

Universidade de Brasília

Faculdade UnB Planaltina

Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

Willian Fábio Radel

**Estudo Teórico da Mobilidade de Elétrons e  
Buracos em Interfaces Orgânicas do Tipo  
N2200/PTzBI**

**Brasília**

**2020**

Willian Fábio Radel

# **Estudo Teórico da Mobilidade de Elétrons e Buracos em Interfaces Orgânicas do Tipo N2200/PTzBI**

Dissertação apresentada como requisito total para obtenção do grau de Mestre em Ciência de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Faculdade UnB Planaltina da Universidade de Brasília.

Universidade de Brasília

Faculdade UnB Planaltina

Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

Orientador: Luiz Antônio Ribeiro Júnior

Coorientador: Bernhard Georg Enders Neto

Brasília

2020

---

R126

Radel, Willian Fábio

Estudo Teórico da Mobilidade de Elétrons e Buracos em Interfaces Orgânicas do Tipo N2200/PTzBI/ Willian Fábio Radel; orientador Luiz Antônio Ribeiro Júnior; co-orientador Bernhard Georg Enders Neto. – Brasília, 2020.

56 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Ciência de Materiais)

- - Universidade de Brasília, 2020.

1. Semicondutores orgânicos. 2. Monte Carlo cinético. 3. N2200:PTzBI. 4. Mobilidade de pólarons. 5. Eficiência quântica interna. I. Ribeiro Júnior, Luiz Antônio, orient. II. Neto, Bernhard Georg Enders, coorient.. III. Estudo da Mobilidade de Carga e Eficiência Quântica Interna Usando o Método Monte Carlo Cinético.

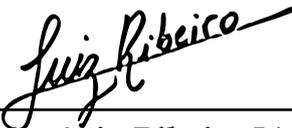
---

Willian Fábio Radel

## **Estudo Teórico da Mobilidade de Elétrons e Buracos em Interfaces Orgânicas do Tipo N2200/PTzBI**

Dissertação apresentada como requisito total para obtenção do grau de Mestre em Ciência de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Faculdade UnB Planaltina da Universidade de Brasília.

Trabalho aprovado. Brasília, 20 de agosto de 2020:



---

**Luiz Antônio Ribeiro Júnior**  
Orientador - IF/UnB



---

**Gesiel Gomes Silva**  
Membro Externo - IFG



---

**Mauro Francisco Pinheiro**  
Membro Interno - FUP/UnB



---

**Bernhard Georg Enders Neto**  
Coorientador - FUP/UnB

Brasília  
2020

*Aos meus colegas, estudantes e professores, à minha família, a mim e à minha auto-estima.*

# Agradecimentos

Agradeço ao Professor Luiz e ao Professor Bernhard, pela oportunidade, paciência, apoio e ensino durante essa jornada.

Agradeço também aos meus colegas e amigos de Ciências de Materiais da Faculdade UnB de Planaltina, pela convivência, apoio e por levantar a moral da nossa turma de 2018 ao longo desses mais de dois anos. Dentre esses, agradeço especialmente a Rayanne, pela companhia em diversos momentos, companheira de batalha e vitória.

Agradeço minha família: meus pais e irmãos por todo o apoio emocional e financeiro. A Deisy, pela motivação que me deu e dá durante momentos ruins.

Ao Tarcísio, por todo o indispensável apoio ao longo desses dois anos de pesquisa.

Aos colegas do grupo de semicondutores orgânicos. Dentre esses, agradecimentos especiais ao Marcelo, por me ajudar no começo dessa jornada, e também aos colegas e amigos Hudson e Tainá, por toda vivência compartilhada e apoio em momentos difíceis.

Agradeço a Universidade de Brasília, em especial ao campus de Planaltina, por essa oportunidade, assim como à CAPES pelo apoio a pesquisa. Agradeço ao pessoal do Iccnano e CENAPAD-SP pelo suporte computacional.

A todos, muito obrigado!

*"Aquele que quebra uma coisa para entendê-la deixou o caminho da sabedoria"*

J. R. R. Tolkien

# Resumo

Este trabalho apresenta a aplicação do método Monte Carlo Cinético (kMC, do inglês *kinetic Monte Carlo*) para simular o transporte de carga em semicondutores orgânicos (SOs) que são utilizados em dispositivos fotovoltaicos (OPVs, do inglês *organic photovoltaics*). Os OPVs são recentes, datando de meados do século XX, e surgiram como alternativa para os dispositivos inorgânicos, como os a base de silício. O interesse nos OPVs veio de seu uso na geração de energia solar, dentre outras aplicações, utilizando materiais baratos, acessíveis, de fácil fabricação e com facilidade de se aplicar em grandes áreas, no caso das células solares orgânicas (OSCs, do inglês *organic solar cells*), além de serem leves, flexíveis e de menor custo ambiental. Neste trabalho alguns parâmetros importantes para os SOs são tratados, como mobilidade dos portadores de carga e eficiência quântica interna. Recentemente, a área de pesquisa de materiais orgânicos condutores e semicondutores tem recebido cada vez mais atenção, com pesquisadores do mundo todo tentando entender melhor as suas características ópticas e eletrônicas. A mobilidade de pólarons, como são chamados os portadores de carga, é um dos pontos em que os materiais orgânicos perdem para os inorgânicos em eficiência, e em nossas simulações apontamos direções que auxiliam o entendimento e melhora desse parâmetro importante. Na área experimental existem diversas técnicas de medição deste parâmetro, destacando-se a Tempo de Vôo (ToF, do inglês *time of flight*), que pode ser simulado, como é o caso deste trabalho. Para nossas simulações, escolhemos os materiais N2200 (aceitador) e PTzBI (doador). Em nossos testes, encontramos valores de mobilidade de  $0.0005\text{cm}^2/\text{Vs}$  para elétrons e  $0.004\text{cm}^2/\text{Vs}$  para buracos. Nossos testes, em geral, tiveram valores maiores de mobilidade, chegando a  $5\text{cm}^2/\text{Vs}$  para buracos e  $1\text{cm}^2/\text{Vs}$  para elétrons, mostrando que alguns parâmetros, como a voltagem aplicada, tem grande impacto nos valores medidos de mobilidade. Já para as simulações da eficiência quântica interna (IQE, do inglês *internal quantum efficiency*), nossos valores chegaram a 92% para valores baixos da taxa de recombinação de pólarons, e chegando a 24% de IQE utilizando a mesma taxa de recombinação de pólarons usado por outros autores, para um tamanho dos sítios (moléculas) de 1.5nm. Ambas, mobilidade e eficiência quântica interna, dependem de fatores como temperatura, voltagem aplicada, tamanho dos sítios da camada ativa e densidade de portadores de carga. Inferimos, dos resultados, que tamanho dos sítios da rede, voltagem e localização dos pólarons são os fatores mais influentes na mobilidade de carga, e para os valores de IQE o que mais apresentou influência foi o tamanho dos sítios da rede.

**Palavras-chave:** Semicondutores orgânicos. Monte Carlo cinético. N2200:PTzBI. Mobilidade de pólarons. Eficiência quântica interna.

# Abstract

This work presents the application of kinetic Monte Carlo method (kMC) for simulating the charge transport in organic semiconductors (SOs) used in photovoltaic devices (OPVs). The OPVs are recent, dating from mid of XX century, and came as an alternative for inorganic devices, such as the silicon based ones. The interest in OPVs has come from its usage in solar power generation, among other applications, using cheap, accessible materials, easy to fabricate and easily applied in large areas, regarding organic solar cells (OSCs), in addition to being light, flexible and of lower environmental cost. In this work, some important parameters for SOs are approached, such as charge carrier mobility and internal quantum efficiency. Recently, the research area for conductive and semiconductive organic materials has received increasing attention, with researchers from all over the world trying to better understand their optical and electronic characteristics. The mobility of polarons, as charge carriers are called, is one of the parameters at which organic materials lose efficiency compared to inorganic materials, and in our simulations we point out directions that help understanding and improving this important parameter. In the experimental area there are several techniques for measuring this parameter, especially Time of Flight (ToF), which may be simulated, as it is the case of this work. For our simulations, we chose the materials N2200 (acceptor) and PTzBI (donor). In our tests, we found mobility values of  $0.0005\text{cm}^2/\text{Vs}$  for electrons and  $0.004\text{cm}^2/\text{Vs}$  for holes. Our tests, in general, had higher values of mobility, reaching  $5\text{cm}^2/\text{Vs}$  for holes and  $1\text{cm}^2/\text{Vs}$  for electrons, showing that some parameters, such as the applied voltage, have a great impact on the measured values of mobility. For the internal quantum efficiency (IQE) simulations, our values reached 92% for low values of the polaron recombination rate, and reaching 24% IQE using the same polaron recombination rate used by other authors, for a size of the sites (molecules) of 1.5nm. Both, mobility and internal quantum efficiency, depend on factors such as temperature, applied voltage, size of active layer sites and density of charge carriers. We inferred from the results that the size of the lattice sites, voltage and polarons localization are the most influential factors in charge mobility. And for the IQE values, the most significant influence was the size of the lattice sites.

**Keywords:** Organic semiconductors. Kinetic Monte Carlo. N2200:PTzBI. Polarons mobility. Internal quantum efficiency.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Organograma representativo. As três gerações de células solares [6,7]. Figura retirada e adaptada da referência [8]. . . . .	15
Figura 2 – Representação esquemática de um dispositivo fotovoltaico orgânico. Figura retirada e adaptada da referência [9]. . . . .	15
Figura 3 – Representação esquemática de alguns polímeros conjugados (a) Poliacetileno, (b) Politiofeno e (c) Poli p-fenileno vinileno, onde S representa um átomo de enxofre. Figura retirada da referência [20].	17
Figura 4 – Representação esquemática dos níveis de energia de um diagrama de orbital molecular em uma ligação dupla entre átomos de carbono. Figura retirada da referência [22]. . . . .	18
Figura 5 – Representação das moléculas N2200 e PTzBI. Figura retirada da referência [29]. . . . .	19
Figura 6 – Representação esquemática da localização do (a) éxciton Frenkel, (b) éxciton intermediário e (c) éxciton Mott-Wannier. Figura retirada da referência [20]. . . . .	20
Figura 7 – Diagrama da densidade de estados para um semicondutor orgânico. Figura retirada da referência [22]. . . . .	20
Figura 8 – Representação esquemática dos estados de transferência e separação de carga. Na parte esquerda, CT, as cargas do éxciton são direcionadas para seus materiais respectivos e esses materiais se deformam devido ao campo elétrico das cargas. Na parte direita, CS, as cargas estão separadas o suficiente a ponto de sentirem apenas os efeitos de polarização de seus respectivos materiais. Figura retirada da referência [23]. . . . .	22
Figura 9 – Representação do modelo de malhas de spins em a) uma dimensão e b) duas dimensões. Figura retirada e adaptada da referência [47].	26
Figura 10 – Representação da malha de spins 3D, com: a) os estados de spin selecionados aleatoriamente; b) após 400 passos de Monte Carlo; c) após 400000 passos de Monte Carlo. A cor clara representa um estado de spin e a escura, outro. Figura retirada e adaptada da referência [49]. . . . .	28
Figura 11 – Seções transversais do dispositivo orgânico simulado obtidas através do programa <i>Ising_OPV.exe</i> , representando morfologia criada sem suavização a esquerda e com suavização a direita. . . . .	29

Figura 12 – Esquema de estados de longa duração e possíveis saltos entre estados. A esquerda, estados de energia $i$ e $j$ , com as variações energéticas dentro de cada estado representadas pelas linhas tracejadas. A direita, o ponto de vista necessário para uso do método de Monte Carlo. Figuras retiradas e adaptadas da referência [63]. . . . .	31
Figura 13 – Representação da morfologia tipo BHJ, com dimensões 50nmX50nmX50nm.	34
Figura 14 – Relação mobilidade em função da temperatura, para diversas taxas de salto para os elétrons. . . . .	35
Figura 15 – Relação mobilidade em função da temperatura, para diversas taxas de salto para os buracos. . . . .	36
Figura 16 – Mobilidade em função da taxa de salto, para elétrons e buracos a temperatura 300K. . . . .	36
Figura 17 – Relação mobilidade em função da temperatura, para diversos valores de localização de elétrons. . . . .	37
Figura 18 – Relação mobilidade em função da temperatura, para diversos valores de localização de buracos. . . . .	38
Figura 19 – Relação mobilidade em função da localização, para buracos e elétrons a temperatura 300K. . . . .	38
Figura 20 – Relação mobilidade em função da temperatura, variando o tamanho dos sítios da grade, para eletrons. . . . .	39
Figura 21 – Relação mobilidade em função da temperatura, variando o tamanho dos sítios da grade, para buracos. . . . .	39
Figura 22 – Relação número inicial de pólarons em função da mobilidade, para buracos e elétrons a 300K. O ajuste foi aplicado nas regiões lineares do gráfico: [20:1000] para eletrons e [20:700] para buracos. . . . .	40
Figura 23 – Mobilidade em função da temperatura, com ajuste das curvas feito usando a Eq. 1.4. . . . .	41
Figura 24 – Mobilidade em função da temperatura, com ajuste das curvas feito usando a Eq. 1.5. . . . .	41
Figura 25 – Mobilidade em função da temperatura, com fit feito usando a Eq. 1.5.	42
Figura 26 – Diversos parâmetros em função da taxa de recombinação, para -0.2V.	43
Figura 27 – Diversos parâmetros em função da taxa de recombinação, para -0.8V.	43
Figura 28 – IQE em função da localização dos pólarons com fit linear, indicando a correlação decrescente dessas duas grandezas, para -0.8V. . . . .	44
Figura 29 – IQE em função do tamanho dos sítios da rede, para -0.8V. . . . .	44

# Lista de tabelas

Tabela 1 – Características ópticas e referentes ao transporte de pólarons nos materiais N2200 e PTzBI . . . . .	19
Tabela 2 – Principais parâmetros usados para geração das morfologias usando o <i>open source Ising_OPV.exe</i> . . . . .	29

# Lista de abreviaturas e siglas

SO	Semicondutores Orgânicos
SC	Célula Solar
OPV	Fotovoltaico Orgânico
OSC	Célula Solar Orgânica
OLED	Diodo Emissor de Luz Orgânico
PCE	Eficiência de Conversão de Energia
HOMO	Orbital Molecular Mais Alto Ocupado
LUMO	Orbital Molecular Mais Baixo Desocupado
SM	Pequenas Moléculas
IQE	Eficiência Quântica Interna
EQE	Eficiência Quântica Externa
BHJ	Heterojunção de Volume, ou Heterojunção em Massa
kMC	Monte Carlo Cinético
MC	Monte Carlo
ToF	Tempo de Voo

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> . . . . .	<b>14</b>
<b>1.1</b>	<b>Semicondutores orgânicos</b> . . . . .	<b>16</b>
1.1.1	Polímeros Semicondutores e Pequenas Moléculas Semicondutoras . . . . .	16
1.1.2	Éxcitons . . . . .	19
1.1.3	Portadores de Carga (Pólarons) . . . . .	21
<b>2</b>	<b>MODELO DE ISING</b> . . . . .	<b>25</b>
2.0.1	Algoritmo de Formação de Ligação . . . . .	26
2.0.2	Algoritmo de Suavização . . . . .	27
<b>3</b>	<b>MONTE CARLO CINÉTICO</b> . . . . .	<b>30</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b> . . . . .	<b>34</b>
	<b>Conclusão</b> . . . . .	<b>45</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>47</b>

# 1 Introdução

Células solares (SCs, do inglês *solar cells*) são uma alternativa sustentável de obtenção de energia, em um mundo cada vez mais necessitado de sua produção em larga escala. Seu fundamento consiste em converter energia solar (radiação eletromagnética) em energia elétrica. Para isso, as SCs existentes devem ser confiáveis e rentáveis para competir com outras fontes convencionais, como hidrelétrica e nuclear. Existem diversas tecnologias solares como lâminas de silício, filme fino e orgânica, que foram pesquisadas para obter maior confiabilidade, custo-benefício e alta eficiência [1]. Atualmente o consumo de placas solares é dominado pela tecnologia das lâminas de silício monocristalino, com 90% do mercado fotovoltaico [2].

As SCs podem ser classificadas como: de primeira geração, que podem ser de silício policristalino ou monocristalino; de segunda geração, que são as chamadas células solares de filmes finos, podendo ser de diversos materiais semicondutores inorgânicos; e de terceira geração, que englobam as células sensibilizadas por corantes e as células solares orgânicas; células de arseneto de gálio de junção única; e as células de multijunção [3]. Sobre as classificações das três gerações de SCs, a Figura 1 traz um esquema geral. As células de silício tem a desvantagem do custo-benefício: por mais eficientes que sejam, o custo da obtenção de energia ainda é alto, sendo esse um dos motivos para o investimento e pesquisa de materiais alternativos para geração de energia solar [4]. Dentre as de terceira geração a que atualmente recebe uma alta quantidade de estudos é a célula solar orgânica (OSCs, do inglês *organic solar cells*). Essa célula baseada em filmes finos de polímeros, pequenas moléculas ou ambos possui menor eficiência de conversão de energia (PCE, do inglês *power conversion efficiency*) em relação às pioneiras de silício, porém suas características mais desejáveis em relação às suas concorrentes inorgânicas são sua flexibilidade mecânica, peso leve e controlabilidade elétrica e óptica a nível molecular [5].

