equiv x$ e $\xi_0 \equiv x_0 = 3a - p$. Os valores mais negativos no eixo das abscissas representam posições em x da carga negativa mais distantes da superfície.

Na FIGURA 4.10, o gradiente de temperatura é paralelo ao campo elétrico, bem como a orientação do éxciton (ver FIGURA 3.5 – (a)). Quanto mais afastadas as cargas do éxciton estão em relação à superfície no início da simulação, menor é a temperatura nos sítios em que as cargas desse éxciton estão submetidas na configuração inicial. Nessas simulações, observa-se que para valores mais negativos na profundidade de criação do éxciton, a probabilidade de dissociação aumenta, chega a um máximo e em seguida satura. Para éxcitons formados mais próximos à superfície, a probabilidade de dissociação tende a zero. Como a única diferença entre os sítios é a temperatura, então para temperaturas maiores, a probabilidade de dissociação tende a zero, possuindo um valor máximo à uma temperatura específica de acordo com o campo

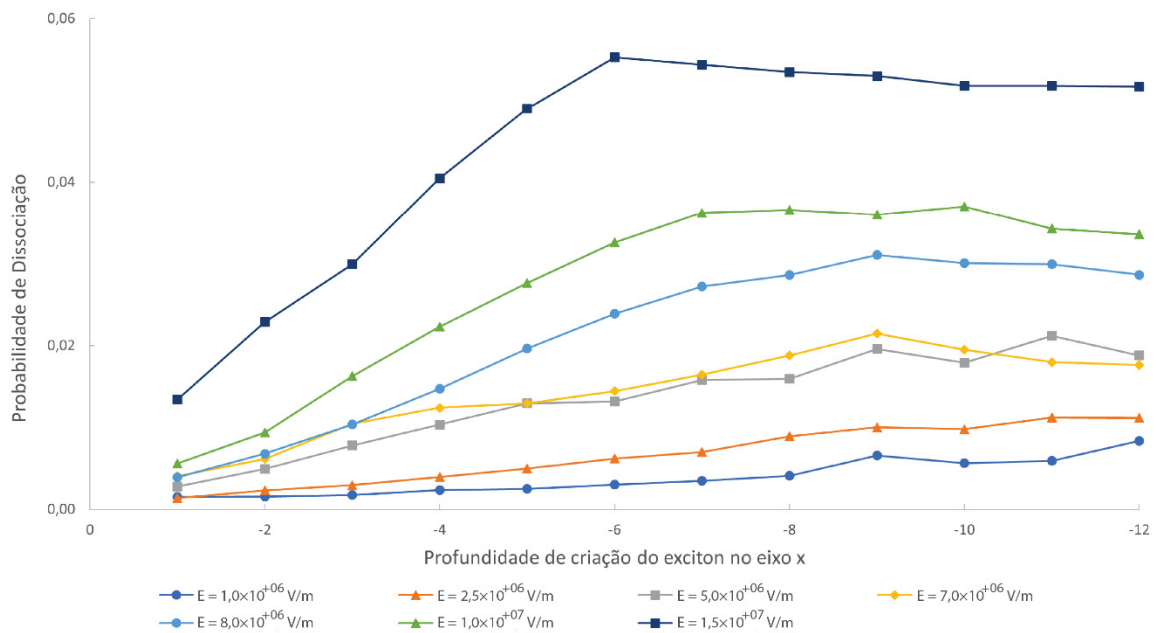
elétrico aplicado. A origem desse ponto de máximo é a mesma que aquela inversão observada nas outras curvas. Variando a profundidade, se altera a temperatura. Para uma determinada profundidade, a diferença de energia potencial de atração do buraco e o rebaixamento produzido para o campo externo será da ordem de $k_B T$. Para intensidades de campos elétrico mais baixas, é preciso uma maior variação de temperatura para que a energia térmica seja da ordem de $k_B T$. Por isso, a profundidade do máximo da probabilidade de dissociação aumenta com a diminuição da intensidade do campo elétrico. Para baixas intensidades de campos elétricos, a variação de temperatura não é suficiente para ser da ordem da diferença de energia entre o ponto de partida do elétron e o máximo do potencial. Assim, o máximo na curva de dissociação desaparece.

Outra configuração do sistema utilizada está de acordo com a FIGURA 3.5 – (b), onde também se testou a influência da temperatura no processo de dissociação das cargas do éxciton. Nessa simulação, o gradiente de temperatura possui $\gamma = -5,0 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$ fixo e $\xi \equiv x$. A variável nesse caso é a posição em que a superfície é posicionada, logo $\xi_0 \equiv x_0 = -p$, onde x_0 representa a posição x da superfície. Dessa forma a profundidade das cargas do éxciton em relação a essa superfície varia a cada simulação, alterando a temperatura nos sítios em que as cargas do éxciton estão posicionadas ao se iniciar as simulações. Os resultados obtidos nessas simulações para algumas intensidades de campo elétrico estão dispostos na FIGURA 4.11.

Na FIGURA 4.11, o gradiente de temperatura é aplicado paralelamente ao campo elétrico, entretanto a formação do éxciton é perpendicular a esse gradiente. Essa configuração implica que ambas as cargas do éxciton estarão submetidas à mesma temperatura e à mesma intensidade de campo elétrico. Quanto mais afastadas as cargas do éxciton estão em relação à superfície no início da simulação, menor é a temperatura nos sítios em que as cargas desse éxciton estão submetidas na configuração inicial. O que se observa é que, assim como ocorre no caso da FIGURA 4.10, para valores mais negativos na profundidade de criação do éxciton, a probabilidade de dissociação aumenta, chega a um máximo e em seguida satura. Novamente, a única diferença entre os sítios é a sua temperatura, e, portanto, é ela quem está influenciando a probabilidade de dissociação. Sendo assim, o sistema se torna dependente do gradiente de temperatura quando a aplicação do campo elétrico externo diminui a barreira para uma energia da ordem de $k_B T$. As probabilidades de dissociação obtidas com essa configuração, entretanto, são menores do que as obtidas na configuração da FIGURA 4.10. Com os resultados das figuras anteriores, observa-se que a orientação da formação do éxciton implica em uma melhor ou pior probabilidade de dissociação, como o esperado. Isso se deve ao fato de que, para essa

configuração, a energia potencial da carga negativa proveniente do campo elétrico é menor do que na configuração da FIGURA 4.10, na qual a queda de energia potencial provocada pelo campo elétrico externo aumenta o arrasto do elétron para longe do buraco. Como a energia potencial do campo elétrico ajuda no processo de dissociação, ao se iniciar uma simulação com essa energia menor, a probabilidade de dissociação diminui.

