



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

Faculdade UnB Planaltina

Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Hudson Rodrigues Armando**

**Uso do Método Monte Carlo Cinético no Estudo  
do Transporte de Carga em Heterojunções  
Orgânicas Livres de Fullerenos**

**Brasília**

**2020**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

RA727u Rodrigues Armando, Hudson  
Uso do Método Monte Carlo Cinético no Estudo do  
Transporte de Carga em Heterojunções Orgânicas Livres de  
Fulerenos / Hudson Rodrigues Armando; orientador Luiz  
Antônio Ribeiro Júnior. -- Brasília, 2020.  
135 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Ciência de Materiais)  
-- Universidade de Brasília, 2020.

1. Heterojunções.. 2. SMDs.. 3. kMC.. 4. Mobilidade.. 5.  
Transporte de Cargas. I. Ribeiro Júnior, Luiz Antônio ,  
orient. II. Título.

Hudson Rodrigues Armando

Uso do Método Monte Carlo Cinético no Estudo do  
Transporte de Carga em Heterojunções Orgânicas  
Livres de Fulerenos

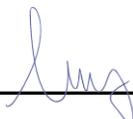
Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Faculdade UnB Planaltina da Universidade de Brasília.

Trabalho aprovado. Brasília, 31 de Agosto de 2020:



---

Prof. Dr. Luiz Antônio Ribeiro Júnior  
Orientador



---

Prof. Dr. Luiz Fernando Roncaratti Júnior  
IF-UnB



---

Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos FUP/UnB

Brasília  
Agosto/ 2020

*“Só levo uma saudade – é dessas sombras  
Que eu sentia velar nas noites minhas...  
De ti, ó minha mãe, pobre coitada,  
Que por minha tristeza te definhas!”  
Lembrança de Morrer – Álvaro de Azevedo*

# Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador Luiz Antônio Ribeiro, pela valiosa ajuda na elaboração do presente trabalho, pelo interesse demonstrado e pela infinita paciência em tirar todas as minhas dúvidas no decorrer desse período. Agradeço também ao professor Paulo E. de Brito, que me acompanhou no início dessa jornada e me propiciou um grande avanço em termos de conhecimento. por ser um profissional apaixonado pelo que faz, cujo exemplo diário inspira uma verdadeira devoção pela ciência e pelos mistérios da natureza.

Um imenso agradecimento eu devoto também a todos os professores que tive até hoje, cada um deles contribuiu de forma decisiva em cada avanço do meu caminho e foram os verdadeiros gigantes em cujos ombros me apoiei para ampliar meus horizontes. Aos professores da FUP Paulo E. de Brito, Alex F. C. Campos, Armando de M. Maroja e Ismael V. de L. Costa, grandes mestres a quem tanto devo pelo inestimável conhecimento adquirido no decorrer desse curso.

Aos meus colegas de curso Clóvis, Edivaldo, Emilson, Fábria ,Gérson, Ingrid, Lucas, Isis, Priscilla e, mais recentemente, Willian e Rafael por terem propiciado um ambiente de colaboração e amizade que tornaram esse período de estudo uma experiência muito mais rica e gratificante.

Agradeço aos grandes amigos matemáticos: Luiz Gonzaga Gadêlha, um dos primeiros mestres na escola e na vida que, em mais de duas décadas de amizade tem se mostrado uma constante fonte de inspiração e admiração a todos que o rodeiam; Carlos Derli, pela amizade sincera e a motivação, por estar sempre disposto a compartilhar suas experiências e seu grande conhecimento; Rogério César, por sua contagiante humildade, carisma e sede de conhecimento.

Aos servidores da secretaria de pós-graduação da FUP Jorivê e Aristides, sempre dispostos a ajudar em tudo com boa vontade e eficiência.

Um agradecimento especial à minha amada companheira G♥brielly Nóbrega, que mesmo não compreendendo o sentido das minhas ausências, foi capaz de dar sentido à minha presença neste mundo antes tão vazio de significados... pois chegou em minha vida como uma primavera pondo fim a um longo e frio inverno... *“como a flor que eu esperava, a flor azul, a rosa da minha pátria sonora.”*

Minha eterna gratidão a todos!

*Para iludir minha desgraça, estudo.  
Intimamente sei que não me iludo.  
Para onde vou (o mundo inteiro o nota)  
Nos meus olhares fúnebres, carrego  
A indiferença estúpida de um cego  
E o ar indolente de um chinês idiota!*  
Augusto dos Anjos (1884–1914)

# Resumo

A compreensão do transporte de carga em dispositivos fotovoltaicos orgânicos de heterojunção em massa (BHJ) tem sido largamente impulsionada no últimos anos pelas modelagens obtidas via simulações de Monte Carlo cinético (kMC). Esta técnica constitui uma forma potencialmente mais poderosa e versátil de se obter informações precisas a respeito dos mecanismos de transporte, pois ela permite representar a morfologia complexa das misturas de BHJ e rastrear o comportamento dinâmico de partículas individuais. Neste trabalho, o transporte eletrônico em células solares orgânicas (OSC) é teoricamente estudado na estrutura de um modelo baseado no algoritmo kMC, onde as teorias de Marcus e Miller-Abrahams são implementadas para modelar a taxa de transferência de carga. As simulações foram feitas com o auxílio dos programas de código aberto Excimontec.exe e Ising\_OPV.exe, tendo como foco estudar a mobilidade dos portadores de cargas nas heterojunções compostas por unidades aceitadoras livres de fulereno **BYG-1/SMD** e **BYG-2/SMD** (materiais manipulados numa escala molecular usando a unidade de fluoreno doador de elétrons como o núcleo central, conectado em ambos os lados ao grupo *2-etilhexil naftamida* que retira elétrons através dos grupos ligantes formado por fortes aceitadores de elétrons *5-fluorobenzo[c][1,2,5]tiadiazole* e *benzo[c]-[1,2,5]tiadiazole*) juntamente com um doador de pequenas moléculas (SMD) apropriado.

**Palavras-chaves:** Heterojunções. SMDs. kMC. Mobilidade. Transporte de Cargas.

# Abstract

The understanding of charge transport in mass heterojunction (BHJ) organic photovoltaic devices has been largely driven in recent years by modeling via kinetic Monte Carlo (kMC) simulations. This technique is a potentially more powerful and versatile way to get accurate information about the transport mechanisms, as it allows us to represent the complex morphology of BHJ mixtures and to track the dynamic behavior of individual particles. In this work, electronic transport in organic solar cells (OSC) is theoretically studied in the structure of a model based on the kMC algorithm, where the theories of Marcus and Miller-Abrahams are implemented to model the load transfer rate. The simulations were made with the help of the open-source programs Excimontec.exe and Ising\_OPV.exe, focusing on studying the mobility of charge carriers in heterojunctions composed of fullerene free accepting units **BYG-1/SMD** and **BYG-2/SMD** (materials manipulated on a molecular scale using the electron donor fluorene unit as the central core, connected on both sides to the 2-ethylhexyl naphthamide group that removes electrons through the binding groups formed by strong electron acceptors *5-fluorobenzo[c][1,2,5]thiadiazole* and *benzo[c]-[1,2,5]thiadiazole*) together with an appropriate small molecule donor (SMD).

**Keywords:** Heterojunction. SMDs. kMC. Mobility. Charge Transport.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação de uma molécula de tetratiofulvaleno (TTF). . . . .	14
Figura 2 – Representação de uma molécula de tetracianoquinodemetano (TCNQ). . . . .	15
Figura 3 – Estrutura cristalina de TTF-TCNQ. . . . .	15
Figura 4 – Isômeros do Poliacetileno. . . . .	16
Figura 5 – Estrutura química de algumas moléculas orgânicas semicondutoras. . . . .	18
Figura 6 – Representação dos orbitais $sp^2$ e $p_z$ . . . . .	19
Figura 7 – Os orbitais moleculares ocupados mais altos e os mais baixos ( <b>HOMO</b> e <b>LUMO</b> ). . . . .	20
Figura 8 – Diagrama de um fulereno desdobrado (Esquerda) e dobrado (Direita). . . . .	21
Figura 9 – Estrutura de um OLED . . . . .	25
Figura 10 – Filme de OPV . . . . .	27
Figura 11 – Concepção artística do pólaron. . . . .	28
Figura 12 – Concepção artística do éxciton de Frankel. . . . .	30
Figura 13 – Concepção artística do éxciton de Wannier. . . . .	30
Figura 14 – Os círculos vazios representam a rede cristalina e o círculo tracejado maior possui um raio da ordem de grandeza do éxciton. . . . .	30
Figura 15 – Representação do processo de absorção da luz (a) e da criação do éxciton (b) . . . . .	31
Figura 16 – Representação do processo de formação do estado de transferência de carga. . . . .	33
Figura 17 – Representação do processo de dissociação do <i>éxciton</i> (d) e do transporte das cargas em direção aos eletrodos (e). . . . .	34
Figura 18 – Etapas do Processo de fotogeração de corrente. . . . .	35
Figura 19 – Configurações das camadas ativas em OPV. . . . .	36
Figura 20 – Separação eficiente de <i>éxcitons</i> num BHJ. . . . .	37
Figura 21 – (a) Definição de <i>AM0</i> , <i>AM1</i> e <i>AM1.5</i> e (b) espectro de radiação <i>AM0</i> e <i>AM1.5</i> . . . . .	39
Figura 22 – Transições entre estados de longa duração. . . . .	47
Figura 23 – Derivação de $\mu$ de um número aleatório. . . . .	50
Figura 24 – Fluxograma do método Monte Carlo cinético. . . . .	52
Figura 25 – Criado com o auxílio do programa Lucidchart: < <a href="https://www.lucidchart.com/">https://www.lucidchart.com/</a> >. . . . .	52
Figura 26 – Rede de Ising bidimensional. . . . .	54
Figura 27 – À esquerda: Rede de Ising bidimensional. À direita: Topologia da rede de Ising bidimensional . . . . .	54
Figura 28 – Simulação MC para a separação de fases de moléculas doadoras e aceitadoras baseadas no Hamiltonismo de Ising. . . . .	56
Figura 29 – O efeito de suavização nas morfologias geradas. . . . .	58
Figura 30 – Estruturas químicas dos aceitadores <b>BYG-1</b> , <b>BYG-2</b> e doador <b>SMD</b> . . . . .	63
Figura 31 – Estruturas otimizadas das moléculas de <b>BYG-1</b> e <b>BYG-2</b> . . . . .	64
Figura 32 – $C_{13}H_{10}$ – Fluoreno. . . . .	65
Figura 33 – $C_6H_3FN_2S$ – 5-fluorobenzo[c][1,2,5]tiadiazol. . . . .	65

Figura 34 – $C_6H_4N_2S$ – benzo[c][1,2,5]tiadiazol. . . . .	65
Figura 35 – $C_{12}H_7NO_2$ – 1,8-Naftalimida. . . . .	65
Figura 36 – Representação do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/SMD:BYG-1. . . . .	67
Figura 37 – Análise mostrando a dependência entre a temperatura e a mobilidade para o composto conhecido como trifenilamina cíclica. . . . .	70
Figura 38 – Temperatura $\times$ Mobilidade no BHJ <b>BYG-1:SMD</b> (Miller-Abrahams) . . . . .	70
Figura 39 – Temperatura $\times$ Mobilidade no BHJ <b>BYG-2:SMD</b> (Miller-Abrahams) . . . . .	71
Figura 40 – Temperatura $\times$ Mobilidade no BHJ <b>BYG-1:SMD</b> (Marcus) . . . . .	71
Figura 41 – Temperatura $\times$ Mobilidade no BHJ <b>BYG-2:SMD</b> (Marcus) . . . . .	72
Figura 42 – Potencial $\times$ Mobilidade nos BHJs <b>BYG-1:SMD</b> e <b>BYG-2</b> (Marcus) . . . . .	74
Figura 43 – Potencial $\times$ Mobilidade no BHJ <b>BYG-1:SMD</b> a 100 K (Marcus) . . . . .	75
Figura 44 – Potencial $\times$ Mobilidade nos BHJs <b>BYG-1:SMD</b> e <b>BYG-2</b> (Miller-Abrahams) . . . . .	76
Figura 45 – Taxa <i>hopping</i> de <i>pólarons</i> $\times$ Mobilidade nos BHJs <b>BYG-1:SMD</b> e <b>BYG-2</b> (Marcus) . . . . .	78
Figura 46 – Taxa <i>hopping</i> de <i>pólarons</i> $\times$ Mobilidade nos BHJs <b>BYG-1:SMD</b> e <b>BYG-2</b> (Marcus) . . . . .	80
Figura 47 – Taxa <i>hopping</i> de <i>pólarons</i> $\times$ Mobilidade nos BHJs <b>BYG-1:SMD</b> e <b>BYG-2</b> (Marcus) . . . . .	81
Figura 48 – Taxa de Recombinação de <i>pólarons</i> $\times$ Mobilidade no BHJ <b>BYG-1:SMD</b> (Marcus) . . . . .	85
Figura 49 – Taxa de Recombinação de <i>pólarons</i> $\times$ Mobilidade no BHJ <b>BYG-2:SMD</b> (Marcus) . . . . .	86
Figura 50 – Taxa de Recombinação de <i>pólarons</i> $\times$ IQE nos BHJs <b>BYG-1:SMD</b> e <b>BYG-2:SMD</b> (Marcus) . . . . .	87
Figura 51 – Representação esquemática dos processos realizados no Ising_OPV . . . . .	122

# Lista de abreviaturas e siglas

OLED	Diodo Emisor de Luz Orgânico, do inglês <i>Organic Light-Emitting Diode</i>
OPV	Fotovoltaicos Orgânicos, do inglês <i>Organic Photovoltaics</i>
OCS	Células Solares Orgânicas, do inglês <i>Organic Solar Cells</i>
FF	Fator de Prenchimento, do inglês <i>Fill factor</i>
PCE	Eficiência de Conversão de Energia, do inglês <i>Power Conversion Efficiency</i>
EQE	Eficiência Quântica Externa, do inglês <i>External Quantum Efficiency</i>
IQE	Eficiência Quântica Interna, do inglês <i>Internal Quantum Efficiency</i>
TTF	Tetratiofulvaleno
TCQN	Tetracioanoquinodemetano
HOMO	Maior Orbital Molecular Ocupado, do inglês <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
LUMO	Menor Orbital Molecular Desocupado, do inglês <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
ICT	Carga Intra-Molecular, do inglês <i>intra-molecular charge</i>
NFAs	Aceitadores de Pequenas Moléculas Livres de Fullereno, do inglês <i>Non-Fullerene Small Molecule Acceptors</i>
SMDs	Doadores de Pequenas Moléculas, do inglês <i>Small Molecule Donors</i>
ETL	Camada de Transporte de Elétrons, do inglês <i>Electron Transport Layer</i>
HTL	Camada de Transporte de Buracos, do inglês <i>Hole Transport Layer</i>
EML	Camada Emissora de Elétrons, do inglês <i>Electron Emissive Layer</i>
ITO	óxido de Estanho e Índio, do inglês <i>Indium Tin Oxide</i>
PFN	<i>poli [(9,9-bis(30-(N,N-dimetilamino) propil)-2,7-fluoreno)-alt-2,7-(9,9-dioctilfluorene)]</i>
NAI	1,8-naftalimida

DDP	Diferença de Pontencial
PDF	Função Densidade de Probabilidade, do inglês <i>Probability Density Function</i>
AC	Corrente Alternada, do inglês <i>Alternating current</i>
DC	Corrente Contínua, do inglês <i>Direct current</i>
PL	Fotoluminescência, do inglês <i>Photoluminescence</i>
TOF	Tempo de Voo, do inglês <i>Time of Flight</i>
SCLC	Corrente Limitada por Carga Espacial, do inglês <i>Space Charge Limited Current</i>
PEDOT:PSS	poli(3,4- etilenodioxitiofeno):poli(estirenosulfonado), do inglês <i>poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate</i>
GDM	Modelo de Desordem Gaussiana, do inglês <i>Gaussian Disorder Model</i>
GCC	Conjunto de Compiladores GNU, do inglês <i>GNU Compiler Collection</i>
MPI	Interface de transmissão de mensagens, do inglês <i>Message Passing Interface</i>
HPC	Computação de Alto Desempenho, do inglês <i>High Performance Computing</i>
SLURM	Utilitário Linux simples para gerenciamento de recursos, do inglês <i>Simple Linux Utility for Resource Management</i>

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
<b>1.1</b>	<b>Semicondutores Orgânicos</b>	<b>14</b>
1.1.1	Contexto Histórico	14
1.1.2	Propriedades Físicas	17
<b>1.2</b>	<b>Aceitadores e Doadores de Pequenas Moléculas Livres de Fullerenos em OSCs</b>	<b>20</b>
<b>1.3</b>	<b>Aplicações</b>	<b>22</b>
1.3.1	OLED – Diodo Emissor de Luz Orgânico	24
1.3.2	OPV – Fotovoltaicos Orgânicos	26
<b>1.4</b>	<b>Portadores de Carga</b>	<b>26</b>
1.4.1	Pólarons	28
1.4.2	Éxcitons	29
<b>1.5</b>	<b>Heterojunção</b>	<b>35</b>
<b>1.6</b>	<b>Eficiência Quântica</b>	<b>36</b>
<b>1.7</b>	<b>Transporte de Cargas em Materiais Orgânicos</b>	<b>40</b>
1.7.1	Mobilidade dos Portadores de Carga	40
1.7.2	Técnica de Tempo-de-Voo (ToF)	42
<b>2</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>44</b>
<b>2.1</b>	<b>Método Monte Carlo</b>	<b>44</b>
2.1.1	Método Monte Carlo Cinético	47
<b>2.2</b>	<b>Modelo de Ising</b>	<b>53</b>
2.2.1	Modelo de Ising 1D	53
2.2.2	Modelo de Ising 2D	53
2.2.3	Modelo de Ising em Simulações Monte Carlo	55
2.2.4	Algoritmo de Suavização	58
<b>3</b>	<b>MODELO TEÓRICO</b>	<b>59</b>
<b>3.1</b>	<b>Transferência Eletrônica</b>	<b>59</b>
3.1.1	Teoria de Marcus	59
3.1.2	Modelo de Miller-Abrahams	61
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>63</b>
<b>4.1</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>66</b>
<b>4.2</b>	<b>Mobilidade de Cargas no BYG-1:SMD e BYG-2:SMD</b>	<b>66</b>
4.2.1	Relação entre Temperatura e Mobilidade	68

4.2.2	Relação entre Campo Elétrico e Mobilidade . . . . .	72
4.2.3	Relação entre Taxa de <i>hopping</i> dos Pólarons e a Mobilidade . . . . .	76
4.2.4	Relação entre Taxa de Recombinação de Pólarons e Mobilidade . . . . .	81
	<b>Conclusão . . . . .</b>	<b>88</b>
	 <b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	 <b>92</b>
	 <b>APÊNDICES . . . . .</b>	 <b>106</b>
	<b>APÊNDICE A – EXCIMONTEC . . . . .</b>	<b>107</b>
A.1	<b>Principais características: . . . . .</b>	<b>107</b>
A.2	<b>Usando o Excimontec . . . . .</b>	<b>109</b>
A.3	<b>Parameters_default.txt . . . . .</b>	<b>112</b>
	 <b>APÊNDICE B – ISING_OPV . . . . .</b>	 <b>121</b>
B.1	<b>Principais características: . . . . .</b>	<b>121</b>
B.2	<b>Usando o Ising_OPV: . . . . .</b>	<b>121</b>
B.3	<b>Parameters_default.txt . . . . .</b>	<b>125</b>
B.4	<b>Separação de Fase Isotrópica . . . . .</b>	<b>129</b>

# 1 Introdução

## 1.1 Semicondutores Orgânicos

### 1.1.1 Contexto Histórico

O interesse da comunidade científica em estudar mais a fundo os materiais orgânicos surgiu na década de 60, quando foi levantada a hipótese de que esses materiais poderiam apresentar características supercondutoras. Logo em seguida, foi vislumbrada a possibilidade de se utilizar esses materiais como substitutos dos metais na condução de eletricidade. Assim, iniciou-se de forma mais sistemática os estudos teóricos que visavam compreender o fenômeno da condução eletrônica em estruturas orgânicas<sup>[5][6]</sup>.

O primeiro material orgânico com propriedades condutoras a ser sintetizado foi o tetratiofulvaleno (TTF)(Figura 1)<sup>[4]</sup>, que ocorreu ainda na década de 60 por Fred Wud, da Universidade de Nova Iorque (EUA)<sup>[6]</sup>. O composto obtido por Wud é um doador de elétrons, porém, de má qualidade. Uma amostra qualitativamente superior só foi obtida depois com a utilização dos catalisadores de Ziegler-Natta, que são compostos por metais de transição responsáveis por acelerarem as reações de polimerização, causando a aglomeração das moléculas numa cadeia polimérica<sup>[7]</sup>.

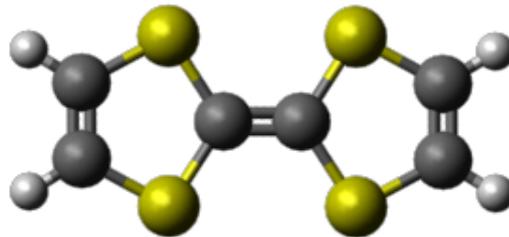


Figura 1 – Representação de uma molécula de tetratiofulvaleno (TTF).

Composta por 4 átomos de Enxofre (amarelo), 4 átomos de Hidrogênio (branco) e 6 átomos de Carbono (cinza).

Vários grupos de pesquisadores trabalhando de forma independente conseguiram sintetizar, em 1973, um composto orgânico aceitador de elétrons que consiste numa combinação de *tetratiofulvaleno* (TTF) com o *tetracioanoquinodemetano* (TCNQ) (Figura 2)<sup>[4]</sup>, que resultou no material conhecido como TTF-TCNQ (Figura 3)<sup>[8]</sup>. Ao dispor de forma paralela e alternada as moléculas de TTF e TCNQ, vê-se um cristal bidimensional que realiza transporte de carga de forma unidimensional (apenas em

um sentido da rede cristalina) devido à constatação de que os elétrons do TTF (molécula doadora) são conduzidos para o TCNQ (molécula aceitadora) de forma mais expressiva nas colunas do cristal. Os materiais que possuem propriedades de transporte semelhantes ao cristal de TTF-TCNQ ficaram conhecidos como *cristais condutores por transferência de carga*<sup>[9]</sup>.

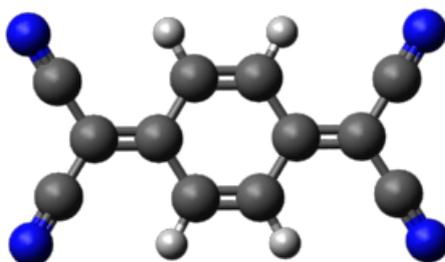


Figura 2 – Representação de uma molécula de tetracianoquinodemetano (TCNQ).

Composta por 4 átomos de Nitrogênio (azul), 4 átomos de Hidrogênio (branco) e 12 átomos de Carbono (cinza).