As OSCs são compostas de substratos transparentes e pelo menos outros três componentes: um óxido condutor transparente (ânodo), a camada ativa composta por um material aceitador e outro doador de elétrons e um metal condutor (cátodo). O dispositivo fotovoltaico também pode apresentar uma camada de material protetor entre o ânodo e a camada ativa, e/ou outro entre a camada ativa e o cátodo, ambos servem para permitir a passagem de somente um tipo de carga: positiva (buraco) ou negativa (elétron). A luz incide no substrato transparente, atravessa o óxido condutor e o material protetor e chega à camada ativa, onde pode ser absorvida. A Figura 2 representa um esquema de uma OSC.

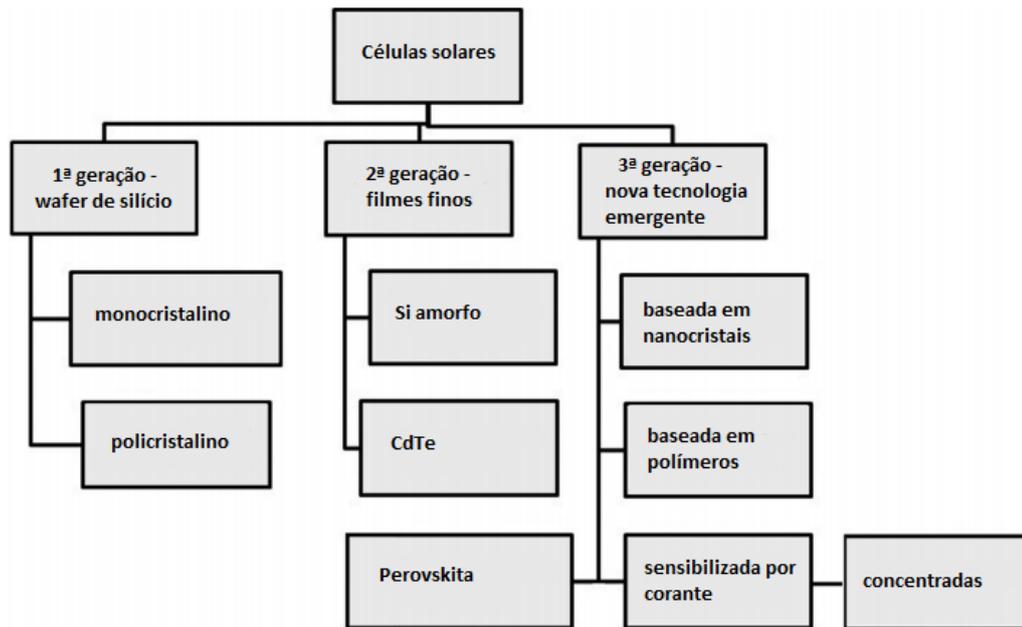


Figura 1 – Organograma representativo. As três gerações de células solares [6,7]. Figura retirada e adaptada da referência [8].

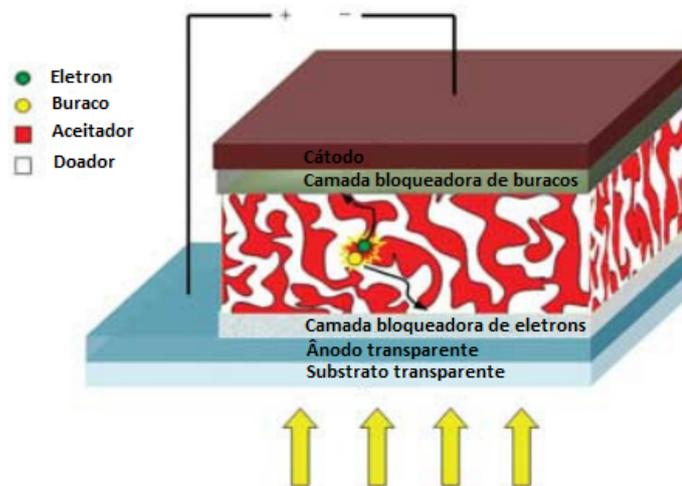


Figura 2 – Representação esquemática de um dispositivo fotovoltaico orgânico. Figura retirada e adaptada da referência [9].

O processo de fabricação das OSCs é relativamente mais simples se comparado ao das suas homólogas inorgânicas, que consistem em técnicas como *spin-coating*, *deposição por spray* e *impressão* [10,11]. As propriedades inerentes [12] dos fotovoltaicos orgânicos (OPV, do inglês *organic photovoltaic*) permitem sua aplicação em substratos flexíveis e em grandes áreas [4]. Os semicondutores orgânicos aplicados em células solares e outros dispositivos eletrônicos são promissores e a atenção que vem recebendo impulsiona os estudos nas OSCs, que tem como objetivo aumentar a eficiência das mesmas, mantendo suas características desejáveis [13]. Para isso, pesquisas são

feitas na área de síntese e simulação, buscando melhor entendimento dos processos microscópicos [14] e melhores eficiências apostando em novos materiais [15]. Em 2013, a PCE de células solares baseadas em polímeros semicondutores chegou a >9% [16], enquanto que aquelas baseadas em pequenas moléculas tinham >7% de PCE [17,18].

Na área de simulação existem diferentes métodos usados para simular uma célula solar orgânica, seja na construção da camada que absorverá a radiação (camada ativa), seja para os cálculos de funcionamento da célula. Neste capítulo, será apresentado uma revisão sobre semicondutores orgânicos e suas características. O modelo de Ising, usado para geração da camada ativa para simulação, será exposto no Capítulo 2. O método usado para simular o funcionamento da camada ativa, o método de Monte Carlo, será descrito no Capítulo 3.

## 1.1 Semicondutores orgânicos

Os semicondutores orgânicos são materiais capazes de conduzir eletricidade, em certas condições, mais facilmente que isolantes e com mais dificuldade em relação aos condutores. Dentro desse grupo estão os polímeros e as pequenas moléculas. Nesta seção, serão apresentados os semicondutores orgânicos dentro de duas classificações: polímeros e pequenas moléculas e, também, portadores característicos dos OSs, como éxcitons e pólarons.

Nos semicondutores inorgânicos, ocorre a geração de portadores de carga quando uma radiação eletromagnética de determinada faixa de frequência é absorvida. Existem os semicondutores intrínsecos e extrínsecos. Os intrínsecos são os que possuem a característica semicondutora sem a presença de impurezas. Já os extrínsecos são os que precisam ser dopados com certas substâncias para apresentarem essa condução elétrica.

### 1.1.1 Polímeros Semicondutores e Pequenas Moléculas Semicondutoras

O estudo de semicondutores orgânicos começou com os polímeros condutores e semicondutores na década de 50, com o surgimento de polímeros condutores extrínsecos, que eram polímeros isolantes dopados com materiais portadores de cargas elétricas. Em 1977, H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid e A. J. Heeger descobriram sobre a drástica redução de resistividade do poliacetileno quando dopado com iodo [19]. Os polímeros semicondutores e condutores, também chamados de metais sintéticos, ganharam grande visibilidade por conta da sua flexibilidade, peso leve e facilidade de sintetização. Exemplos deles são dados na Figura 3.

Os aspectos eletrônicos dos polímeros condutores se devem ao fato deles serem conjugados, ou seja, a alternância entre ligações duplas e simples ao longo da

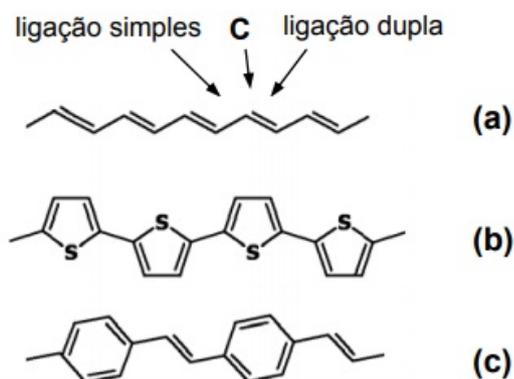


Figura 3 – Representação esquemática de alguns polímeros conjugados (a) Poliacetileno, (b) Politiofeno e (c) Poli p-fenileno vinileno, onde S representa um átomo de enxofre. Figura retirada da referência [20].

cadeia [21]. Nas moléculas orgânicas pode haver hibridização, que ocorre quando dois orbitais diferentes (como  $\sigma$  e  $\pi$ ) estão ambos na mesma ligação dupla ou tripla. A Figura 4 mostra o caso da hibridização dupla  $sp^2$ , em que existem orbitais  $p_z$  perpendiculares à cadeia polimérica nos quais os elétrons ocupantes são delocalizados, ou seja, eles não pertencem a um átomo específico, mas a toda ou parte da cadeia. Esses orbitais ao longo da cadeia, mas perpendiculares a ela, são chamados orbitais ocupados  $\pi$  e não ocupados  $\pi^*$ , que podem ser estendidos para toda a cadeia polimérica ou apenas em parte dela, dependendo da configuração da molécula. A interação entre orbitais  $\pi$  produz uma distribuição de estados eletrônicos semelhantes a estrutura de banda dos semicondutores inorgânicos [22]. Esse comportamento pode ser descrito em diversas outras moléculas orgânicas devido as cadeias carbônicas em parte de sua estrutura.

Os elétrons, sem excitação, ocupam os orbitais  $\pi$  que é o estado de menor energia (HOMO, do inglês *highest occupied molecular orbital*), assim a molécula permanece eletricamente neutra e sem spin resultante, ou seja, com o spin de cada elétron oposto ao seu par, resultando em um estado singleto (spin total nulo). Quando um elétron é excitado, ele alcança outro nível de energia,  $\pi^*$ , podendo ser o orbital molecular mais baixo não ocupado (LUMO, do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*) ou um estado de maior energia, e seu spin total pode ainda ser nulo (estado singleto) ou com valor 1 (estado tripleto), somando os spins dos dois elétrons.

Uma propriedade marcante nos semicondutores orgânicos e conseqüentemente nas células solares orgânicas é sua característica excitônica [23]. Diferentemente dos semicondutores inorgânicos, que, quando absorvem luz ou quando atingem certa temperatura geram um portador de carga livre, nos OSs é gerado um éxciton quando

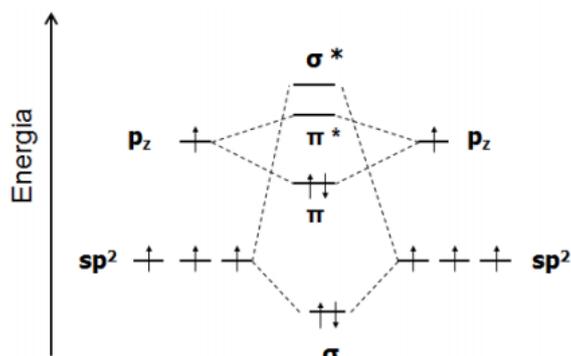


Figura 4 – Representação esquemática dos níveis de energia de um diagrama de orbital molecular em uma ligação dupla entre átomos de carbono. Figura retirada da referência [22].

luz é absorvida. Um éxciton é uma quasi-partícula formada por um par elétron-buraco e possui uma energia de ligação de 0,25eV a até algumas unidades de eV [24], em materiais orgânicos, enquanto que a energia térmica a temperatura ambiente é 10 vezes menor.

Outra classe de semicondutores orgânicos são as chamadas pequenas moléculas (SM, do inglês *small molecules*) que vem ganhando atenção crescente recentemente [25]. Desde então, centenas de artigos foram produzidos sobre a síntese, engenharia e física de dispositivos a base das SMs processadas por solução, e aplicações em SCs tiveram sua eficiência dobrada em um intervalo de 5 anos, atingindo eficiências de 10% em 2017. Esse rápido progresso se tornou possível devido a técnicas emergentes de processamento de dispositivos e através de um design molecular aprimorado [25]. As semelhanças entre polímeros e SM no campo dos semicondutores são evidentes, em vista que ambos são materiais orgânicos e suas características eletrônicas estão ligadas a sua conjugação, que é uma alternância entre ligações duplas e simples. Alguns polímeros apresentam a vantagem de possuírem maior PCE e menos etapas de síntese. Por outro lado, as pequenas moléculas possuem protocolos de processamento mais simples em relação aos polímeros e são discretas (não contínuas), permitindo uma purificação mais completa e melhor controle sobre suas propriedades de lote para lote. Adicionalmente, as SMs evitam dobras da cadeia e defeitos na extremidade da cadeia, defeitos que podem originar desordens estruturais e estados de armadilha [26,27].

Em nosso trabalho, escolhemos como materiais os semicondutores N2200, que é um aceitador de elétrons, e PTzBI, material doador de elétrons, presentes na Figura 5, pois são materiais atuais que foram e são ainda objetos de pesquisa. Além disso, seus valores de HOMO e LUMO assim como suas energias de reorganização foram vistos como promissores dentre os semicondutores orgânicos [28]. Os valores encontrados

para ambos os materiais aparecem na Tabela 1.

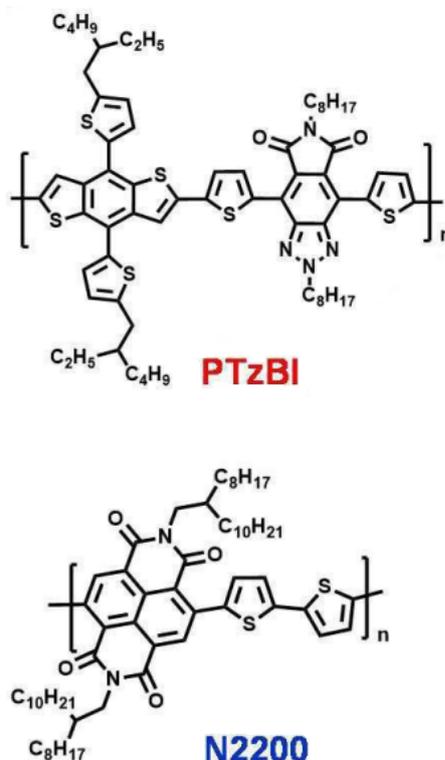


Figura 5 – Representação das moléculas N2200 e PTzBI. Figura retirada da referência [29].

Tabela 1 – Características ópticas e referentes ao transporte de pólarons nos materiais N2200 e PTzBI

	HOMO	LUMO	Energia de reorganização ( $\lambda$ )
N2200 [30]	-5.6eV	-4.0eV	0.3eV
PTzBI [28]	-5.3eV	-3.5eV	0.18eV

### 1.1.2 Éxcitons

Éxcitons são quasi-partículas geradas quando um material absorve luz fazendo com que um elétron fique em um estado excitado. O conjunto do elétron excitado e o “buraco” deixado por ele no estado de menor energia é o éxciton. Comparados com a baixa permissividade relativa, ou constante dielétrica relativa ( $\epsilon_r$ ), em relação aos semicondutores inorgânicos, os respectivos orgânicos possuem  $\epsilon_r$  variando de 3 a 5 [31], fazendo com que a força coulombiana entre elétron e buraco seja expressiva, estando na ordem de algumas centenas de meV [32], implicando no seu estado localizado e sendo chamado de éxciton do tipo Frenkel. Para fins de comparação, no silício, com  $\epsilon_r = 11,7$ , a força de ligação dos éxcitons é da ordem de 25meV [33], no caso de materiais

inorgânicos, recebendo assim a alcunha de éxcitons do tipo Mott-Wannier. A Figura 6 ilustra a localização dos vários tipos de éxcitons.

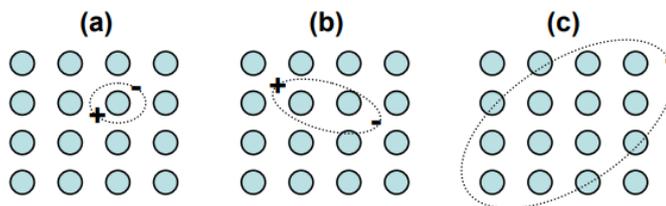


Figura 6 – Representação esquemática da localização do (a) éxciton Frenkel, (b) éxciton intermediário e (c) éxciton Mott-Wannier. Figura retirada da referência [20].

A energia de ligação dos éxcitons está intimamente ligada aos níveis HOMO e LUMO do material orgânico. A diferença entre o HOMO e o LUMO pode fornecer a energia de banda proibida do material,  $E_g$ . No caso dos polímeros conjugados,  $E_g$  geralmente vale entre 1 e 3eV. Devido a esse valor, a luz solar pode excitar elétrons, produzindo transições eletrônicas entre os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$ . Nos semicondutores inorgânicos,  $E_g$  é a diferença entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução. Nos SOs os estados são discretos mas ainda podemos tratá-los como uma distribuição gaussiana de estados, devido à não uniformidades no comprimento de conjugação de polímeros ou a uma morfologia desorganizada por exemplo, afetando a energia dos orbitais HOMO e LUMO. Dessa forma, os níveis HOMO e LUMO podem ser representados por uma distribuição de níveis de energia, que podem assumir valores degenerados [22]. Essa distribuição é convenientemente tratada como uma distribuição gaussiana e é representada na Figura 7.