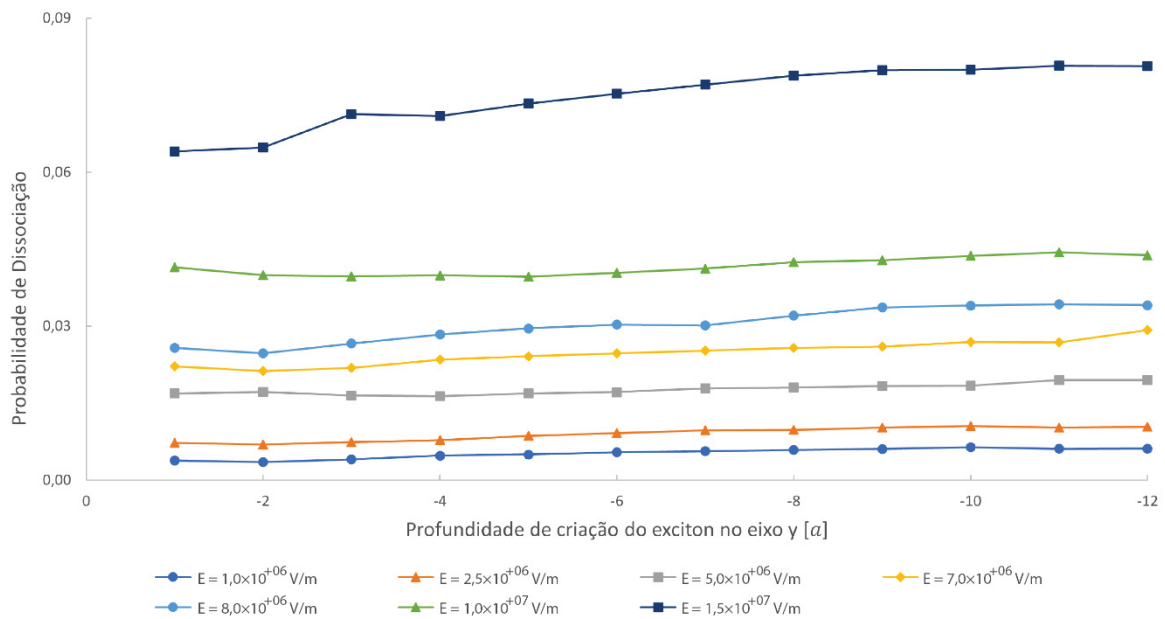
FIGURA 4.11: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA PROBABILIDADE DE DISSOCIAÇÃO- II



LEGENDA: verificação da influência da temperatura na probabilidade de dissociação de um éxciton. Quanto mais negativa a profundidade, menor é a temperatura nos sítios em que as cargas do éxciton estão posicionadas no início da simulação. A configuração inicial do sistema é dada pela FIGURA 3.5 – (b). Nessa configuração, o gradiente de temperatura possui $\gamma = -5,0 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$ fixo e $\xi \equiv x$ e $\xi_0 \equiv x_0 = -p$. Os valores mais negativos no eixo das abscissas representam posições em x da carga negativa mais distantes da superfície.

Por fim, utilizou-se da configuração do sistema de acordo com a FIGURA 3.5 – (c), para testar a influência da temperatura no processo de dissociação das cargas do éxciton. Nesse caso, o gradiente de temperatura possui $\gamma = -5,0 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$ fixo, $\xi \equiv y$. A variável nessa simulação é a posição em que a superfície é posicionada, logo $\xi_0 \equiv y_0 = -p$. Dessa forma a profundidade das cargas do éxciton em relação a essa superfície varia a cada simulação, alterando a temperatura nos sítios em que as cargas do éxciton estão posicionadas ao se iniciar as simulações. Os resultados obtidos nessas simulações para algumas intensidades de campo elétrico estão dispostos na FIGURA 4.12.

FIGURA 4.12: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA PROBABILIDADE DE DISSOCIAÇÃO - III



LEGENDA: verificação da influência da temperatura na probabilidade de dissociação de um éxciton. A configuração inicial do sistema é dada pela FIGURA 3.5 – (c). Nessas simulações, foi utilizada uma “região proibida” para simular uma superfície no sistema, como explicado na sessão 3.1, de acordo com a equação do gradiente de temperatura (3.1.6), para $\xi \equiv y$ e $\xi_0 \equiv y_0 = 1a$. Os valores mais negativos no eixo das abcissas representam posições y da carga negativa mais distantes da superfície, conforme a FIGURA 3.4.

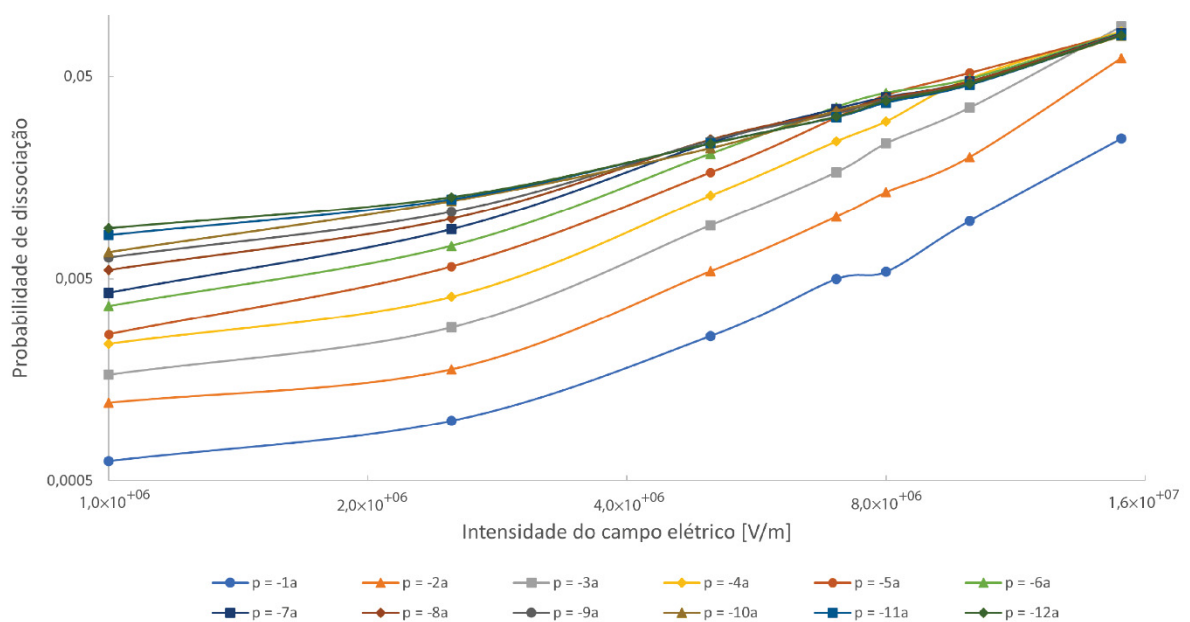
O que se observa na FIGURA 4.12 é que quanto mais profundamente o éxciton é gerado, menor é a temperatura nos sítios e maior a probabilidade de dissociação. Entretanto, nesse caso, o gradiente de temperatura está perpendicular ao campo elétrico presente na simulação (ver FIGURA 3.5 – (c)). Como a maior influência para a dissociação provem do campo elétrico externo, é praticamente um processo isotérmico e, dessa forma, o gradiente de temperatura e o campo elétrico externo não atuam diretamente em conjunto para dissociar o éxciton. Dessa forma, a probabilidade de dissociação, com exceção para a maior intensidade de campo elétrico, quase não varia com a profundidade. Ressalta-se aqui que, na figura, o eixo das abcissas é a distância em parâmetros de rede da formação do éxciton em relação à posição y da superfície, conforme FIGURA 3.4. Os valores mais negativos no eixo das abcissas significam que o éxciton foi gerado em uma posição y mais distante da superfície.

4.5 Resultados Com Gradientes de Temperatura – Influência de E para vários p

A simulação também foi comparada com base na influência do campo elétrico na probabilidade de dissociação do éxciton em diferentes profundidades no momento inicial da

simulação. Os resultados são observados na FIGURA 4.13. A configuração inicial do sistema é dada pela FIGURA 3.5 – (a). Nessa configuração, o gradiente de temperatura possui $\gamma = -5,0 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$ fixo e $\xi \equiv x$ e $\xi_0 \equiv x_0 = 3a - p$, onde $3a$ é a posição x da carga negativa e x_0 representa a posição x da superfície. Os valores negativos de profundidades representam posições em x da carga negativa mais distantes da superfície. Quanto mais negativa a profundidade, menor é a temperatura nos sítios em que as cargas do éxciton estão posicionadas no início da simulação.