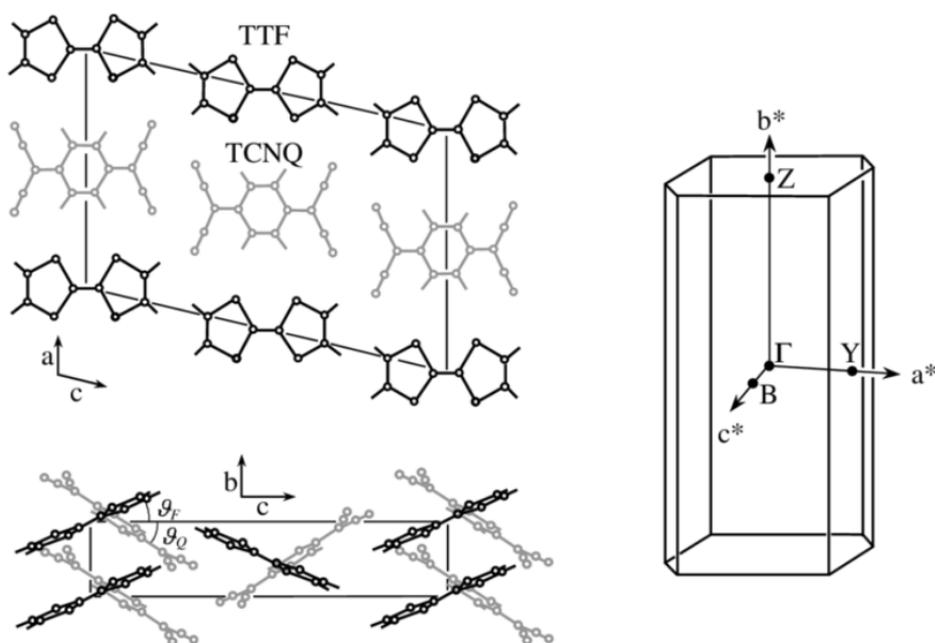


Figura 3 – Estrutura cristalina de TTF-TCNQ.

$\theta_F$  e  $\theta_Q$  indicam os ângulos de inclinação das moléculas planas de TTF e TCNQ, respectivamente, em relação ao plano  $ac$ . Também é mostrada a zona monoclinica de Brillouin, com seus altos pontos de simetria.

Um grupo de pesquisas liderado pelo professor Hideki Shirakawa da Universidade de Tsukuba (Japão) conseguiu sintetizar, em 1971, o material hoje conhecido como *poliacetileno*  $(C_2H_2)_n$ , um polímero formado por uma longa cadeia de átomos de carbono com ligações simples e duplas alterando-se, cada uma com um átomo de hidrogênio. No ano de 1974, um estudante de doutorado conseguiu obter, acidentalmente,

um filme metálico brilhante tão maleável quanto um plástico fino que, no entanto, não conduzia eletricidade. Esse material ficou conhecido como *trans-poliacetileno*<sup>[10]</sup>. Há uma singela (porém importante) distinção entre o material classificado como *trans-poliacetileno* e *cis-poliacetileno* (Figura 4). Essa diferença ocorre por causa da chamada **isomeria cis-trans** (ou isomeria geométrica), que é um tipo de estereoisomeria dos alcenos e cicloalcanos. Dessa forma, no isômero *cis*, os substituintes estão no mesmo lado da dupla ligação ou no mesmo lado do cicloalcano; no isômero *trans*, os substituintes estão no lado oposto da dupla ligação ou em lados opostos do cicloalcano<sup>[11]</sup>.

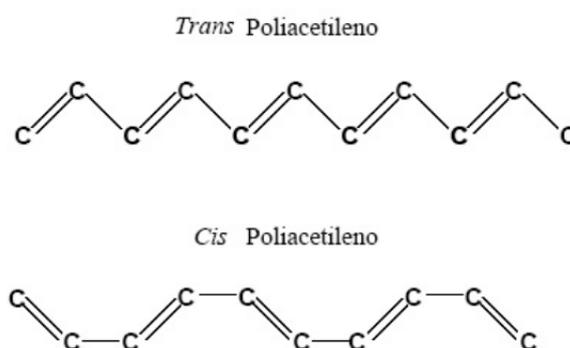


Figura 4 – Isômeros do Poliacetileno.

Shirakawa iniciou uma colaboração científica com os professores Alan J. Heeger e Alan G. MacDiarmid em 1977. Essa colaboração tinha como objetivo encontrar filmes de poliacetilenos com maior condutividade<sup>[12]</sup>. No mesmo ano, usaram dopagem de Bromo e Iodo para obter filmes de *trans-poliacetileno* com condutividade bastante elevada. O resultado principal dessa colaboração foi a geração de uma nova classe de semicondutores orgânicos conhecidos como *polímeros conjugados*<sup>[13][14]</sup>.

Ainda na década de 70, foram descobertas as propriedades eletroluminescentes dos filmes de poli-p-fenilenovinileno (**PPV**)  $(C_6H_8)_n$ , o que motivou um maior interesse científico e industrial pelos materiais orgânicos condutores<sup>[15]</sup>. Houve um grande avanço tecnológico nesse período envolvendo aplicações de polímeros conjugados e compostos orgânicos de forma geral, tais como a fabricação de Diodos Emissores de Luz Orgânicos (**OLEDs** – *Organic Light-Emitting Diodes*)<sup>[16]</sup>, células Fotovoltaicas Orgânicas (**OPVs** – *Organic Photovoltaic*) ou Células Solares Orgânicas (**OSCs** – *Organic Solar Cells*)<sup>[17]</sup> e Transistores Orgânicos de Efeito de Campo (**OFETs** – *Organic Field-Effect Transistors*)<sup>[18]</sup>.

Os avanços obtidos na pesquisa sobre semicondutores orgânicos que ocorreram no final da década de 90, garantiram o prêmio Nobel de Química do ano 2000 aos quatro principais cientistas envolvidos: Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa<sup>[19]</sup>.

Essas descobertas inauguraram uma nova área da física conhecida como Eletrônica Orgânica, que deve o seu rápido desenvolvimento ao progresso que a Nanociência obteve nos últimos anos, especificamente no que diz respeito à síntese e ao aperfeiçoamento das técnicas de manipulação de moléculas orgânicas. O estudo da Eletrônica Orgânica conduziu os pesquisadores e engenheiros ao desenvolvimento de dispositivos eletrônicos construídos à base de Semicondutores Orgânicos, o que propiciou o surgimento de novas tecnologias com custos de produção menores, mais fáceis de fabricar e dotados de flexibilidade mecânica.

### 1.1.2 Propriedades Físicas

De forma geral, os materiais semicondutores orgânicos são constituídos por moléculas orgânicas conjugadas (unidas mediante ligação covalente que alternam entre ligações simples e múltiplas) compostas principalmente por cadeias de carbono com propriedades elétricas distintas das que são verificadas em semicondutores inorgânicos.

Os semicondutores orgânicos são notáveis por serem quimicamente manipuláveis e por possuírem características ópticas e elétricas que os tornam alvo de interesse tanto da indústria tecnológica quanto do meio científico. É de praxe classificá-los em duas categorias:

- **Polímeros:** Macromoléculas formadas a partir de unidades moleculares menores chamadas de monômeros, que possuem baixa massa molecular e, através das reações de polimerização, geram a macromolécula polimérica. Assim, os *meros* são as unidades que se repetem e provém da estrutura do monômero. O número de unidades estruturais repetidas que podem ser distinguidos na estrutura de uma macromolécula, é chamado grau de polimerização. Em geral, os polímeros contêm os mesmos elementos em iguais proporções relativas que seus monômeros, mas em maior quantidade absoluta.
- **Moléculas Pequenas:** Em geral, são moléculas conjugadas<sup>1</sup> com ligações do tipo  $\pi$  que possuem baixo peso molecular se comparadas com os polímeros.

Ao contrário dos semicondutores inorgânicos, os materiais orgânicos não possuem uma organização molecular cristalina. O que se vê na estrutura química desses materiais é uma grande quantidade de defeitos, que tornam o transporte de cargas lento e incoerente ao longo de sua cadeia molecular. São vários os fatores responsáveis pelo surgimento desses defeitos, entre eles se destacam os seguintes:

<sup>1</sup> Um sistema molecular é chamado de **conjugado** quando é composto por orbitais  $\pi$  conectados com elétrons deslocalizados em uma molécula, o que geralmente reduz a energia geral da mesma e aumenta sua estabilidade. É representado convencionalmente como tendo ligações simples e múltiplas alternadas.

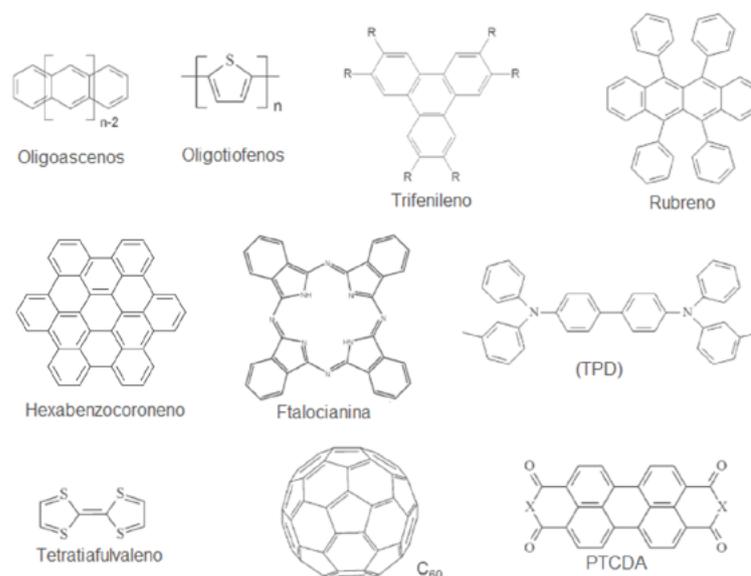


Figura 5 – Estrutura química de algumas moléculas orgânicas semicondutoras.

- **Processo de síntese do material:** Ocorre quando, durante o processo de fabricação do material, partículas de outras substâncias se agregam à sua estrutura numa quantidade suficiente para alterar a sua morfologia numa escala molecular.
- **Degradação térmica:** Surge quando a temperatura do ambiente no qual o material está exposto causa rupturas das ligações químicas, alterando assim o movimento das cargas pelo material.
- **Deformação mecânica:** Esse fenômeno se dá quando o material é submetido a forças mecânicas externas, como por exemplo, torção ou compressão, de tal intensidade ao ponto de causar alterações significativas em suas cadeias orgânicas.

Por conta da grande distribuição de defeitos nos compostos orgânicos, os portadores de carga nesses materiais se deslocam através de regiões energéticas bem definidas (orbitais moleculares) dessa rede orgânica como se estivessem “saltando” de um estado para o outro. Esse mecanismo de transporte é conhecido como *hopping*.

Como os compostos orgânicos são formados principalmente por carbono e hidrogênio, suas propriedades condutoras se devem em grande parte aos elétrons de valência do carbono que, em seu estado fundamental, apresenta a configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Os quatro elétrons da camada externa ( $2s^2 2p^2$ ) podem ser hibridizados (quando orbitais atômicos incompletos se unem) para formar o orbital molecular  $sp^3$ , caracterizado pela configuração tetraédrica de seus orbitais e pelo fato de poder realizar quatro ligações do tipo  $\sigma$ . Os orbitais  $p$  não envolvidos nas ligações  $\sigma$  são os principais responsáveis pela natureza semicondutora dos polímeros conjugados<sup>[20][11]</sup>. Os orbitais  $sp^2$  dos átomos de carbono formam ligações  $\sigma$  (ver figura 6)<sup>[21]</sup> ao longo da

cadeia polimérica, dando ao material um aspecto plano. Enquanto isso, os orbitais  $p$  restantes (ortogonais ao plano da molécula) formam ligações  $\pi$  alternadas. As nuvens eletrônicas de dois desses orbitais se misturam numa combinação linear que, dependendo do sinal, pode produzir uma ligação  $\pi$  ou uma função de onda anti-ligação  $\pi^*$  [22]. Dessa forma, os  $\pi$ -elétrons resultantes dessa mistura de orbitais atômicos, passam a responder pela condutividade de toda a molécula; pois os mesmos não se encontram mais num estado localizado (pertencentes a um único átomo de carbono), mas num estado em que são compartilhados com os átomos presentes na cadeia polimérica.

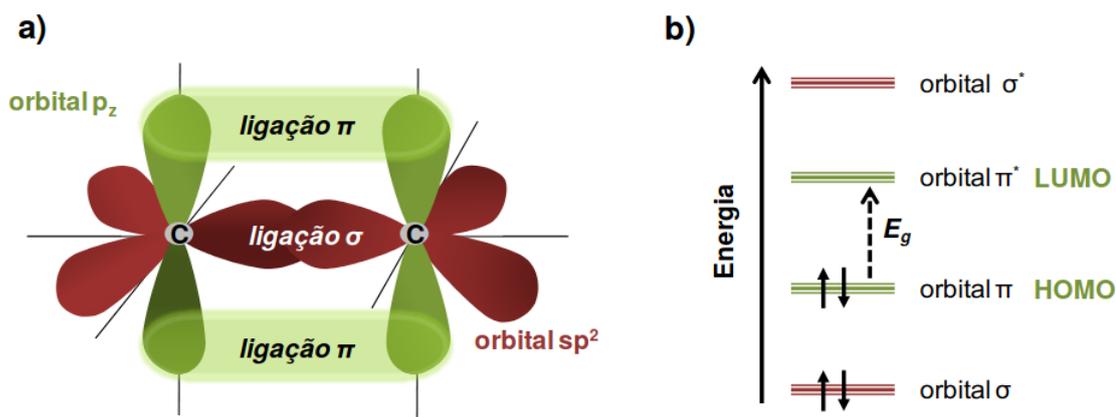


Figura 6 – Representação dos orbitais  $sp^2$  e  $p_z$ .

a) Representação dos orbitais  $sp^2$  e  $p_z$  mostrando a formação das ligações tipo  $\sigma$  e tipo  $\pi$  no átomo de carbono. b) Diagrama dos orbitais moleculares ligantes ( $\sigma$  e  $\pi$ ) e ( $\sigma^*$  e  $\pi^*$ ). HOMO é o orbital molecular ocupado de mais alta energia e LUMO é o orbital desocupado de mais baixa energia.  $E_g$  é a energia do *gap* (largura da banda proibida), cujo valor é a diferença de energia dos níveis HOMO e LUMO.

No entanto, essa forma de descrever a condução eletrônica em semicondutores orgânicos, induz à ideia de que esses dispositivos apresentam um caráter metálico de condução de cargas descrito pela teoria de Bloch considerando ligações  $\pi$  equidistantes, o que na verdade é uma ideia equivocada. Vários experimentos realizados mostram que, nos semicondutores orgânicos, as ligações  $\pi$  e  $\sigma$  se alternam entre curtas e longas, dando origem a uma separação energética entre o nível de valência e o de condução na molécula semicondutora conhecido como *gap*. A banda de valência corresponde ao orbital molecular mais baixo desocupado é chamada de LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), enquanto que a banda de condução, caracterizada pelo orbital mais alto desocupado, é chamada de HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), como mostra a figura (7). Nessa representação, as cargas positivas (buracos) se movem pelo HOMO, enquanto as cargas negativas (elétrons) realizam seu movimento pelo LUMO. A diferença de energia entre essas bandas é chamada de *gap*. Na maioria das moléculas orgânicas, o estado fundamental é eletricamente neutro e tem *spin* zero (também chamado de estado *singlete*<sup>2</sup>).

<sup>2</sup> Os estados excitados moleculares de onde se originam os fenômenos fotoluminescentes são classifi-

A localização espacial dos orbitais **HOMO** e **LUMO** constitui uma espécie de assinatura do semiconductor, pois através do cálculo dos níveis de energia destes orbitais pode-se caracterizar o material em análise. No entanto, vale ressaltar que nem sempre é possível conhecer com precisão a localização desses orbitais, pois tal empreitada demanda, além de um árduo trabalho computacional, uma detalhada compreensão dos processos envolvidos com as ligações químicas e transferência de energia.

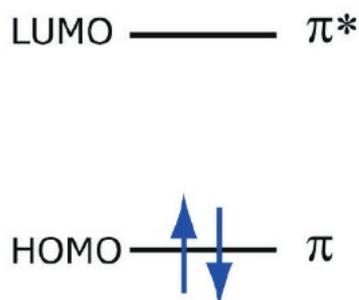


Figura 7 – Os orbitais moleculares ocupados mais altos e os mais baixos (**HOMO** e **LUMO**).

As setas denotam dois elétrons com spins diferentes.

## 1.2 Aceitadores e Doadores de Pequenas Moléculas Livres de Fullerenos em OSCs

Os fullerenos são uma forma **alotrópica**<sup>3</sup> do carbono, a terceira mais estável após o diamante e a grafite. A popularidade dessas moléculas entre os químicos se deve tanto pela beleza estrutural simétrica quanto pela versatilidade para a síntese de novos compostos químicos com propriedades físico-químicas específicas. A estrutura dos fullerenos é formada pela ligação das bordas de uma folha de grafeno, sendo que o mais conhecido e estável é o  $C_{60}$ , formado por 60 átomos de carbono dispostos na forma de um icosaedro truncado com um diâmetro de aproximadamente 1 nm (figura 8).

Dentre a vasta gama de aplicações dos fullerenos, vale ressaltar que eles são excepcionalmente úteis para aplicação em novas tecnologias de armazenamento e

cados de acordo com a orientação de spin do elétron promovido para um orbital de maior energia. Assim, quando a direção desse spin é preservada, tem-se o que é chamado de estado excitado singleto. Porém, quando o spin promovido é invertido, teremos o que chamamos de estado excitado tripleto.

<sup>3</sup> Os alotropos são diferentes formas do mesmo elemento no mesmo estado. Os átomos de Carbono podem se unir de várias formas diferentes, formando inúmeras substâncias simples, a esta propriedade denominamos de **Alotropia**. O diamante, o grafite e o fulereno são alotropos do carbono e se diferem pelo arranjo geométrico<sup>[23]</sup>.

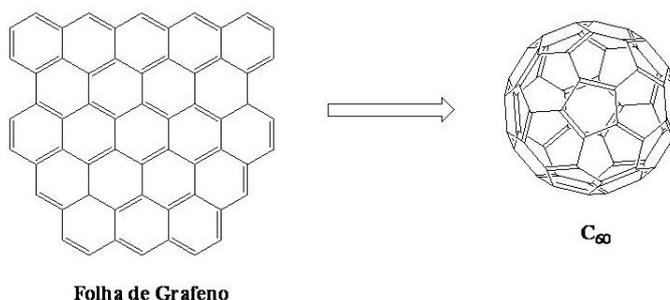


Figura 8 – Diagrama de um fullereno desdobrado (Esquerda) e dobrado (Direita).

Fonte: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Fulereno>>

conversão de energia. Isso se deve às nanoestruturas orgânicas e inorgânicas que os fulerenos apresentam, dotando-os de propriedades cristalinas altamente ordenadas com poros medindo menos de 5 nm de comprimento<sup>[24]</sup>.

Atualmente, quase todos as OSCs eficientes ainda empregam derivados de fullereno ( $PC_{61}BM$  e  $PC_{71}BM$ ) como aceitadores de elétrons por conta da superioridade desses materiais quanto ao transporte de carga. Além disso, vários aceitadores eficientes (por exemplo, ICBA) baseados em derivados de fullereno também são sintetizados<sup>[25][26]</sup>. No entanto, esses aceitadores possuem algumas limitações intrínsecas, incluindo a absorção limitada do espectro de luz solar, a dificuldade para modificar seu nível de absorção de energia, o custo de produção comparativamente alto, problemas de degradação ocasionados pelo contato com o ar<sup>[27]</sup> e as precárias propriedades mecânicas devido à fragilidade do filme<sup>[28][29]</sup>. Diante do que foi exposto, fica evidente o crescente interesse que existe hoje em dia no desenvolvimento de novos materiais aceitadores alternativos que, além de serem capazes de superar as limitações descritas acima, possam também imitar as propriedades de transporte eletrônico responsáveis pela superioridade dos fulerenos.

Doadores de Pequenas Moléculas (SMDs) têm diversas vantagens e potenciais aplicações em comparação com suas contrapartes poliméricas. Dentre elas pode-se destacar as suas estruturas químicas conhecidas, o bom desempenho fotovoltaico, menor custo sintético e processo de purificação fácil e reprodutível<sup>[30][31][32]</sup>. Considerando esses benefícios, a investigação dos Aceitadores de Pequenas Moléculas Livres de Fullereno (NFAs) tornou-se um tema muito quente na área de pesquisa em OSCs, o que pode abrir uma ampla área de pesquisa e o desenvolvimento de novos dispositivos orgânicos. Recentemente, as OSCs baseados em BHJs com camadas ativas compostas por pequenas moléculas doadoras e aceitadoras (SMDs e SMAs) mostraram PCEs notáveis na faixa de 9 a 12%<sup>[33]</sup>. No entanto, ainda não existem diretrizes claras para projetar e sintetizar esses novos NFAs<sup>[34]</sup>.

Na maioria das OSCs baseadas em materiais livres de fulereno, a mobilidade de elétrons do material aceitador costuma ser menor quando comparada a dos buracos no material doador<sup>[35]</sup>. Esta mobilidade de carga incompatível induz os portadores de cargas a se recombinarem, resultando em fracas correntes de curto-circuito e em um escasso **fator de preenchimento**<sup>4</sup>. Portanto, a fim de utilizar aceitadores livres de fulereno nas células solares, é necessário projetá-los para que apresentem alta mobilidade eletrônica. Os aceitadores de pequenas moléculas livres de fulereno que possuem uma fração de material com forte tendência a remover elétrons (como a **perileno diimida**<sup>5</sup>) possuem alta mobilidade eletrônica, que pode ser aumentada através da adição de mais materiais com potencial de extrair elétrons, como o **ciano**<sup>6</sup>, por exemplo<sup>[38][39][35]</sup>.

As estratégias expostas acima induzem o material aceitador a assumir um nível de energia LUMO mais baixo<sup>[40]</sup>. Assim, quando esse aceitador é utilizado em um BHJ de uma célula solar que possui um doador com níveis de energia LUMO elevados, ocorre uma redução no valor da tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) e também no PCE do dispositivo devido ao grande deslocamento entre o LUMO do doador e do aceitador, causando elevada perda energética.

Portanto, para aumentar o PCE dos dispositivos OSCs, é preciso explorar novas moléculas livres de fulereno com amplo espectro de banda, potenciais **redox**<sup>7</sup> apropriados e alta mobilidade eletrônica<sup>[38]</sup>.

### 1.3 Aplicações

Apesar de ser um tanto recente o interesse acadêmico e industrial no desenvolvimento de pesquisas e tecnologias baseadas em energia solar, há registros dessa ideia de fonte energética já no século XIX e na primeira metade do século XX<sup>[41]</sup>.

<sup>4</sup> O fator de preenchimento ( $FF$ ) é uma medida da qualidade de uma célula solar<sup>[36]</sup>. Ele é obtido dividindo o ponto de potência máxima ( $P_m$ ) pela tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ) e pela corrente de curto-circuito ( $I_{SC}$ ):

$$FF = \frac{P_m}{V_{OC}} \times I_{sc}$$

<sup>5</sup> O *perileno diimida* é um composto orgânico com propriedades optoeletrônicas ricas e apresentam estabilidade química e térmica, o que os tornam bons candidatos a serem aplicados em dispositivos eletrônicos e sistemas-modelo para estudos fotofísicos<sup>[37]</sup>.