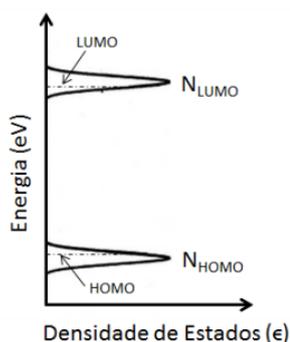


Figura 7 – Diagrama da densidade de estados para um semiconductor orgânico. Figura retirada da referência [22].

Sendo formado por um elétron e um buraco, o éxciton tem carga líquida nula, assim não tem sua mobilidade afetada por um campo elétrico externo. Devido a forte ligação elétron-buraco, os éxcitons ficam localizados em um monômero ou em

uma pequena molécula, e o seu movimento ao longo da cadeia polimérica ou cristal molecular ocorre devido a oscilações térmicas na rede de moléculas orgânicas, levando essas quasi-partículas a traçarem um caminho aleatório por ela. Éxcitons tem um tempo de vida característico na ordem de nanosegundos e podem decair de forma radiativa, que é quando ele decai para o estado fundamental emitindo um fóton, ou de forma não radiativa, quando o processo de decaimento ocorre ao emitir fônons [13].

Os éxcitons do tipo Frenkel não podem ser dissociados a temperatura ambiente ( $k_B \approx 25\text{meV}$ ). Para quebrar a ligação elétron-buraco nos semicondutores orgânicos é necessário o uso de uma morfologia que combine materiais aceitadores e doadores de elétrons. O conceito de heterojunção entre dois materiais com diferentes eletronegatividades foi introduzido, e o primeiro a usá-lo foi Tand [12] et al., levando a uma célula solar de 1% de eficiência. De posse dessa morfologia, o éxciton deve chegar à interface entre esses materiais para ser dissociado. Além disso, a diferença de energias dos estados HOMO e LUMO dos materiais da mistura devem ser maiores que a energia de dissociação do éxciton, para que a separação de cargas seja possível.

### 1.1.3 Portadores de Carga (Pólarons)

O éxciton, ao ser dissociado, gera dois portadores de carga: o elétron e o buraco. O processo de dissociação do éxciton ocorre em partes: a transferência de carga (CT, *charge transfer*) e a separação de carga (CS, *charge separation*), como mostra a Figura 8.

Landau e Pekar propuseram que elétrons de condução em meios dielétricos sejam tratados como pólarons [34], que são quasi-partículas formadas de elétrons rodeados de uma deformação ou excitação coletiva do meio em que se encontram, em outras palavras, pólaron é o resultado da interação do elétron com as vibrações da rede de um cristal [35, 36]. Ao longo dos anos, os materiais foram projetados para transportarem um tipo de carga elétrica, ou seja, elétrons ou buracos. Mas na maioria dos casos a distinção entre os materiais não depende da facilidade com que transportam a carga, mas em relação aos níveis de energia HOMO e LUMO de ambos. Dessa forma, um material é chamado de transportador de buraco se sua energia de ionização, ou seu nível de energia HOMO, se aproxima do nível Fermi do material do eletrodo. Por outro lado, é chamado de transportador de elétrons se sua eletroafinidade, ou seu nível de energia LUMO, se aproxima do nível Fermi do material do eletrodo [37]. Existem vários materiais ambipolares, ou seja, capazes de transportar ambos: elétrons e buracos [38].

Um dos parâmetros mais importantes relacionados aos portadores de carga, e um dos pontos centrais deste trabalho, é a mobilidade de carga. O transporte de carga, na ausência de campo elétrico externo, tem caráter puramente difusivo e pode

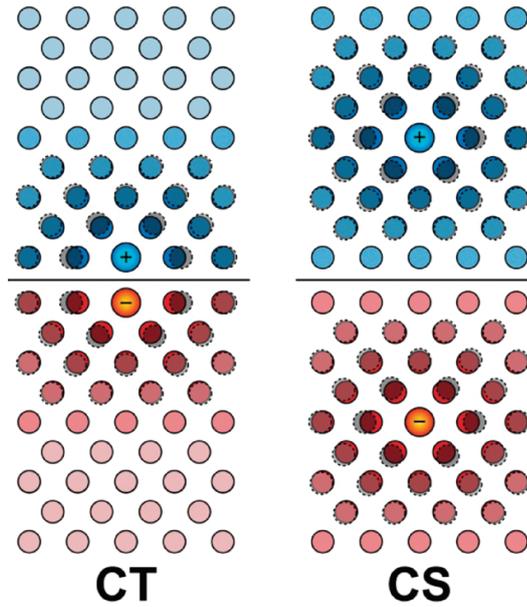


Figura 8 – Representação esquemática dos estados de transferência e separação de carga. Na parte esquerda, CT, as cargas do éxciton são direcionadas para seus materiais respectivos e esses materiais se deformam devido ao campo elétrico das cargas. Na parte direita, CS, as cargas estão separadas o suficiente a ponto de sentirem apenas os efeitos de polarização de seus respectivos materiais. Figura retirada da referência [23].

ser descrita como

$$\langle x^2 \rangle = nDt, \quad (1.1)$$

onde  $\langle x^2 \rangle$  é o deslocamento quadrático médio das cargas,  $D$  é o coeficiente de difusão,  $t$  é o tempo e  $n$  representa um número inteiro igual a 2, 4 ou 6 equivalendo a uma, duas ou três dimensões, respectivamente. Já a mobilidade de carga está relacionada ao coeficiente de difusão  $D$  pela equação Einstein-Smoluchowski

$$\mu = \frac{eD}{k_B T} \quad (1.2)$$

em que  $k_B$  representa a constante de Boltzmann, e  $e$  representa a carga elementar.

Do ponto de vista experimental, existem várias formas de medir a mobilidade, sendo algumas delas: o método do ToF; através das características elétricas medidas em um transistor de efeito de campo (FET, do inglês field-effect transistor); por meio das características elétricas de um diodo formado pelo material de interesse impressado entre dois eletrodos; através da técnica PR-TRMC (do inglês, pulse-radiolysis time-resolved microwave conductivity). O método abordado neste trabalho é um método computacional que simula o ToF, logo, será dada uma breve introdução a respeito deste.

Para medir a mobilidade por meio do ToF, uma camada de alguns microns de espessura do material OS desejado é intercalado entre dois eletrodos. Após, incide-se

um pulso de laser nas proximidades de um eletrodo para a criação de cargas. Ao aplicar uma ddp entre os eletrodos, as cargas criadas percorrerão o material até o eletrodo oposto, gerando uma corrente que é medida em função do tempo. Nota-se, neste método, que em materiais desordenados a faixa de tempo em que a corrente ocorre se alarga em relação a materiais ordenados. A mobilidade pode ser descrita pela forma

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{d}{Et} = \frac{d^2}{Vt} \quad (1.3)$$

onde  $d$  é a distância entre os eletrodos,  $E$  é o campo elétrico,  $t$  é o tempo de transição médio e  $V$  é a voltagem aplicada. Este método funciona tanto para elétrons quanto para buracos [37]. Sobre os fatores que podem afetar a mobilidade dos portadores de carga nos OS, podemos citar o empacotamento molecular, desordem, presença de impurezas, temperatura, densidade de portadores de carga, entre outros [37].

A dependência da mobilidade com a temperatura da camada ativa pode ser descrita como

$$\mu_0 = \mu_\infty \exp\left(-\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right)\right) \quad (1.4)$$

chamada de lei do tipo Arrhenius, ou como

$$\mu_0 = \mu_\infty \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^2\right) \quad (1.5)$$

que é uma expressão que surgiu para a simulação teórica feita por Bäessler et al. [39].  $\Delta$  é a energia de ativação ou altura da barreira de injeção [40], e  $T_0$  a temperatura da energia de ativação [41]. O valor de  $\Delta$  é estimado de 0.3-0.5eV para mobilidades baixas ( $< 10^{-6} \text{cm}^2 / (\text{Vs})$ ) [40], e pode chegar, para a molécula poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) de alta mobilidade ( $\approx 0.1 \text{cm}^2 / (\text{Vs})$ ), a valores como 0.02-0.04eV [41].

A mobilidade de pólarons e éxcitons está intimamente relacionada com fatores como eficiência quântica interna, IQE, e externa, EQE, pois a geração de carga ocorre somente se o éxciton alcança a interface aceitador/doador, e a coleta de carga só ocorre quando os pólarons alcançam os eletrodos. A definição de IQE é

$$IQE = \eta_{ed}\eta_{cc}, \quad (1.6)$$

onde  $\eta_{ed}$  é a eficiência de dissociação de éxciton e  $\eta_{cc}$  é a eficiência de coleta de carga. Multiplicando a IQE pela eficiência de absorção de fótons,  $\eta_A$ , obtém-se a EQE:

$$EQE = \eta_A \eta_{ed} \eta_{cc}. \quad (1.7)$$

Os parâmetros empacotamento molecular, desordem e presença de impurezas não são levados em consideração diretamente no presente trabalho. Aqui é usado,

também, o modelo de Ising, que simula um bloco tri-dimensional com sítios bem definidos e equidistantes entre si, com isotropia do transporte de carga. Já a temperatura tem grande importância para as simulações executadas, tendo em vista que é um parâmetro de entrada do simulador Excimontec e tem relação direta com a mobilidade de portadores de carga.

## 2 Modelo de Ising

As morfologias de heterojunção de volume (do inglês Bulk Heterojunction, BHJ) estão cada vez mais presentes nos dispositivos fotovoltaicos orgânicos [5,42]. Sua complexidade morfológica em nanoescala tem mostrado grande influência na eficiência dos dispositivos orgânicos, sejam eles formados por misturas de polímeros-fulereno, polímero-polímero ou de pequenas moléculas [5]. Neste trabalho, as morfologias BHJ são geradas usando o modelo de Ising.

O modelo de Ising foi proposto por Ernest Ising, sob tutela de Wilhelm Lenz, e usado inicialmente para descrever o fenômeno do ferromagnetismo [43]. Posteriormente, usou-se o modelo para descrever um gás de rede [44], onde o hidrogênio absorvido por uma superfície de ferro é o sistema protótipo; e a liga binária, onde o sistema protótipo é a liga cobre-zinco [43]. Na liga binária, dois tipos de átomos ocupam os sítios de uma rede e recebem energias  $S_i = -1$  para um tipo de átomo e  $S_j = 1$  para o outro tipo. O tratamento que a liga binária recebeu nesse modelo é semelhante ao que foi dado às morfologias geradas com o Ising\_OPV [45], que é um programa desenvolvido por Michael C. Heiber [46] para gerar uma morfologia de camada ativa através do modelo de Ising.

Esse modelo, de Ising, é usado para trabalhar em uma malha de spins (partículas com momento magnético bem definido), podendo esta malha ser em uma, duas ou três dimensões. Os spins nesta malha, em uma organização original aleatória (cada spin podendo assumir o estado *up* ou *down*), interagem entre si. A partir dessas interações os spins podem se inverter (o *up* se torna *down* e viceversa). O valor de spin *up* ou *down* corresponde a moléculas aceitadoras ou moléculas doadoras. Os tratamentos dados a seguir para a grade tratam os sítios como spins somente.

Em uma simulação 1D, o spin escolhido de forma aleatória interage com seus vizinhos próximos, a direita e a esquerda, como mostra a Figura 9. O último spin de uma lateral interage com o último da outra lateral e vice-versa. Esse tipo de tratamento garante ao sistema periodicidade, permitindo também extrapolar um sistema para outro de tamanho maior. O caso em duas dimensões possui um tratamento semelhante. Os spins interagem com seus vizinhos próximos, acima, abaixo, a direita e a esquerda, e os spins que não possuem quatro vizinhos próximos, ou seja, que estão nas bordas, interagem com os do lado oposto em relação ao(s) vizinho(s) que falta(m). O modelo também pode abranger os segundos vizinhos próximos. No caso de duas dimensões mostrado na Figura 9, os spins interagiriam com aqueles imediatamente próximos a eles nas diagonais. O caso em três dimensões não é difícil de ser visualizado, pois

recebe tratamentos análogos aos apresentados para uma e duas dimensões.

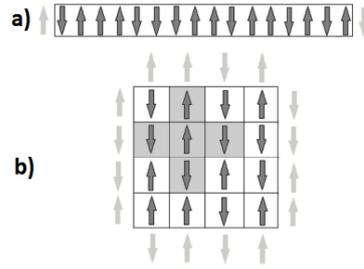


Figura 9 – Representação do modelo de malhas de spins em a) uma dimensão e b) duas dimensões. Figura retirada e adaptada da referência [47].

A ideia de usar uma malha de spins interagentes é obter agrupamentos de spins ordenados, ou seja, um grupo de spins adjacentes no estado *up* ou no estado *down*. Apesar de uma cadeia de spins em uma dimensão não se agrupar, a menos que esteja em  $T = 0$  K [43], em duas e três dimensões há esse agrupamento em temperaturas maiores que o zero absoluto.

Para três dimensões, que se faz uso neste trabalho, é usado o programa de código aberto, ou *open source*, *Ising\_OPV.exe* [45]. A configuração original da grade é aleatória, somente seguindo a proporção 50:50 em relação a spins *up* e *down*. Dois sítios adjacentes aleatórios com spins diferentes são selecionados da grade. Então, a variação de energia total resultante da troca de spins,  $\Delta\epsilon$ , é calculada e usada para determinar a probabilidade de ocorrer o evento de troca.

$$P(\Delta\epsilon) = \frac{\exp[-\Delta\epsilon/(kT)]}{1 + \exp[-\Delta\epsilon/(kT)]}. \quad (2.1)$$

### 2.0.1 Algoritmo de Formação de Ligação

Nesta subseção será abordado o algoritmo de formação de ligação que, no modelo de Ising, trabalha com as ligações de spins na malha [5].

Os autores do *Ising\_OPV.exe* desenvolveram um algoritmo próprio, apelidado de ‘algoritmo de formação de ligação’ (*bond formation algorithm*) [5]. O algoritmo se baseia somente nas ligações de spin orientados no mesmo sentido [48]. As ligações de mesmo sentido de spins são consideradas positivas e as de sentido oposto, negativas. Dessa forma, spins com mesma orientação são considerados ligados, e com orientações opostas, não-ligados.

Um par de spins inversos é sorteado e é chamado de  $i$  e  $j$ . Ambos possuem seis primeiros vizinhos, os quais são distanciados de uma unidade da rede,  $a$ , o qual vale 1, e doze segundos vizinhos, a uma distancia  $a\sqrt{2}$ . Se  $i$  possui  $m$  primeiros vizinhos com orientação iguais as dele, serão  $5 - m$  ligações construídas se o par de sítios tiver

seus spins trocados.  $5 - m$  também representa o número final de ligações de mesmo sentido de spin. A mudança líquida de ligações vale  $5 - 2m$ . De forma análoga, o spin  $j$  tem uma mudança líquida  $5 - 2n$ , com  $n$  sendo o número de primeiros vizinhos com o mesmo sentido de spin de  $j$ . A mudança total vale  $10 - 2m - 2n$ . Usando um argumento semelhante com os segundos vizinhos, a variação de energia total vale

$$\Delta\epsilon = -\Delta N_1 J - \Delta N_2 \frac{J}{\sqrt{2}}, \quad (2.2)$$

onde  $\Delta N_1$  corresponde a mudança nas ligações dos primeiros vizinhos e  $\Delta N_2$  dos segundos vizinhos e  $J$  é dado em termos de  $kT$ .

De posse do valor  $\Delta\epsilon$ , calcula-se a probabilidade descrita por 2.1 e um gerador de números aleatórios é usado para a tomada da decisão de troca ou não dos spins. Como os pares de spins são alterados de forma a manter um spin *up* e um spin *down*, o número total de spins permanece o mesmo, mantendo a proporção 50:50. Cada tentativa de troca de spins, sendo bem sucedida ou não, é contada até alcançar o número de passos de Monte Carlo desejado. Cada passo de Monte Carlo (em inglês *MC steps*) é definido como o número de sítios da grade de spins [49]. Dessa forma, cada sítio em um passo de MC tem a chance de ser selecionado pelo menos uma vez. Quanto maior o número de passos de MC, maiores são os agrupamentos de spins [5,49], como mostra a Figura 10.

## 2.0.2 Algoritmo de Suavização

Nesta subseção será apresentado o algoritmo de suavização, encontrado dentro do *Ising\_OPV.exe* e acessível pelo mesmo, no momento de geração das morfologias [5].

De maneira geral o algoritmo de suavização, que foi desenvolvido pelos mesmos criadores do *Ising\_OPV.exe* e do algoritmo na subseção anterior [5], elimina ilhas de spins, que são spins em um estado específico (*up* ou *down*) completamente cercados por spins do outro estado (*down* ou *up*). Adicionalmente, o algoritmo também pode suavizar as interfaces aceitadoras/doadoras do material em questão.