FIGURA 4.13: INFLUÊNCIA DO CAMPO ELÉTRICO EM VÁRIAS PROFUNDIDADES - I



LEGENDA: verificação da influência da intensidade de campo elétrico na probabilidade de dissociação de um éxciton para diversas profundidades. Quanto mais negativa a profundidade, menor é a temperatura nos sítios em que as cargas do éxciton estão posicionadas no início da simulação. A configuração inicial do sistema é dada pela FIGURA 3.5 – (a). Nessa configuração, o gradiente de temperatura possui $\gamma = -5,0 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$ fixo e $\xi \equiv x$ e $\xi_0 \equiv x_0 = 3a - p$, onde $3a$ é a posição x da carga negativa do éxciton. Os valores mais negativos de profundidades representam posições em x da carga negativa mais distantes da superfície.

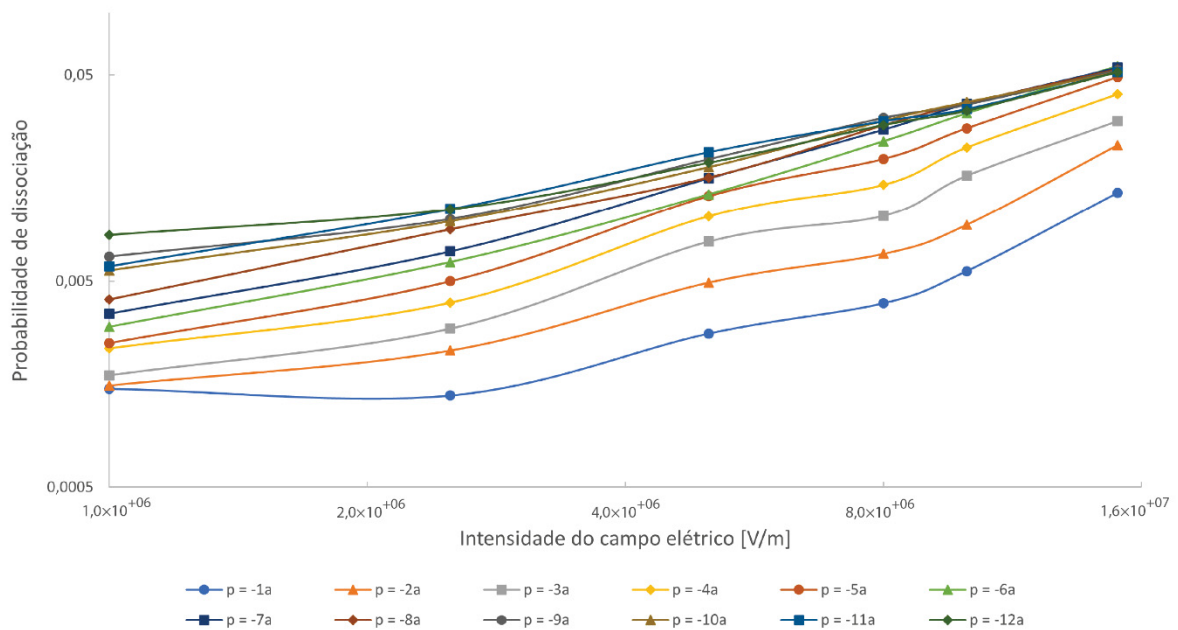
Na FIGURA 4.13, temos o mesmo resultado da FIGURA 4.10, entretanto, dá-se foco à influência da variação do campo elétrico aplicado sobre éxciton criados em uma profundidade fixa no início da simulação. Com isso, observa-se que temperaturas menores e campos elétricos mais intensos aumentam a probabilidade de dissociação, como já constatado anteriormente. Entretanto, quanto menor a intensidade de campo elétrico, maior é a influência de temperaturas baixas no processo de dissociação das cargas. O contrário também é válido, ou seja, quanto

maior a intensidade de campo elétrico, menor é a influência de temperaturas mais baixas no processo de dissociação de cargas.

Dessa forma, os resultados da FIGURA 4.13 reafirmam a interpretação *b)* da TABELA 2.

Repetiu-se a simulação realizada na FIGURA 4.13, mas usou-se a configuração inicial dada pela FIGURA 3.5 – (b). O resultado obtido pode ser observado na FIGURA 4.14. Nessa configuração, o gradiente de temperatura possui $\gamma = -5,0 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$ fixo e $\xi \equiv x$ e $\xi_0 \equiv x_0 = -p$. Os valores mais negativos de profundidades p representam posições em x da carga negativa mais distantes da superfície. Quanto mais negativa a profundidade, menor é a temperatura nos sítios em que as cargas do éxciton estão posicionadas no início da simulação. O resultado é observado na FIGURA 4.14.

FIGURA 4.14: INFLUÊNCIA DO CAMPO ELÉTRICO EM VÁRIAS PROFUNDIDADES - II



LEGENDA: verificação da influência da intensidade de campo elétrico na probabilidade de dissociação de um éxciton para diversas profundidades. Quanto mais negativa a profundidade, menor é a temperatura nos sítios em que as cargas do éxciton estão posicionadas no início da simulação. A configuração inicial do sistema é dada pela FIGURA 3.5 – (b). Nessa configuração, o gradiente de temperatura possui $\gamma = -5,0 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$ fixo e $\xi \equiv x$ e $\xi_0 \equiv x_0 = -p$. Os valores negativos de profundidades representam posições em x da carga negativa mais distantes da superfície.

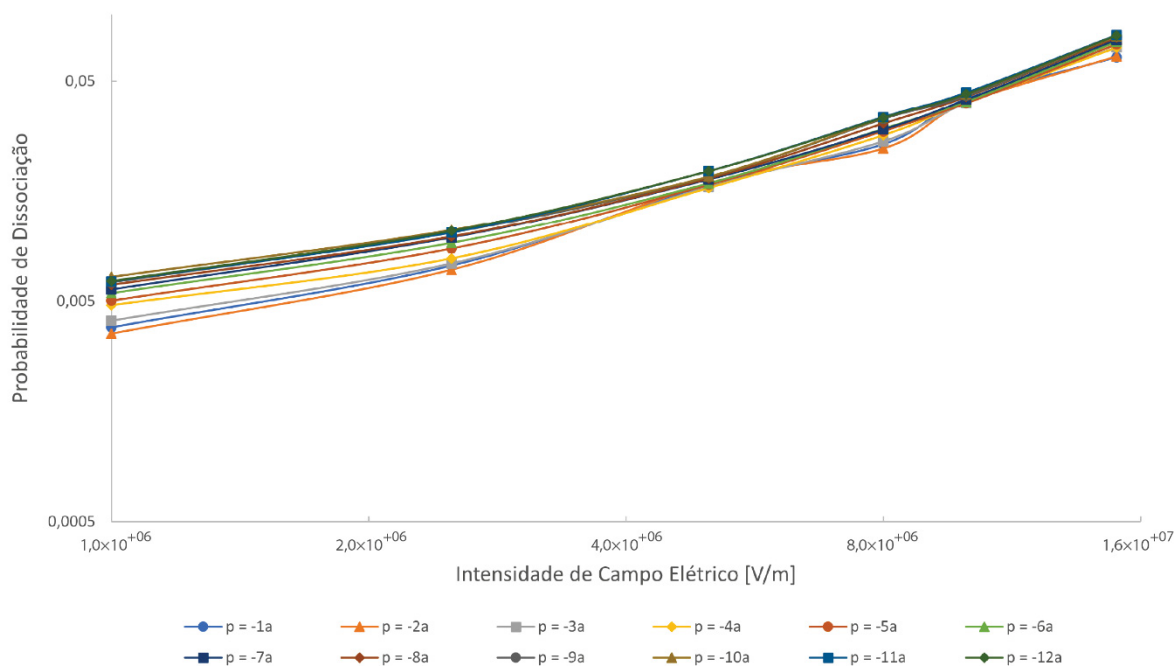
Na FIGURA 4.14, utiliza-se os resultados da FIGURA 4.11, mas dá-se foco à influência da variação do campo elétrico aplicado sobre éxciton criados para uma determinada profundidade no início da simulação. O mesmo comportamento observado na FIGURA 4.13 ocorre na FIGURA