<sup>6</sup> Os cianetos (do grego *κυανός* (*kyanós*) = “de cor azul-esverdeada” + sufixo), são compostos químicos que contêm o grupo **ciano**  $-C \equiv N$ , com uma ligação tríplex entre o átomo de carbono e o de nitrogênio. Fonte:<<https://pt.wikipedia.org>>

<sup>7</sup> As reações de redução-oxidação ou oxirredução (também conhecido como reação **redox**) são as reações de transferência de elétrons. Esta transferência se produz entre um conjunto de espécies químicas, um oxidante e um redutor (uma forma reduzida e uma forma oxidada respectivamente). Fonte:<<https://www.infoescola.com>>

A primeira célula fotovoltaica foi criada em 1839 por Alexandre E. Becquerel, que observou experimentalmente o efeito fotoelétrico<sup>[42]</sup>. Mas foi apenas em 1905 que Albert Einstein forneceu uma explicação teórica para o fenômeno<sup>[43]</sup>, rendendo-lhe o prêmio Nobel de física em 1921. Essas descobertas deram início a uma busca que dura até hoje por novos materiais, técnicas e métodos científicos com o objetivo de aprimorar cada vez mais os dispositivos optoeletrônicos, visando o desenvolvimento de modelos mais eficientes.

O efeito fotovoltaico constitui uma forma limpa de geração energética, além do fato de ser a energia solar praticamente inesgotável. Porém, até a década de 1970, a sua utilização se restringiu a aplicações aeroespaciais e, apesar da significativa expansão do mercado de energia solar ocorrido nas últimas décadas, ela ainda representa uma minúscula fatia das fontes de energia mais utilizadas atualmente, pois a sua adoção em larga escala é delimitada pelo alto custo envolvido na fabricação dos dispositivos fotovoltaicos e pela baixa eficiência energética dos mesmos.

As células solares tradicionais são baseadas em Silício, pois além de ser um elemento abundante na natureza, ele possui propriedades físico-químicas que o tornam interessante do ponto de vista industrial, tais como flexibilidade, resistência a oxidação e a altas temperaturas e por ser capaz de transmitir cerca de 95% dos comprimentos de onda do espectro infravermelho<sup>[44]</sup>. A primeira célula de Silício foi fabricada em 1941 e apresentava uma eficiência energética inferior a 1%<sup>[45]</sup>, enquanto que hoje em dia essa taxa gira em torno de 15%<sup>[46]</sup>. A construção de um painel solar mais eficiente é um processo que depende do grau de pureza do Silício e, por isso mesmo, é financeiramente dispendioso para fabricá-lo. Sem mencionar que, para obter uma taxa de energia aproveitável ao ponto de justificar a substituição das atuais usinas, seria preciso ocupar uma área gigantesca com uma grande quantidade de painéis solares, daí a necessidade de fomentar as pesquisas no sentido de buscar novos materiais que possam, ao mesmo tempo, substituir o Silício e ser economicamente viável para a indústria e, assim, tornar essa forma de geração energética cada vez mais acessível.

Dessa forma, como as células solares com interfaces construídas à base de semicondutores inorgânicos resulta em dispositivos razoavelmente eficientes e com custos de produção elevados<sup>[47]</sup>, a eletrônica orgânica surgiu então como uma grande promessa nesse setor. Assim, a fabricação de dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos (*Organic Photovoltaics* – **OPVs**) e de Células Solares Orgânicas (*Organic Solar Cells* – **OSCs**) foram ganhando espaço na indústria eletrônica por causa das diversas vantagens que esses dispositivos possuem em relação aos inorgânicos, tais como: baixo custo de produção; possibilidade de criar dispositivos flexíveis e de pequeno tamanho sem perda de eficiência; baixo consumo de energia; facilidade de reciclagem e sustentabilidade. Porém, não obstante essas vantagens listadas, vale lembrar que estamos falando de

uma área de pesquisa relativamente nova com uma série de desafios a serem superados antes de se estabelecer num mundo dominado pela eletrônica inorgânica. Dentre esses desafios pode-se citar que os principais são a baixa durabilidade e o desempenho medíocre, quando comparado ao dos atuais dispositivos inorgânicos<sup>[48]</sup>.

Diante dessa perspectiva, fica clara a necessidade de um aprofundamento dos estudos relacionados aos semicondutores orgânicos no sentido de fomentar pesquisas que contribuam para o aperfeiçoamento dos dispositivos baseados nessa tecnologia. Afinal de contas, apesar do estágio inicial de desenvolvimento em que se encontra, os dispositivos orgânicos em breve estarão presentes em pequenos seguimentos do mercado<sup>[49]</sup>.

Será apresentado a seguir uma breve explanação de algumas características dos OLEDs e OPVs; os dispositivos optoeletrônicos que atualmente mais despertam interesse tanto pela comunidade científica, quanto pelo setor industrial que atua na área de produção e distribuição energética.

### 1.3.1 OLED – Diodo Emissor de Luz Orgânico

O fenômeno conhecido como eletroluminescência (geração de luz por excitação elétrica) foi observado pela primeira vez em materiais orgânicos no início de 1950 por André Bernanose e colegas de trabalho na Nancy-Université, na França. Para alcançar esse feito, eles aplicaram alta tensão (AC) no ar para materiais como a acridina laranja, fosse depositada e dissolvida em filmes finos de celulose ou celofane. O mecanismo proposto consiste em excitar diretamente as moléculas do corante ou seus elétrons<sup>[50][51][52]</sup>.

Os primeiros eletrodos compostos por cristais orgânicos surgiram em 1960, desenvolvidos por Martin Pope e colaboradores da Universidade de Nova York<sup>[53][54][55]</sup>. Em 1963, esse mesmo grupo de pesquisa também conseguiu observar pela primeira vez a eletroluminescência de corrente contínua (DC) sob vácuo. O experimento foi realizado em um cristal de antraceno, puro e embebidos com tetraceno<sup>[56]</sup>.

Atualmente, a busca por fontes de luz que sejam ao mesmo tempo limpas, eficientes e de baixo custo tem se tornado, cada vez mais, uma preocupação mundial. É possível encontrar no mercado uma série de tecnologias em Diodos Emissores de Luz (LEDs – *Light-Emitting Diode*) que se destacam por apresentarem maior durabilidade, economia e baixo impacto ambiental quando comparado às lâmpadas incandescentes convencionais. Assim, diante dessa tendência, a eletrônica orgânica baseada em polímeros semicondutores e pequenas moléculas, apresenta-se como uma alternativa inovadora na produção eficiente de luz através dos diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs – *Organic Light-Emitting Diode*)<sup>[57]</sup>.

Um OLED é um diodo emissor de luz que possui um filme orgânico funcionando como camada de emissão electroluminescente, capaz de emitir luz em resposta a uma corrente eléctrica. De forma simplificada, o OLED tem uma camada emissora e outra condutora feitas de polímeros a base de carbono, cuja espessura total varia entre 100 e 150 nanômetros onde pelo menos uma delas é transparente. Essa camada fica situada entre dois eletrodos de tal forma que o cátodo (com elétrons em excesso) feito de alumínio ou cálcio ocupe o lado da camada emissiva enquanto o ânodo (com escassez de elétrons) geralmente feito com óxido de estanho índio, é posicionado entre o substrato (feito de vidro ou plástico) e a camada condutora. A figura (9a) mostra de forma simplificada o dispositivo descrito acima:

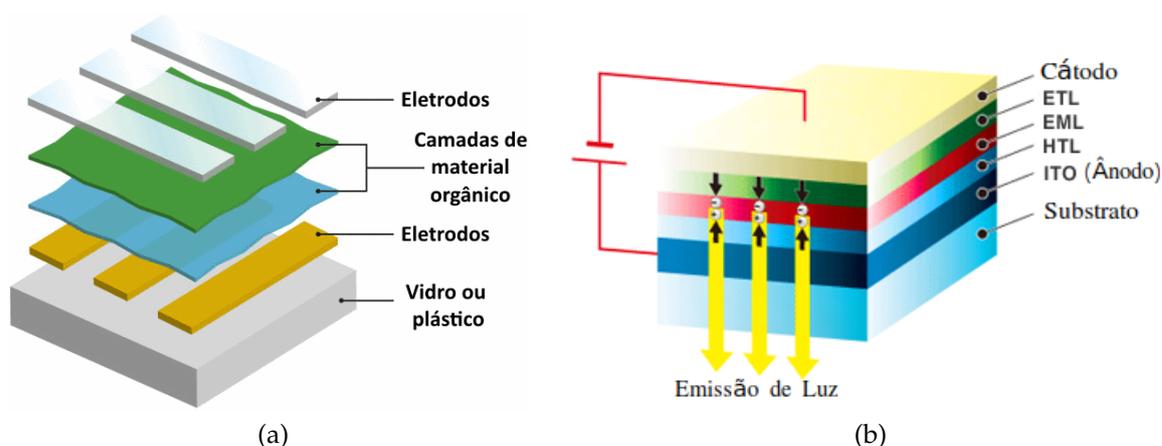


Figura 9 – Estrutura de um OLED

Por causa de suas características, os OLEDs são usados em telas digitais de dispositivos como televisores, monitores de computador, sistemas portáteis, como telefones celulares e consoles de jogos eletrônicos. O foco principal da pesquisa na área é o desenvolvimento de dispositivos OLED pretos para uso em aplicações de iluminação de estado sólido<sup>[58][59][60]</sup>. Os dispositivos OLEDs apresentam algumas vantagens quando comparado a outras tecnologias, pois é possível fabricá-lo em grandes superfícies via método de deposição *roll-to-roll*<sup>8</sup> e impressão. Além disso, emitem todas as cores de luz em um vasto ângulo de visão a um baixo custo energético<sup>[61][62]</sup>.

Para que um OLED emita luz, deve-se aplicar uma diferença de potencial (DDP) entre os eletrodos, fazendo com que os elétrons do cátodo migrem para a camada emissiva (EML). Dessa forma, os buracos deixados pelos elétrons vão para a camada condutora. Quando um elétron preenche um buraco da EML – situada entre as camadas

<sup>8</sup> O método de impressão *roll-to-roll* é semelhante ao empregado na indústria têxtil: Enquanto o rolo de plástico percorre a máquina de impressão, a tinta é despejada. Para funcionar bem, a substância precisa ser aplicada uniformemente e em uma espessura que é mil vezes mais fina do que um fio de cabelo. A tinta, no entanto, é só a terceira camada a ser impressa. São cinco no total, necessárias para melhorar o fluxo de elétrons. Por fim, o filme é revestido com plástico, que garante ao painel sua vida útil: sem data de expiração na fachada, ou seja, dura o tempo que durar o vidro do revestimento. Fonte: <<https://seatec.eng.br/pontos-de-onibus-com-energia-solar/>>

emissivas (ETL) e condutoras (HTL) – ocorre uma perda de energia que se manifesta com a emissão de um fóton, partícula de luz. A figura (9b) representa o mecanismo descrito acima:

### 1.3.2 OPV – Fotovoltaicos Orgânicos

A busca por uma matriz energética com fontes renováveis e um baixo impacto ambiental na sua produção foi uma das principais motivações por trás do desenvolvimento da energia solar fotovoltaica. Atualmente, a maior parte dessa tecnologia é baseada em placas de silício cristalino, fabricados comercialmente em módulos rígidos com eficiência em torno de 15%<sup>[63]</sup>. Contudo, apesar do silício ser um elemento bastante eficiente e abundante, o seu uso encarece o produto final além de representar um perigo considerável ao se misturar com outros elementos químicos. Outra grande desvantagem diz respeito ao descarte destes painéis solares pois, assim como ocorre com os produtos eletrônicos, a falta de planejamento sobre o que fazer com esses materiais quando não estão mais em condições de uso pode trazer consequências ambientais indesejadas.

A presença da energia fotovoltaica dentre o rol das principais matrizes enérgicas encontra ainda uma série de fatores impeditivos, tais como o alto custo e a baixa eficiência que possuem. No entanto, encontra-se atualmente em andamento, uma grande quantidade de pesquisas buscando encontrar novos materiais e processos visando o aprimoramento dessa tecnologia<sup>[64]</sup>. Dentre essas novas alternativas, a Célula Fotovoltaica Orgânica (OPV – *Organic Photovoltaic*)(figura 10) vem ganhando destaque por conta de seu alto potencial de aplicabilidade somado ao baixo custo de fabricação.

Uma das principais vantagens das OPVs reside na possibilidade de empregar o método de impressão *roll-to-roll* para produzir módulos em larga escala e numa variada faixa de tamanhos sem recorrer a condições de fabricação excessivamente restritivas (altas temperaturas e ambiente extremamente limpo), como as que são atualmente utilizadas em tecnologias fotovoltaicas convencionais<sup>[65]</sup>. Além de causarem um baixo impacto ambiental<sup>[66]</sup>, as OPVs são passíveis de aplicações em uma ampla gama de áreas comerciais, pois as células orgânicas podem ser fabricadas com materiais semitransparentes, flexíveis, leves e finos (com espessura até 2000 vezes menor que um dispositivo a base de silício<sup>[67]</sup>).

## 1.4 Portadores de Carga

O transporte de carga em materiais orgânicos é descrito pelo modelo teórico conhecido como SSH (*Su-Schrieffer-Heeger*), desenvolvido em 1979 de forma indepen-



Figura 10 – Filme de OPV

Fonte: <https://revistapesquisa.fapesp.br/2016/09/23/filmes-captam-a-energia-do-sol/>

dente pelos pesquisadores Rice e Su e pelos professores Schrieffer e Heeger<sup>[68][69]</sup>. Nesse modelo, qualquer material orgânico é descrito por cadeias finitas passíveis de processos de foto-excitação ou dopagem, o que gera defeitos topológicos em sua estrutura. Assim, nos casos em que esses defeitos possuem carga líquida, eles podem ser conduzidos ao longo do material quando este está sujeito a ação de campos elétricos externos. Por conta disso, esses defeitos topológicos transportados pela estrutura do material, são portadores de carga chamados de “*quasi-partículas*”. De uma forma geral, as *quasi-partículas* são um conjunto de excitações que ocorrem quando um sistema microscópico complicado, tal como um sólido, comporta-se como se contivesse partículas fictícias fracamente interagentes<sup>[70]</sup>.

Dentre as várias diferenças existentes entre o transporte de carga em materiais orgânicos e os inorgânicos, existem duas que se destacam. Em primeiro lugar, num material orgânico um único portador de carga interage fortemente com as vibrações causadas por suas moléculas próximas, originando quasipartículas quânticas chamadas *pólaron*s, que se caracterizam por sua capacidade de transportar carga ao longo do material<sup>[22]</sup>. Em segundo, os elétrons excitados dos materiais orgânicos não estão livres para se mover, como ocorre em cristais inorgânicos. Um elétron excitado e seu respectivo buraco permanecem juntos, limitados em um sistema hidrogenoide comumente chamado de *éxciton*. Isto se deve à deficiência de cargas em materiais orgânicos por conta das constantes dielétricas baixas. ( $\epsilon_r \approx 3,5$ )<sup>[22]</sup>.

No campo da eletrônica orgânica, entender a dinâmica de transporte desses portadores de cargas é de fundamental importância para aperfeiçoar a eficiência dos dispositivos optoeletrônicos. Assim, como a estabilidade e a dinâmica dessas quasipartículas possui um especial interesse de investigação, será feita uma breve explanação das características de duas quase-partículas largamente utilizadas para descrever o transporte de cargas em materiais orgânicos: o *Pólaron* e o *Éxciton*.

### 1.4.1 Pólarons

Em 1933, o físico teórico Lev Landau escreveu um artigo de 500 palavras discutindo como um elétron que viaja através de um sólido pode acabar preso por uma distorção da rede circundante<sup>[71]</sup>. Essas poucas linhas marcaram o início do estudo daquilo que hoje chamamos de *pólarons*, algumas das “quasipartículas” mais célebres na física da matéria condensada - essenciais para a compreensão de dispositivos como os displays OLEDs ou as telas sensíveis ao toque de dispositivos inteligentes<sup>[72]</sup>. Foi Salomon Pekar quem introduziu e cunhou o termo “*pólarons*” nos trabalhos publicados em 1946, definindo-o como um estado onde elétron fica fortemente acoplado à polarização induzida pelo deslocamento de átomos em cristais iônicos<sup>[73][74]</sup>. Em 1948, Landau e Pekar consolidaram o conceito do *pólaron* como sendo um portador de carga em sólidos admitindo que “o portador de corrente em redes iônicas de cristais é o *pólaron* ao invés do elétron da banda de condução” e calcularam sua massa efetiva no regime de acoplamento forte<sup>[75]</sup>. A figura (11) representa a formação do *pólaron* a partir da interação do elétron com a rede deslocada do cristal. Esse processo de injeção ou remoção de um elétron do cristal simula a dopagem feita em materiais orgânicos para que estes se tornem semicondutores.

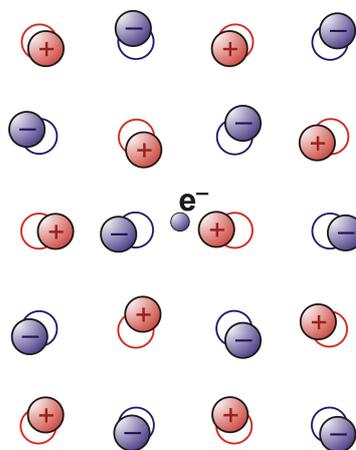


Figura 11 – Concepção artística do pólaron.

Um elétron desloca os átomos ao seu redor produzindo um campo de polarização no cristal. Fonte: Wikipedia: <https://goo.gl/rZ2qVi>

De uma forma mais simplificada, podemos dizer que, na física da matéria condensada, o *pólaron* é uma quasipartícula usada para entender as interações entre elétrons e os átomos que compõem um material sólido e que pode assumir duas configurações distintas: o *pólaron* estendido também conhecido como *Pólaron de Fröhlich*<sup>[76]</sup>, e o *pólaron* concentrado, também chamado de *Pólaron de Holstein*<sup>[77]</sup>. Em materiais orgânicos, eles se formam quando um conjunto de excitações coletivas deformam a estrutura da rede que forma o material na presença de cargas elétricas, porém, essa polarização da rede ocorre de maneira relativamente pequena, de tal modo que seu

alcance não ultrapassa o de alguns sítios vizinhos. Dessa forma, a carga adicional se acopla à deformação da rede fazendo com que ambas se movimentem juntas ao longo do material, possuindo massa efetiva, momento de spin e outras características que fazem do *pólaron* uma quase-partícula<sup>[78][79]</sup>.

#### 1.4.2 Éxcitons

Uma das principais características dos semicondutores orgânicos que afetaram o design e a geometria dos OPVs nas últimas décadas é o caráter excitônico de suas propriedades ópticas<sup>[80]</sup>. Em um semicondutor inorgânico convencional, a absorção óptica resulta na criação imediata de portadores de carga livre. Porém, quando um fóton incide sobre um semicondutor orgânico e é por este absorvido, um elétron da banda de valência é excitado para a banda de condução quando a energia desse fóton é mais elevada que o *gap* energético do material. Assim, o elétron deixa para trás um “buraco” (uma abstração que designa o local de onde um elétron foi movido) na banda de valência com carga positiva. A interação Coulombiana entre o elétron excitado e o buraco assim criado, os mantém ligados num sistema neutro composto pelos dois portadores de carga, como um átomo de hidrogênio. A força eletrostática que mantém a formação do *éxciton* fornece um balanço energético estabilizador, fazendo com que ele possua um pouco menos de energia que o elétron e o buraco não ligados.

O conceito de *éxciton* foi proposto pela primeira vez por Yakov Frenkel em 1931, quando ele descreveu a excitação de átomos em uma rede de isolantes. Ele propôs que esse estado excitado seria capaz de viajar de maneira semelhante a partículas através da rede sem a transferência líquida de carga. Os *éxcitons* são classificados em dois tipos distintos quanto ao valor de suas constantes dielétricas; temos o *éxcitons* de Frankel, que possui constante dielétrica pequena, e o *éxcitons* de Wannier-Mott, com constante dielétrica grande.

- **Éxciton de Frankel:** Nomeado por Yakov Frenkel, esse tipo de *éxciton* se forma em materiais com constante dielétrica relativamente pequena, fazendo com que a interação eletrostática entre o elétron e o buraco seja forte, o que os torna pequenos. Eles possuem uma energia de ligação típica da ordem de 0,1 a 1 eV e um raio na ordem de 10 Å, ou seja, possuem tamanhos moleculares e podem até estar inteiramente localizados na mesma molécula, como é representado na figura (12)<sup>[81]</sup>:

Os *éxcitons* de Frankel são tipicamente encontrados em cristais moleculares orgânicos compostos de moléculas aromáticas (como o antraceno e o tetraceno) e em halogenetos alcalinos.

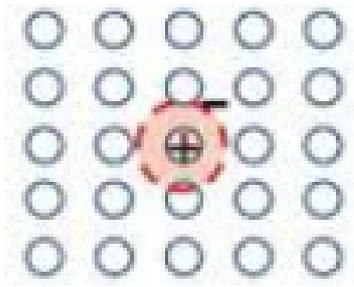


Figura 12 – Conceção artística do éxciton de Frankel.

Os círculos vazios representam a rede cristalina e o círculo tracejado maior possui um raio da ordem de grandeza do éxciton.

- **Éxciton de Wannier-Mott:** Nomeado para Gregory Wannier e Nevill Francis Mott, os chamados *éxcitons* de Wannier-Mott são normalmente encontrados em cristais semicondutores com pequenos *gaps* de energia e constantes dielétricas altas, mas também foram identificados em substâncias fluidas, como o xenônio líquido<sup>[82]</sup>. Como nos materiais semicondutores a constante dielétrica é geralmente grande, a blindagem do campo elétrico tende a reduzir a interação eletrostática entre os elétrons e os buracos, gerando *éxcitons* que possuem um raio maior que o espaçamento da rede, como mostra a figura (14)<sup>[81]</sup>:

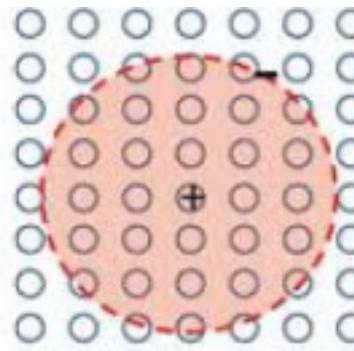


Figura 13 – Conceção artística do éxciton de Wannier.

Figura 14 – Os círculos vazios representam a rede cristalina e o círculo tracejado maior possui um raio da ordem de grandeza do éxciton.