Neste algoritmo, os primeiros, segundos e terceiros vizinhos de cada sítio são verificados e seus estados constituem um fator de rugosidade. Existem 26 vizinhos, somadas essas três categorias. Por exemplo, se um sítio *up* está cercado na maior parte por sítios *down*, seu fator de rugosidade será alto, que fica entre 0 e 1. Ao escolher um fator de rugosidade desejado, cada sítio da grade é percorrido e se o fator de rugosidade estiver acima do valor estipulado, o sítio é alterado. A morfologia da grade não é alterada significativamente para valores iguais ou acima de 0.52 de rugosidade desejada. Não há mudança significativa para nenhum tamanho de domínio médio da grade [48]. Podem haver flutuações na proporção 50:50 de spins *up* e *down* depois

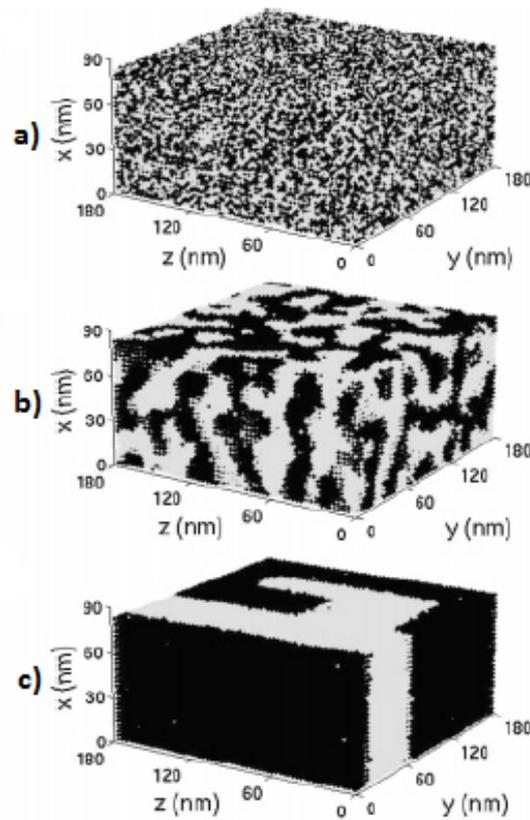


Figura 10 – Representação da malha de spins 3D, com: a) os estados de spin selecionados aleatoriamente; b) após 400 passos de Monte Carlo; c) após 400000 passos de Monte Carlo. A cor clara representa um estado de spin e a escura, outro. Figura retirada e adaptada da referência [49].

de aplicado o algoritmo de suavização. A flutuação passa a ser uma ligeira diferença quando há uma proporção não igual de spins, sendo que o spin de menor incidência terá seu número diminuído pelo algoritmo de suavização [5].

O tamanho dos domínios é calculado pela relação  $d = \frac{3V}{A}$ , com  $V$  sendo o volume da grade de spins e  $A$  sendo a área interfacial entre os domínios de spin up/down (moléculas aceitadoras/doadoras) [50–57]. A Figura 11 mostra um exemplo da aplicação do algoritmo de suavização.

A tabela 2.0.2 expõe os parâmetros gerais usados na geração das morfologias usadas neste trabalho. De posse desses parâmetros, foram feitas 15 morfologias 50nmX50nmX200nm com tamanho de domínio aproximado de 6nm cada e, após o algoritmo de suavização, com fração de volume aproximadamente em 50% para cada estado de spin.

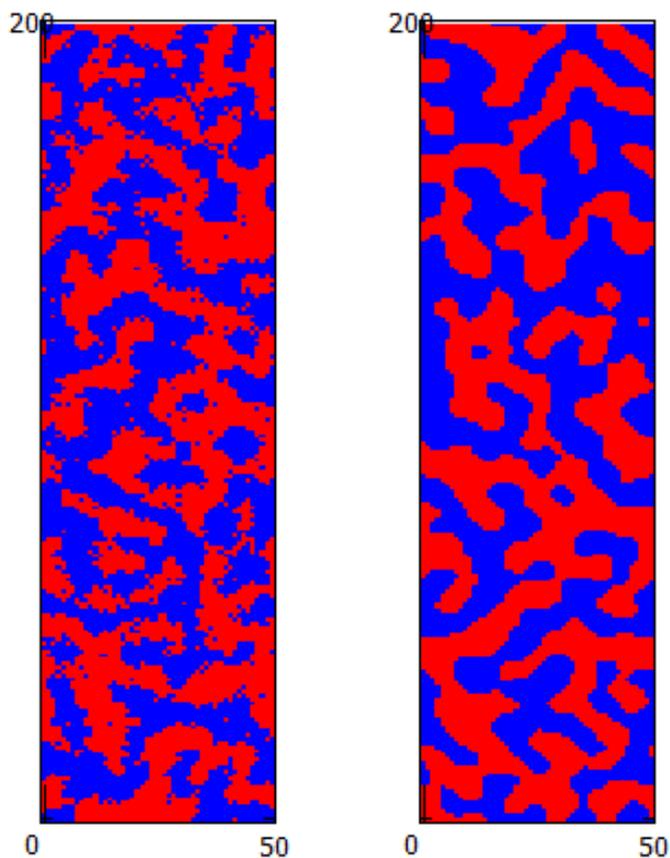


Figura 11 – Seções transversais do dispositivo orgânico simulado obtidas através do programa *Ising\_OPV.exe*, representando morfologia criada sem suavização a esquerda e com suavização a direita.

Tabela 2 – Principais parâmetros usados para geração das morfologias usando o *open source Ising\_OPV.exe*

Parâmetros	Valores
x	50nm
y	50nm
z	200nm
J	0.4kT
fração de volume de cada tipo	0.5
fator de rugosidade	0.52
passos de MC	200
contornos periódicos	x, y, z

### 3 Monte Carlo Cinético

O nome Monte Carlo refere-se a uma vasta gama de algoritmos que usam números aleatórios para resolver problemas do mundo real [58]. Foi desenvolvido inicialmente para descrever a difusão de neutrons [58]. Na época do surgimento dos primeiros métodos de Monte Carlo, também foi originado o algoritmo de Metropolis [59], usado para o estudo de sistemas no estado de equilíbrio. Embora seja utilizado até hoje, o algoritmo de Metropolis não descreve a evolução do sistema em função do tempo.

Para esse objetivo existe o método de simulação da dinâmica molecular (MD, do inglês *molecular dynamic*). Usando as equações clássicas do movimento, o sistema avança gradativamente no tempo. O MD é bastante usado para descrever a dinâmica de um conjunto de milhares ou milhões de átomos. Se a escolha do potencial interatômico for precisa do ponto de vista das forças atômicas do material, em geral a evolução do sistema é bem precisa em relação ao sistema físico real [60]. A principal limitação do método MD é o tempo de simulação. Já que trata de intervalos de tempo típicos de vibração atômica,  $\sim 10^{-15}$ s, o tempo de simulação comumente não ultrapassa um microssegundo [60]. O método Monte Carlo cinético é um meio de contornar esse problema.

O kMC, do inglês *kinetic Monte Carlo*, é um método da gama de algoritmos Monte Carlo e trata o sistema como uma sucessão de estados [60]. Cada estado depende apenas do anterior e tem um tempo associado a mudança de estado. Essas características fazem o kMC um algoritmo sequencial, preenchendo as propriedades de uma cadeia de Markov [61,62].

Um estado se refere a todo o sistema, e não a um conjunto de partículas presente nele. Por exemplo, em um sistema físico microscópico, os átomos vibram em torno de uma posição de equilíbrio numa distribuição geométrica cristalina. Suponha que exista um átomo intersticial, ou seja, localizado entre os componentes da rede cristalina. A cada instante, por conta da vibração, os componentes da rede e o átomo intersticial estão em posições diferentes, por conta da vibração. Se retirarmos a energia do sistema, ele entrará em um estado de equilíbrio. Adicionando novamente energia, após algum tempo a energia é retirada novamente. Se todos os átomos voltarem para a mesma posição de equilíbrio, não houve mudança de estado. Porém, se o átomo intersticial saltar para outro “buraco” na rede ou “empurrar” outro átomo neste, o sistema não voltará para a mesma posição ao retirarmos energia. Isso significa que o estado do sistema mudou [60]. A Figura 12 ilustra as mudanças de estado, chamados de  $i$  e  $j$ .

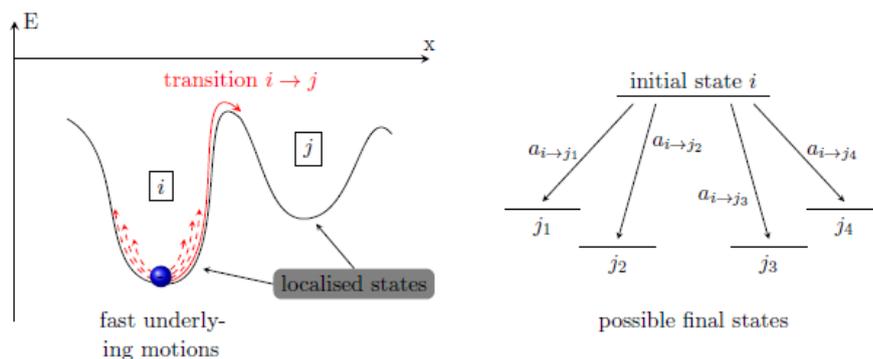


Figura 12 – Esquema de estados de longa duração e possíveis saltos entre estados. A esquerda, estados de energia  $i$  e  $j$ , com as variações energéticas dentro de cada estado representadas pelas linhas tracejadas. A direita, o ponto de vista necessário para uso do método de Monte Carlo. Figuras retiradas e adaptadas da referência [63].

O sistema, ao migrar de estado para estado, perde informação de como alcançou o estado atual, tendo em vista que a informação dos fenômenos de vibração ocasionados pela mudança de estado para estado são perdidos, devido ao tempo relativamente mais curto destes em relação a mudança de estado. Assim, o fenômeno da troca de estados pode ser chamado de um evento infrequente e existe uma taxa relacionada a mudança de um estado para cada um dos estados possíveis. Na Figura 12, a direita, as taxas são representadas por  $a_{i \rightarrow j}$ . Essas taxas são probabilidades ( $s^{-1}$ ) de mudança para o estado posterior. A taxa depende unicamente do potencial envolvido: da forma de poço do potencial do estado inicial, a barreira de potencial entre o estado inicial e final, e mais fracamente, da forma de poço de potencial do estado final [60]. Como a transição de estado para estado depende somente das constantes de taxa, o caminho para uso do método de Monte Carlo cinético é traçado pelo uso de procedimento estocástico.

Como dito acima, o sistema seguirá uma cadeia de Markov, ou seja, não dependendo do estado anterior e, assim, a cada incremento de tempo o sistema possui a mesma probabilidade de saltar de um estado para outro. O comportamento da probabilidade, dessa forma, é análogo ao do decaimento nuclear. Assim, podemos descrever a probabilidade do sistema permanecer no mesmo estado como

$$p_{\text{permanecer}}(t) = \exp(-a_{\text{tot}}t), \quad (3.1)$$

onde  $a_{\text{tot}} = \sum_j a_{ij}$  é a taxa total de escape do estado atual  $i$ , com  $a_{ij}$  sendo a taxa de sair do estado  $i$  para o estado  $j$ . Assumindo a função distribuição de probabilidade para o primeiro salto entre estados como  $p(t)$ , ao longo de um tempo  $t'$ , a integral de

$p(t)$  vale  $1 - p_{\text{permanecer}}(t')$ . Dessa forma, derivando essa igualdade, temos

$$p(t) = a_{\text{tot}} \exp(-a_{\text{tot}}t). \quad (3.2)$$

Analogamente,

$$p_{ij}(t) = a_{ij} \exp(-a_{ij}t). \quad (3.3)$$

e também achamos o tempo médio de escapar do estado

$$t = \int_0^{\infty} tp(t)dt = \frac{1}{a_{\text{tot}}}, \quad (3.4)$$

Aplicando o logaritmo natural na equação 3.2, temos

$$t = -(1/a_{\text{tot}}) \ln(r_1) \quad (3.5)$$

com  $r_1 = \frac{p(t)}{a_{\text{tot}}}$  tendo dimensão de probabilidade. Uma forma apropriada para gerar um tempo aleatório necessário ao algoritmo kMC é gerar um número aleatório  $r_1 \in (0, 1)$  e substituí-lo na Equação 3.5.

Existem dois processos em que é necessário o uso de números aleatórios. Um é para definir o tempo usado para o possível salto entre estados. Outro é para definir qual estado final o sistema deverá seguir. Todo o processo do kMC isso pode ser pensado como um passo a passo [58]

- todos os parâmetros necessários para a simulação do sistema são definidos. Também são definidas as condições de término da simulação, como  $t_{\text{max}}$ ;
- ao identificar as transições possíveis a partir do estado atual do sistema, calcula-se as taxas dos processos físicos possíveis de ocorrer,  $a_{ij}$ , que espelham a probabilidade de ocorrência da transição para os estados  $j$ , e a soma  $a = a_{\text{tot}} = \sum_j a_{ij}$  é calculada;
- dois números aleatórios são gerados,  $r_1 \in (0, 1)$  e  $r_2 \in (0, a)$ .  $r_1$  implica no tempo  $\tau$  passado antes que a transição seja executada, conforme a Eq. 3.5, e  $r_2$  escolhe uma transição  $\mu$  do conjunto de todas as transições possíveis para o estado atual, satisfazendo a condição:

$$\sum_{j=1}^{\mu-1} a_{ij} < r_2 \leq \sum_{j=1}^{\mu} a_{ij} \quad (3.6)$$

- o tempo de simulação  $t$  é avançado em  $\tau$  e a configuração do sistema é atualizada após a transição  $\mu$ ;
- os três passos anteriores se repetem até que as condições de término da simulação sejam satisfeitas.

No programa usado, *Excimontec.exe* [64], existem duas linhas de tratamento das taxas de salto dos pólarons, a que segue o formalismo de Miller-Abrahams e a expressão de Marcus [37]. No formalismo de Miller-Abrahams, que foi originalmente descrito para descrever o transporte de carga em semicondutores inorgânicos dopados, a taxa de salto,  $a_{ij}$  é expressa como

$$a_{ij} = \nu \exp(-2\gamma R_{ij}) \begin{cases} \exp\left(-\frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{k_B T}\right), \epsilon_j > \epsilon_i \\ 1, \epsilon_j < \epsilon_i \end{cases}, \quad (3.7)$$

com  $\nu$  significa a tentativa de frequência de salto,  $R_{ij}$  a separação entre os sítios  $i$  e  $j$ ,  $\gamma$  é o fator de overlap, e  $\epsilon_i$  e  $\epsilon_j$  são as energias dos sítios [37]. Já a taxa de salto de Marcus [37] é descrita como

$$a_{ij} = \frac{t^2}{\hbar} \left[ \frac{\pi}{k_B T \lambda} \right]^{1/2} \exp \left[ -\frac{(\lambda + \epsilon_j - \epsilon_i)^2}{4\lambda k_B T} \right] \quad (3.8)$$

onde o termo  $t^2$  representa o termo de salto ou acoplamento entre duas unidades (moléculas) vizinhas, e  $\lambda$  é a energia de reorganização. A Taxa de salto de Marcus, que é a utilizada em nossas simulações, deve ser usada em materiais onde o termo de salto é da ordem ou menor que a energia de reorganização, que é a faixa de valores onde o modelo de Marcus é válido [65].

## 4 Resultados

As simulações no presente trabalho foram feitas no programa open-source *Excimontec.exe* [64] e *Ising\_OPV.exe* [45], mencionados anteriormente. Com 15 morfologias geradas no programa *Ising\_OPV.exe*, foi simulada a camada ativa de uma célula solar de estrutura BHJ. Uma representação dessas morfologias é mostrada na Figura 13.

O tamanho médio dos domínios dos materiais é de 6 sítios e foi escolhido de forma a não beneficiar excessivamente o transporte de pólarons ao longo da camada ativa. Adicionalmente, tamanhos de bloco muito grandes facilitam o transporte de carga e dificultam levemente a migração de éxciton para a interface de material doador/aceitador, além de dificultar a recombinação de portadores de carga [63].

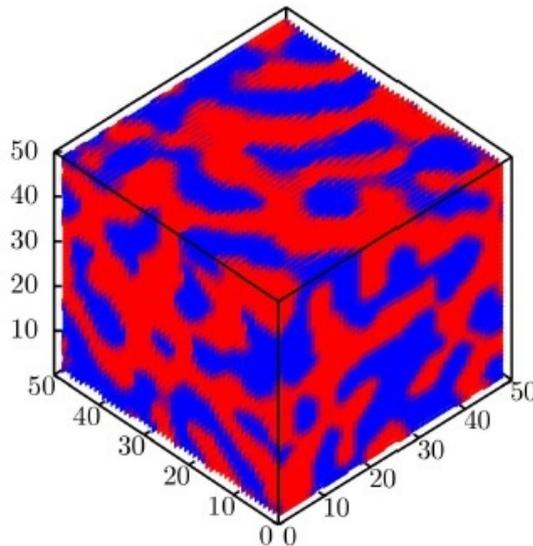


Figura 13 – Representação da morfologia tipo BHJ, com dimensões 50nmX50nmX50nm.

Com um número maior de morfologias, é possível gerar dados mais confiáveis que são obtidos da média dos dados de todas as morfologias usadas. Cada uma delas está na escala 50nmX50nmX200nm, sendo 200nm a espessura estimada para a camada ativa da célula solar simulada [66–68].