4.14. Entretanto, os valores obtidos da probabilidade de dissociação das cargas foram menores para essa configuração inicial do sistema (FIGURA 3.5 – (b)). A única diferença, porém, entre as simulações é a orientação das cargas no sistema no início da simulação. Todavia, em ambas as simulações, a distância da carga negativa do éxciton à superfície do sistema é a mesma. O que muda de uma configuração para a outra é a distância do buraco do éxciton à superfície do sistema durante o posicionamento inicial. Sendo assim, a única mudança existente é a da energia térmica do sistema. Dessa forma, as mesmas interpretações realizadas sobre os resultados da FIGURA 4.13 são obtidas nessa simulação: observa-se que temperaturas menores e intensidades de campos elétricos mais intensos aumentam a probabilidade de dissociação e o contrário também é válido, ou seja, quanto maior a intensidade de campo elétrico, menor é a influência de temperaturas mais baixas no processo de dissociação de cargas.

A simulação também foi comparada com base na influência do campo elétrico na probabilidade de dissociação do éxciton em diferentes profundidades no momento inicial da simulação. A configuração inicial do sistema é a dada pela FIGURA 3.5 – (c). Nessa configuração, o gradiente de temperatura possui $\gamma = -5,0 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$ fixo e $\xi \equiv y$ e $\xi_0 \equiv y_0 = 3a - p$. Os valores negativos de profundidades p representam posições em x da carga negativa mais distantes da superfície. Quanto mais negativa a profundidade, menor é a temperatura nos sítios em que as cargas do éxciton estão posicionadas no início da simulação. O resultado é observado na FIGURA 4.14.

Na FIGURA 4.15, utiliza-se os resultados da FIGURA 4.12, mas dá-se foco à influência da variação do campo elétrico aplicado sobre as do éxciton geradas a uma determinada profundidade. Desta vez, os resultados da probabilidade de dissociação das cargas do éxciton se apresentam com valores próximos, quando comparadas as diferentes profundidades p . Para esse sistema simulado, a probabilidade de dissociação das cargas do éxciton manteve seus valores acima dos valores da probabilidade de dissociação das cargas do éxciton para um sistema à temperatura fixa de $T = 300 \text{ K}$. Assim, a profundidade p nas quais a carga negativa do éxciton é gerada no início das simulações, não influenciou de forma significativa os valores da probabilidade de dissociação da carga do éxciton quando comparada com os valores da probabilidade de dissociação da carga do éxciton apresentados na FIGURA 4.13 e FIGURA 4.14.

FIGURA 4.15: INFLUÊNCIA DO CAMPO ELÉTRICO EM VÁRIAS PROFUNDIDADES - III

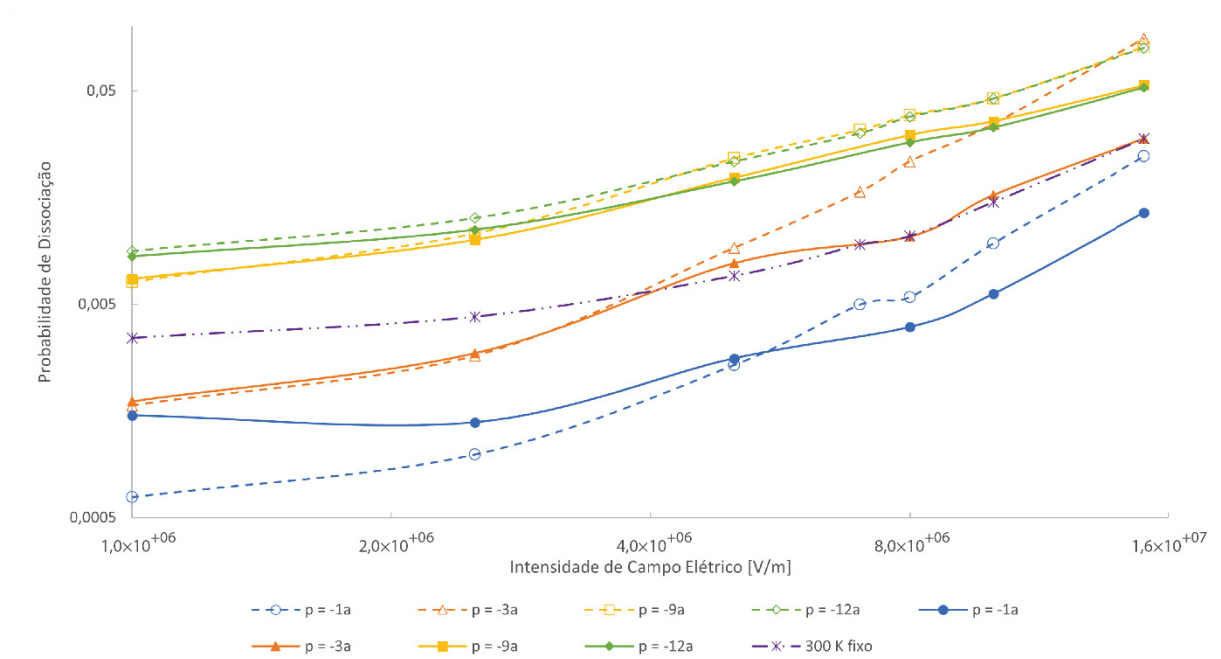


LEGENDA: verificação da influência da intensidade de campo elétrico na probabilidade de dissociação de um éxciton para diversas profundidades. Quanto mais negativa a profundidade, menor é a temperatura nos sítios em que as cargas do éxciton estão posicionadas no início da simulação. A configuração inicial do sistema é dada pela FIGURA 3.5 – (c). Nessa configuração, o gradiente de temperatura possui $\gamma = -5,0 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$ fixo e $\xi \equiv y$ e $\xi_0 \equiv \gamma_0 = 3a - p$. Os valores negativos de profundidades representam posições em x da carga negativa mais distantes da superfície.

Para uma melhor comparação entre as FIGURA 4.13 e a FIGURA 4.14, montou-se a FIGURA 4.16 com a sobreposição de algumas das profundidades de criação dos éxcitons. Como a única diferença entre os pontos comparados é a orientação do éxciton em relação à direção do campo elétrico externo, através da FIGURA 4.16, é possível analisar a influência da direção de formação do éxciton na probabilidade de dissociação.