Eles também são conhecidos como *éxcitons* grandes pois, devido a pequena **massa efetiva do elétron**<sup>9</sup> (típica dos semicondutores) e a fraca interação eletrostática que ele estabelece com o buraco, a energia de ligação é geralmente muito menor

<sup>9</sup> A massa efetiva  $m^*$ , ao contrário da ordinária, não determina as propriedades inerciais ou gravitacionais da partícula. Ela é somente um coeficiente na equação do movimento  $F$  que reflete a interação do elétron na rede cristalina:

$$F = m^* \cdot \frac{dv_g}{dt}$$

onde  $v_g$  é a velocidade de grupo do pacote de ondas, que é idêntica à velocidade dos elétrons e  $t$  é o tempo<sup>[83]</sup>.

que a de um átomo de hidrogênio, normalmente da ordem de  $0,01\text{ eV}$ , com um raio na ordem de  $100\text{ \AA}$ .

Para entender o importante papel desempenhado pelos *éxcitons* no processo de condução eletrônica dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos, vale fazer uma breve discussão sobre os principais mecanismos físicos envolvidos nesse processo e entender as características individuais de cada etapa, desde a absorção da luz feita pelo material orgânico do dispositivo, até a coleta da carga pelos eletrodos.

- **Absorção da Luz:** Nessa etapa do processo fotovoltaico, a luz absorvida pela parte orgânica do dispositivo faz com que os elétrons situados no nível HOMO da camada doadora absorvam a energia dos fótons e migram para o nível LUMO do material, deixando no nível HOMO uma lacuna com carga positiva denominada buraco (*hole* - carga positiva -  $h^+$ ), como mostra a figura (15)<sup>[41]</sup>:

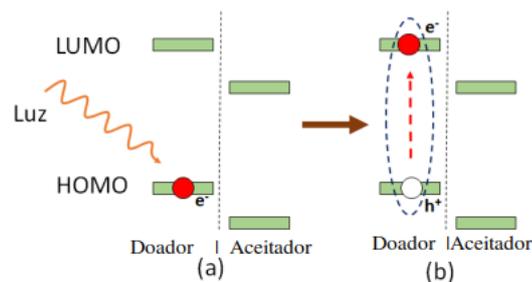


Figura 15 – Representação do processo de absorção da luz (a) e da criação do éxciton (b)

O par coulombicamente ligado formado pelo elétron excitado do nível LUMO e o buraco deixado para trás no nível HOMO do material doador é chamado de *éxciton*. Em materiais orgânicos, o coeficiente de absorção – que mede a taxa de absorção da luz e a respectiva criação de *éxcitons* – é bastante elevado quando comparado aos materiais inorgânicos mais utilizados na confecção de dispositivos fotovoltaicos, como o Silício, por exemplo. Dessa forma, há criação de *éxcitons* mesmo para baixas intensidades de radiação<sup>[41]</sup>, o que possibilita usar apenas uma fina camada medindo algumas centenas de nanômetros para absorver entre 60% e 90% da luz incidente, se uma camada refletora na face de trás for usada<sup>[84]</sup>.

- **Difusão e Dissociação de Éxcitons:** Quando o material absorve a luz que sobre ele incide, ocorre um desequilíbrio energético no interior do mesmo, possibilitando que os *éxcitons* formados se desloquem para outras regiões do material próximas ao seu local de origem. Após a criação do *éxciton* é preciso que ele alcance a interface Doador-Aceitador na heterojunção para que possa se dissociar, permitindo que as cargas sejam transferidas em direção aos eletrodos. Ao deslocamento que o *éxciton* faz na região interna do material doador dá-se o

nome de **difusão**, enquanto a distância por ele percorrida durante esse processo recebe o nome de **comprimento de difusão** do *éxciton*.

A heterojunção entre os materiais semicondutores é o principal local de dissociação na camada fotoativa, logo a ocorrência deste fenômeno na interface é muitas vezes tratada como o único mecanismo de geração de carga induzida pela luz<sup>[85]</sup>. Na interface da heterojunção, a transferência eletrônica se dá no sentido do material doador para o aceitador de elétrons, deixando o buraco no material doador. Desde que os deslocamentos **HOMO** e/ou **LUMO** sejam favoráveis, acontece essa separação estrutural entre elétrons e buracos<sup>[86]</sup>. A eficiência do processo de dissociação de *éxcitons* é também uma função que relaciona a capacidade de se permitir a difusão dos mesmos nessa interface com a medida da área interfacial entre as duas camadas semicondutoras orgânicas<sup>[87]</sup>.

A dissociação do *éxciton* é fundamental no processo fotovoltaico. Porém, existem fatores inerentes a esse fenômeno que prejudicam o transporte de cargas e afetam, assim, a eficiência da célula. Um desses fatores é a recombinação de *éxcitons*, pois durante o processo de difusão, é possível que o *éxciton* sofra recombinação eletrônica (decaimento) ao emitir um fóton, perder energia vibracional ou se dissociar em cargas livres na interface Doador/Aceitador. Esse processo está diretamente relacionado a eficiência da célula solar orgânica, pois para se obter uma boa eficiência, é necessário minimizar a taxa de recombinação excitônica na interface. Ainda deve-se considerar que, por conta do seu baixo comprimento de difusão (que varia entre 1 e 20 nm)<sup>[88]</sup>, o *éxciton* possui uma taxa de recombinação consideravelmente elevada. Dessa forma, para maximizar a dissociação de *éxcitons* na interface, é preciso que o dispositivo possua uma grande área de contato entre o Doador e o Aceitador.

Para garantir a eficiência do processo de dissociação do *éxciton*, é necessário que o deslocamento entre os níveis **LUMO** dos dois materiais orgânicos que compõem a camada ativa seja favorável. Assim, é preciso observar o diagrama de níveis energéticos dos materiais que se pretende utilizar para compor as camadas do dispositivo que se almeja construir antes de fabricá-lo. Por isso é importante sintetizar polímeros com níveis de energia que se alinham com o LUMO de um material aceitador de elétrons, afim de minimizar a diferença dos níveis **LUMO** entre estes materiais para manter uma força motriz suficiente para a geração de carga, aumentando, desta forma, a foto voltagem nestes dispositivos<sup>[41][89]</sup>.

A eficiência de dissociação em um OPV é definida pela probabilidade de que os *éxcitons* se dissociem na fase de transferência de cargas (CT), fornecido pelo fator de dissociação  $P(E)$ . Esta probabilidade é descrita quantitativamente pelo modelo de Braun-Onsager<sup>[90][91]</sup>, que é o mais utilizado para descrever os processos de

dissociação dos portadores de carga em OPVs:

$$P(E) = \frac{k_d(E)}{k_d(E) + k_{de}} \quad (1.1)$$

Onde  $k_d(E)$  é a taxa de dissociação,  $k_{de}$  é a taxa de decaimento dos portadores de carga livres para o estado fundamental ( $k_{de} = \tau^{-1}$ ), e  $E$  é o campo elétrico. Além disso,  $k_d$  depende da mobilidade ( $\mu$ ), da distância entre o elétron e o buraco ( $r$ ), e da respectiva energia de ligação de Coulomb<sup>[92][91]</sup>. Assim, a taxa de dissociação em função do campo elétrico  $k_d(E)$  é expressa por:

$$k_d(E) = \frac{3R}{4\pi r^3} e^{\left(\frac{F_B}{k_B T}\right)} \frac{J_1(2\sqrt{-2b})}{\sqrt{-2b}} \quad (1.2)$$

Onde  $J_1$  é a função de Bessel de primeira ordem<sup>10</sup>,  $R$  é o fator de recombinação,  $k_B T$  é a energia térmica, e  $b = q^3 E / (8\pi\epsilon k_B T^2)$ , sendo  $q$  a carga elementar, e  $\epsilon$  a constante dielétrica do material.

Outro fator que prejudica a eficiência de um dispositivo fotovoltaico está relacionado a transferência de buracos do material aceitador de elétrons para o doador, que contribui para aumentar a taxa de dissociação dos *éxcitons*. A presença de impurezas (moléculas de outros materiais com estruturas distintas presentes na heterojunção) também contribui para esse processo.

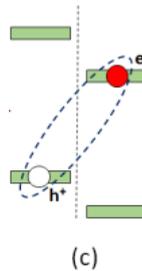


Figura 16 – Representação do processo de formação do estado de transferência de carga.

- **Transporte da Carga:** Quando o *éxciton* sofre dissociação, o elétron e o buraco livres que o constituíam ainda mantêm uma significativa interação coulombiana mesmo estando separados. Este estado ligado é comumente referido como um estado de transferência de carga (*Charge Transfer State – CT*)(figura 17d)<sup>[41]</sup> e se mantém até que a distância de interação entre o elétron e o buraco exceda o **raio de Onsager**<sup>11</sup>. Assim, para que a carga chegue até a fase da coleta, é necessário que ela percorra uma certa distância para alcançar aos eletrodos do dispositivo.

<sup>10</sup>  $\frac{J_1(2\sqrt{-2b})}{\sqrt{-2b}} = 1 + b + \frac{b^2}{3} + \frac{b^3}{18} + \dots$

<sup>11</sup> Definido como o raio em que a atração de Coulomb se iguala à energia térmica,  $k_B T$ <sup>[85]</sup>

Durante esse trajeto, é possível que as cargas sofram recombinações ao encontrarem outros elétrons ou buracos nas proximidades do seu trajeto, prejudicando a mobilidade e a futura extração (coleta) das cargas. Esse efeito prejudicial poderia ser sanado com a utilização de camadas mais finas de material semiconductor. Mas, por outro lado, essa abordagem diminuiria também a quantidade de energia solar absorvida, o que comprometeria ainda mais a eficiência da célula<sup>[41]</sup>.

Um dos principais objetivos da pesquisa realizada atualmente nessa área consiste em alcançar um ponto de equilíbrio, onde as dimensões do material semiconductor não comprometam a absorção da radiação e que possa, ao mesmo tempo, otimizar a eficiência do fenômeno fotovoltaico<sup>[93]</sup>.

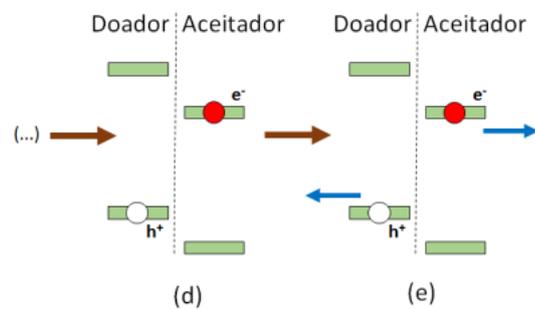


Figura 17 – Representação do processo de dissociação do éxciton (d) e do transporte das cargas em direção aos eletrodos (e).

- **Coleta da Carga:** A coleta das cargas pelos eletrodos do dispositivo orgânico constitui a etapa final do processo de fotoconversão. Quando os elétrons são transportados com sucesso até a proximidade do catodo, eles ainda precisam ser coletados pelos mesmos para gerarem corrente elétrica. O processo de coleta é mais complexo do que aparenta ser, pois sofre influência de diversos fatores que podem aumentar ou diminuir significativamente a sua eficiência, tais como a baixa estabilidade elétrica do material condutor, efeitos de degradação/corrosão e até mesmo a geometria e topologia da rede molecular que o constitui.

Para que ocorra coleta, é necessário que as cargas superem a barreira de potencial da interface orgânico/condutor do material<sup>[41]</sup>. Porém, caso os elétrons se acumulem na região que separa a camada ativa dos eletrodos, o campo elétrico por eles formado interfere negativamente no processo de coleta o que, por sua vez, comprometerá a eficiência do processo como um todo.

Essas etapas que constituem o processo de foto-geração de correntes em células solares orgânicas de *bulks* de heterojunção (BHJ) podem ser sintetizados na figura (18)<sup>[21]</sup>.

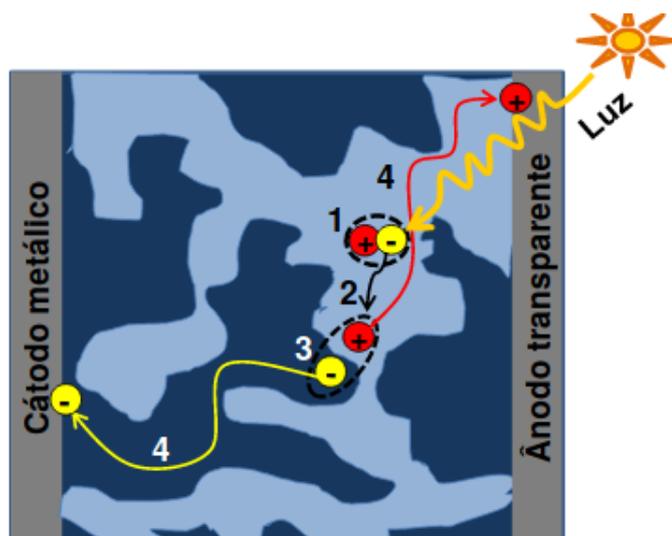


Figura 18 – Etapas do Processo de fotogeração de corrente.

1- Geração do *éxciton* através da absorção de fótons pelo polímero; 2 – Difusão de *éxciton* em direção a interface doador-aceitador; 3 – Separação de carga (dissociação do *éxciton*) e geração de portadores de carga livre e; 4 – Transporte das cargas para seus respectivos eletrodos.

Ao se analisar cada parte do processo descrito acima, vê-se claramente que a eficiência desse mecanismo depende de um delicado equilíbrio dos fenômenos que ocorrem, em sua maioria, na camada composta pelos materiais semicondutores orgânicos (camada ativa) também chamada de *heterojunção*. Assim, se faz necessário analisar melhor essa parte do dispositivo a fim de entender a natureza da sua influência na eficiência do fenômeno fotovoltaico.

## 1.5 Heterojunção

A uma junção do tipo semicondutor/semicondutor ou metal/semicondutor em que ambos possuem características distintas um do outro (e não apenas dopagem distinta) dá-se o nome de **Heterojunção**. Essa estrutura foi concebida em 1951 por William Schottky ao propor a utilização de uma heterojunção como um meio viável para aumentar a eficiência da injeção de portadores de carga na junção base-emissor dos transistores bipolares. O Prêmio Nobel de Física oferecido em 2000 agraciou os pesquisadores Herbert Kroemer e Zhores I. Alferov pelo trabalho desenvolvido por ambos com heteroestruturas semicondutoras aplicadas em optoeletrônica.

Em 1995 a mesma ideia foi utilizada para aumentar a eficiência de células solares orgânicas. Nesse ano, dois grupos de pesquisa independentes anunciaram pela primeira vez células solares baseadas na mistura de um material doador e um aceitador de elétrons<sup>[94][95]</sup>. Um desses grupos, liderado por Heeger, desenvolveu uma célula de heterojunção com eficiência de 1,5%, um valor 50% maior ao obtido pela

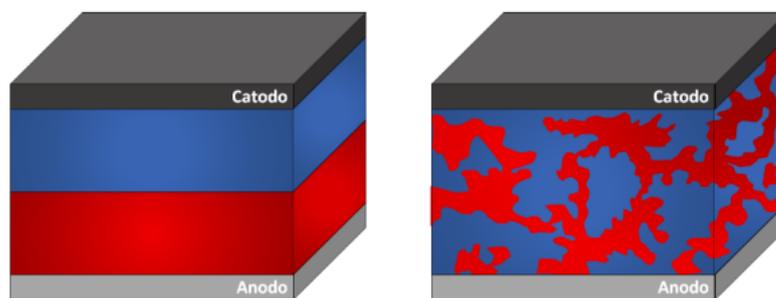


Figura 19 – Configurações das camadas ativas em OPV.

À esquerda representa uma estrutura de camada-dupla e à direita uma estrutura BHJ. Em ambos os casos, o material doador é representado de Vermelho enquanto o Azul representa o aceitador.

célula de heterojunção em bicamada reportada por Tang. Friend *et al*<sup>[95]</sup>.

Já foi mencionado anteriormente que o pequeno comprimento de difusão do *éxciton* é um dos principais fatores limitantes para a espessura máxima dos dispositivos baseados em bicamadas<sup>[96][97]</sup>, pois nesses tipos de estruturas os *éxcitons* formados possuem baixa probabilidade de alcançar a interface D/A e decaem por processos radiativos e não-radiativos devido á sua curta existência. Assim, para aumentar a quantidade de *éxcitons* que alcançam a interface, G.Yu *et al* propôs que fosse construída uma rede interpenetrante de material doador e aceitador de tal forma que área superficial da interface aumente consideravelmente. Essa estrutura foi nomeada de *bulk heterojunction* (BHJ)<sup>[98][99]</sup>. Na figura (19)<sup>[41]</sup> é possível ver uma representação comparativa entre as configurações BHJ e bicamada.

Na configuração BHJ os materiais doadores e aceitadores estão misturados de forma que a escala da separação de fase esteja na ordem do comprimento de difusão do *éxciton*, fazendo com que a área interfacial onde ocorre a dissociação dos *éxcitons* seja maximizada. Assim, com a configuração BHJ, as células solares atingem eficiências que vão de 8%<sup>[100]</sup> e a valores próximos de 10%<sup>[101]</sup>. As células solares orgânicas baseadas em heterojunções têm sido o objeto central de inúmeras pesquisas devido à fácil processabilidade e ao elevado número de interfaces doador/aceitador presentes ao longo de todo o volume da camada<sup>[2]</sup>.

## 1.6 Eficiência Quântica

Até este ponto do trabalho, foi visto que todos os esforços teóricos e experimentais têm por objetivo em comum a produção de dispositivos fotossensíveis mais “eficientes”. Por conta disso, se faz necessário uma discussão mais detalhada sobre o significado do conceito de “eficiência”, mais precisamente do termo “Eficiência

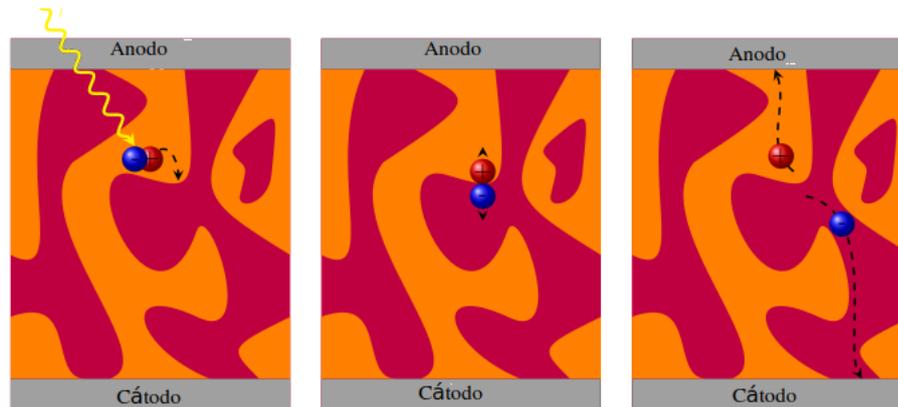


Figura 20 – Separação eficiente de *éxcitons* num BHJ.

O conceito de heterojunção em massa oferece uma troca entre separação eficiente de *éxcitons* (esquerda e meio) e boas vias de transporte para cargas nos eletrodos (direito). A estrutura exata da mistura na interface doador/aceitador é complicada e espera-se que tenha uma grande influência no desempenho do dispositivo<sup>[1]</sup>.

Quântica”.

A eficiência quântica ( $\eta$ ) é um parâmetro físico usado para caracterizar detectores de radiação eletromagnética, principalmente nas formas de luz visível, infravermelha e ultravioleta<sup>[102]</sup>. Os dispositivos **transdutores**<sup>12</sup>, tais como diodos emissores de luz e lâmpadas, podem ter um determinado valor de eficiência quântica associados a eles.

A eficiência quântica é definida como sendo a relação existente entre a quantidade de portadores de carga gerados ( $N_e$ ) e a quantidade de fótons incidentes em um detector ( $N_f$ )<sup>[103]</sup>. Ou seja:

$$\eta = \frac{N_e}{N_f} \quad (1.3)$$

Em decorrência dessa definição, a eficiência quântica é um número adimensional e pode ser encarada como a probabilidade de um fóton gerar um elétron ao incidir sobre o detector<sup>[102]</sup>.

No caso das células solares, o valor de  $\eta$  informa a quantidade de corrente que a célula produzirá ao ser irradiada por fótons de um determinado comprimento de onda  $\lambda$ . Essa relação entre a eficiência quântica e o comprimento de onda torna possível prever a quantidade de corrente elétrica que uma célula solar irá produzir ao ser exposta à luz solar bastando, para isso, integrar o valor de  $\eta$  ao longo de todo o espectro eletromagnético solar.

Há dois tipos de eficiência quântica que são geralmente considerados ao se

<sup>12</sup> Transdutor é um dispositivo utilizado em conversão de energia de uma natureza para outra.

tratar de células solares: A Eficiência Quântica Externa (EQE) e a Eficiência Quântica Interna (IQE). A primeira nada mais é do que a razão entre o número de portadores de carga coletados pela célula solar e o número de fótons incidentes sobre a mesma. Já o segundo tipo de eficiência (IQE), é a razão entre o número de portadores de carga coletados pela célula solar e o número de fótons absorvidos pela mesma. Ou seja, o IQE basicamente é o valor do EQE dividido pela percentagem de luz absorvida em cada comprimento de onda, de tal forma que apenas a potência de luz efetivamente absorvida pela amostra é usada no cálculo<sup>[104]</sup>.

A IQE quantifica os processos desde a absorção de fótons até a coleta de carga, mas a quantidade de energia que um OPV colhe é que de fato constitui o interesse principal. Assim, a *Eficiência de Conversão de Energia* (PCE) de um dispositivo fotovoltaico é dada por:

$$PCE = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P} \quad (1.4)$$

Onde  $V_{oc}$  é a tensão de circuito aberto<sup>13</sup>,  $J_{sc}$  é a densidade de corrente de curto-circuito<sup>14</sup>,  $FF$  é o fator de preenchimento e  $P$  é a potência de entrada devido à radiação incidente<sup>[105]</sup>.

Como a intensidade de luz solar na superfície da Terra varia conforme a latitude, o mês, dia e horário, foi introduzido um espectro padrão que permitisse a comparação das eficiências de conversão de energia entre células solares diferentes. Esse espectro ficou conhecido como espectro óptico de massa de ar ( $AM\ x$ )<sup>15</sup>, onde o  $x$  corresponde à razão entre a distância que a luz percorre do Sol até o observador e ao menor caminho que ela percorreria se o Sol estivesse a pino. Dessa forma, o espectro  $AM\ 0$  corresponde à radiação fora da atmosfera da Terra e o espectro  $AM\ 1$  é quando a luz solar atinge a superfície da Terra com incidência direta<sup>[2]</sup>. O cálculo da PCE geralmente é feito aplicando-se luz solar simulada  $AM\ 1.5$  sobre o dispositivo a um ângulo de  $\approx 48,2^\circ$  com relação ao eixo normal da superfície da Terra<sup>[104]</sup>, como ilustra a figura (21.a). O espectro  $AM\ 1.5$  foi adotado como padrão para caracterizar as células solares e sua intensidade média é de  $100\ mW/cm^2$ <sup>[106]</sup>.

No entanto, mesmo otimizando de forma perfeita todos os mecanismos de perda energética em uma OPV, sua eficiência de conversão de energia nunca chegará a 100%, pois a energia fotovoltaica sempre terá uma eficiência teórica máxima, conhecida como *limite de eficiência máxima*<sup>[107]</sup>.

<sup>13</sup> **Tensão de circuito aberto** (abreviado como OCV ou  $V_{oc}$ ) é a diferença de potencial elétrico entre os dois terminais de um dispositivo quando desligado de qualquer circuito.