Para serem extraídos, os portadores de carga devem se deslocar ao longo da camada ativa. Os buracos saltam ao longo das moléculas doadoras e de molécula em molécula e alcançam o ânodo. Os elétrons, analogamente, pelas moléculas aceitadoras, atingem o cátodo. Em polímeros, o transporte de carga ocorre entre as moléculas e dentro das moléculas, ao longo da cadeia polimérica. Já nas pequenas moléculas, o transporte ocorre entre as moléculas, enquanto que o transporte dentro de cada

molécula é praticamente inexistente. Dessa forma, o transporte de carga é bastante afetado, principalmente em pequenas moléculas, pelo transporte de carga intermolecular e, logo, pelo empacotamento molecular. Nas morfologias usadas neste trabalho, a cristalinidade é assumida presente em toda a camada ativa.

Existem diversas técnicas de medir a mobilidade dos portadores de carga em semicondutores orgânicos [69]. Nelas, a mobilidade medida em diferentes técnicas podem ter diferentes valores. Isso se deve a fatores como o tipo de processamento do material, como por exemplo o recozimento térmico, que pode melhorar a cristalização da camada ativa e, também, a fatores como a densidade de portadores e o campo elétrico interno aplicado nas diferentes técnicas [25].

No sistema computacional (Icncano) de nosso grupo de pesquisa, executamos o *Excimontec.exe* em posse das 15 morfologias mencionadas, em computação paralela, com o objetivo de obter dados referentes à mobilidade dos portadores de carga do material semicondutor N2200:PTzBI rapidamente. O tipo de teste usado foi o ToF. A relação da mobilidade com a temperatura, variando diversos parâmetros, foi obtida. Os primeiros dados são referentes ao parâmetro taxa de salto (vide Anexo I, na área destinada aos pólarons). Ambos, elétrons e buracos tiveram suas mobilidades obtidas conforme mostra as Figuras 14 e 15. Nota-se uma dependência da mobilidade com as diferentes taxas de salto, o que era esperado tendo em conta que a taxa de salto é um parâmetro necessário para o cálculo da probabilidade do pólaron saltar para outra molécula.

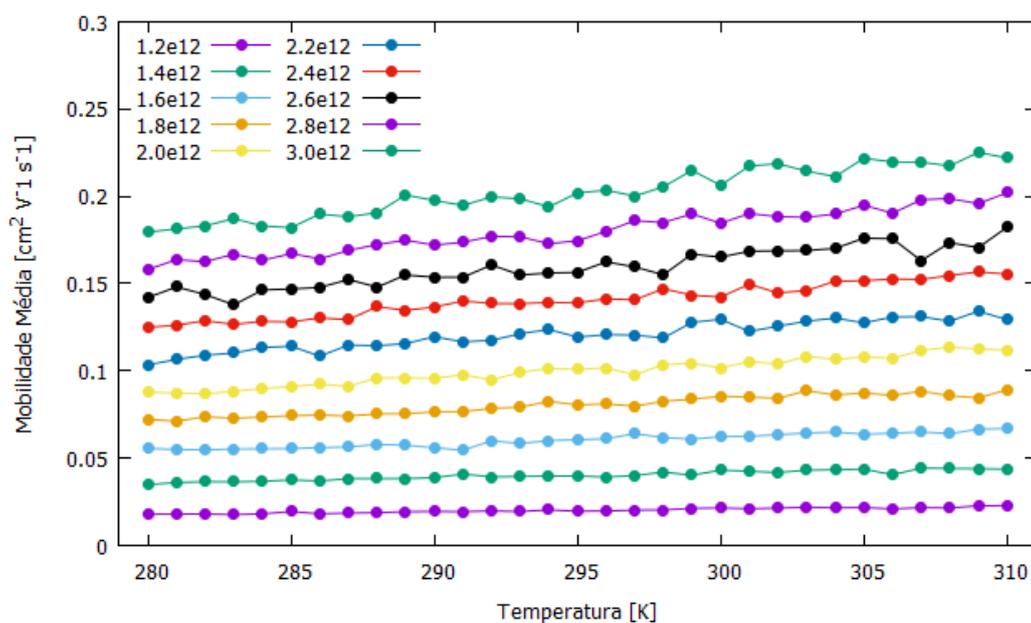


Figura 14 – Relação mobilidade em função da temperatura, para diversas taxas de salto para os elétrons.

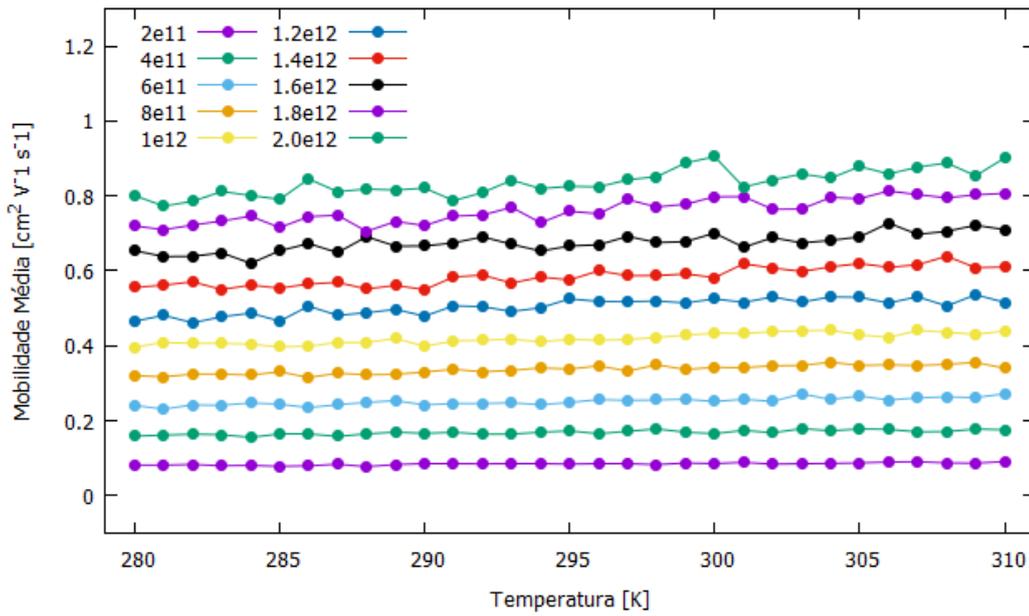


Figura 15 – Relação mobilidade em função da temperatura, para diversas taxas de salto para os buracos.

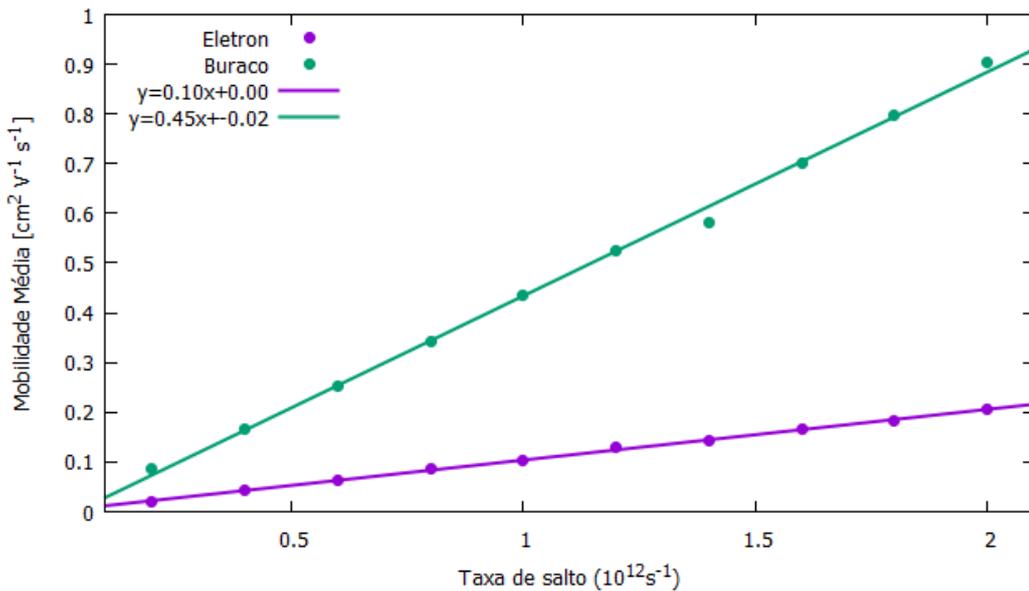


Figura 16 – Mobilidade em função da taxa de salto, para elétrons e buracos a temperatura 300K.

Os dados referentes ao parâmetro localização foram obtidos e constam nas Figuras 17 e 18. Ambos os gráficos apresentam uma grande dependência desse parâmetro com a mobilidade dos portadores de carga. Estando a mobilidade em escala logarítmica, nota-se uma grande diferença entre as mobilidades de buraco e elétron, assim como nas Figuras 14 e 15. A localização de pólarons tem um significado importante nos semicondutores orgânicos. Quando o material é desordenado, é esperada uma localiza-

ção de pólarons alta. Porém mesmo em materiais orgânicos com alta cristalinidade, um tipo de localização chamada localização de Anderson surge quando a periodicidade do cristal é quebrada por impurezas e contornos de grão por exemplo [70]. Por outro lado, a característica de localização dos portadores de carga dá aos semicondutores orgânicos uma resistência, em termos elétricos, às impurezas introduzidas durante a síntese destes materiais. Dessa forma, os níveis de dopagem correspondente a razão dopante:semicondutor podem ser de  $10^{-2}$  a  $10^{-1}$  nos orgânicos, enquanto nos inorgânicos, quando essa razão chega a  $10^{-3}$ , é considerada uma dopagem extremamente pesada [71].

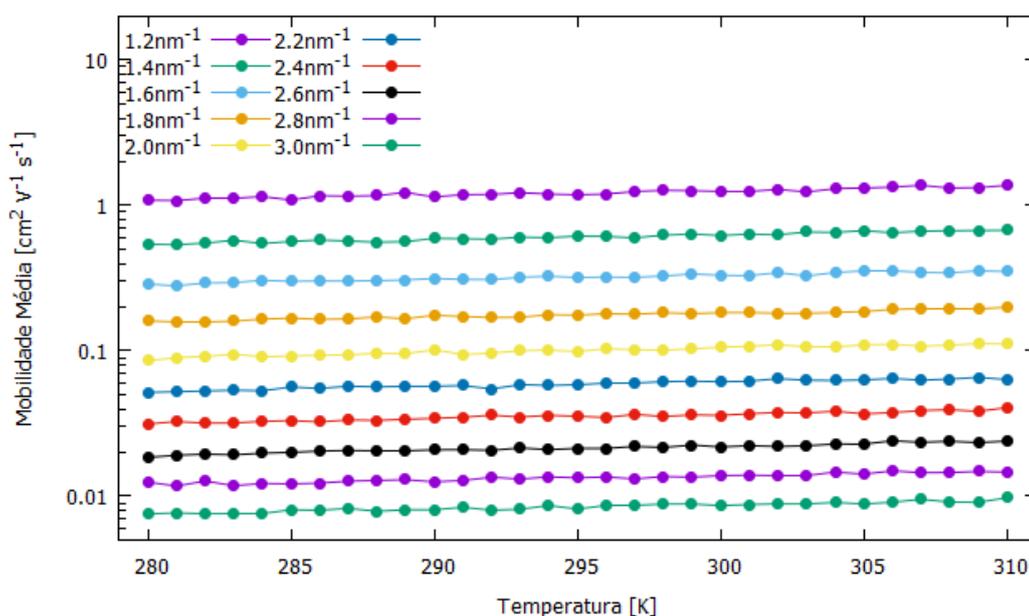


Figura 17 – Relação mobilidade em função da temperatura, para diversos valores de localização de elétrons.

Conforme o tamanho dos sítios é variado, a mobilidade dos pólarons sofre uma drástica alteração, notada nas Figuras 20 e 21. Numerosos estudos apontam que moléculas com núcleos rígidos, simétricos e planos permitem melhores interações  $\pi$ - $\pi$ , uma maior organização cristalina e uma maior mobilidade de buraco [72–77]. Também defende-se o empilhamento  $\pi$ - $\pi$  para aprimorar o transporte intermolecular [37].

A cristalinidade, o empilhamento  $\pi$ - $\pi$  e a proximidade das interações  $\pi$ - $\pi$  em SOs são responsáveis pelo aumento da mobilidade de portadores de carga [25]. Nas treliças usadas neste material, é assumido uma cristalização perfeita. Foi simulado, dessa forma, um material mais compacto, levando em consideração o tamanho dos sítios da cadeia. Dessa forma, ao aumentarmos o tamanho do sítio de 1nm até 2.4nm, nota-se uma grande diminuição da mobilidade de elétrons e buracos. Ao mesmo tempo, uma distância maior entre os monômeros implica em uma maior dificuldade

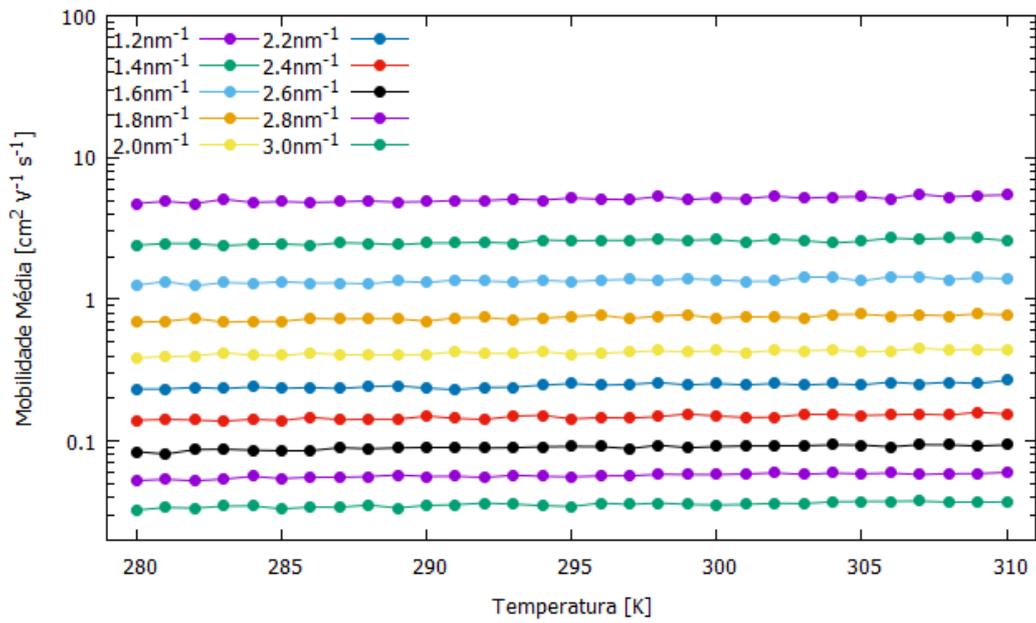


Figura 18 – Relação mobilidade em função da temperatura, para diversos valores de localização de buracos.

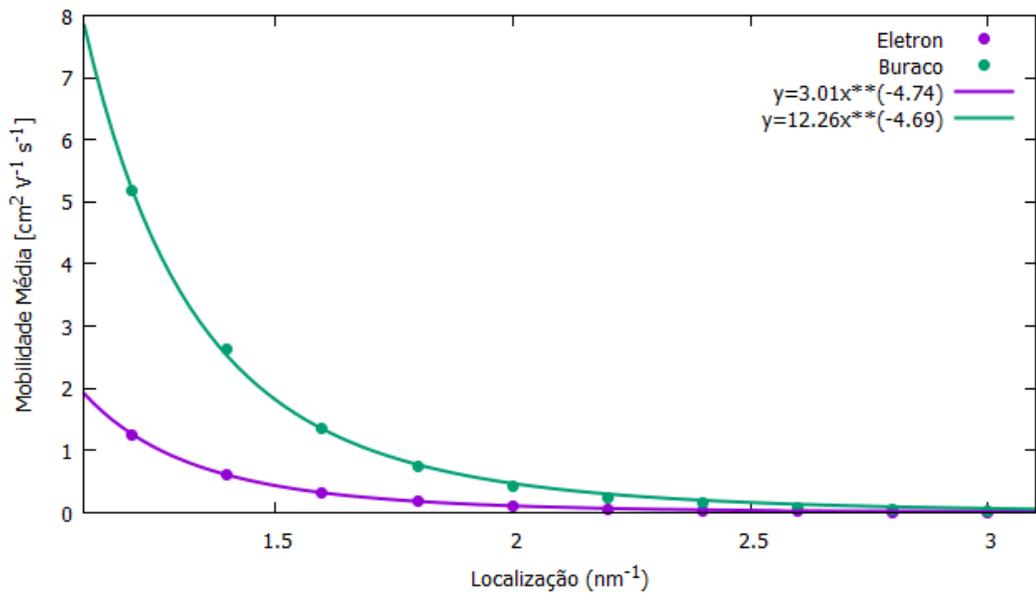


Figura 19 – Relação mobilidade em função da localização, para buracos e elétrons a temperatura 300K.

dos portadores de carga, com altos índices de localização, de saltarem para as moléculas vizinhas.