Quando o éxciton é gerado paralelamente ao campo elétrico (linhas tracejadas), vê-se uma maior variação na probabilidade de dissociação, intensificando tanto seu valor mínimo quanto seu valor máximo. Já quando o éxciton é gerado perpendicularmente ao campo elétrico (linhas sólidas), vê-se uma menor variação da probabilidade de dissociação, com os valores mínimos e máximos mais próximos. Quando é comparado o valor máximo da probabilidade de dissociação de cada simulação, percebe-se um maior valor para quando o éxciton é gerado paralelamente ao campo elétrico. Além disso, é observado que há uma saturação diferente na probabilidade de dissociação de acordo com a orientação do éxciton, onde é observado um maior valor para o caso em que ele é gerado paralelamente ao campo elétrico de acordo com a configuração do sistema representado pela FIGURA 3.5 – (a).

FIGURA 4.16: COMPARAÇÃO ENTRE INFLUÊNCIAS DO CAMPO ELÉTRICO



LEGENDA: comparação entre a FIGURA 4.13 e a FIGURA 4.14. As linhas tracejadas são referentes à FIGURA 4.13 na qual era exposta a probabilidade de dissociação de um éxciton gerado paralelo ao campo elétrico. As linhas sólidas referem-se à FIGURA 4.14, na qual era exposta a probabilidade de dissociação de um éxciton gerado perpendicular ao campo elétrico. Em ambas as figuras anteriores, o gradiente de temperatura é paralelo ao campo elétrico.

À medida que o éxciton é criado mais longe da superfície, a influência da temperatura é menor e, portanto, a variação de temperatura tende a ser menor. Assim, criar um éxciton paralelo ou perpendicular ao gradiente de temperatura passa a se tornar irrelevante. Para altas intensidades de campo elétrico, predomina a influência do arraste do campo elétrico externo, aumentando a taxa de dissociação.

Nos casos onde o elétron é criado em sítios com maior temperatura e paralelo ao gradiente de temperatura, a probabilidade de dissociação diminui. À medida em que ele é criado mais longe da superfície, essa influência do gradiente de temperatura diminui. Por isso, as curvas em laranja coincidem para baixos campos.

5 CONCLUSÃO

Com base no obtido e tendo sido confirmada a convergência dos resultados, pôde-se concluir que a temperatura, em conjunto com a direção de formação de um éxciton geminado solitário e sob influência de um campo elétrico, possui um importante papel na probabilidade de dissociação em materiais semicondutores orgânicos amorfos.

As investigações mostraram que, quanto maior for a temperatura existente na célula fotovoltaica orgânica, a probabilidade de dissociação desse éxciton tenderá a zero. Campos elétricos mais intensos produziram maiores valores na probabilidade de dissociação, conforme já era esperado. Variações na intensidade (γ) do gradiente de temperatura não influenciaram de forma significativa essa probabilidade. Além desse resultado, encontrou-se que há um valor de saturação para a probabilidade de dissociação que depende da temperatura e da direção de formação do éxciton. Com isso, observa-se que atingindo a temperatura de saturação, não há mais a necessidade de abaixar a temperatura na célula, pois não haverá ganhos significativos na probabilidade de dissociação. Observou-se, também, um comportamento anômalo na influência do campo elétrico quando é variado o valor de γ para a configuração vista na FIGURA 3.5 – (a), fato não observado para a mesma configuração à uma temperatura fixa de $T = 300$ K, o que sugeriu uma investigação mais aprofundada nesse aspecto. Dessa forma, verificou-se que para gradientes de temperatura aplicados na mesma direção do campo elétrico externo, para intensidades de campo elétrico por volta de $E \approx 8,0 \times 10^6$ V/m, a energia térmica passa a ter grande influência no processo de dissociação. Uma explicação para esse efeito é o rebaixamento da barreira de energia potencial gerada pelo campo elétrico. Para as configurações vistas na FIGURA 3.5 – (a) e (b), esse rebaixamento torna a diferença efetiva entre a posição inicial do elétron ($3a$) e o ponto de máxima energia potencial (r_m) próximo a energia de $k_B T$, tornando a simulação muito sensível a variações de temperatura. Dessa forma, éxciton que são criados próximos à superfície das células fotovoltaicas orgânicas podem ser prejudiciais para a probabilidade de dissociação, pois são criados em sítios com temperaturas mais altas e, como observado anteriormente, para temperaturas altas a probabilidade de dissociação é consideravelmente menor.

Outro fator interessante é o efeito de transição observado. Nesse efeito, a profundidade do máximo da probabilidade de dissociação aumenta com a diminuição da intensidade do campo elétrico. Para baixas intensidades de campos elétricos, a variação de temperatura não é suficiente para ser da ordem da diferença de energia entre o ponto de partida do elétron e o

ponto de máxima energia potencial (r_m). Assim, o máximo na curva da probabilidade de dissociação desaparece, como pode ser melhor visto na FIGURA 4.10.

Por fim, ter um controle fino da temperatura da célula fotovoltaica pode se mostrar um caminho válido para se obter maiores valores na probabilidade de dissociação das cargas de um éxciton e favorecer o processo de geração de cargas livres no interior dessas células. Tendo em vista o crescente aumento na demanda energética, tanto no Brasil quanto no mundo, e a busca por energias renováveis e limpas, é evidente que buscar por melhorias de qualquer ordem de grandeza na eficiência da geração de energia se faz necessária. Nesse sentido, quando se trata de células fotovoltaicas, buscar por maiores probabilidades de dissociação pode ser um caminho para contribuir na eficiência desses dispositivos, incentivando o ramo industrial e de pesquisa para essa tecnologia. De qualquer forma, é inegável o potencial que existe na relação da temperatura e da probabilidade de dissociação. O presente trabalho destaca a importância de se levar em conta a presença de gradientes de temperatura para se entender o processo de dissociação de cargas em sistemas que envolvem o transporte por saltos quânticos (*hopping*). O controle desses gradientes de temperatura pode ser uma ferramenta relevante para melhorar o processo de dissociação das cargas do éxciton de células solares baseadas nesses sistemas.

5.1 Trabalhos Futuros

Durante o desenvolvimento da dissertação observou-se que ainda há necessidade de investigações mais aprofundadas. Dessa forma, se explicita algumas sugestões de possíveis investigações futuras:

- Variar o critério de dissociação;
- Variar a constante dielétrica do material;
- Variar a configuração inicial das simulações;
- Acrescentar desordem energética;
- Utilizar outros gradientes de temperaturas;
- Acrescentar um tempo de vida ao éxciton;
- Incluir defeitos na malha de posições.

6 REFERÊNCIAS

- [01] BÄSSLER, H. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors. **phys. stat. sol.**, n. 175, p. 15-56, 1993.
- [02] EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Matriz Energética e Elétrica. **epe**, 2021. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>.
- [03] EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **BEN - Relatório Síntese 2021**. Ministério de Minas e Energia (MME). [S.l.]. 2021.
- [04] CORREIA-SILVA, D. C.; RODRIGUES, M. Análise da Eficiência no Consumo de Energia. **RCIPEA**, Junho 2016. Disponível em: <http://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/6535/5/ppp_n46_analise_da_eficiencia.pdf>. Acesso em: 23 Outubro 23.
- [05] AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. Brasília: ANEEL. 2008.
- [06] EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). Estudos da Demanda de Energia, Rio de Janeiro, Janeiro 2016. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-227/topico-458/DEA%2013-15%20Demanda%20de%20Energia%202050.pdf>>. Acesso em: 23 Outubro 2021.
- [07] GOVATSKI, J. A. O Papel da Desordem Energética na Dissociação de Pares Elétronburaco Geminados: um estudo através de simulações de Monte Carlo, Curitiba, 2014.
- [08] YU, G.; HEEGER, A. J. Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions. **Journal of Applied Physics**, 1995. 4510-4515.
- [09] COSTA, C. D. Top Programming Languages for Data Science in 2020. **Toward Data Science**, 24 Agosto 2020. Disponível em: <<https://towardsdatascience.com/top-programming-languages-for-data-science-in-2020-3425d756e2a7>>. Acesso em: 23 Outubro 23.
- [10] DAVYDOV, A. S. **Theory of Molecular Excitons**. 1. ed. New York: McGraw-Hill Book Company Inc., 1962.
- [11] SOLOMONS, T. W. G. **Fundamentals of Organic Chemistry**. 5a. ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.
- [12] GRODNISKI, D. C. Efeito Fototérmico em Nanopartículas de Polímeros Conjugados, Curitiba, 2020.
- [13] CARREI, F. A. **Organic Chemistry**. 7. ed. New York: The McGraw-Hill Companies, v. 1, 2008.