<sup>14</sup> A **densidade de corrente de curto-circuito** ( $J_{sc}$ ) é calculada dividindo-se  $I_{sc}$  pela área do dispositivo.

<sup>15</sup>  $AM$  é a abreviatura de coeficiente de massa de ar (do inglês, *Air Mass*), uma clara referência ao fenômeno de absorção da radiação solar feita pela atmosfera terrestre.

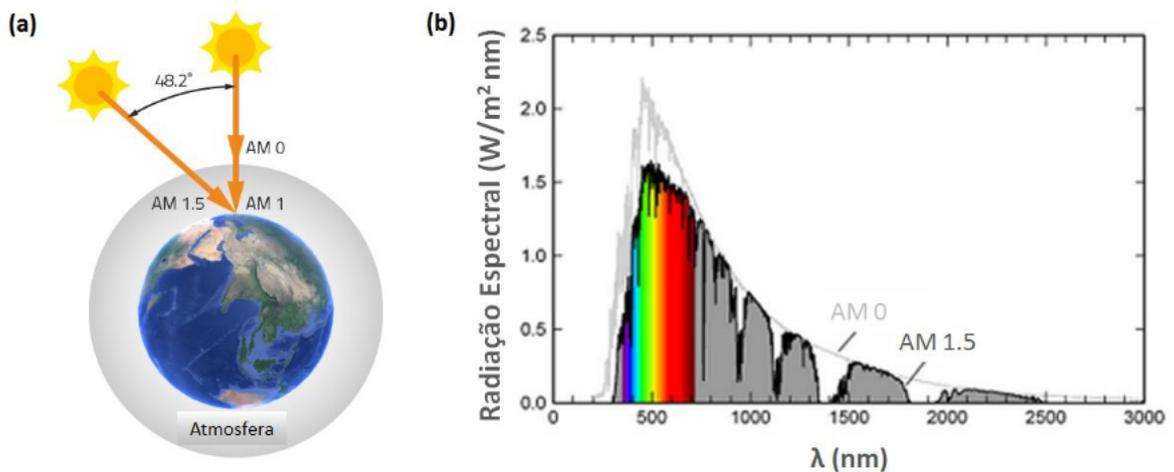


Figura 21 – (a) Definição de AM0, AM1 e AM1.5 e (b) espectro de radiação AM0 e AM1.5.

Fonte: <www.eternalsun.com> e <www.pvlighthouse.com.au><sup>[2]</sup>.

Sabe-se que apenas os fótons com energias maiores que seu intervalo de banda  $E_g$  ( $E \geq E_g$ ) podem ser absorvidos por um semicondutor, fazendo com que todos os fótons de energias mais baixas sejam desperdiçados. Além disso, o excesso de energia de qualquer fóton acima de  $E_g$  também é desperdiçado (geralmente como calor). Se cada fóton com  $E \geq E_g$  é absorvido, gerando um par elétron-buraco que é coletado com sucesso nos eletrodos, tem-se que a potência de cada elétron é perfeitamente repassada à carga externa, tornando a eficiência do dispositivo limitada apenas pelo seu intervalo de banda,  $E_g$ , e o espectro incidente.

Dessa forma, se o intervalo de banda  $E_g$  for diminuído, uma proporção maior do espectro incidente será passível de ser absorvida, pois haverá uma proporção maior dos fótons terá  $E \geq E_g$ . Por outro lado, deve-se levar em consideração que a redução de  $E_g$  também reduzirá a energia potencial dos fotoelétrons extraídos, ocasionando uma expressiva redução da potência extraída. Portanto, é preciso encontrar um valor ótimo de  $E_g$  que não prejudique a absorção de fótons.

É possível demonstrar que o espectro AM1.5 (algo em torno de  $1,4 eV$ ) produz uma eficiência de conversão energética em torno de  $\eta = 33\%$ <sup>[106]</sup>. Dentre os materiais inorgânicos, pode-se citar o Silício, cujo intervalo de banda é de  $1,1 eV$ , que tem uma eficiência limitadora de cerca de 29%. O arseneto de gálio e o fosfeto de gálio têm intervalos de banda mais próximos do ideal:  $1,42 eV$  e  $1,35 eV$ , respectivamente<sup>[106]</sup>. No entanto, esses materiais são muito mais raros e caros que o silício, além de apresentarem uma qualidade que não beneficia o progresso da indústria de microeletrônica. Ao se aproximar o espectro AM0 com o de um corpo negro em  $T = 5760 K$  a eficiência limite final prevista é de aproximadamente 31% em  $E_g = 1,3 eV$ <sup>[108]</sup>.

## 1.7 Transporte de Cargas em Materiais Orgânicos

No estudo de materiais semicondutores orgânicos, o transporte de cargas constitui um dos mais importantes aspectos da pesquisa nessa área, tanto do ponto de vista científico como tecnológico. A forte interação que ocorre entre um elétron e um *fônon* (quantum de vibração da rede em um sólido), faz com que um portador de cargas deforme a estrutura da molécula na qual ele está presente. Um elétron ou um buraco pode distorcer a rede molecular e, portanto, pode ser chamado de *pólaron* negativo ou positivo, respectivamente<sup>[2]</sup>. Um *pólaron* localizado participa do transporte de cargas realizando “saltos” (*hopping*) de um estado localizado para outro, o que é um processo lento quando se compara aos materiais cristalinos. O *hopping* é geralmente caracterizado por um processo de tunelamento combinado a uma ativação térmica<sup>[109]</sup>.

### 1.7.1 Mobilidade dos Portadores de Carga

A mobilidade de carga em um semicondutor é uma grandeza intrínseca do material e tem o papel de determinar o grau de eficiência do transporte das cargas sob a ação de um campo elétrico<sup>[110]</sup>. Existem diversos fatores capazes de influenciar a mobilidade num dispositivo orgânico, tais como a temperatura, a densidade de cargas, o campo elétrico e a morfologia<sup>[111][112]</sup>.

Quando um material é exposto à ação de um campo elétrico externo, os portadores de carga presentes no mesmo são induzidos a se movimentar. A eficiência desse movimento depende da mobilidade  $\mu$  desses portadores que, no caso dos semicondutores orgânicos, é definida de forma macroscópica como sendo a distância média ( $d$ ) percorrida pelo portador de carga através do material sob a ação de um campo elétrico ( $E$ ) durante um determinado tempo ( $\tau$ ), dada pela equação<sup>[113]</sup>:

$$\mu = \frac{d}{\tau E} \quad (1.5)$$

Contudo, sabendo-se que o campo elétrico ( $E$ ) e a tensão ( $V$ ) aplicados no dispositivo possuem uma relação com a espessura do filme ( $V = d \cdot E$ ), a equação (1.5) pode ser reescrita como

$$\mu = \frac{d^2}{\tau V} \quad (1.6)$$

Uma outra alternativa para definir a mobilidade leva em conta a possibilidade de considerar o transporte de carga como sendo puramente difusivo. Assim, ele pode ser descrito por uma simples equação de difusão:

$$\langle x^2 \rangle = nD\tau \quad (1.7)$$

onde  $\langle x^2 \rangle$  é o deslocamento quadrado médio;  $n$  pode assumir os valores inteiros 2, 4 ou 6, dependendo de o movimento estar nas dimensões 1, 2 ou 3;  $D$  é o coeficiente de difusão e  $\tau$  é o tempo. A relação entre a mobilidade e o coeficiente de difusão é dada pela equação de Einstein-Smoluchowski<sup>[114][115]</sup>:

$$\mu = \frac{eD}{k_B T} \quad (1.8)$$

Onde  $e$  é a carga do elétron. Essa definição é essencial para o cálculo do pré-fator correto para as equações de Marcus e Miller-Abrahams, que serão expostas com mais detalhes nas seções 3.1.1 e 3.1.2. Usando  $n = 6$  e assumindo o salto vizinho mais próximo com uma constante de rede  $a$ , a taxa de salto  $k$  é dada por:

$$k = \frac{6D}{a^2} = \frac{6\mu k_B T}{ea^2} \quad (1.9)$$

Para uma dada combinação de  $\mu$ ,  $T$  e  $a$ , a taxa de salto  $k$  para cargas movendo-se entre regiões de mesma energia pode ser calculada. Assim, o pré-fator para a equação de Marcus agora pode ser escrito como:

$$k_{ij} = \nu e^{-2\alpha r} \exp \left[ -\frac{(E_j - E_i + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right] \quad (1.10)$$

No caso de transporte puramente difusivo, teremos  $E_i = E_j = 0$ . Definindo  $r = a$  (para salto próximo ao vizinho), as equações 1.9 e 1.10 podem ser equiparadas para encontrar o prefator  $\nu$ , dado por:

$$\nu = \frac{6\mu k_B T}{ea^2} e^{2\alpha a} \exp \left[ -\frac{\lambda}{4k_B T} \right] \quad (1.11)$$

Pode-se proceder de forma análoga para a equação de Miller-Abrahams<sup>[107]</sup>.

Em dispositivos inorgânicos, a mobilidade é uma constante que relaciona o campo através do dispositivo com a velocidade média de desvio das cargas (no caso de elétrons, a direção do desvio é antiparalela ao vetor de campo). No que tange aos dispositivos orgânicos, a presença de um campo diminui as possíveis barreiras entre os segmentos conjugados, criando uma dependência entre o campo e a mobilidade. Essa definição de mobilidade é útil em seu cálculo direto, tanto pelo método de ToF (vide seção 1.7.2) quanto pela modelagem de Monte Carlo<sup>[107]</sup> (vide seção 2.1).

Outro fato que diferencia os semicondutores inorgânicos cristalinos dos orgânicos é que, nos primeiros, a rigidez da rede bem como seu caráter tridimensional garantem a ampla valência das bandas de condução e uma alta mobilidade dos portadores de cargas, da ordem de  $10^2 - 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Quanto aos semicondutores

orgânicos, suas características tais como a fraqueza dos acoplamentos eletrônicos, os efeitos de desordem devido à localização dos portadores de carga e à formação de *pólaron*s, dificultam a mobilidade das cargas fazendo com que o transporte dependa em grande parte dos *pólaron*s saltando de um sítio para outro<sup>[80]</sup>. Dessa forma, a mobilidade dos portadores de cargas em materiais orgânicos varia quanto a sua ordem de grandeza, podendo estar na faixa de  $10^{-6} - 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  nos filmes amorfos altamente desordenados, ou pode assumir grandezas maiores que  $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  em materiais altamente ordenados.

Ainda existem muitos desafios teóricos a serem superados para se chegar a uma compreensão mais detalhada do transporte de cargas em materiais orgânicos. Dentre esses desafios, existem dois que se destacam quanto à precariedade do estado atual de desenvolvimento teórico no qual se encontram<sup>[80]</sup>:

- **A determinação da estrutura morfológica e molecular das camadas orgânicas:** A descrição dos defeitos estruturais do material orgânico em nanoescala (devido a variações no empacotamento molecular local) e mesoescala (devido a limites de grão) ainda se encontra nos primórdios do seu desenvolvimento, fator este que se deve à dificuldade ainda não superada de se prever a estrutura cristalina que melhor representa um material orgânico.
- **A complexidade do transporte de carga no materiais  $\pi$ -conjugados:** Nesse tipo de material, o acoplamento eletrônico das moléculas adjacentes e a formação de pares *elétron - fônon* influenciam de forma significativa o transporte de carga. No entanto, os modelos teóricos usados até então não modelam de forma precisa a natureza dessa influência, pois o acoplamento entre portadores de carga e as vibrações intermoleculares ainda carece de uma compreensão teórica mais profunda.

Existe uma série de métodos experimentais para calcular a mobilidade dos portadores de carga. Essas técnicas podem ser classificadas quanto à forma de estímulo e sondagem, assim como o tipo de dinâmica da medida<sup>[113][116]</sup>. Quando existe a ação de um campo elétrico externo aplicado no material, a determinação da mobilidade se torna bastante complicada, pois o campo interno do material oscila muito em intensidade, levando a valores de mobilidade que variam com o campo<sup>[117]</sup>.

### 1.7.2 Técnica de Tempo-de-Voo (ToF)

Um das técnicas mais utilizadas para medir a mobilidade das cargas num dispositivo orgânico é chamada de *Técnica de Tempo-de-Voo (Time of Flight - ToF)*. O que torna essa técnica superior às demais, é o fato dela possibilitar a obtenção direta dos

valores das mobilidades de elétrons e buracos<sup>[110]</sup>. As outras técnicas usadas para a mesma finalidade também conseguem fornecer essa informação, porém, somente após fazer uso (em maior ou menor grau) de aproximações ou suposições teóricas adicionais. Mas apesar das vantagens que a ToF apresenta em detrimento das demais, essa técnica se limita a amostras de baixa condutividade e de espessuras acima de vários micrômetros<sup>[118]</sup>.

Para realizar uma medida de ToF é necessário que as cargas fotogeradas estejam próximas da interface metal/semicondutor do dispositivo. Assim, após a aplicação de um campo elétrico, a camada de cargas se desloca de um eletrodo até o outro. Enquanto as cargas se deslocam dentro do semicondutor, pode-se usar um osciloscópio para registrar uma corrente constante, pois assim é possível determinar o momento em que ocorre a coleta de todas as cargas pelo eletrodo, fazendo a corrente ser reduzida a zero. O ponto em que a corrente inicia sua queda é usado para calcular o tempo transiente das cargas. Nesse momento é preciso avaliar se a queda ocorre de forma menos acentuada ou abrupta. O primeiro caso é mais característico dos materiais orgânicos e se caracteriza pela dificuldade de se estimar o tempo transiente das cargas, e o transporte é considerado do tipo dispersivo<sup>[119][120]</sup>.

A avaliação do tempo transiente nos materiais onde o transporte é do tipo dispersivo, é feita representando o transiente de fotocorrente em escala duplo-logarítmica<sup>[110]</sup>. Dessa forma pode-se determinar o tempo transiente das cargas  $t_{tr}$ . No caso do transporte não dispersivo, a mobilidade do portador de carga pode ser determinada utilizando a seguinte expressão<sup>[121]</sup>:

$$\mu = \frac{L^2}{V \cdot t_{tr}} \quad (1.12)$$

onde  $L$  é a espessura da amostra e  $V$  o potencial (voltagem) aplicado entre os eletrodos do dispositivo.

## 2 Metodologia

As simulações de Monte Carlo cinético (kMC) foram usadas anteriormente para modelar e compreender uma ampla gama de comportamentos em dispositivos fotovoltaicos orgânicos de heterojunção em massa (BHJ)<sup>[3]</sup>, desde mecanismos fundamentais até o desempenho total do dispositivo. O principal aspecto desse tipo de técnica de modelagem é a possibilidade que ela viabiliza de implementar explicitamente modelos para a morfologia em escala nanométrica bicontinuada presente nesses dispositivos.

Neste capítulo, será apresentado o método baseado em Ising para criar modelo de morfologias BHJ que tornou-se predominante nessa área de pesquisa. Para isso, primeiramente serão discutidas algumas características gerais do Método Monte Carlo Cinético (kMC), do Modelo de Ising em uma e duas dimensões e sobre como essas ferramentas computacionais são utilizadas para gerar modelos de morfologias BHJ. Todo o conteúdo discutido aqui tem por objetivo fornecer subsídios teóricos suficientes ao leitor que almeje compreender os resultados apresentados no capítulo 4.

### 2.1 Método Monte Carlo

Apesar do caráter abstrato e geral da matemática pura, existe uma série de problemas complexos que, em termos teóricos determinísticos, se tornam intratáveis perante uma tentativa de modelagem sob o rigor puramente matemático. Nesse sentido, o ramo da matemática aplicada relacionada a experimentos envolvendo números aleatórios é conhecido como o *Método Monte Carlo*, e as suas aplicações se estendem às diversas áreas de conhecimento, como por exemplo, à Matemática, à Física, às Ciências Econômicas, Medicina e outras<sup>[122]</sup>. A ideia principal do Método Monte Carlo na abordagem dos problemas consiste em aproveitar ao máximo a força da análise teórica, e ao mesmo tempo evitar suas fraquezas, substituindo a teoria por experimentos, onde quer que a primeira falhe<sup>[123]</sup>.

Durante uma simulação de Monte Carlo, os resultados são calculados várias vezes, usando um conjunto distinto de valores aleatórios gerados por funções de probabilidades em cada uma das vezes durante a realização do cálculo. Cada conjunto de amostras é chamado de *iteração*, e o resultado obtido a partir da amostra é registrado. O produto disso é uma distribuição de probabilidades dos possíveis resultados. Assim, a simulação de Monte Carlo tem o poder de fornecer um quadro muito mais abrangente de possibilidades, pois além de poder mostrar o que poderá ocorrer, ele também apresenta a probabilidade de ocorrência dos eventos. Dependendo do quantidade de incertezas e dos intervalos especificados para elas, uma simulação de Monte Carlo

pode ter milhares ou dezenas de milhares de recálculos antes de finalizar.

Na prática, sempre que se for estudar fenômenos que envolvam algum nível de incerteza utilizando o Método de Monte Carlo, o tratamento do problema passará por 4 passos básicos:

- i) Modelar o problema;
- ii) Gerar valores aleatórios para as incertezas do problema;
- iii) Substituir as incertezas por valores para calcular o resultado;
- iv) Obter uma estimativa para a solução do problema.

Em outras palavras, pode-se afirmar que as simulações usando Monte Carlo realizam um levantamento estatístico através da modelagem dos possíveis resultados a serem obtidos pois, durante a simulação, todo fator com uma incerteza inerente é substituído com uma distribuição de probabilidades.

De forma geral, o método Monte Carlo consiste em resolver um problema através de um processo aleatório, de maneira que os parâmetros do processo escolhido sejam as variáveis desconhecidas a calcular<sup>[124]</sup>. As aproximações dessas são feitas através da determinação dos dados estatísticos do processo aleatório. Ou seja, o método é aplicado utilizando funções de probabilidade obtidas a partir de uma teoria apropriada ao problema que se está estudando. Assim, para fazer a simulação pelo Método Monte Carlo, os principais componentes são<sup>[122]</sup>:

1. **Função densidade de probabilidade:** Um modelo matemático adequado ao problema em estudo;
2. **Um Gerador de números pseudo-aleatórios:** Números aleatórios gerados que representam uma variável aleatória distribuída uniformemente no intervalo  $[0, 1]$ ;
3. **Amostragem** dos dados a serem simulados;
4. **Contagem dos dados:** Armazenagem dos resultados de interesse;
5. **Estimativa de erro:** Uma estimativa de erro estatístico como função do número de testes que pode ser avaliada;
6. **Paralelismo e vetorização:** Algoritmos que permitem que o método Monte Carlo seja implementado com mais eficiência e rapidez podem ser avaliados.

Os primeiros métodos de Monte Carlo foram desenvolvidos durante a década de 1940 dentro do projeto Manhattan para estudar a difusão de nêutrons em materiais fissionáveis<sup>[125]</sup>. Dentre esses métodos, o algoritmo Metropolis ganhou grande destaque em sua utilização para estudar as propriedades de equilíbrio dos sistemas físicos.

O algoritmo de Metropolis (também conhecido por Algoritmo de Metropolis-Hastings<sup>[126]</sup>) foi apresentado à comunidade científica em 1953 através de um artigo publicado por Nicholas Metropolis, Arianna Rosenbluth, Marshall Rosenbluth, Augusta Teller e Edward Teller, tendo sua generalização feita por W. K. Hastings em 1970. O objetivo desse método é determinar Valores Esperados de propriedades do sistema simulado calculando a média sobre uma amostra<sup>[127]</sup>. O algoritmo é concebido de modo a se obter uma Amostra que siga a **Distribuição de Boltzmann**<sup>1</sup>.

A probabilidade de ocorrer uma dada configuração depende de um prévio conhecimento de todas as outras configurações possíveis. Quando se trata de Variáveis Contínuas, seria necessário uma Integração da Densidade de Probabilidade sobre todo o espaço de configurações, mas esse procedimento tem um elevado custo computacional quando se utiliza um número de variáveis da ordem de centenas<sup>[128]</sup>.

Apesar de ser um dos métodos Monte Carlo mais utilizados na física, o algoritmo Metropolis é incapaz de modelar um sistema evoluindo no tempo. Nesse contexto, o método de Monte Carlo cinético (kMC) surgiu como uma forma de modelagem alternativa ao algoritmo Metropolis por tornar possível a descrição de um sistema físico de um estado para outro, incluindo a informação de tempo correspondente das etapas de propagação<sup>[125]</sup>, simulando de forma bastante precisa a evolução explícita de um sistema do mundo real. O algoritmo kMC possui uma natureza sequencial, pois a sua dinâmica de evolução possui as características de uma cadeia de Markov<sup>2</sup>, ou seja, ocorre *passo-a-passo*, onde cada passo de tempo depende apenas do anterior. Assim, devido à sua facilidade de implementação e ao crescente poder computacional dos computadores modernos, os métodos kMC ganharam grande popularidade em diversos campos, desde a simulação de fenômenos físicos complexos, através dos

<sup>1</sup> A **Distribuição de Boltzmann** permite calcular a função distribuição para um número fracionário de partículas  $N_i/N$  ocupando um conjunto de estados  $i$  cada um dos quais tem energia  $E_i$ :

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura,  $g_i$  é o número de estados com energia  $E_i$  e  $N$  é o total do número de partículas.

<sup>2</sup> uma **cadeia de Markov** (cadeia de Markov em tempo discreto ou DTMC) é um caso particular de processo estocástico com estados discretos (o parâmetro, em geral o tempo, pode ser discreto ou contínuo) com a propriedade de que a distribuição de probabilidade do próximo estado depende apenas do estado atual e não na sequência de eventos que precederam<sup>[129]</sup>.

estudos dos modelos nucleares, até uma simples simulação realizada em um jogo da mega sena. Inclusive conta-se que durante a Segunda Guerra Mundial, por meio do projeto Manhattan, o matemático Stanislaw Ulan utilizou uma abordagem estatística para calcular a difusão aleatória de Nêutrons num determinado material radioativo<sup>[130]</sup>. Mais tarde essa abordagem receberia o nome de Método Monte Carlo (capital do Principado de Mônaco) devido à sua similaridade com as grandes simulações estatísticas usadas nos jogos de azar, pois a cidade Monte Carlo concentrava cassinos, apostas e jogos.

### 2.1.1 Método Monte Carlo Cinético

O método Monte Carlo Cinético (kMC) é uma variante da simulação de Monte Carlo destinada a simular a evolução temporal (daí o termo cinética) de um processo particular de interesse<sup>[22]</sup>. O algoritmo kMC é baseado no conceito de *granulação grossa* da dinâmica do sistema. Nesse contexto, o conceito de sistema é caracterizado como o conjunto de estados de longa duração entremeados com transições discretas (também chamados de eventos infrequentes), onde as transições em escalas temporais menores que não alteram um estado de longa duração são desprezadas<sup>[125]</sup>. Nesse tipo de dinâmica, a evolução do sistema é determinada apenas pelas transições entre estados de longa duração (Figura 22a). Portanto, é preciso ponderar sobre quais processos serão implementados no modelo e quais são combinados em estados de longa duração. Desta forma, o kMC pode realizar uma troca entre precisão e tempo de simulação.