A densidade de portadores de carga também influencia a mobilidade. Recentemente a mobilidade dos portadores de buracos no poliparafenilenonileno foi calculada com valores distintos para diferentes configurações [78]. Nas configurações

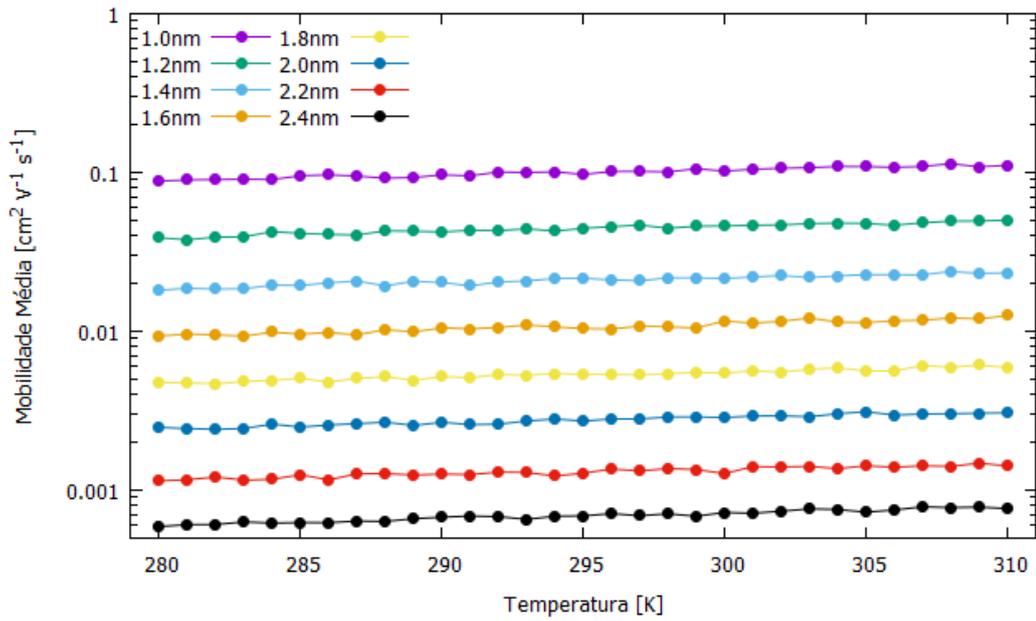


Figura 20 – Relação mobilidade em função da temperatura, variando o tamanho dos sítios da grade, para elétrons.

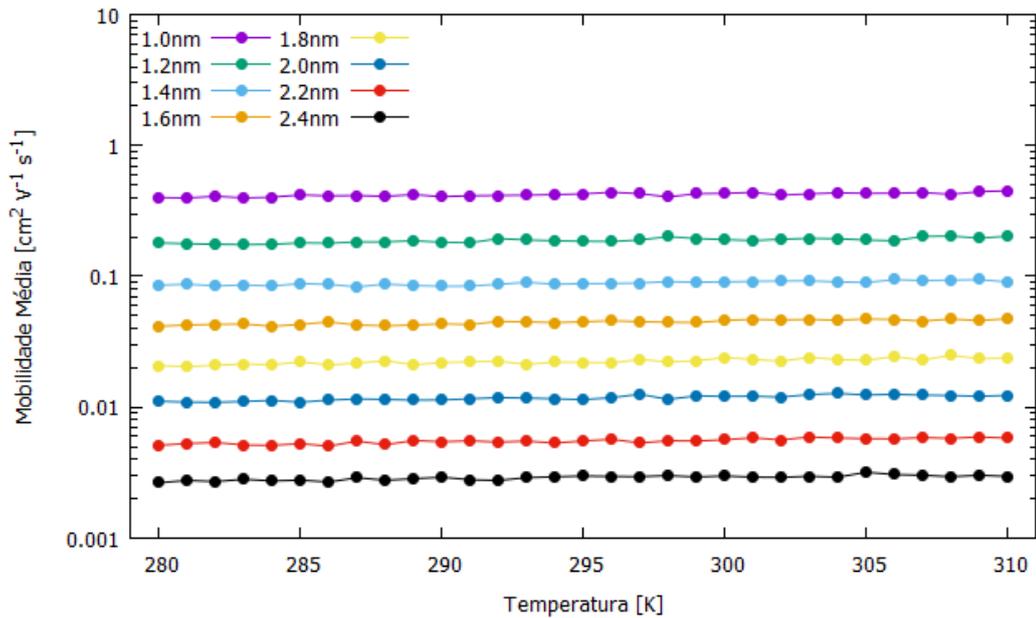


Figura 21 – Relação mobilidade em função da temperatura, variando o tamanho dos sítios da grade, para buracos.

de transistor e diodo a mobilidade apresentou valores  $10^{-4} cm^2/Vs$  e  $10^{-7} cm^2/Vs$  respectivamente [78]. Toda essa diferença é devida a densidade de cargas injetadas, que é maior na configuração de transistor [37, 79]. A explicação de Coropceanu et al. [37] indica as armadilhas na rede em que as cargas ficam aprisionadas: quando a densidade de portadores aumenta as armadilhas presentes na blenda se tornam ocupadas, dificultando o aprisionamento de portadores adicionais.

Em nossas simulações o algoritmo de suavização foi implementado, eliminando sítios-ilha de um material imersos em outro diferente. Mesmo com o algoritmo de suavização de armadilhas, foi detectado um aumento de mobilidade em função da densidade de portadores, conforme é mostrado na Figura 22. Apesar da eliminação destas ilhas a camada simulada pode apresentar armadilhas devido a curvatura da interface doador-aceitador, por conta da natureza da heterojunção em massa. O comportamento apresentado no gráfico segue quase constante para baixa densidade de portadores e, para densidades de  $10^{16}\text{cm}^{-3}$  e acima, o gráfico apresenta uma dependência de lei de potência [78].

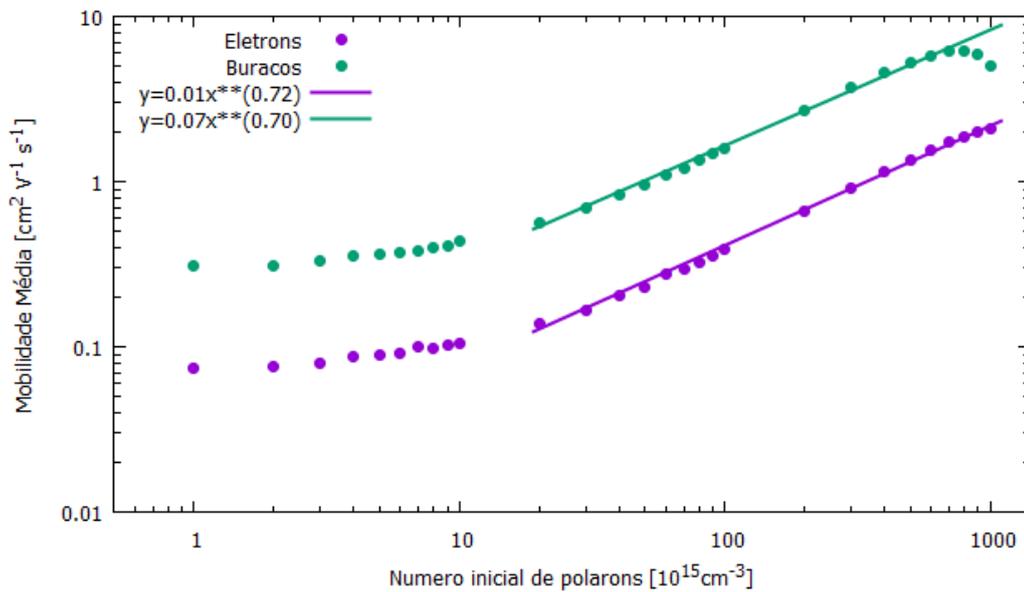


Figura 22 – Relação número inicial de pólarons em função da mobilidade, para buracos e elétrons a 300K. O ajuste foi aplicado nas regiões lineares do gráfico: [20:1000] para elétrons e [20:700] para buracos.

Na relação da mobilidade com a temperatura, Figuras 23 e 24, a mobilidade foi relacionada com a temperatura pelas expressões  $\mu \propto \exp(-\Delta/(k_B T))$  e  $\mu \propto \exp(-(T_0/T)^{-2})$ , respectivamente [78]. Para a Fig. 23 o valor da energia de ativação,  $\Delta$ , é 0.016eV para buracos e 0.039eV para elétrons, usando os parâmetros de entrada descritos no Anexo I. Enquanto que a temperatura da energia de ativação,  $T_0$ , na Fig. 24 vale 278.83K e 161.55K para elétrons e buracos, respectivamente. Os valores da energia de ativação obtidos colocam a mobilidade obtida dentro do obtido para materiais com altos índices de mobilidade ( $0.1\text{cm}^2/(Vs)$ ) [37].

Como última medida da mobilidade, a voltagem aplicada foi variada, como mostra a Figura 25. O aumento dos valores da mobilidade são evidentes quando a voltagem se aproxima de zero. Inicialmente, percebeu-se que baixas voltagens resultavam em melhores mobilidades, e foi escolhido o padrão -0.002V, o que corresponde

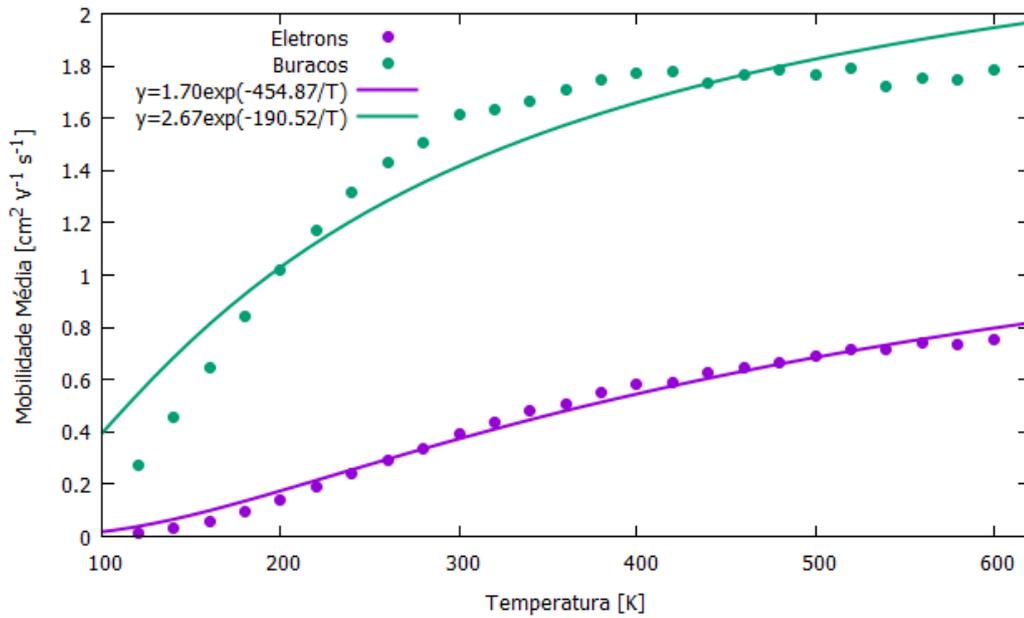


Figura 23 – Mobilidade em função da temperatura, com ajuste das curvas feito usando a Eq. 1.4.

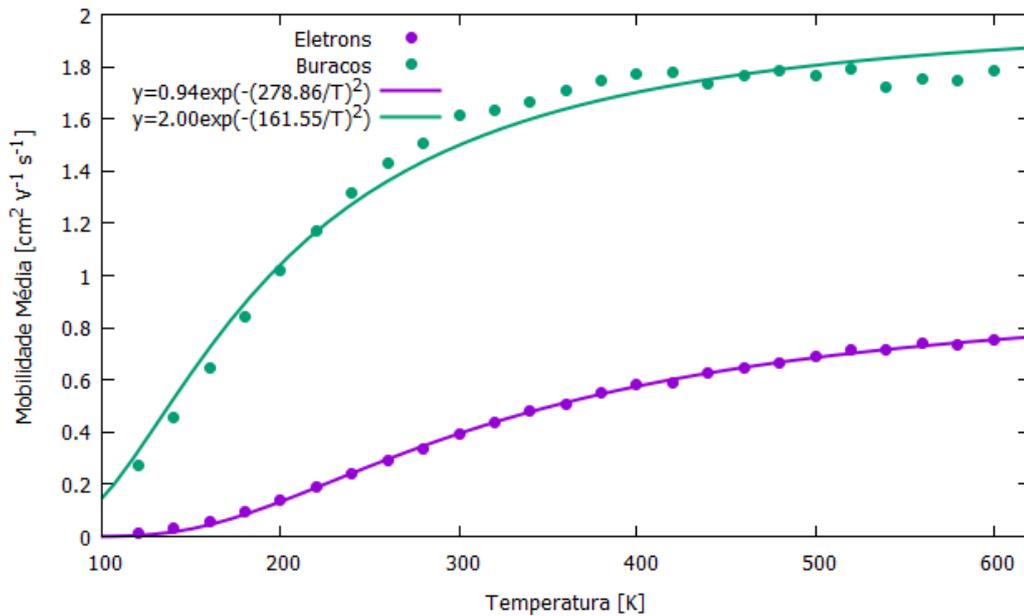


Figura 24 – Mobilidade em função da temperatura, com ajuste das curvas feito usando a Eq. 1.5.

a  $10^4 \text{V/m}$  em módulo. Os altos valores, em módulo, da voltagem que correspondem a baixos valores de mobilidade dos pólarons fazem referência ao regime de Marcus invertido [65]. Heiber e Dhinojwala [80] usaram  $10^7 \text{V/m}$  em suas simulações, e afirmaram que  $10^6$ - $10^7 \text{V/m}$  é a faixa de valores comum para a corrente de curto circuito. Os altos valores da mobilidade observados nos gráficos anteriores pode ser resultado da nossa escolha pela voltagem usada.

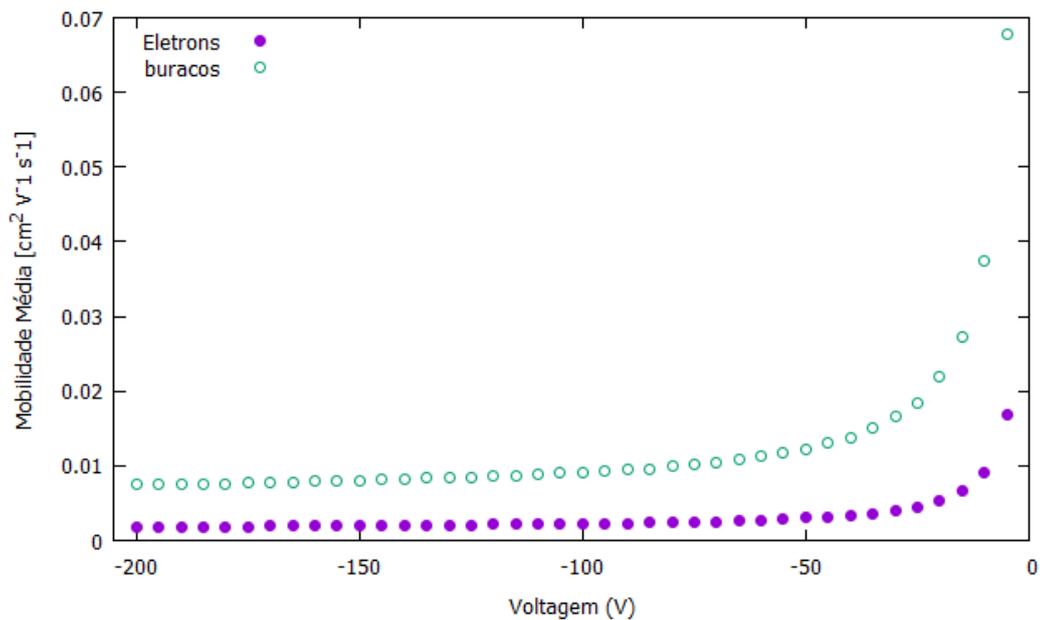


Figura 25 – Mobilidade em função da temperatura, com fit feito usando a Eq. 1.5.

Na simulação para obter a eficiência quântica interna, foram variados três parâmetros: taxa de recombinação de carga, tamanho dos sítios da rede e localização dos pólarons ou delocalização inversa dos pólarons.

Nas Figuras 26 e 27, a diferença está na voltagem interna aplicada. Quando a voltagem é de  $-0.2V$  e a taxa de recombinação está em  $10^7s^{-1}$ , a recombinação bimolecular, que é quando dois pólarons gerados a partir de diferentes éxcitons se recombinam, apresenta o único valor significativo em relação a recombinação geminada do intervalo da taxa de recombinação. Exceto por esse caso, a recombinação geminada domina o processo de recombinação para ambas voltagens. Com  $-0.8V$  aplicados, a IQE decresce mais rapidamente com o aumento da taxa de recombinação.

Heiber et al. 2012 [80] usaram para suas simulações o valor de  $10^{15}s^{-1}$  para recombinação de carga, após, Heiber et al. 2016 [81] usaram o valor  $10^{11}s^{-1}$ . Para nossas simulações da IQE em função de outros parâmetros, foi escolhido o valor  $10^{11}s^{-1}$ . Na Figura 28, apesar da não suavidade do gráfico, a tendência decrescente é evidente, como mostra o fit linear aplicado. Já na Figura 29, a dependência da IQE em relação ao tamanho dos sítios desenha uma curva normal assimétrica positiva, e mostra que, para os parâmetros usados neste trabalho,  $1,5nm$  como tamanho médio dos sítios da rede é a melhor alternativa para o aumento do IQE, a despeito das Figuras 20 e 21, que indicam que quanto menor o valor dos sítios, maior a mobilidade dos portadores de carga.