- [14] BÄSSLER, H. Localized States and Electronic Transport. **phys. stat. sol. (b)**, n. 107(1), 1981. 9-54.
- [15] MILLER, A.; ABRAHAMS, E. Impurity Conduction at Low Concentrations. **Physical Review**, New Jersey, 120, n. 3, 1 novembro 1960. 745-755.
- [16] KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 5. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1978.
- [17] BRABEC, C. J. et al. **Organic Photovoltaics: Concepts and Realizations**. 1. ed. [S.l.]: Springer, 2003.
- [18] BRÉDAS, J.-L.; CORNIL, J.; HEEGER, A. J. The Exciton Binding Energy in Luminescent Conjugated Polymers. **Advanced Materials**, 8, 1996. 447-452.
- [19] CLARKE, T. M.; DURRANT, J. R. Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. **Chem. Rev**, London, n. 110, 2010. 6736–6767.
- [20] CHAO MA, C. C. S. C. X. Z. H. Y. J. Z. H. Y. Unraveling the Temperature Dependence of Exciton. **Solar RRL**, v. 5, n. 4, p. 2000789, 24 fev. 2021. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/solr.202000789>>.
- [21] LOURENÇO JUNIOR, O. D. et al. Células Solares Orgânicas, a Energia que Vem dos Polímeros. **Rev. Virtual Quim**, v. 12, n. 3, p. 583-597, 14 maio 2020.
- [22] GÜNES, S.; NEUGEBAUER, H.; SARICIFTCI, N. S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. **Chem. Rev.**, 107, n. 4, 01 abr. 2007. 1324-1338. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr050149z>>.
- [23] SARICIFTCI, N. S. et al. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. **Science**, v. 258, p. 1474-1476, 27 novembro 1992.
- [24] PAI, D. M.; ENCK, R. C. Onsager mechanism of photogeneration in amorphous selenium. **Phys. Rev. B**, 11, 15 jun. 1975. 5163-5174. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.11.5163>>.
- [25] FRENKEL, J. On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semiconductors. **Phys. Rev.**, 8, out. 1938. 647--648. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.54.647>>.
- [26] O. RUBEL, S. D. B. W. S. A. F. G. Exact Solution for Hopping Dissociation of Geminate Electron-Hole Pairs in a Disordered Chain. **Phys. Rev. Lett.**, Marburg, 100, 15 maio 2008. 196602-196606. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.196602>>.
- [27] ONSAGER, L. Initial Recombination of Ions. **Phys. Rev.**, 54, n. 8, out. 1938. 554-557. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.54.554>>.
- [28] ONSAGER, L. Deviations from Ohm's Law in Weak Electrolytes. **The Journal of Chemical Physics**, 2, n. 9, 29 maio 1934. 599-615. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1749541>>.

- [29] NOOLANDI, J.; HONG, K. M. Theory of photogeneration and fluorescence quenching. **The Journal of Chemical Physics**, 70, n. 7, 1 abr. 1979. 3230-3236. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.437912>>.
- [30] WOJCIK, M.; MICHALAK, P.; TACHIYA, M. Effects of Energetic Disorder and Mobility Anisotropy on Geminate Electron-hole Recombination in the Presence of a Donor-Acceptor Heterojunction. **Bull. Korean Chem. Soc.**, 33, n. 3, 20 mar. 2012. 795-802. Disponível em: <<https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.3.795>>.
- [31] NEWMAN, M. E. J.; BARKEMA, G. T. **Monte Carlo Methods in Statistical Physics**. Oxford: Oxford University Press, 1999.
- [32] PINHEIRO, J. I. D. et al. **Probabilidade e Estatística: quantificando as incertezas**. Rio de Janeiro: Elsevier Editora Ltda, 2012.
- [33] THE C++ RESOURCES NETWORK. random. **cplusplus.com**, 2021. Disponível em: <<http://www.cplusplus.com/reference/random/?kw=random>>. Acesso em: 12 dez. 2021.
- [34] MICROSOFT. random. **Microsoft**, 2021. Disponível em: <<https://docs.microsoft.com/pt-br/cpp/standard-library/random?view=msvc-170>>. Acesso em: 12 dez. 2021.
- [35] THE C++ RESOURCES NETWORK. default random engine generator. **cplusplus.com**, 2021. Disponível em: <http://www.cplusplus.com/reference/random/default_random_engine/>. Acesso em: 12 dez. 2021.
- [36] THE C++ RESOURCES NETWORK. Mersenne Twister Engine. **cplusplus.com**, 2021. Disponível em: <http://www.cplusplus.com/reference/random/mersenne_twister_engine/>. Acesso em: 12 dez. 2021.
- [37] THE C++ RESOURCES NETWORK. mt19937. **cplusplus.com**, 2021. Disponível em: <<http://www.cplusplus.com/reference/random/mt19937/>>. Acesso em: 12 dez. 2021.
- [38] THE C++ RESOURCES NETWORK. mt19937_64. **cplusplus.com**, 2021. Disponível em: <http://www.cplusplus.com/reference/random/mt19937_64/>. Acesso em: 12 dez. 2021.
- [39] THE C++ RESOURCES NETWORK. chrono. **cplusplus.com**, 2021. Disponível em: <<http://www.cplusplus.com/reference/chrono/>>. Acesso em: 12 dez. 2021.
- [40] SILVA, D. C. D. SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE FILMES FINOS DE POLÍMEROS E DERIVADOS, Curitiba, 2012. Disponível em: <<https://www.acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/28373/R%20-%20D%20-%20DANIEL%20CAETANO%20DA%20SILVA.pdf?sequence=1>>.
- [41] UWE ALBRECHT, H. B. Yield of geminate pair dissociation in an energetically random hopping system. **Chemical Physics Letters**, 235, n. 3,4, 24 mar. 1995. 389-393. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/000926149500121J>>.