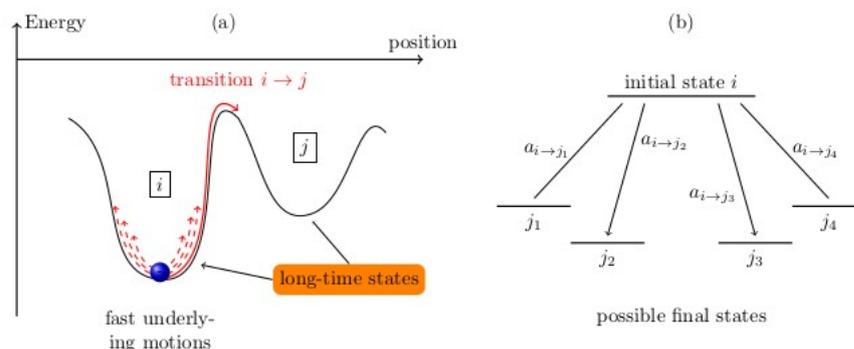


Figura 22 – Transições entre estados de longa duração.

(a) Granulação grossa da dinâmica do sistema e ilustração dos estados do sistema a longo prazo; (b) transição do estado inicial  $i$  para estados finais  $j$  como empregados no algoritmo kMC.

A figura 22(b)<sup>[125]</sup> ilustra o fato de que para cada estado  $i$  existe um conjunto de estados possíveis  $j$  para os quais um sistema pode evoluir. A evolução temporal de transições discretizadas entre estados é fenomenologicamente descrita pela equação

mestre<sup>[131]</sup>:

$$\frac{dp_i(t)}{dt} = - \sum_j a_{ij} p_i(t) + \sum_j a_{ji} p_j(t) \quad (2.1)$$

Onde  $a_{ij}$  e  $a_{ji}$  são taxas de transição que descrevem o processo físico que leva às transições  $i \rightarrow j$  e  $j \rightarrow i$ , respectivamente. Os termos  $p_i(t)$  e  $p_j(t)$  correspondem à probabilidade do sistema ocupar os estados  $i$  e  $j$  no tempo  $t$ . A magnitude das taxas de transição é proporcional à sua probabilidade de execução, fazendo com que as taxas maiores (que correspondem a processos mais rápidos) sejam mais prováveis de ocorrer do que as taxas menores (processos mais lentos).

A equação (2.1) descreve muito bem os dispositivos unipolares de camada única<sup>[132][133]</sup>, mas precisa ser ajustada com um variável que considere o potencial efetivo em sua estrutura para descrever propriedades físicas críticas, como a interação eletrostática Coulombiana entre portadores de carga<sup>[125]</sup>.

A distinção entre as simulações MC e kMC reside basicamente nos seguintes pontos: No kMC, as configurações possíveis do sistema, isto é, os microestados que contribuem para o macroestado de um conjunto estatístico, precisam ser enumeráveis, capazes de criar uma lista de tipos de processos. Por outro lado, em uma simulação MC não há limitações para o número de micro estados, embora eles ainda precisam ser conhecidos para iniciar a simulação. Por conta disso, o algoritmo MC pode ser aplicado a problemas com um enorme espaço de configuração, onde uma simulação de kMC não seria viável. Porém, como vantagem em relação ao método MC, uma simulação kMC nos permite atribuir o significado de um tempo físico às etapas da simulação. Obviamente, para aproveitar essa vantagem, precisamos fornecer como entrada as taxas de todos os processos individuais relevantes. Obter informações sobre todas essas taxas é uma tarefa difícil; é por isso que as simulações do tipo kMC são menos comuns que as realizadas via método MC<sup>[134]</sup>.

O método kMC surge assim como uma alternativa à abordagem analítica para a Equação (2.1), que geralmente é inviável. Assim, o algoritmo kMC basicamente fornece uma solução específica da equação mestre em sentido estocástico; calculando a média de muitas execuções do kMC, obtemos probabilidades (para o sistema estar em um micro-estado específico) que evoluem no tempo. Dessa forma, se o conjunto de estados de longa duração (granulação grossa) for escolhido com precisão, de modo que o tempo de correlação do ambiente na dinâmica de tempo contínuo seja muito menor do que as constantes de taxa típicas, a evolução do sistema discretizado  $i_1 \rightarrow i_2 \rightarrow \dots \rightarrow i_N$  pode ser considerada como Markoviana<sup>[125]</sup>. Dessa forma, o comportamento do sistema é obtido calculando-se a média das várias trajetórias de transição de estado.

Todas as transições devem descrever processos distintos e seu número pode

variar ao longo do tempo, dependendo de quais eventos são ativados em uma determinada etapa na evolução do sistema. Por exemplo, não haveria transição para o processo de salto eletrônico se, no momento em que se faz a análise do fenômeno, não houver elétrons presentes. Primeiro, ele teria que ser criado pela separação de um *éxciton* ou por injeção de um dos eletrodos para que essa transição fosse ativada. Como afirmado anteriormente, é essencial considerar todos os principais processos para poder reproduzir com precisão o comportamento do sistema. Dessa forma, torna-se imprescindível desenvolver um procedimento para simular a evolução do sistema dependente do tempo, considerando as transições especificadas. Isso torna necessário derivar um algoritmo capaz de escolher qual transição será realizada e (para a dependência do tempo) em que intervalo de tempo, tudo baseado no desenho de números aleatórios<sup>[1]</sup>.

Para o método de Monte Carlo Cinético, os números pseudo-aleatórios são suficientes embora a sequência após a qual eles se repetam deva ser grande e o algoritmo após o qual eles são gerados deva ser razoavelmente rápido. Para a etapa de Monte Carlo, os números aleatórios gerados precisam ser distribuídos de acordo com as funções de densidade de probabilidade.

$$P_1(\tau) = a \exp(-a\tau) \quad e \quad P_2(\mu|\tau) = \frac{a_\mu}{a}$$

Onde  $a_\mu$  representa a taxa de probabilidade de transição  $\mu$ ;  $a$  é a probabilidade total de transição por unidade de tempo;  $P_1(\tau)$  é a soma sobre todas as transições e  $P_2(\mu|\tau)$  representa a probabilidade de que uma reação  $\mu$  ocorra, dada a condição de que um intervalo de tempo  $\tau$  já tenha sido escolhido antes<sup>[1]</sup>.

Como as funções  $P_1$  e  $P_2$  são muito específicas, é necessário um procedimento para gerá-las a partir de distribuições mais simples, como uma distribuição uniforme no intervalo da unidade.

É possível calcular um par de números aleatórios  $(\tau, \mu)$  usando as equações:

$$\tau = \frac{1}{a} \ln \left( \frac{1}{r_1} \right) \quad (2.2)$$

$$\sum_{j=1}^{\mu-1} a_{ij} < r_2 \cdot a \leq \sum_{j=1}^{\mu} a_{ij} \quad (2.3)$$

Onde  $r_1, r_2 \in (0, 1)$ .

Isso representa uma soma de todas as probabilidades de transição, até um índice cuja soma é maior que a variável aleatória  $r_2$ . Este índice está definido para ser a transição escolhida  $\mu$ . O processo para derivar  $\mu$  computacionalmente de um número aleatório é ilustrado na Figura (23)<sup>[1]</sup>.

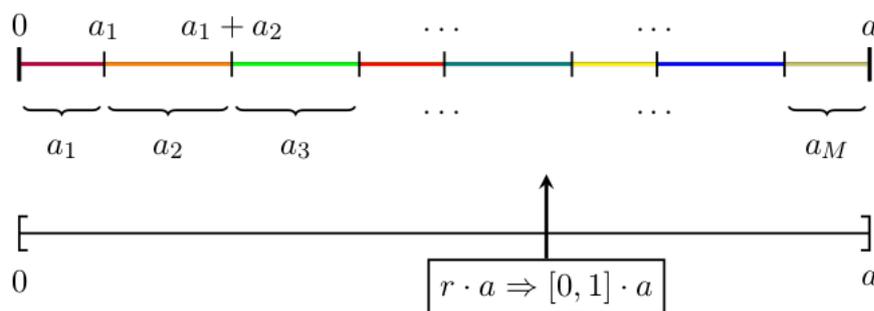


Figura 23 – Derivação de  $\mu$  de um número aleatório.

Desenhando uma transição discreta por uma variável aleatória contínua  $r \in (0, 1)$ . Todas as constantes de taxa ativadas são adicionadas para gerar a taxa total  $a$ . A multiplicação de um número aleatório no intervalo de unidades com a taxa total corresponde a um processo de taxa específico, ponderado por sua magnitude. As taxas são adicionadas até a próxima adição exceder  $r \cdot a$ . A última taxa na adição é escolhida.

No primeiro método de reação após Gillespie<sup>3</sup>, um número aleatório é gerado para cada transição que pode ocorrer separadamente. Uma etapa de tempo é atribuída a todos os eventos e eles são enfileirados em sequência por tempo crescente. A transição com o menor tempo é escolhida para ser a executada. Esse método é um desperdício na geração de números aleatórios, porque precisa gerar o número total de transições possíveis para cada transição, em vez de apenas dois no método direto. Para fins de simulações do kMC, é necessária a máxima eficiência. Portanto, o método direto é aplicado<sup>[1]</sup>.

Como essas são funções específicas, é necessário um procedimento para gerá-las a partir de distribuições mais simples, como uma distribuição uniforme no intervalo da unidade.

As taxas de transições  $a_{ij}$  são as entradas do algoritmo kMC e são obtidas de modelos teóricos ou de medições experimentais. Essas taxas governam a evolução dinâmica do sistema como um todo. Assim, o método kMC pode ser esquematizado da seguinte forma:

1. Define-se todos os parâmetros necessários para as taxas de transição de todos os processos no kMC e as condições de término, como o tempo máximo de simulação  $t_{max}$ ;
2. Identifica-se as transições ativadas para o estado atual do sistema  $i$  e calcula-se as taxas de transição  $\{a_{ij}\}$  de todos os processos físicos que podem ocorrer. As

<sup>3</sup> Em 1976, **Daniel Gillespie** apresentou um método de simulação estocástica, denominado algoritmo de Gillespie, que fornece uma realização exata da evolução temporal do sistema. O método é também chamado de algoritmo de simulação estocástica, SSA (do inglês, *Stochastic Simulation Algorithm*), ou ainda Monte Carlo cinético (kMC), que é baseado na simulação direta da evolução temporal do sistema através da geração de números aleatórios<sup>[135]</sup>.

taxas  $a_{ij}$  espelham a probabilidade da ocorrência da transição do estado  $i$  para o  $j$ ;

3. Calcula-se a soma de todas as taxas  $a = \sum_j a_{ij}$
4. Escolhe-se dois números aleatórios  $r_1$  e  $r_2$  distribuídos uniformemente, tais que  $r_1 \in (0, a)$  e  $r_2 \in (0, 1)$ . Onde  $r_1$  escolhe a transição  $\mu$  do conjunto de eventos  $\{a_{ij}\}$  que satisfaz:

$$\sum_{j=1}^{\mu-1} a_{ij} < r_1 \leq \sum_{j=1}^{\mu} a_{ij} \quad (2.4)$$

Enquanto  $r_2$  fornece o tempo  $\tau$  passado antes que a transição seja executada:

$$\tau = -\frac{\ln(r_2)}{a} \quad (2.5)$$

A derivação das Equações (2.4) e (2.5) é baseada no método direto<sup>[136]</sup>, que divide a função densidade de probabilidade (PDF) para a transição  $\mu$  e o passo de tempo correspondente  $\tau$  em dois PDFs separados, cada um dos quais dependente apenas no tempo  $\tau$  ou na transição  $\mu$ <sup>[125]</sup>.

5. Avança-se o tempo de simulação  $t$  através do passo de tempo  $\tau$ , atualizando a configuração do sistema após a transição  $\mu$ ;
6. Se a simulação exceder o tempo de valor prefixado  $t_{max}$ , as trajetórias de partículas e os contadores que rastreiam os eventos são avaliados. Caso contrário, ou seja, se  $t \leq t_{max}$ , as etapas de 2 a 5 são repetidas, reiniciando o loop kMC.

Todo o procedimento é representado no fluxograma da Figura (25).

Em OSCs, entidades físicas como *éxcitons*, elétrons e buracos residem em estados localizados da mesma dimensão dos monômeros de um polímero ou de pequenas moléculas orgânicas. O movimento destes portadores de cargas pode ocorrer por processos em escalas de tempo menores e, se não executarem saltos para outro estado localizado, permanecerão espacialmente atribuídas a esse estado. Dessa forma, o comportamento dinâmico geral é determinado pelo *hopping* entre estados localizados. Este conceito foi aplicado para modelar o transporte de carga em semicondutores orgânicos desordenados, bem como dispositivos orgânicos como OSCs ou OLEDs. Existem vários modelos para OSCs que foram estabelecidos investigando a morfologia da camada ativa e separação do *éxciton*<sup>[137][138]</sup>, recombinação<sup>[139][140][141]</sup>, interação de Coulomb<sup>[142]</sup> e densidades de carga<sup>[143]</sup>.

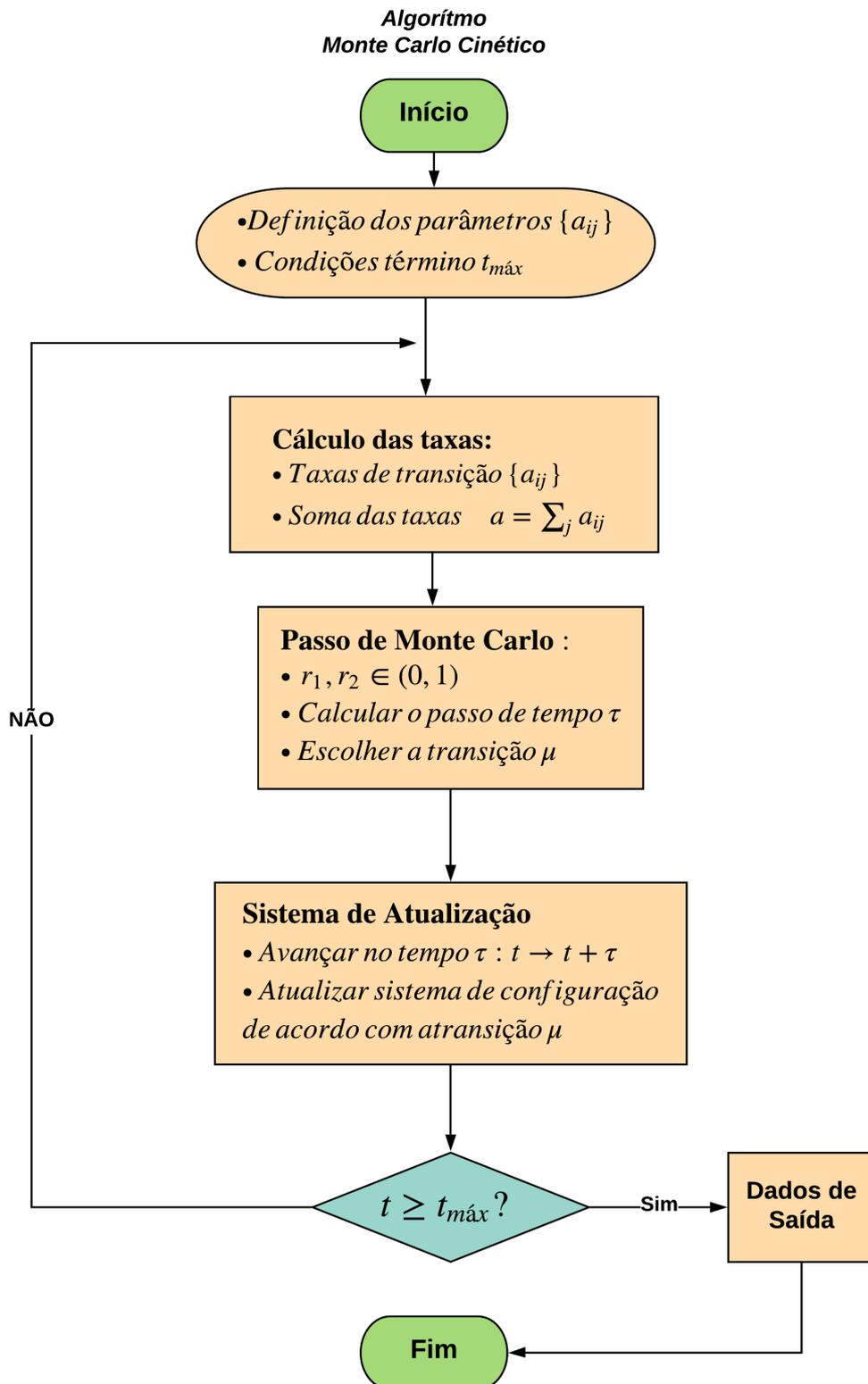


Figura 24 – Fluxograma do método Monte Carlo cinético.

Figura 25 – Criado com o auxílio do programa Lucidchart: <<https://www.lucidchart.com/>>.

## 2.2 Modelo de Ising

### 2.2.1 Modelo de Ising 1D

O Modelo de Ising é uma das várias aproximações obtidas para a teoria microscópica de Heisenberg, porém, é também o único modelo clássico quase-realista de um sistema de muitos corpos (apresentando transição de fase) analiticamente resolvido para uma e duas dimensões. Na segunda década do século XX, Ernst Ising trabalhava num problema estatístico baseado nas interações entre *spins*. Ising não conseguiu generalizar o modelo para duas ou três dimensões (a solução analítica para 3 dimensões ainda é desconhecida até hoje!).

Seja uma rede  $n$ -dimensional composta por um conjunto de sítios dispostos ordenadamente. Para cada sítio  $i$  da rede associemos uma variável discreta  $\sigma_i$  que representa uma propriedade binária como, por exemplo, a orientação do spin eletrônico. Assim,  $\sigma_i = \pm 1$ .

Quaisquer dois sítios adjacentes  $i$  e  $j$  estabelecem entre si uma interação com energia  $J$ . Além disso, a interação existente entre o campo magnético externo e o spin de um sítio da rede resulta em uma energia  $h$ . Dessa forma, a Hamiltoniana no modelo de Ising para tal sistema é dada por:

$$H(\sigma) = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - h \sum_j \sigma_j \quad (2.6)$$

A energia do modelo de Ising unidimensional em uma rede de sítios  $L$  com condições de contorno periódicas tem solução exata e é dada por:

$$E(\beta, h) = -\frac{1}{\beta} \ln \left( e^{\beta J} \cosh \beta h + \sqrt{e^{2\beta J} (\sinh \beta h)^2 + e^{-2\beta J}} \right) \quad (2.7)$$

onde  $J$  e  $h$  podem ser qualquer número, pois neste caso simplificado  $J$  é uma constante representando a força de interação entre os vizinhos mais próximos e  $h$  é o campo magnético externo constante aplicado aos sítios da rede.

### 2.2.2 Modelo de Ising 2D

Ao se debruçar sobre o caso já resolvido em uma dimensão, Ernst Ising conseguiu demonstrar que o problema não manifesta uma transição de fase a temperatura finita. Alguns anos mais tarde, Pierls demonstrou que a magnetização espontânea surgia naturalmente no caso bidimensional e aludiu à possibilidade de existir ao menos uma transição de fase para dimensões superiores. Mas foi apenas em 1944 que a solução do caso bidimensional (sem campo magnético) foi finalmente obtida

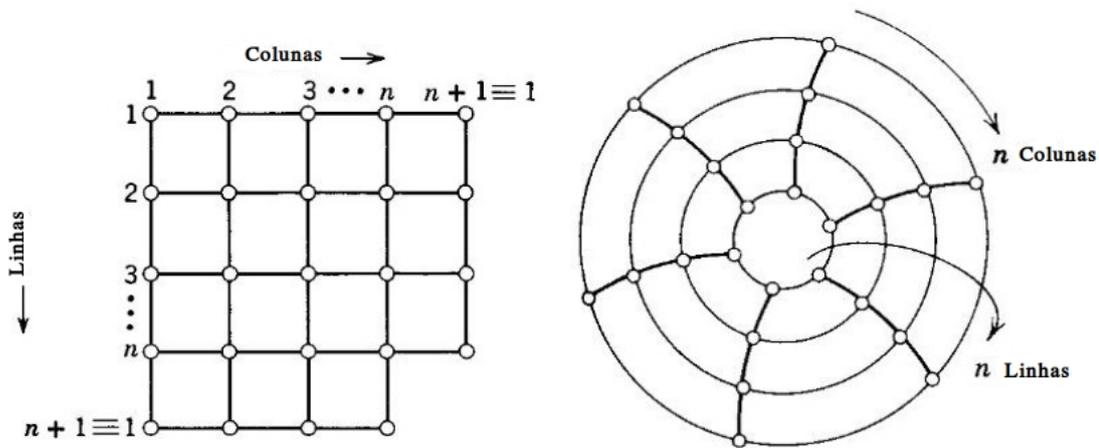


Figura 26 – Rede de Ising bidimensional.

Figura 27 – À esquerda: Rede de Ising bidimensional. À direita: Topologia da rede de Ising bidimensional

pelo químico norueguês Lars Onsager, provando que o mesmo de fato apresentava transição de fase de segunda ordem. No entanto, a solução analítica encontrada por Onsager se restringe ao caso especial em que o campo magnético externo  $H = 0$ . Uma solução analítica para o caso geral de  $H \neq 0$  ainda não foi encontrada.

O modelo bidimensional de rede quadrada proposto por Ising é constituído de spins magnéticos que interagem. Esse modelo é notável por ter interações não triviais, ainda que tenha uma solução analítica. Assim, considere uma rede quadrada composta de  $n$  sítios e provida de condições de contorno periódicas nas direções horizontal e vertical, o que reduz a topologia do modelo para um toro, como mostra a figura (27)<sup>[144]</sup>.

De forma geral, o número de linhas da rede não é igual ao de colunas, então o acoplamento horizontal  $J$  será diferente do vertical  $J^*$ . Assim, temos:

$$K = \beta J$$

$$L = \beta J^*$$

onde  $\beta = \frac{1}{kT}$ . A função partição  $Z_n(K, L)$  é dada por:

$$Z_n(K, L) = \sum_{\{\sigma\}} \exp \left( K \sum_{\langle ij \rangle_H} \sigma_i \sigma_j + L \sum_{\langle ij \rangle_V} \sigma_i \sigma_j \right) \quad (2.8)$$

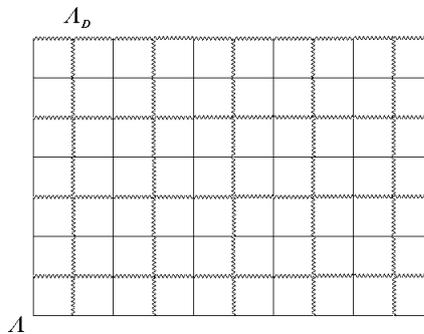
onde  $\langle ij \rangle_H$  indica que a soma será realizada entre os primeiros vizinhos horizontais na rede, enquanto que  $\langle ij \rangle_V$  se refere à soma entre os primeiros vizinhos no sentido vertical.