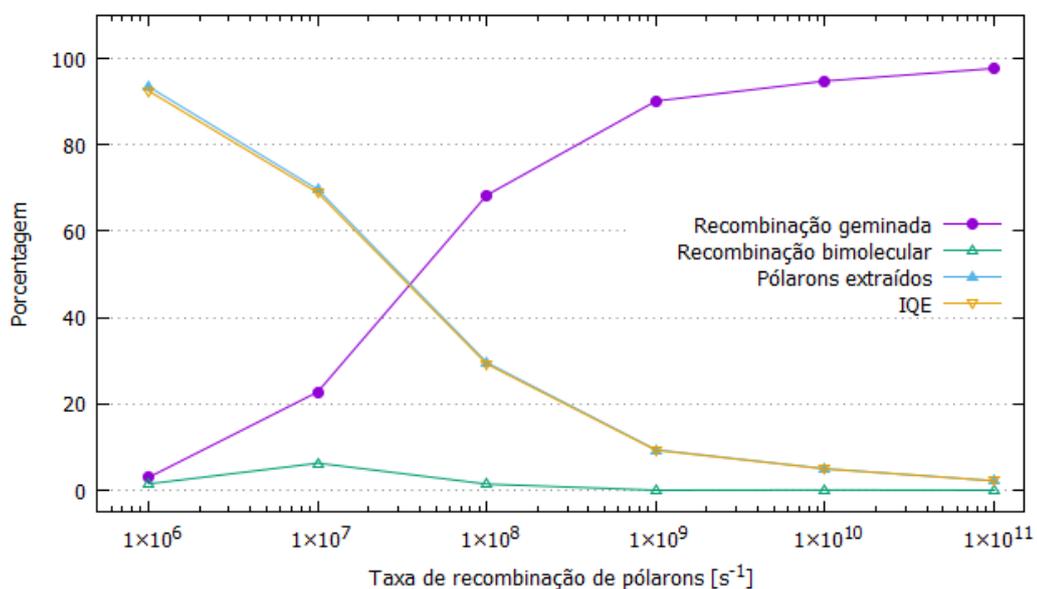


Figura 26 – Diversos parâmetros em função da taxa de recombinação, para -0.2V.

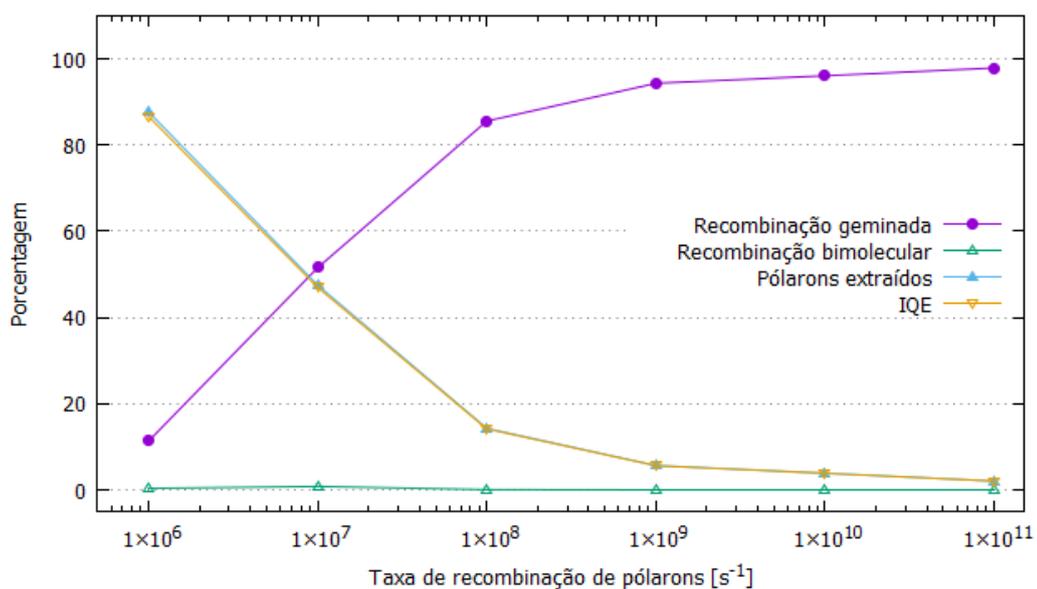


Figura 27 – Diversos parâmetros em função da taxa de recombinação, para -0.8V.

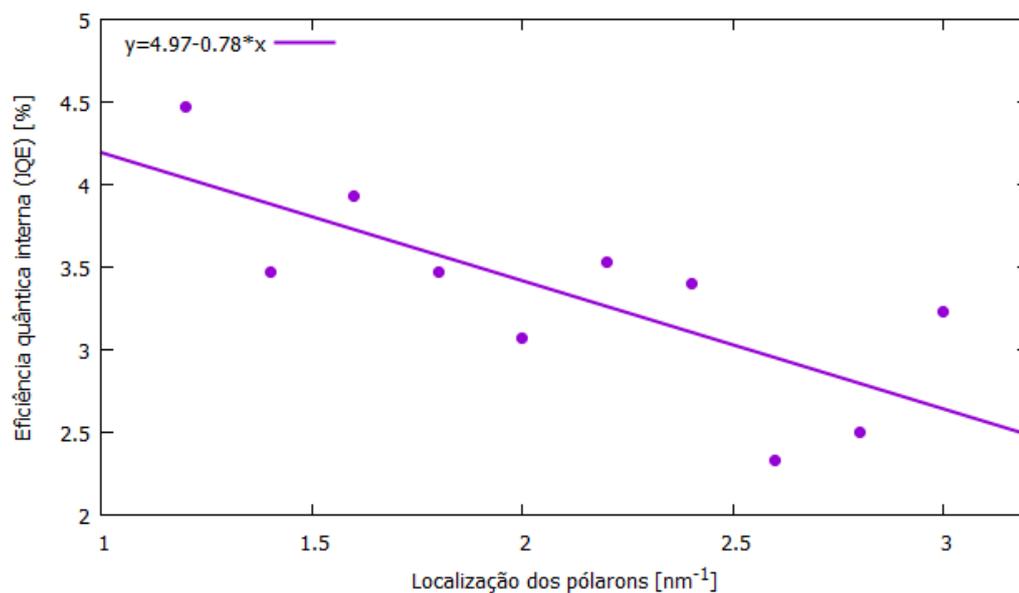


Figura 28 – IQE em função da localização dos pólarons com fit linear, indicando a correlação decrescente dessas duas grandezas, para -0.8V.

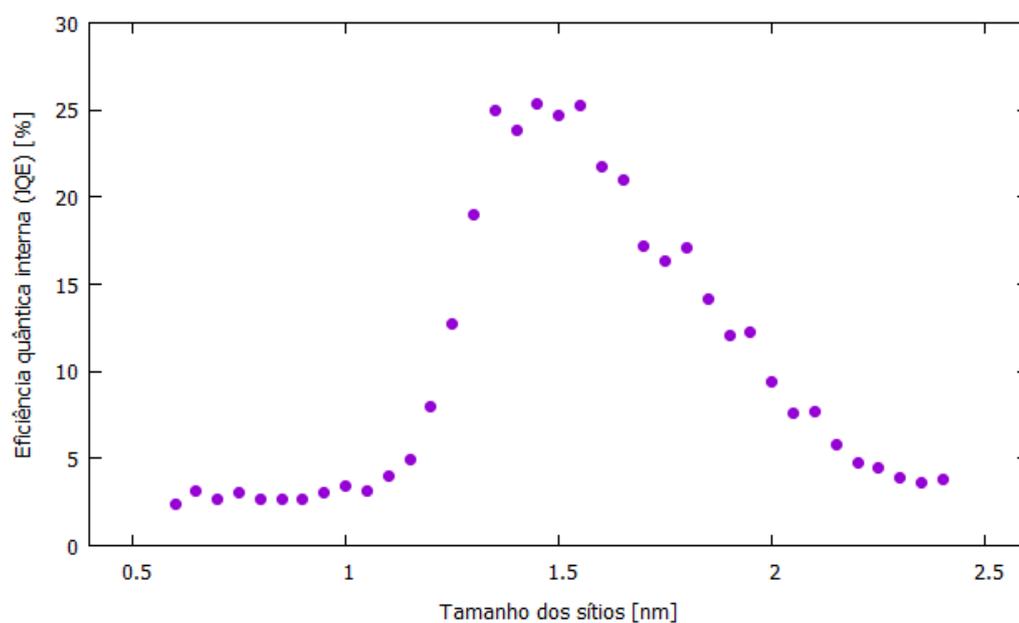


Figura 29 – IQE em função do tamanho dos sítios da rede, para -0.8V.

# Conclusão

No intuito de estudar as propriedades eletrônicas de uma célula solar, neste trabalho foi empregado uma rotina computacional para simular o funcionamento da parte elétrica de materiais orgânicos semicondutores, componentes da camada ativa da SC. Optou-se por utilizar o método estocástico Monte Carlo cinético, possível de ser utilizado nos dias de hoje por causa da robustez computacional atual. O método Monte Carlo se mostra cada vez mais útil para simular processos elétricos em conjuntos grandes de átomos e/ou moléculas devido aos caracteres aleatórios dos mesmos processos, como por exemplo os que dependem da temperatura para ocorrer.

Dentre as possibilidades de estudo, optou-se principalmente pela mobilidade dos portadores de carga, ou pólarons, que são quasi-partículas formadas pelo acoplamento elétron e deformação da rede, ou buraco e deformação da rede. Para isso, fazendo uso do programa *Excimontec.exe*, variou-se diversos parâmetros (chamados *input*) do arquivo de parâmetros do programa, sendo eles: taxa de salto, localização dos pólarons, tamanho do sítio, temperatura, voltagem, taxa de recombinação dos pólarons e densidade de pólarons. As simulações foram feitas sobre uma morfologia BHJ, gerada através do programa *Ising\_OPV.exe*.

Dentre as técnicas disponíveis para medição da mobilidade de carga no âmbito experimental, e também disponível no programa *Excimontec.exe*, o ToF foi escolhido para simular a treliça dos materiais N2200:PTzBI. Os resultados encontrados, no geral, foram maiores dos que os encontrados na literatura, utilizando como base o arquivo de parâmetros do Anexo I. Para alguns parâmetros específicos de entrada encontramos mobilidades condizentes com as medidas em outros trabalhos, que são  $\mu_h = 4 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$  e  $\mu_e = 5 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$  [15]. Alguns *inputs* mostraram grande correlação com a mobilidade de carga, como tamanho dos sítios e localização dos pólarons, chegando a valores de mobilidade de buraco de  $\mu_h = 5.4 \text{cm}^2/\text{Vs}$  para baixos valores de localização. A relação da mobilidade de pólarons com a temperatura mostra a dependência dos processos de salto de pólarons de uma molécula a outra, por ser é um processo ativado termicamente.

A medição de mobilidade via experimentação é comum, assim como na simulação computacional, tendo em vista o objetivo de aumentar a eficiência das OPV SCs. O aumento na mobilidade dos portadores de carga é um fator chave para a melhora desses dispositivos. Existem diversas técnicas de síntese de materiais e também de medição de mobilidade, que podem usar, por exemplo, diferentes valores de voltagem para medir a mobilidade, sendo que a voltagem é um parâmetro de alto impacto na

mobilidade dos portadores de carga. As medidas deste trabalho alcançaram valores referenciados experimentalmente, dependendo do valor dos parâmetros variados, como por exemplo na variação do tamanho dos sítios da grade. Dessa forma, a combinação do tamanho de sítio com a localização dos pólarons é uma poderosa alternativa para aumentar o transporte de carga, aumentando a eficiência do dispositivo.

Além da mobilidade de pólarons, o teste de eficiência quântica interna (IQE) foi realizado, e foi obtido uma grande variação da eficiência do dispositivo. O aumento da localização dos pólarons provou ser prejudicial para a eficiência do dispositivo. Enquanto que a variação do tamanho dos sítios, ou espaçamento da camada, mostrou que em torno de 1.5nm a eficiência mostra maior valor. Como a IQE é uma multiplicação de eficiências, Eq. 1.6, o comportamento em função do tamanho dos moléculas pode ser explicado como o baixo valor de uma eficiência e alto valor para o outro fator para pequenos valores do espaçamento da camada, e vice-versa para maiores valores do tamanho dos sítios.

De posse dos resultados obtidos, mobilidade e eficiência quântica interna tem grande relação com os diversos parâmetros mencionados. O estudo desses parâmetros pode contribuir para o desenvolvimento de melhores materiais usados em OPVs, sejam eles OLEDs, OSCs ou OFETs. Apesar do aumento constante de pesquisas em cima da ciência e tecnologia eletrônica orgânica, a complexidade e diversidade desses materiais requer ainda mais pesquisas e dedicação. As perspectivas futuras são analisar mais combinações de parâmetros para obter maiores possibilidades de melhoria na IQE, assim como buscar aprimorar a simulação para contemplar outras medidas experimentais como corrente de curto-circuito ( $J_{SC}$ ) e voltagem de circuito aberto ( $V_{OC}$ ), para produzir gráficos J-V característicos presentes na literatura, e também estudar outras classes de materiais.

# Referências

- 1 LEE, T. D.; EBONG, A. U. A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 70, p. 1286–1297, 2017.
- 2 CHOPRA, K.; PAULSON, P.; DUTTA, V. Thin-film solar cells: an overview. *Progress in Photovoltaics: Research and applications*, Wiley Online Library, v. 12, n. 2-3, p. 69–92, 2004.
- 3 NREL, N. *Best Research-Cell Efficiency Chart*. 2019.
- 4 ABDULRAZZAQ, O. A. et al. Organic solar cells: a review of materials, limitations, and possibilities for improvement. *Particulate science and technology*, Taylor & Francis, v. 31, n. 5, p. 427–442, 2013.
- 5 HEIBER, M. C.; DHINOJWALA, A. Efficient generation of model bulk heterojunction morphologies for organic photovoltaic device modeling. *Physical Review Applied*, APS, v. 2, n. 1, p. 014008, 2014.
- 6 SRINIVAS, B. et al. Review on present and advance materials for solar cells. *International Journal of Engineering Research-Online*, v. 3, p. 178–182, 2015.
- 7 CHOUBEY, P.; OUDHIA, A.; DEWANGAN, R. A review: Solar cell current scenario and future trends. *Recent Research in Science and Technology*, v. 4, n. 8, 2012.
- 8 SHARMA, S. et al. Solar cells: in research and applications—a review. *Materials Sciences and Applications*, Scientific Research Publishing, v. 6, n. 12, p. 1145, 2015.
- 9 VIVEK, K.; AGRAWAL, G. Organic solar cells: Design, architecture and novel concepts. *Energy Technology & Ecological Concerns: A Contemporary Approach*, p. 87, 2015.
- 10 EL-MOLLA, S. *Inkjet printing & spray deposition techniques for flexible electronic applications*. Tese (Doutorado) — Technische Universität München, 2017.
- 11 VAK, D. et al. Fabrication of organic bulk heterojunction solar cells by a spray deposition method for low-cost power generation. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 91, n. 8, p. 081102, 2007.
- 12 TANG, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied physics letters*, American Institute of Physics, v. 48, n. 2, p. 183–185, 1986.
- 13 ALBES, T. *Kinetic Monte Carlo Simulations of Organic Solar Cells*. Tese (Doutorado) — Technische Universität München, 2019.
- 14 DO, K. et al. Computational methodologies for developing structure–morphology–performance relationships in organic solar cells: A protocol review. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 29, n. 1, p. 346–354, 2017.
- 15 LI, Z. et al. A generic green solvent concept boosting the power conversion efficiency of all-polymer solar cells to 11%. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 1, p. 157–163, 2019.

- 16 HE, Z. et al. Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. *Nature photonics*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 9, p. 591, 2012.
- 17 KYAW, A. K. K. et al. Efficient solution-processed small-molecule solar cells with inverted structure. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 25, n. 17, p. 2397–2402, 2013.
- 18 KYAW, A. K. K. et al. Intensity dependence of current–voltage characteristics and recombination in high-efficiency solution-processed small-molecule solar cells. *ACS nano*, ACS Publications, v. 7, n. 5, p. 4569–4577, 2013.
- 19 CHIANG, C. K. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical review letters*, APS, v. 39, n. 17, p. 1098, 1977.
- 20 CANESTRARO, C. Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos. *Departamento de Física*, 2010.
- 21 CASTRO, F. A. d. *Aplicações de semicondutores orgânicos: de células solares nanoestruturadas a dosímetros de radiação ionizante*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2007.
- 22 YAMAMOTO, N. A. D. *Células solares orgânicas baseadas nas estruturas heterojunção em bicamada e heterojunção de volume*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Paraná, 2014.
- 23 BRÉDAS, J.-L. et al. Molecular understanding of organic solar cells: the challenges. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 42, n. 11, p. 1691–1699, 2009.
- 24 BARTH, S.; BÄSSLER, H. Intrinsic photoconduction in ppv-type conjugated polymers. *Physical Review Letters*, APS, v. 79, n. 22, p. 4445, 1997.
- 25 COLLINS, S. D. et al. Small is powerful: recent progress in solution-processed small molecule solar cells. *Advanced Energy Materials*, Wiley Online Library, v. 7, n. 10, p. 1602242, 2017.
- 26 TULADHAR, S. M. et al. Low open-circuit voltage loss in solution-processed small-molecule organic solar cells. *ACS Energy Letters*, ACS Publications, v. 1, n. 1, p. 302–308, 2016.
- 27 VENKATESHVARAN, D. et al. Approaching disorder-free transport in high-mobility conjugated polymers. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 515, n. 7527, p. 384–388, 2014.
- 28 YIN, A. et al. On the understanding of energetic disorder, charge recombination and voltage losses in all-polymer solar cells. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 29, p. 7855–7863, 2018.
- 29 FAN, B. et al. Optimisation of processing solvent and molecular weight for the production of green-solvent-processed all-polymer solar cells with a power conversion efficiency over 9%. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 5, p. 1243–1251, 2017.