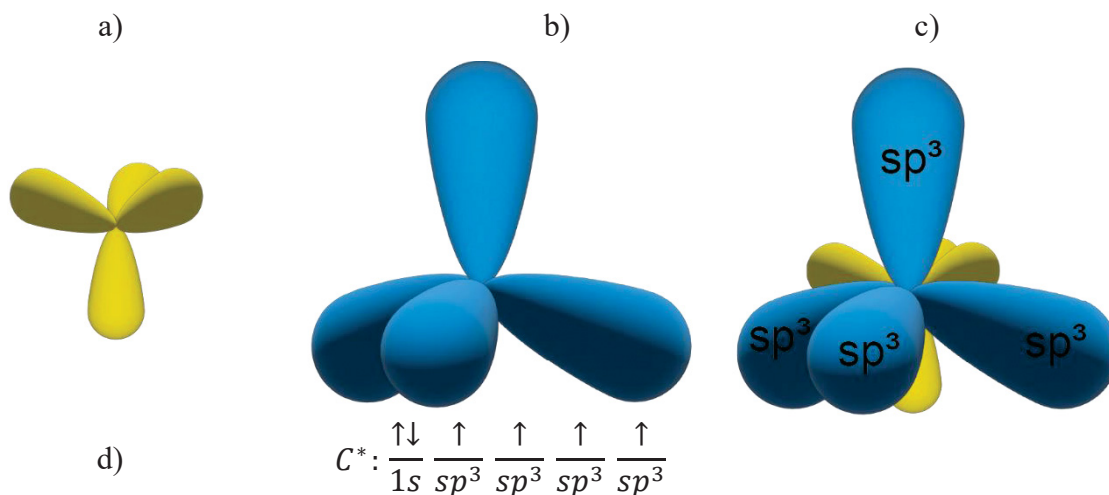
- [42] ZVYAGIN, I. **Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics**. Moscow: John Wiley & Sons, 2006.
- [43] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. NIST, 2010. Disponível em: <<https://www.nist.gov/pml/weights-and-measures/si-units-temperature>>. Acesso em: 09 Novembro 2021.
- [44] IBP. Biomassa. **Instituto Brasileiro de Pallets, Biomassa e Briquete**, 2022. Disponível em: <<https://abibbrasil.wixsite.com/institutobrpellets/licor-negro>>.
- [45] INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Produto Interno Bruto - PIB. **IBGE**, 2021. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/explica/pib.php>>.
- [46] HOU, J. et al. Organic solar cells based on non-fullerene acceptors. **Nature Materials**, v. 12, n. 2, p. 119–128, 2018.
- [47] WOELLNER, C. F. A. F. A. Impact of the intermixed phase and the channel network on the carrier mobility of nanostructured solar cells. **J. Chem. Phys.**, v. 144, n. 8, p. 084119, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4942613>>.
- [48] GERHARD, M. A. A. A. P. A. B. M. A. L. U. A. K. M. A. H. I. A. Field-induced exciton dissociation in PTB7-based organic solar cells. **Phys. Rev. B**, v. 95, n. 19, p. 195301-195313, maio 2017. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.195301>>.
- [49] CASALEGNO, M. A. R. A. P. Methodological assessment of kinetic Monte Carlo simulations of organic photovoltaic devices: The treatment of electrostatic interactions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 9, p. 094705, 05 mar. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3337909>>.

7 APÊNDICE

7.1 Hibridizações sp e sp^3 do Átomo de Carbono

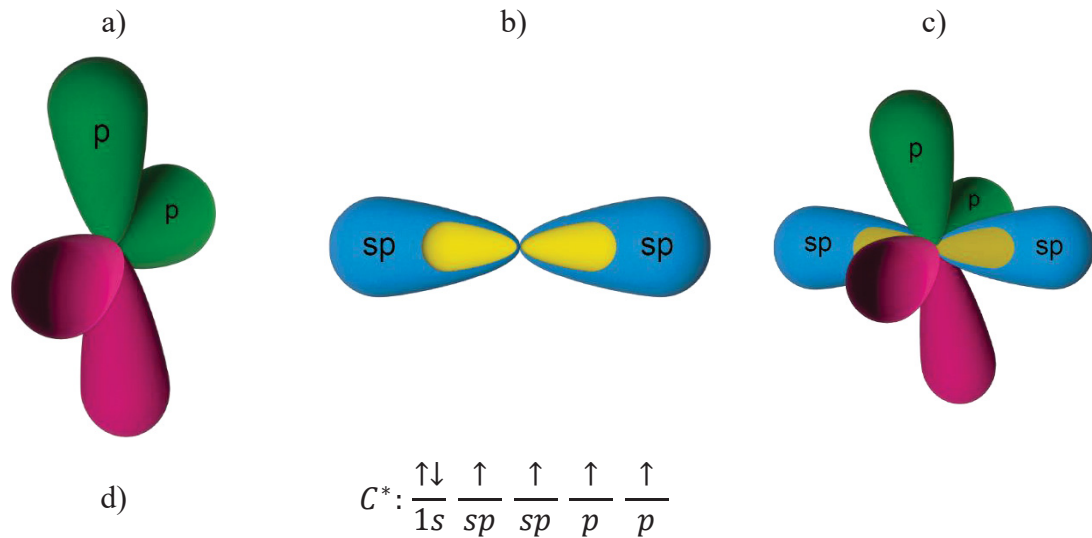
No caso em que, durante uma ligação, o orbital atômico $2s$ se funde a todos os orbitais moleculares do tipo p , o átomo de carbono possuirá uma geometria molecular tetraédrica na qual será formada uma hibridização sp^3 (FIGURA 7.1).

FIGURA 7.1 HIBRIDIZAÇÃO sp^3 DO ÁTOMO DE CARBONO



LEGENDA: representação dos orbitais hibridizados sp^3 de um átomo de carbono. Vê-se isoladamente em a) os orbitais antiligantes e em b) os ligantes. O formato dos orbitais nessa ilustração é meramente uma representação e não representa seu real formato.

Já quando o orbital do tipo s funde-se com apenas um dos três orbitais do tipo p , o átomo de carbono possuirá uma geometria molecular do tipo linear e a hibridização será do tipo sp (FIGURA 7.2), possuindo uma angulação de 180° entre os orbitais hibridizados.

FIGURA 7.2: HIBRIDIZAÇÃO sp DO ÁTOMO DE CARBONO

LEGENDA: representação de um átomo de carbono com orbitais híbridos sp . Vê-se isoladamente em a) o orbital p ligante e antiligante e em b) os três orbitais híbridos sp^2 , sendo em cor azul a parte ligante e em cor amarela a antiligante.

7.2 Noções de Estatística e a Distribuição Gaussiana

Em estatística, sabe-se que uma variável aleatória discreta ξ que assume valores x_1, x_2, \dots, x_n com respectivas probabilidades $p(x_1), p(x_2), \dots, p(x_n)$ normalizadas, ou seja $\sum_{i=1}^n p(x_i) = 1$, possui esperança (E), também chamada de média ($\langle \xi \rangle$) [42], dada por:

$$E(\xi) = \langle \xi \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} x_i p(x_i). \quad (7.2.1)$$

Se a variável discreta ξ tiver apenas N valores possíveis, então a equação (7.2.1) pode ser reescrita como:

$$E(\xi) = \langle \xi \rangle = \sum_{i=1}^N x_i p(x_i). \quad (7.2.2)$$

Nesse caso, sua média é simplesmente seu valor ponderado. Além disso, a variância dessa mesma variável é dada por:

$$Var(\xi) = \sigma^2 = \sum_{i=1}^{\infty} (x_i - E(\xi))^2 p(x_i). \quad (7.2.3)$$

Pode ser demonstrado que a variância dessa variável ξ também pode ser escrita como sendo:

$$Var(\xi) = \sigma^2 = \sum_{i=1}^{\infty} x_i^2 p(x_i) - \{E(\xi)\}^2. \quad (7.2.4)$$