Considere uma configuração de spins  $\{\sigma\}$  na estrutura quadrada  $\Lambda$ . Se  $r$  e  $s$  denotam o número de vizinhos diferentes nas direções vertical e horizontal, respectivamente, então o somatório em  $Z_n$  correspondente a  $\{\sigma\}$  é dado por

$$e^{K(n-2s)+L(n-2r)}$$

reduzindo a função partição da Equação (2.8) a:

Construindo uma rede dupla  $\Lambda_D$  conforme ilustrado na figura abaixo, temos que, para cada configuração  $\{\sigma\}$  do spin. Se os spins separados pela borda forem diferentes, desenha-se uma linha na borda de  $\Lambda_D$ .



Como ao percorrer um vértice de  $\Lambda$  os spins precisam mudar um número par de vezes para que cheguem ao ponto inicial com a mesma carga, cada vértice da rede dupla é conectado a um número par de linhas na configuração, definindo um polígono.

$$Z_n(K, L) = 2e^{n(K+L)} \sum_{P \subset \Lambda_D} e^{-2(Lr+Ks)} \quad (2.9)$$

### 2.2.3 Modelo de Ising em Simulações Monte Carlo

Originalmente modelo de Ising foi proposto para estudar fenômenos de natureza magnética, mais precisamente ao que se refere à orientação de spins em sistemas de rede. No entanto, em tempos recentes também foi usado com sucesso para simular os processos de separação de fase entre materiais doadores e aceitadores<sup>[22]</sup>, como está ilustrado na figura 28.

Na Equação 2.6 o primeiro somatório é realizado sobre os primeiros vizinhos de cada sítio, enquanto no segundo somatório a contribuição energética é reduzida a um único fator. Dessa forma, a probabilidade  $P(\sigma)$  de configurações é calculada através da distribuição de Boltzmann:

$$P(\sigma) = \frac{e^{-\beta H(\sigma)}}{Z} \quad (2.10)$$

onde  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  e  $Z$  é a função partição dada por:

$$Z = \sum_{\sigma} e^{-\beta H(\sigma)} \quad (2.11)$$

O valor da energia  $h$  determina qual configuração  $\sigma$  do spin será favorecido, pois a tendência natural é ocorrer um alinhamento dos spins com a direção de  $h$ . Assim, se  $h$  for positivo,  $\sigma_i = +1$ , caso contrário teremos  $\sigma_i = -1$ . Além disso, quando  $J > 0$  spins vizinhos preferem ser paralelos (modelo ferromagnético), enquanto que para  $J < 0$  spins vizinhos preferem ser antiparalelos (modelo anti-ferromagnético) [22].

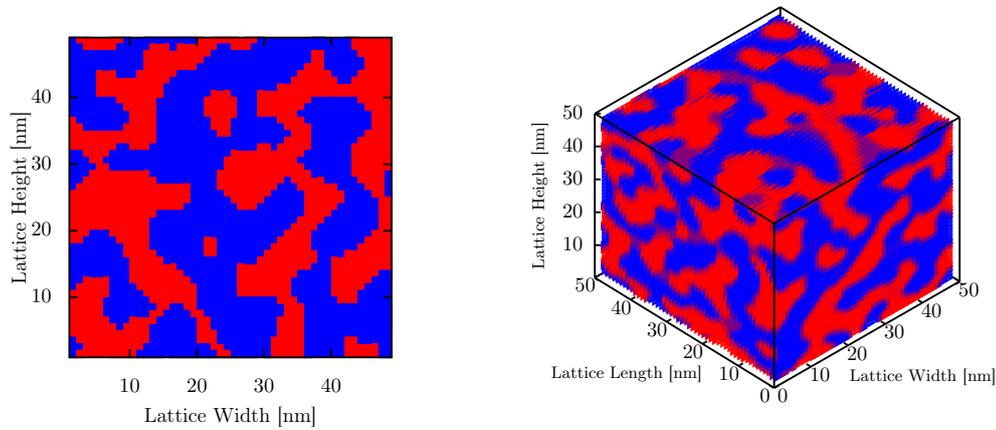


Figura 28 – Simulação MC para a separação de fases de moléculas doadoras e aceitadoras baseadas no Hamiltonismo de Ising.

Ilustração da simulação de Monte Carlo para a separação de fases de moléculas doadoras (em *vermelho*) e aceitadoras (em *azul*), baseadas no Hamiltonismo de Ising. A figura da esquerda representa uma rede de dimensão  $50\text{nm} \times 50\text{nm}$  e a da direita é uma rede cúbica  $50\text{nm} \times 50\text{nm} \times 50\text{nm}$ . Ambas representam o estado do sistema após 200 passos de Monte Carlo.

Ao utilizar o modelo Ising para simular a separação de fases entre materiais doadores e aceitadores, pode-se considerar que a propriedade  $\sigma$  seja  $D$  (Doador) ou  $A$  (Aceitador) e ajustar  $h = 0$  na Equação (2.6). dessa forma, as simulações Monte Carlo baseadas no hamiltoniano de Ising  $\epsilon_i$  que descreve a energia do sítio  $i$ , é dado por:

$$\epsilon_i = -\frac{J}{2} \sum_j (\sigma_i \sigma_j - 1) \quad (2.12)$$

A cada passo da simulação, um par de sítios vizinhos com a propriedade  $\sigma$  oposta é selecionada aleatoriamente, onde é feita uma tentativa de trocar as propriedades dos dois sítios. Essa troca causa uma mudança de energia do sistema ( $\Delta\epsilon$ ), que

pode ser calculada através da Equação (2.12), enquanto que a probabilidade da troca ser aceita é dada por:

$$P(\Delta_\epsilon) = \frac{e^{-\Delta_\epsilon/k_B T}}{1 + e^{-\Delta_\epsilon/k_B T}} \quad (2.13)$$

A mudança de energia do sistema ( $\Delta_\epsilon$ ) pode ser calculada através da primeira determinação da energia de cada sítio usando o hamiltoniano de Ising<sup>[137]</sup>. No entanto, há uma forma matematicamente equivalente e, ao mesmo tempo mais eficiente do ponto de vista computacional, de se obter ( $\Delta_\epsilon$ ). Esse método foi nomeado como “Algoritmo de Formação de Ligação”<sup>[3]</sup>, e consiste basicamente em considerar o processo de troca como uma quebra de ligações no estado inicial e a respectiva criação de novas ligações no estado final. Dessa forma, a mudança na energia causada pela troca de dois sítios é a diferença entre a energia total entre as ligações iniciais e finais. Considerando apenas as interações entre o primeiro e o segundo vizinhos mais próximos, a variação total na energia é dada por

$$\Delta_\epsilon = -\Delta N_1 J - \Delta N_2 \frac{J}{\sqrt{2}} \quad (2.14)$$

onde  $J$  é a energia de interação;  $\Delta N_1$  e  $\Delta N_2$  correspondem a mudança no número de ligações dos primeiros e segundos vizinhos mais próximos, respectivamente.

Depois que se calcula a probabilidade do evento, um gerador de números aleatórios é usado para determinar se os sítios da rede são trocados ou não. Para da continuidade a separação de fases, outro par adequado de sítios é escolhido aleatoriamente e o processo se repete. Independente de haver ou não a troca de sítios, cada iteração é contada e a evolução do sistema é medida pelo número de passos Monte Carlo (MC) que ocorreram, definido como o número total de iterações dividido pela quantidade total de sítios na rede<sup>[137]</sup>. Isso permite que a evolução do processo de separação de fases seja caracterizada como um parâmetro independente do tamanho da rede<sup>[3]</sup>.

Partindo de uma condição inicial desordenada, a realização de uma simulação MC com esse procedimento reduzirá progressivamente o distúrbio do sistema e formará domínios (de moléculas exclusivamente D ou A), que crescerão até o instante em que a separação de fases completa esteja acontecendo, o que seria impossível usando um modelo de Dinâmica Molecular (MD) devido à dimensão da escala de tempo envolvida na ocorrência do fenômeno.

O hamiltoniano de Ising serve como base para o Método Monte Carlo simular o grau de interpenetração entre os materiais que compõem o *bulk* de heterojunção. Uma vez que essa mistura recíproca tenha sido alcançada, o volume de cada célula da rede

pode ser preenchido com moléculas do tipo certo, **D** ou **A**. A morfologia assim obtida pode ser usada como ponto de partida para uma simulação MD.

#### 2.2.4 Algoritmo de Suavização

Durante o processo de geração das morfologias, é possível visualizar o surgimento de várias “ilhas” de sítios compostas por um único material surgirem isoladamente no domínio onde predomina o outro tipo de material. Porém, é possível remover essas ilhas e suavizar as interfaces de domínios aproximadas através de uma técnica chama por M. C. Heiber<sup>4</sup> e Ali Dhinojwala<sup>5</sup> de “Algoritmo de Suavização”<sup>[3]</sup>, que faz uma *varredura* na rede molecular (um sítio de cada vez) gerando, para cada sítio, um número denominado *fator de rugosidade*.

O fator de rugosidade associado a um sítio é calculado determinando-se a fração do total dos 26 primeiros, segundos e terceiros vizinhos mais próximos que não são do mesmo tipo que o sítio de destino. Assim, os locais da rede onde se observa um fator de rugosidade mais elevado se dá em ilhas de sítios e nas interfaces de domínio bruto onde a maioria dos sítios estão rodeados por outros do tipo oposto, como mostra a figura 29(a). Para suavizar esses domínios, o algoritmo identifica os sítios que tenha um fator de rugosidade acima de um determinado limite e o alterna para o tipo oposto. A rede é continuamente verificada até que todos os sítios tenham um fator de rugosidade abaixo do limite, que se verificou após vários experimentos ser de 0,52<sup>[3]</sup>. Após a aplicação do algoritmo de suavização, a morfologia apresenta o aspecto mostrado na figura 29(b):

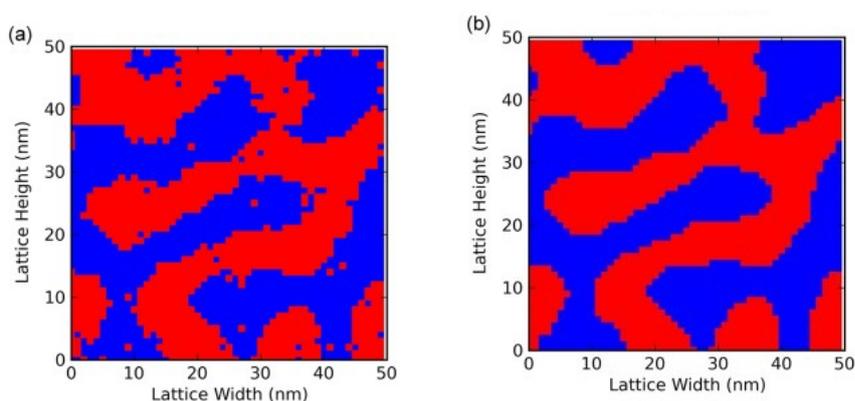


Figura 29 – O efeito de suavização nas morfologias geradas.

Imagens de seção transversal para  $J = 0.4kT$  (domínios de 7.0 – nm após 750 passos MC) (a) sem suavização e (b) após suavização.<sup>[3]</sup>

<sup>4</sup> Department of Polymer Science, The University of Akron, Goodyear Polymer Center, Akron, Ohio (USA)

<sup>5</sup> Experimental Physics VI, Julius-Maximilians-University of Würzburg, Am Hubland, Würzburg (Germany)

## 3 Modelo Teórico

### 3.1 Transferência Eletrônica

Em semicondutores orgânicos, as cargas estão fortemente ligadas a moléculas individuais e a transferência de energia ocorre através de “saltos” (*hoppings*) realizados de uma molécula à outra<sup>[104]</sup>. Nesse processo é possível ainda que ocorra a transferência de energia através do acoplamento a longa distância por meio da interação dipolo-dipolo, também conhecida como transferência Förster, que não será abordada em detalhes no presente trabalho.

Na seção 1.4.2, foi abordado com mais detalhes a natureza dos estados excitados moleculares conhecidos como *éxcitons*, que desempenham um papel fundamental no transporte de carga em materiais orgânicos. Os *éxcitons* do tipo Frenkel se movimentam pelo material através de “saltos” na rede de forma semelhante ao que elétron e o buraco fazem de uma molécula para outra. De fato, observou-se experimentalmente que a taxa de *hopping* é igual ao produto da taxa de transferência eletrônica pela de buracos<sup>[145]</sup>. Esse experimento mostrou, de forma inequívoca, que a mobilidade de portadores de carga em materiais orgânicos é diretamente proporcional ao comprimento de difusão dos *éxcitons* (maior distância que eles podem percorrer em seu tempo de vida). O algoritmo por trás das simulações geradas pelo *Excimontec* (ver Apêndice A) são baseados nos modelos teóricos de Marcus e Miller-Abrahams, desenvolvidos para descrever o processo de transferência de carga elétrica. A seguir serão apresentados alguns aspectos gerais desses modelos.

#### 3.1.1 Teoria de Marcus

Em 1956, o químico canadense Rudolph A. Marcus desenvolveu uma teoria que leva o seu nome com o objetivo de explicar as taxas de reações de transferência eletrônica, ou seja, a taxa na qual um elétron pode migrar de uma espécie química (doadora de elétrons) para outra (aceitadora de elétrons)<sup>[146]</sup>. Essa teoria é amplamente utilizado na literatura para calcular a taxa de transferência de portadores de carga entre duas moléculas<sup>[22]</sup>.

A teoria desenvolvida por Marcus se caracteriza por descrever as reações de transferência eletrônica que não quebram nem fazem novas ligações, preservando suas estruturas ao longo da reação. Nesse sentido, o método de Marcus substitui a teoria do estado de transição de Eyring<sup>[147][148]</sup>, que foi derivada para se aplicar a reações com mudanças estruturais. Nessa teoria, as moléculas envolvidas no processo

de reação tendem a se tornar fortemente acopladas para formar um complexo ativado estruturalmente definido, enquanto que na teoria de Marcus essas moléculas são fracamente ligadas e mantêm sua individualidade. Não obstante essas diferenças, ambas as teorias conduzem a equações de taxa com caráter exponencial.

A fórmula de Marcus pode ser derivada da **Regra de Ouro de Fermi**<sup>1</sup> e expressa a taxa de salto eletrônico do estado fundamental da molécula inicial  $i$  para o estado fundamental da molécula final  $f$ , movendo-se sempre na curva de energia mais baixa<sup>[22]</sup>.

Considerando uma única molécula submetida a ação de um campo elétrico contínuo ( $\omega = 0$ ), pela **aproximação de Born-Oppenheimer**<sup>2</sup>, toda coordenada vibracional gera uma variedade de estados vibracionais (geralmente aproximados como estados de um oscilador harmônico). A probabilidade de uma transição do nível eletrônico mais baixo  $|\psi_i\rangle$  para um excitado  $|\psi_j\rangle$  pode ser calculada através da regra de ouro de Fermi com o uso da fórmula<sup>[22]</sup>:

$$w_{i \rightarrow f} = \sum_{\alpha\beta} w_{\alpha\beta} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha\beta} P(E_\alpha) |V_{\beta\alpha}|^2 \delta(E_\beta - E_\alpha) \quad (3.1)$$

Onde  $P(E_\alpha)$  representa a probabilidade de ocupação do estado  $|\alpha\rangle$  e  $V_{\beta\alpha}$  é o elemento de matriz para a transição do estado  $|\alpha\rangle$  para o  $|\beta\rangle$ , onde  $n_\alpha = i$  e  $n_\beta = f$ .

Existe uma expressão geral, formulada para diferentes regimes de temperatura, para o cálculo da taxa de *hopping*<sup>[149]</sup>. Mas, no caso limite de altas temperaturas onde  $k_B T \gg \omega_m$ , sendo  $\omega_m$  a frequência de vibração intermolecular, a equação (3.1) pode ser escrita como:

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ij}|^2 \sqrt{\frac{1}{4\pi k_B T \lambda}} \exp\left(-\frac{(\Delta E_0 + \lambda)^2}{4\pi k_B T \lambda}\right) \quad (3.2)$$

<sup>1</sup> Em física quântica, a regra de ouro de Fermi expressa a taxa de transição (probabilidade por unidade de tempo) de um auto-estado de um Hamiltoniano  $H_0$  para um contínuo de estados, devido a uma perturbação  $H_1$ , que pode depender do tempo. Seu nome é uma homenagem ao físico italiano Enrico Fermi.

Dado um auto-estado  $|i\rangle$  do Hamiltoniano não perturbado  $H_0$ , a probabilidade de transição para um estado  $|f\rangle$  é dado em primeira ordem de teoria de perturbação por

$$T_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H_1 | i \rangle|^2 \rho$$

<sup>2</sup> A aproximação de Born-Oppenheimer permite decompor uma função de onda  $|\alpha\rangle$  em uma parte vibracional-rotacional eletrônica ( $|\psi\rangle$ ) e outra nuclear ( $|\phi\rangle$ ), com números quânticos  $n_\alpha$ ,  $v_\alpha$  e  $r_\alpha$ , respectivamente

$$|\alpha\rangle = |\psi\rangle \otimes |\phi\rangle = |\psi_{n_\alpha}\rangle \otimes |\psi_{v_\alpha}\rangle \otimes |\psi_{r_\alpha}\rangle$$

onde o termo  $|V_{if}|^2$  descreve o tunelamento eletrônico do portador de carga entre o sítios inicial e final,  $\lambda$  representa a **Energia de Reorganização**<sup>3</sup>, ou seja, o custo de energia devido as modificações da geometria que passam de um estado neutro para um estado carregado e vice-versa.

Na equação (3.2), é possível ver que a probabilidade  $w_{if}$  aumenta com uma magnitude  $\Delta E_0$  (região normal) para uma força motriz negativa, tendo seu aumento máximo quando  $\Delta E_0 = -\lambda$ . Nos casos em que  $\Delta E_0 < -\lambda$ , a taxa de *hopping* diminui juntamente com  $\Delta E_0$ .

### 3.1.2 Modelo de Miller-Abrahams

No caso da ausência dos efeitos de *pólaron*s, o processo de transporte por *hoppings* é descrito pelo modelo de Miller-Abrahams, que foi criado inicialmente para ser aplicado em materiais inorgânicos dopados. Contudo, recentemente passou a ser empregado em materiais orgânicos<sup>[152]</sup>. Nesse modelo, há duas formas de calcular a taxa de transferência (*hopping*) entre dois sítios  $i$  (doador) e  $f$  (aceitador). A escolha de qual forma utilizar vai depender do valor da diferença energética ( $\Delta\epsilon_{if} = \epsilon_f - \epsilon_i$ ):

Se  $\Delta\epsilon_{if} \leq 0$

$$k_{if} = k_0 \exp\left(-2\frac{R_{if}}{\alpha}\right) \quad (3.3)$$

Se  $\Delta\epsilon_{if} > 0$

$$k_{if} = k_0 \exp\left(-2\frac{R_{if}}{\alpha}\right) \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_{if}}{k_B T}\right) \quad (3.4)$$

onde  $k_0$  é a frequência das tentativas de salto eletrônico, da ordem de  $10^{12} s^{-1}$  <sup>[153]</sup>,  $R_{if}$  corresponde à distância entre os sítios final ( $f$ ) e inicial ( $i$ );  $\alpha$  é o comprimento de localização da carga no sítio e possui valores da ordem de  $1 \text{ \AA}$  <sup>[153]</sup>, esse fator indica o quanto a integral de transferência decai com a distância, sendo que o primeiro termo exponencial explica a diminuição do acoplamento eletrônico com a distância; A segunda exponencial que aparece na equação (3.4) é chamado fator de Boltzmann e indica a probabilidade de acessar termicamente um estado aceitador ( $\epsilon_f$ ) de maior energia a partir do estado doador ( $\epsilon_i$ ) de menor energia;  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura em Kelvins.

O mecanismo de salto implícito na equação de Miller-Abrahams, requer que estados vibracionais do sítio doador  $i$  (no estado  $\epsilon_i$ ) sejam ocupados por ativação

<sup>3</sup> A energia de reorganização  $\lambda$  é composta de duas partes, a reorganização interna  $\lambda_i$  e a polarização externa  $\lambda_e$  <sup>[150]</sup>.  $\lambda_i$  reflete a mudança na geometria molecular associada à passagem do estado neutro para o estado ionizado e vice-versa, enquanto o termo  $\lambda_e$  descreve a mudança na polarização eletrônica das moléculas circundantes. A contribuição externa é difícil de avaliar teoricamente e, portanto, normalmente é negligenciada durante a discussão <sup>[151]</sup>.

térmica seguido pelo processo de transferência para a molécula  $f$  (no estado  $\epsilon_f$ )<sup>[57]</sup>. O processo de transferência de cargas é mediado pelos estados vibracionais de cada sítio, acompanhado pela absorção ou emissão de *fônons*. Assim, quando a transferência ocorre fazendo a carga “saltar” do sítio  $i$  para o  $f$ , ocorre uma rápida relaxação energética para o estado  $\epsilon_f$  de menor energia dessa molécula. Dessa forma, é razoável assumir que sempre existirá estados vibracionais para mediar a transferência de cargas<sup>[57]</sup>, fazendo com que a probabilidade nos casos de saltos para estados de menor energia ( $\Delta\epsilon_{if} \leq 0$ ) seja sempre 1, o que justifica a estrutura da equação (3.3).

A equação de Miller-Abrahams, tal como está expressa em (3.3) e (3.4), descreve o transporte de cargas considerando como variáveis apenas a temperatura e a desordem energética do material. Contudo, é possível alterar a estrutura da equação para modelar a taxa  $k_{if}$  quando o material está sob o efeito de um campo elétrico externo  $\vec{E}$ , pois esse fator adicional tem o poder de sintonizar os níveis energéticos dos sítios por meio da energia potencial elétrica  $q \cdot (\vec{E} \cdot \vec{R}_{if})$ , onde  $q$  é a massa do elétron (ou buraco) e  $\vec{R}_{if}$  é a distância vetorial entre os sítios  $i$  e  $f$ . Dessa forma, a equação (3.4) seria escrita da seguinte forma<sup>[154]</sup>:

$$k_{if} = k_0 \exp\left(-2\frac{R_{if}}{\alpha}\right) \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_{if} - q \cdot (\vec{E} \cdot \vec{R}_{if})}{k_B T}\right) \quad (3.5)$$

Porém, para que a fórmula (3.5) seja válida pra gerar simulações eficientes, é preciso considerar que o campo elétrico externo esteja agindo de forma uniforme em toda a rede. Assim, uma forma de garantir que isso aconteça consiste em limitar a quantidade de cargas na rede a um valor bastante reduzido, pois um excesso de cargas na rede pode fazer com que o campo elétrico interno provoque variações na ação do campo externo.

Por fim, vale citar que o modelo de Miller-Abrahams pode ser utilizado para descrever a migração de *éxcitons* em semicondutores orgânicos desordenados bastando, para isso, substituir o termo  $k_0 \exp\left(-2\frac{R_{if}}{\alpha}\right)$  pela **Taxa de Transferência de Förster**<sup>4</sup> nas equações (3.3) e (3.4).