- 30 WETZELAER, G.-J. A. et al. Asymmetric electron and hole transport in a high-mobility n-type conjugated polymer. *Physical Review B*, APS, v. 86, n. 16, p. 165203, 2012.
- 31 BRABEC, C.; SCHERF, U.; DYAKONOV, V. *Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies*: Wiley. [S.l.]: VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014.
- 32 DEIBEL, C.; DYAKONOV, V. Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 73, n. 9, p. 096401, 2010.
- 33 SZE, S. M.; NG, K. K. *Physics of semiconductor devices*. [S.l.]: John Wiley & sons, 2006.
- 34 MASSIGNAN, P.; ZACCANTI, M.; BRUUN, G. M. Polarons, dressed molecules and itinerant ferromagnetism in ultracold fermi gases. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 77, n. 3, p. 034401, 2014.
- 35 POPE, M.; SWENBERG, C. Electronic processes in organic crystals and polymers [2nd (ed.)] oxford university press. *New York*, 1999.
- 36 SILINSH, E.; CAPEK, V. Organic molecular crystals: Interaction. *Localization, and Transport Phenomena*, American Institute of Physics, New York, v. 402, 1994.
- 37 COROPCEANU, V. et al. Charge transport in organic semiconductors. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 107, n. 4, p. 926–952, 2007.
- 38 ZAUMSEIL, J.; SIRRINGHAUS, H. Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 107, n. 4, p. 1296–1323, 2007.
- 39 BÄSSLER, H. Charge transport in disordered organic photoconductors a monte carlo simulation study. *physica status solidi (b)*, WILEY? VCH Verlag, v. 175, n. 1, p. 15–56, 1993.
- 40 BLOM, P. W.; JONG, M. D.; VLEGGAR, J. Electron and hole transport in poly (p-phenylene vinylene) devices. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 68, n. 23, p. 3308–3310, 1996.
- 41 SIRRINGHAUS, H. Device physics of solution-processed organic field-effect transistors. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 17, n. 20, p. 2411–2425, 2005.
- 42 HEIBER, M. C. et al. Impact of tortuosity on charge-carrier transport in organic bulk heterojunction blends. *Physical Review Applied*, APS, v. 8, n. 5, p. 054043, 2017.
- 43 LÍBERO, V. L. De ising a metropolis. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n. 3, p. 346–352, 2000.
- 44 LEE, T.-D.; YANG, C.-N. Statistical theory of equations of state and phase transitions. ii. lattice gas and ising model. *Physical Review*, APS, v. 87, n. 3, p. 410, 1952.
- 45 GITHUB. *Ising\_OPV.exe*. Disponível em: <[https://github.com/MikeHeiber/Ising\\_OPV](https://github.com/MikeHeiber/Ising_OPV)>. Acesso em: 27 jul. 2020.

- 46 GITHUB. *Michael C. Heiber*. Disponível em: <<https://github.com/MikeHeiber>>. Acesso em: 27 jul. 2020.
- 47 JÚNIOR, J. E. d. L. *Modelo de Ising aplicado ao estudo da criminalidade*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2014.
- 48 HEIBER, M. C.; DHINOJWALA, A. Supplementary information for efficient generation of model bulk heterojunction morphologies for organic photovoltaic device modeling. *Physical Review Applied*, 2014.
- 49 WATKINS, P. K.; WALKER, A. B.; VERSCHOOR, G. L. Dynamical monte carlo modelling of organic solar cells: The dependence of internal quantum efficiency on morphology. *Nano letters*, ACS Publications, v. 5, n. 9, p. 1814–1818, 2005.
- 50 GROVES, C.; MARSH, R.; GREENHAM, N. C. Monte carlo modeling of geminate recombination in polymer-polymer photovoltaic devices. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 129, n. 11, p. 114903, 2008.
- 51 GROVES, C.; GREENHAM, N. Bimolecular recombination in polymer electronic devices. *Physical Review B*, APS, v. 78, n. 15, p. 155205, 2008.
- 52 GROVES, C.; KOSTER, L.; GREENHAM, N. The effect of morphology upon mobility: Implications for bulk heterojunction solar cells with nonuniform blend morphology. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 105, n. 9, p. 094510, 2009.
- 53 GROVES, C.; KIMBER, R. G.; WALKER, A. B. Simulation of loss mechanisms in organic solar cells: A description of the mesoscopic monte carlo technique and an evaluation of the first reaction method. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 133, n. 14, p. 144110, 2010.
- 54 FERON, K. et al. Exciton transport in organic semiconductors: Förster resonance energy transfer compared with a simple random walk. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 111, n. 4, p. 044510, 2012.
- 55 MAQSOOD, I. et al. Monte carlo simulation of förster resonance energy transfer in 3d nanoscale organic bulk heterojunction morphologies. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 117, n. 41, p. 21086–21095, 2013.
- 56 MARSH, R.; GROVES, C.; GREENHAM, N. C. A microscopic model for the behavior of nanostructured organic photovoltaic devices. *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 101, n. 8, p. 083509, 2007.
- 57 MENG, L. et al. Dynamic monte carlo simulation for highly efficient polymer blend photovoltaics. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 114, n. 1, p. 36–41, 2010.
- 58 KAISER, W. et al. Generalized kinetic monte carlo framework for organic electronics. *Algorithms*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 11, n. 4, p. 37, 2018.
- 59 METROPOLIS, N. et al. Equation of state calculations by fast computing machines. *The journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 21, n. 6, p. 1087–1092, 1953.

- 60 VOTER, A. F. Introduction to the kinetic monte carlo method. In: *Radiation effects in solids*. [S.l.]: Springer, 2007. p. 1–23.
- 61 NORRIS, J. R.; NORRIS, J. R. *Markov chains*. [S.l.]: Cambridge university press, 1998.
- 62 PROKHOROV, Y. V. W. feller, an introduction to probability theory and its applications. *Teoriya Veroyatnostei i ee Primeneniya*, Russian Academy of Sciences, Steklov Mathematical Institute of Russian . . . , v. 10, n. 1, p. 204–206, 1965.
- 63 ALBES, T. *Kinetic Monte Carlo Modelling of Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells*. [S.l.]: unpublished, 2014.
- 64 GITHUB. *Excimontec.exe*. Disponível em: <<https://github.com/MikeHeiber/Excimontec>>. Acesso em: 27 jul. 2020.
- 65 VOLPI, R.; STAFSTRÖM, S.; LINARES, M. Transition fields in organic materials: From percolation to inverted marcus regime. a consistent monte carlo simulation in disordered ppv. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing LLC, v. 142, n. 9, p. 094503, 2015.
- 66 GASPARINI, N. et al. High-performance ternary organic solar cells with thick active layer exceeding 11% efficiency. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 4, p. 885–892, 2017.
- 67 MURPHY, L. et al. Organic photovoltaics with thick active layers ( 800 nm) using a high mobility polymer donor. *Solar energy materials and solar cells*, Elsevier, v. 114, p. 71–81, 2013.
- 68 BERNEDE, J. Organic photovoltaic cells: history, principle and techniques. *Journal of the Chilean Chemical Society*, Sociedad Chilena de Química, v. 53, n. 3, p. 1549–1564, 2008.
- 69 TIWARI, S.; GREENHAM, N. Charge mobility measurement techniques in organic semiconductors. *Optical and quantum electronics*, Springer, v. 41, n. 2, p. 69–89, 2009.
- 70 EL-SABA, M. *Transport of Information-carriers in Semiconductors and Nanodevices*. [S.l.]: IGI Global, 2017.
- 71 REYNOLDS, J. R.; THOMPSON, B. C.; SKOTHEIM, T. A. *Conjugated Polymers: Properties, Processing, and Applications*. [S.l.]: CRC press, 2019.
- 72 YUAN, L. et al. Acceptor end-capped oligomeric conjugated molecules with broadened absorption and enhanced extinction coefficients for high-efficiency organic solar cells. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 28, n. 28, p. 5980–5985, 2016.
- 73 TAKACS, C. J. et al. Solar cell efficiency, self-assembly, and dipole–dipole interactions of isomorphous narrow-band-gap molecules. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 134, n. 40, p. 16597–16606, 2012.
- 74 YAO, H. et al. Molecular design of benzodithiophene-based organic photovoltaic materials. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 116, n. 12, p. 7397–7457, 2016.

- 75 ZHANG, S. et al. Tuning morphology and photovoltaic properties of diketopyrrolopyrrole-based small-molecule solar cells by tailoring end-capped aromatic groups. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 10, p. 4664–4671, 2014.
- 76 HE, G. et al. Efficient small molecule bulk heterojunction solar cells with high fill factors via introduction of  $\pi$ -stacking moieties as end group. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 5, p. 1801–1809, 2013.
- 77 LOVE, J. et al. Ts van derpoll, aj heeger, gc bazan, t.-q. nguyen. *Adv. Funct. Mater.*, v. 23, p. 5019–5026, 2013.
- 78 COELHOORN, R. et al. Charge-carrier concentration dependence of the hopping mobility in organic materials with gaussian disorder. *Physical Review B*, APS, v. 72, n. 15, p. 155206, 2005.
- 79 TANASE, C.; BLOM, P.; LEEUW, D. D. Origin of the enhanced space-charge-limited current in poly (p-phenylene vinylene). *Physical Review B*, APS, v. 70, n. 19, p. 193202, 2004.
- 80 HEIBER, M. C.; DHINOJWALA, A. Dynamic monte carlo modeling of exciton dissociation in organic donor-acceptor solar cells. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 137, n. 1, p. 014903, 2012.
- 81 HEIBER, M. C.; NGUYEN, T.-Q.; DEIBEL, C. Charge carrier concentration dependence of encounter-limited bimolecular recombination in phase-separated organic semiconductor blends. *Physical Review B*, APS, v. 93, n. 20, p. 205204, 2016.

# Anexo I - Parametros

```
## OPV Parameters for Excimontec v1.0.0-rc.3
```

```
-----  
## Kinetic Monte Carlo Algorithm Parameters
```

```
false //Enable_FRM
```

```
true //Enable_selective_recalc
```

```
4 //Recalc_cutoff (nm) (must not be less than any of the event cutoffs)
```

```
false //Enable_full_recalc
```

```
-----  
## Simulation Parameters
```

```
true //Enable_periodic_x
```

```
true //Enable_periodic_y
```

```
false //Enable_periodic_z
```

```
50 //Length
```

```
50 //Width
```

```
200 //Height
```

```
2.2 //Unit_size (nm)
```

```
300 //Temperature (K)
```

```
-0.002 //Internal_potential (V)
```

```
-----  
## Device Architecture Parameters
```

```
false //Enable_neat (uses donor properties)
```

```
false //Enable_bilayer (Sum of Thickness_donor and Thickness_acceptor must equal Height)
```

```
25 //Thickness_donor
```

```
25 //Thickness_acceptor
```

```
false //Enable_random_blend
```

```
0.5 //Acceptor_conc
```

```
false //Enable_import_morphology_single
```

```
morphology_*.txt
```

```
true //Enable_import_morphology_set
```

```
morphology_#.txt //Morphology_set_format
```

```
15 //N_test_morphologies
```

```
15 //N_morphology_set_size
```

```
-----  
## Test Parameters
```

```
100 //N_tests
```

```
false //Enable_exciton_diffusion_test
```

```
true //Enable_ToF_test
```

```
hole //ToF_polaron_type (electron or hole)
```

```
10 //ToF_initial_polarons
```

```
true //Enable_ToF_random_placement
```

```
false //Enable_ToF_energy_placement
```

```
0.0 //ToF_placement_energy
```

```
1e-13 //ToF_transient_start (s)
```

```
1e-1 //ToF_transient_end (s)
```

```
20 //ToF_pnts_per_decade
```

```

false //Enable_IQE_test
1e-4 //IQE_time_cutoff (s) (simulation time)
false //Enable_extraction_map_output
false //Enable_dynamics_test
false //Enable_dynamics_extraction
1e16 //Dynamics_initial_exciton_conc (cm^-3)
1e-13 //Dynamics_transient_start (s)
1e-5 //Dynamics_transient_end (s)
10 //Dynamics_pnts_per_decade
false //Enable_steady_transport_test
1e15 //Steady_carrier_density (cm^-3)
10000 //N_equilibration_events
-----

### Exciton Parameters
1e21 //Exciton_generation_rate_donor (cm^-3 s^-1)
1e21 //Exciton_generation_rate_acceptor (cm^-3 s^-1)
500e-12 //Singlet_lifetime_donor (s)
500e-12 //Singlet_lifetime_acceptor (s)
1e-6 //Triplet_lifetime_donor (s)
1e-6 //Triplet_lifetime_acceptor (s)
1e11 //R_singlet_hopping_donor (nm^6 s^-1)
1e11 //R_singlet_hopping_acceptor (nm^6 s^-1)
2.0 //Singlet_localization_donor (nm^-1)
2.0 //Singlet_localization_acceptor (nm^-1)
1e12 //R_triplet_hopping_donor (s^-1)
1e12 //R_triplet_hopping_acceptor (s^-1)
2.0 //Triplet_localization_donor (nm^-1)
2.0 //Triplet_localization_acceptor (nm^-1)
false //Enable_FRET_triplet_annihilation
1e12 //R_exciton_exciton_annihilation_donor (nm^6 s^-1 or s^-1)
1e12 //R_exciton_exciton_annihilation_acceptor (nm^6 s^-1 or s^-1)
1e12 //R_exciton_polaron_annihilation_donor (nm^6 s^-1 or s^-1)
1e12 //R_exciton_polaron_annihilation_acceptor (nm^6 s^-1 or s^-1)
4 //FRET_cutoff (nm)
0.5 //E_exciton_binding_donor (eV)
0.5 //E_exciton_binding_acceptor (eV)
1e16 //R_exciton_dissociation_donor (s^-1)
1e16 //R_exciton_dissociation_acceptor (s^-1)
3 //Exciton_dissociation_cutoff (nm)
1e12 //R_exciton_isc_donor (s^-1)
1e12 //R_exciton_isc_acceptor (s^-1)
1e12 //R_exciton_risc_donor (s^-1)
1e12 //R_exciton_risc_acceptor (s^-1)
0.7 //E_exciton_ST_donor (eV)
0.7 //E_exciton_ST_acceptor (eV)
-----

### Polaron Parameters
true //Enable_phase_restriction (holes on donor sites, electrons on acceptor sites)

```

```
1e12 //R_polaron_hopping_donor (s^-1)
1e12 //R_polaron_hopping_acceptor (s^-1)
2.0 //Polaron_localization_donor (nm^-1)
2.0 //Polaron_localization_acceptor (nm^-1)
false //Enable_miller_abrahams
true //Enable_marcus
0.18 //Reorganization_donor (eV)
0.3 //Reorganization_acceptor (eV)
1e11 //R_polaron_recombination (s^-1)
3 //Polaron_hopping_cutoff (nm)
false //Enable_gaussian_polaron_delocalization
1.0 //Polaron_delocalization_length (nm)
```

-----  
## Lattice Site Parameters

```
5.3 //Homo_donor (eV)
3.5 //Lumo_donor (eV)
5.6 //Homo_acceptor (eV)
4.0 //Lumo_acceptor (eV)
false //Enable_gaussian_dos
0.075 //Energy_stdev_donor (eV)
0.075 //Energy_stdev_acceptor (eV)
false //Enable_exponential_dos
0.03 //Energy_urbach_donor (eV)
0.03 //Energy_urbach_acceptor (eV)
false //Enable_correlated_disorder (only works with Gaussian DOS)
1.0 //Disorder_correlation_length (nm) (1.0-2.0, used by all kernels)
false //Enable_gaussian_kernel
false //Enable_power_kernel
-1 //Power_kernel_exponent (integer: -1 or -2)
false //Enable_interfacial_energy_shift
0.0 //Energy_shift_donor (eV)
0.0 //Energy_shift_acceptor (eV)
false //Enable_import_energies
energies.txt //Energies_import_filename
```

-----  
## Coulomb Interaction Parameters

```
3.5 //Dielectric_constant (relative permittivity)
true //Enable_Coulomb_maximum (sets cutoff to 1/2 the smallest lattice dimension)
false //Enable_Coulomb_cutoff
25 //Coulomb_cutoff (nm)
```

-----