Dessa forma, se definirmos a média quadrática ($\langle \xi^2 \rangle$) como sendo:

$$\langle \xi^2 \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} x_i^2 p(x_i), \quad (7.2.5)$$

então, usando as equações (7.2.2) e (7.2.5) se pode reescrever a equação (7.2.3):

$$Var(\xi) = \sigma^2 = \langle \xi^2 \rangle - \langle \xi \rangle^2. \quad (7.2.6)$$

A partir da variância define-se o desvio padrão:

$$DP(\xi) = \sqrt{Var(\xi)} = \sigma = \sqrt{\langle \xi^2 \rangle - \langle \xi \rangle^2} \quad (7.2.7)$$

O teorema do limite central estabelece que a densidade de probabilidade ($p(\varphi)$) de uma série de medidas de valores médios $\langle \xi \rangle$ de uma variável discreta ξ obtida N vezes, quando $N \rightarrow \infty$, é dada por uma distribuição normal (também chamada de distribuição Gaussiana – equações (7.2.8) e (1.4.1)):

$$p(\varphi) = \sqrt{\frac{N}{2\pi\sigma^2}} \exp \left[-\frac{N(\varphi - \langle \xi \rangle)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (7.2.8)$$

onde $\langle \xi \rangle$ representa a média da distribuição e σ^2 a sua variância. Tal distribuição é válida para todo número real φ . O desvio padrão dessa distribuição é obtido por:

$$\Sigma = \frac{\sigma}{\sqrt{N}}. \quad (7.2.9)$$

Substituindo (7.2.9) em (7.2.8), obtém-se:

$$p(\varphi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi\Sigma^2}} \exp \left[-\frac{(\varphi - \langle \xi \rangle)^2}{2\Sigma^2} \right], \quad (7.2.10)$$

que pode ser reescrita como

$$p(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Sigma}} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{(\varphi - \mu)^2}{\Sigma^2} \right]. \quad (7.2.11)$$

Para facilitar a notação, diz-se que uma variável aleatória ξ possui uma distribuição normal (ou Gaussiana) com parâmetros μ e σ^2 através da notação $\xi \sim N(\mu; \sigma^2)$, na qual $\mu = \langle \xi \rangle$ representa o valor da média da distribuição.

Outra característica importante de variáveis discretas é a sua função de distribuição acumulada denotada por:

$$F(x) = P\{\xi \leq x\} = \sum_{x_i < x} p(x_i) . \quad (7.2.12)$$

Uma noção importante dentro de estatística é a Padronização, sendo ela um recurso fundamental dentro do cálculo de probabilidades que envolvem a distribuição normal. Defina-se a Padronização da seguinte forma: se $X \sim N(\mu; \sigma^2)$ e $Z = \frac{X-\mu}{\sigma}$, então $Z \sim N(0,1)$. A distribuição normal $N(0,1)$ recebe especificamente o nome de distribuição Normal Padrão. Se desejamos calcular $P(a \leq X \leq b)$ para qualquer intervalo $[a, b]$ de número reais, basta realizar a padronização e se estará lidando com a distribuição normal padrão. Ou seja, é possível calcular qualquer probabilidade usando somente essa distribuição.

Para se obter a probabilidade de um valor φ ocorrer em um certo intervalo em torno da média de $p(\varphi)$ (também chamada de função de distribuição acumulada), faz-se:

$$P\{\langle \xi \rangle - \Delta < \varphi < \langle \xi \rangle + \Delta\} = \int_{\langle \xi \rangle - \Delta}^{\langle \xi \rangle + \Delta} p(\varphi) d\varphi . \quad (7.2.13)$$

Dessa forma, ao se considerar $\Delta = 3\Sigma = \frac{3\sigma}{\sqrt{N}}$, abranger-se-á 99,7% do espectro de valores possíveis de ξ da distribuição, independentemente de quais forem os valores de $\langle \xi \rangle$ e de Σ . Com isso, a incerteza na determinação de φ pode ser estimada pela equação (7.2.14):

$$\Delta\varphi = 3\Sigma = \frac{3\sigma}{\sqrt{N}} . \quad (7.2.14)$$

E, portanto, o desvio relativo em relação à média dos valores de ξ é obtido por:

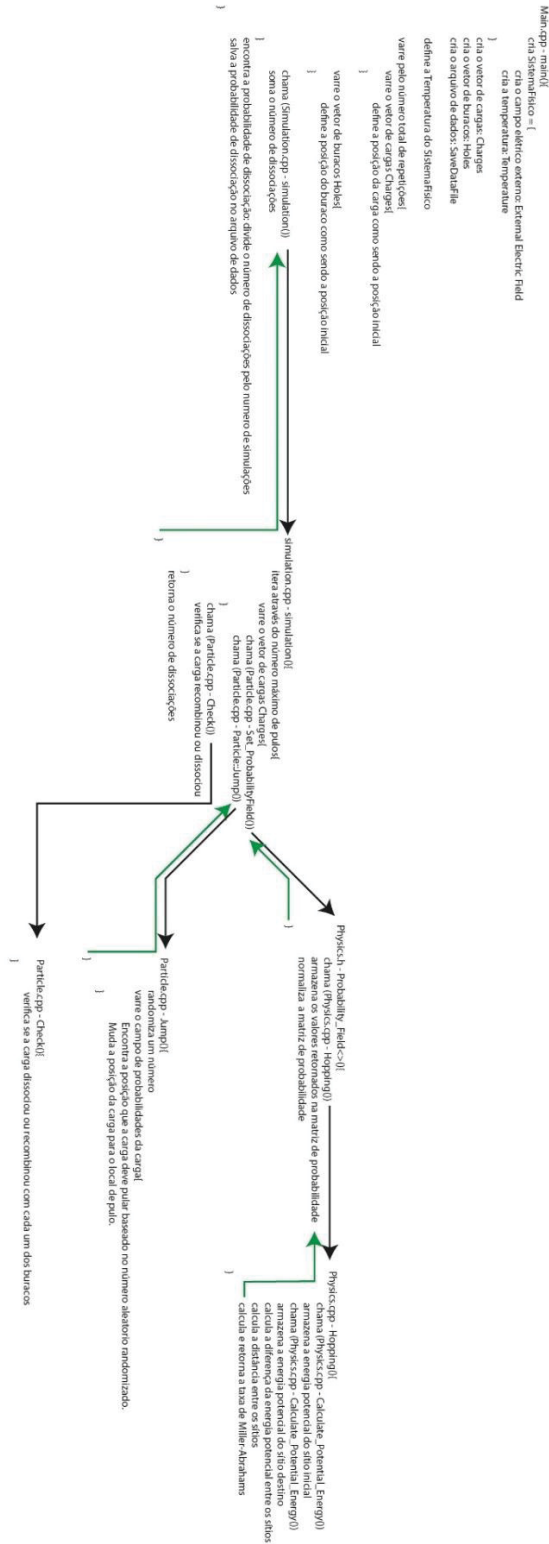
$$\frac{\Delta\varphi}{\langle \xi \rangle} = \frac{3\sigma}{\langle \xi \rangle \sqrt{N}} . \quad (7.2.15)$$

Sendo assim, percebe-se que para se diminuir a incerteza relativa em relação à média em uma casa decimal, é necessário aumentar a quantidade N de medidas em 100 vezes, pois $\Delta\varphi \sim N^{-\frac{1}{2}}$.

7.3 Esquema do Programa Computacional

Um esquema do funcionamento do programa pode ser visto na FIGURA 7.3.

FIGURA 7.3: ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO PROGRAMA COMPUTACIONAL



LEGENDA: esquema do funcionamento do programa, com suas respectivas funções sendo chamadas em ordem.