<sup>4</sup> O modelo de Förster descreve a transferência de energia em sistema orgânicos, denominado de **Transferência de Energia Ressonante** ou de modelo de Förster<sup>[155]</sup>. A Taxa de Transferência de Förster pode ser descrita de forma simplificada através da equação:

$$k_T = k_r \frac{R_0^6}{R^6}$$

onde  $R_0^6$  corresponde a uma distância entre as moléculas na qual a taxa de transferência é igual a taxa de decaimento radiativo ( $k_T = k_r$ ) e  $R$  é a distância entre as moléculas doadoras e aceitadoras de energia<sup>[57]</sup>.

## 4 Resultados

O presente trabalho se baseia num estudo publicado em 2019 realizado por B. Yadagiri,<sup>1,2</sup> K. Narayanaswamy,<sup>2</sup> a Srikanth Revoju,<sup>3</sup> Bertil Eliasson,<sup>3</sup> Ganesh. Sharma<sup>4</sup> and Surya Prakash Singh<sup>1,4</sup> intitulado *An all-small-molecule organic solar cell derived from naphthalimide for solution-processed high-efficiency nonfullerene acceptors*<sup>5</sup>. O referido artigo objetiva estudar experimentalmente alguns parâmetros eletroquímicos de dois aceitadores de pequenas moléculas livres de fullereno:

- **(BYG-1)** → 6,6'-((7,7'-(9,9-didecil-9H-fluoreno-2,7-diil) bis (6-fluorobenzo [c] [1,2,5] tiadiazol-7,4-di-il)) bis (etino-2,1-diil)) bis (2-(2-etil-hexil)-1H-benzo [de] isoquinolina-1,3 (2H)-diona)
- **(BYG-2)** → 6,6'-((7,7'-(9,9-didecil-9H-fluoreno-2,7-di-il) bis (benzo [c] [1,2,5] tiadiazol-7,4-di-il)) bis (etino-2,1-diil)) bis (2-(2-etil-hexil)-1H-benzo [de] isoquinolina-1,3 (2H)-diona)

Mostradas na figura (30)<sup>[156]</sup>:

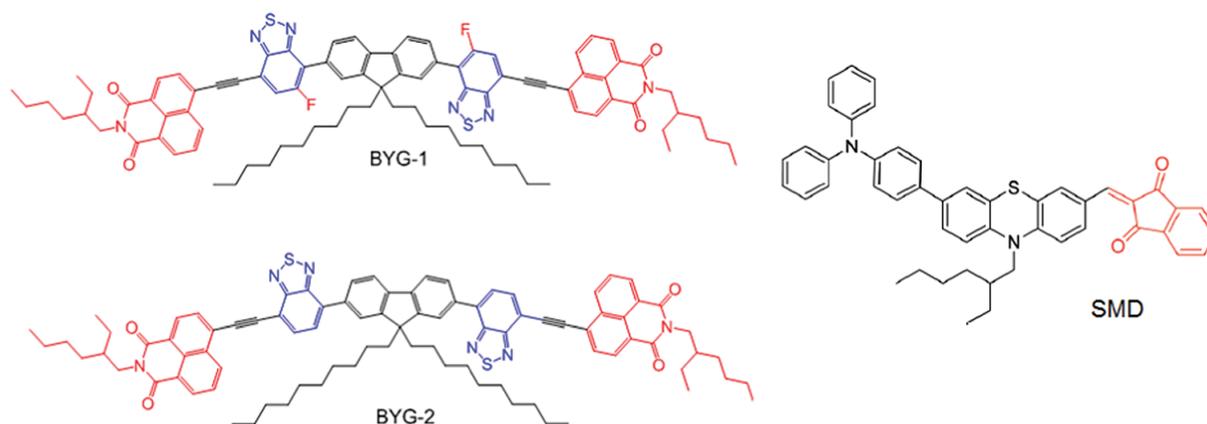


Figura 30 – Estruturas químicas dos aceitadores **BYG-1**, **BYG-2** e doador **SMD**.

Por meio de estudos teóricos foi possível obter as estruturas geométricas otimizadas das moléculas de **BYG-1** e **BYG-2**<sup>[156]</sup>, representadas conforme ilustra a figura (31).

<sup>1</sup> Polymers and Functional Materials Division, CSIR-Indian Institute of Chemical Technology, Uppal road, Tarnaka, Hyderabad 500007, India. [spsingh@iict.res.in](mailto:spsingh@iict.res.in)

<sup>2</sup> Academy of Scientific and Innovative Research, CSIR-IICT, Hyderabad 500007, India

<sup>3</sup> Department of Chemistry, Umeå University, SE-90187 Umeå, Sweden

<sup>4</sup> Department of Physics, The LNMIIT (Deemed University), Jamdoli, Jaipur, Rajasthan 302031, India. [gdsharma273@gmail.com](mailto:gdsharma273@gmail.com)

<sup>5</sup> Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c8tc05692g

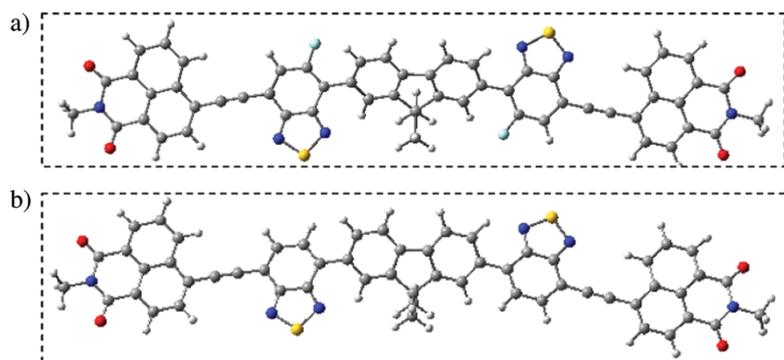
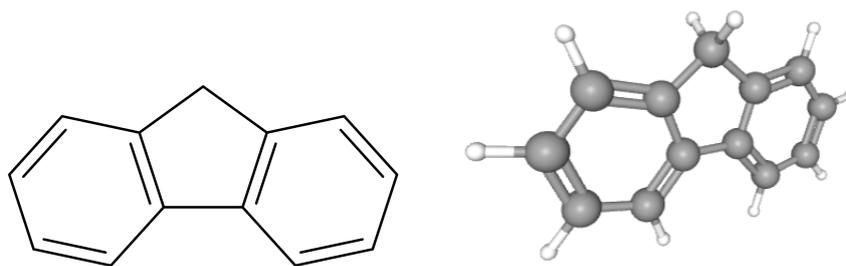


Figura 31 – Estruturas otimizadas das moléculas de **BYG-1** e **BYG-2**.

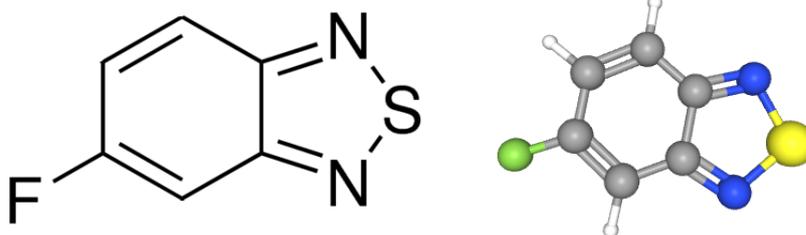
De acordo com o estudo mencionado acima, os compostos **BYG-1** e **BYG-2** foram manipulados numa escala molecular usando a unidade de fluoreno (figura 32) doador de elétrons como núcleo central, conectado em ambos os lados ao grupo *2-etilhexil naftamida* que retira elétrons através dos grupos ligantes formado por fortes aceitadores de elétrons *5-fluorobenzo[c][1,2,5]tiadiazol* e *benzo[c]-[1,2,5]tiadiazol* (figuras 33 e 34). O núcleo de flúor central é uma porção bem conhecida, altamente planar e rica em elétrons, com a vantagem de possuir um baixo nível de energia **HOMO**. A fixação de duas cadeias *n-decíclicas* na posição C-9 da unidade de flúor melhora a mobilidade e o comportamento de agregação dos Aceitadores de Pequenas Moléculas livres de Fulereno (NFAs) do tipo **calamítico**<sup>6</sup>. Isso também é útil para aumentar a capacidade de transporte de carga e a tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ) dos dispositivos. Além das propriedades de remoção de elétrons dos *benzo[c][1,2,5] – tiadiazis* em **BYG-1** e **BYG-2**, que diminuem os níveis de energia **LUMO**, esses grupos hétero-aromáticos ampliam os sistemas conjugados e aumentam a planaridade dos compostos, que resulta em maior absorção de luz e melhor transporte de carga.

Para compor a porção de SMDs da heterojunção, foi utilizada uma molécula que possui um nível de energia LUMO passível de se combinar mais facilmente com diversos tipos de pequenos doadores moleculares e poliméricos<sup>[157][158]</sup>. Essa molécula orgânica é conhecida como *1,8-naftalimida* (NAI) (figura 35) e sua presença nas posições terminais das moléculas projetadas pode influenciar as tendências de automontagem molecular. Devido ao volume da porção de NAI na cadeia, as interações intermoleculares podem ser enfraquecidas, o que pode ser usado para o controle da agregação. Assim, após a otimização da camada ativa de BHJ, os PCEs globais obtidos experimentalmente foram de aproximadamente 8,67% e 7,12%, respectivamente, para OSCs a compostas por **BYG-1** e **BYG-2**, conforme expressa a tabela 1<sup>[156]</sup>.

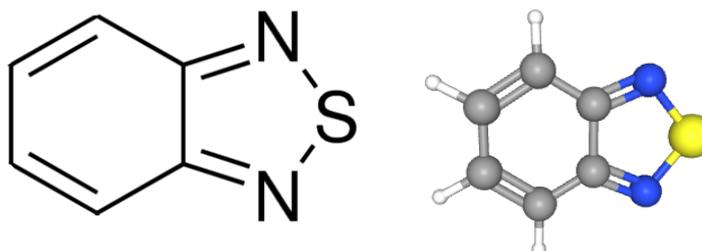
<sup>6</sup> Calamita: carbonato de zinco  $ZnCO_3$ .

Figura 32 –  $C_{13}H_{10}$  – Fluoreno.

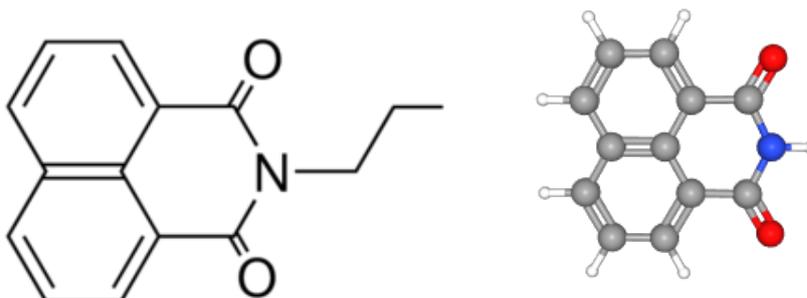
À direita, as esferas pretas representam os átomos de Carbono e as brancas representam os átomos de Hidrogênio<sup>[4]</sup>.

Figura 33 –  $C_6H_3FN_2S$  – 5-fluorobenzo[c][1,2,5]tiadiazol.

À direita, as esferas cinzas representam os átomos de Carbono, as brancas representam os átomos de Hidrogênio, as azuis são o Nitrogênio, a amarela o átomo de Enxofre e o verde o de Flúor<sup>[4]</sup>.

Figura 34 –  $C_6H_4N_2S$  – benzo[c][1,2,5]tiadiazol.

À direita, as esferas cinzas representam os átomos de Carbono, as brancas representam os átomos de Hidrogênio, as azuis são o Nitrogênio e a amarela o átomo de Enxofre<sup>[4]</sup>.

Figura 35 –  $C_{12}H_7NO_2$  – 1,8-Naftalimida.

À direita, as esferas cinzas representam os átomos de Carbono, as vermelhas são o Oxigênio, a branca representa o átomo de Hidrogênio, a azul é o Nitrogênio e as vermelhas são o Oxigênio<sup>[4]</sup>.

## 4.1 Parâmetros

As simulações realizadas no presente trabalho foram feitas com o auxílio dos programas *open-source* Excimontec.exe (ver Apêndice A) e Ising\_OPV.exe (ver Apêndice B). A partir de um conjunto de 10 morfologias criadas no Ising\_OPV.exe, foi possível realizar as simulações através da execução do arquivo de parâmetros do Excimontec.

A escolha dos parâmetros usados nas simulações constitui um passo fundamental para que o modelo teórico adotado represente de forma adequada os sistemas físicos de interesse. Assim, para realizar este trabalho, os parâmetros utilizados foram obtidos por meio de metodologias teórico-experimentais já mencionadas no início deste capítulo.

Todas as simulações foram configuradas para ter uma estrutura cúbica de  $50 \times 50 \times 50$  sítios com  $1 \text{ nm}$  de distância um do outro e limites periódicos em todas as direções, porém ativados apenas nas orientações  $x$  e  $y$ , e desativadas na  $z$ . Em seguida, a composição das misturas que compõem os BHJs foram definidas para ter a fração do volume como 0,5, que é usada para inicializar uma mistura aleatória. Para controlar a taxa do processo de separação de fases, as energias de interação foram definidas 0,4. Além disso, sempre que os parâmetros Temperatura e Potencial Interno não forem explicitados no rol de variáveis a serem analisadas, seus valores nas simulações serão de  $300 \text{ K}$  e  $-0,1 \text{ eV}$ , respectivamente. Por fim, o número de etapas Monte Carlo foram ajustadas para 200, com o intuito de controlar o número de iterações de troca de sítios a serem executadas. Para mais detalhes a respeito das medidas usadas como parâmetros nas simulações, vide os apêndices em anexo A e B no final deste trabalho.

O foco principal das simulações foi estudar a mobilidade dos portadores de cargas nas heterojunções compostas por **BYG-1/SMD** e **BYG-2/SMD**. Os parâmetros estudados em ambos os tipos de compostos são a temperatura [ $K$ ], a taxa de *hopping* dos *pólarons* (*polaron hopping rate*) [ $s^{-1}$ ], a taxa de recombinação de *pólarons* nos materiais doadores e aceitadores [ $s^{-1}$ ] e o raio de Coulomb (*Coulomb cutoff*) [ $\text{nm}$ ]. Estes parâmetros foram submetidos a uma determinada margem de variações com o objetivo de se verificar as mobilidades obtidas experimentalmente (Tabela 1 – Parâmetros Doador / Aceitador), e obter uma previsão teórica do comportamento das mesmas.

## 4.2 Mobilidade de Cargas no BYG-1:SMD e BYG-2:SMD

Na seção 1.7 deste trabalho já foi feita uma digressão teórica a respeito da mobilidade de cargas em materiais orgânicos. Em resumo, o que foi discorrido na referida seção é que para garantir a eficiência no transporte de cargas se faz necessário que as mesmas não fiquem confinadas ao campo elétrico de um único sítio molecular, e

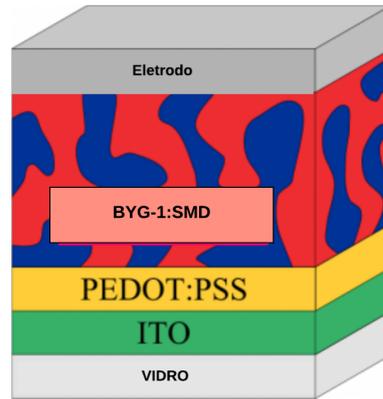


Figura 36 – Representação do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/SMD:BYG-1.

Tabela 1 – Parâmetros Doador / Aceitador

	Doador		Aceitador
	BYG-1	BYG-2	SMD
HOMO	-5,89 eV	-5,84 eV	-5,28 eV
LUMO	-3,40 eV	-3,39 eV	-3,26 eV
	$\mu_e$	$\mu_h$	PCE
BYG-1/SMD	$2,87 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	$9,93 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	8,67 %
BYG-2/SMD	$1,9 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	$9,93 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	7,12 %

sim que sejam capazes de se mover livremente pela cadeia de moléculas que compõem o material. Portanto, as mobilidades dos portadores de carga são influenciadas por diversos fatores, tais como empacotamento molecular, desordem, presença de impurezas, temperatura, campo elétrico, densidade do portador de carga, tamanho, peso molecular e pressão<sup>[114]</sup>. Seria uma tarefa formidável demais tentar discutir todos os estudos experimentais relatados até o momento sobre o impacto desses parâmetros no transporte de cargas em semicondutores orgânicos. Em vez disso, o presente trabalho visa discorrer apenas sobre a forma como os parâmetros explicitados acima impactam na mobilidade dos portadores de cargas.

As mobilidades eletrônicas nas moléculas **BYG-1** e **BYG-2** foram calculadas experimentalmente pela medição de corrente limitada de carga espacial (SCLC)<sup>7</sup> em

<sup>7</sup> Quando a tensão aplicada é suficientemente grande de modo que a densidade de elétrons injetados é alta, a carga em excesso vai se formar nas proximidades do eletrodo injetor de elétrons, aumentando a densidade de portadores nesta região e diminuindo o campo elétrico no local. Em consequência, sendo a velocidade dos portadores proporcional ao campo elétrico, eles se movem lentamente nas proximidades do catodo. Diz-se então que existe uma carga espacial próxima ao catodo cujo campo elétrico limita o transporte dos elétrons naquele local e, com isso, limita também a corrente ou a condutividade elétrica do dispositivo. A situação descrita é chamada de condutividade limitada por carga espacial ou também **Corrente Limitada por Carga Espacial (SCLC)**. Neste caso, a expressão

estruturas de dispositivos com as configurações ITO/Al/BYG-1 e BYG-2/Al, onde se verificou uma mobilidade de elétrons de  $3,64 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para o BYG-1 e  $2,18 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para o BYG-2<sup>[151]</sup>. Essa maior mobilidade de BYG-1 em relação a BYG-2 pode estar relacionada à adição do átomo de Flúor (F) na molécula de *Benzotiadiazol*, como se pode observar na figura (31)<sup>[156]</sup>. A mobilidade eletrônica aprimorada do BYG-1 propicia um equilíbrio no transporte de cargas e reduz consideravelmente a taxa de recombinação de cargas durante o transporte na camada ativa em direção ao eletrodo quando atua como um aceitador de elétrons na mistura.

Para obter um transporte de cargas mais eficiente em OSCs a base de BYG-1 e BYG-2 como aceitadores de elétrons, foram realizados experimentos de propriedades fotovoltaicas em dispositivos cujas camadas ativas contavam também com a presença de um SMD como doador usando a configuração convencional de ITO/PEDOT:PSS/SMD:BYG-1 ou Al/PFN/SMD:BYG-2, representados na figura (36). O SMD foi selecionado como um doador devido a seus espectros de absorção complementares aos de BYG-1 e BYG-2 e níveis adequados de energia HOMO e LUMO de  $-5,28 \text{ eV}$  e  $-3,26 \text{ eV}$ , respectivamente<sup>[156]</sup>. As mobilidades de buracos em ambas as misturas foi de cerca de  $9,93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  enquanto a de elétrons foi de  $2,87 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $1,9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para BYG-1:SMD e BYG-2:SMD, respectivamente. Vale mencionar que maior valor de mobilidade eletrônica nessas heterojunções leva a um aumento na densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ) e no fator de preenchimento ( $FF$ ), resultando em maior PCE da OSC<sup>[156]</sup>.

#### 4.2.1 Relação entre Temperatura e Mobilidade

A relação entre temperatura e mobilidade é um tópico importante para entender o mecanismo de transporte de carga em materiais orgânicos, pois através desse estudo pode-se obter informações relevantes sobre a estrutura eletrônica de um sistema e dos mecanismos de condução que o caracterizam. Em cristais simples, as mobilidades de buracos e elétrons geralmente diminuem com a temperatura de acordo com a evolução da lei de potência:  $\mu \propto T^{-n}$ . Uma forma de evolução semelhante pode ser observada em direções específicas para um grande número de cristais únicos; a principal diferença reside no valor de  $n$ , que normalmente varia entre 0,5 e 3<sup>[114]</sup>. Essa diminuição da mobilidade com a temperatura é típica do transporte de banda e tem sua origem em processos de espalhamento aprimorados pelos fônons da rede, como é o caso dos

para a densidade de corrente é dada pela lei de Mott-Gurney<sup>[159][160][161]</sup>:

$$j = \frac{9}{8} \mu_n \epsilon \frac{V^2}{d^3}$$

onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica da camada orgânica,  $\mu_n$  a mobilidade do elétron,  $d$  a espessura, e  $V$  a tensão aplicada<sup>[162]</sup>.

metais.

Um fato curioso em relação a evolução da temperatura e da mobilidade ao longo de direções em que esta última é limitada (como por exemplo na região compreendida entre duas redes moleculares distintas), é que pode ser observada uma evolução da lei de potência em temperaturas muito baixas, seguida de uma transição para um regime em que a mobilidade é quase independente da temperatura<sup>[114]</sup>. Uma evolução semelhante a essa observada às vezes também em cristais com baixo grau de pureza<sup>[163]</sup>.

Em sistemas altamente desordenados, o transporte eletrônico se dá predominantemente por saltos ativados termicamente. Assim, a elevação das temperaturas otimiza o transporte das cargas, pois fornece a energia necessária para que as barreiras criadas pela desordem energética sejam superadas. A dependência da temperatura tem sido frequentemente ajustada a uma lei do tipo Arrhenius dada por<sup>[114]</sup>:

$$\mu_0 = \mu_\infty \exp(-\Delta/k_B T) \quad (4.1)$$

Onde  $\Delta$  é a energia de ativação e aumenta com a quantidade de desordem.

Outra abordagem para estudar a mobilidade das cargas em função da temperatura é o chamado Modelo de Desordem Gaussiana – GDM que, diferente do modelo de Arrhenius, prevê que a carga se comporta seguindo uma função do tipo  $\exp(-A/T^2)$ , sendo  $A$  uma constante<sup>[164]</sup>. No entanto, não obstante o fato de ambos os modelos citados serem empregados com sucesso em várias pesquisas, ainda não existe um consenso sobre a correta dependência da mobilidade com a temperatura em sistemas orgânicos desordenados.

Usando a teoria de Marcus para descrever a interdependência entre temperatura e mobilidade, pode-se assumir que as integrais de transferência e a energia de reorganização não mudam com a temperatura<sup>8</sup>. A forma como a mobilidade se relaciona com a temperatura é expressa pela equação

$$\mu = T^{-3/2} \exp(-\lambda/4k_B T) \quad (4.2)$$

onde o termo  $\lambda$  é a energia de organização que está presente na equação (3.2). O termo exponencial  $\exp(-\lambda/4k_B T)$ , predomina em temperaturas baixas enquanto a potência  $T^{-3/2}$ , domina em altas temperaturas após a barreira ser completamente superada. Isso significa que a mobilidade aumenta com o aumento da temperatura até valores

<sup>8</sup> Para entender em detalhes o que ocorre ao se considerar que integrais de transferência e a energia de reorganização mudam com a temperatura, recomenda-se o estudo realizado por Zhigang Shuai, Linjun Wang e Chenchen Song “*Theory of Charge Transport in Carbon Electronic Materials*”<sup>[151]</sup>

próximos de um valor  $T$  específico, e começa a diminuir para temperaturas superiores a  $T$ , como ilustra a figura (37)<sup>[151][165]</sup>. O máximo de mobilidade está diretamente relacionado ao termo  $\lambda/4$ . Assim, vê-se que a teoria de Marcus funciona melhor para valores elevados de temperatura.

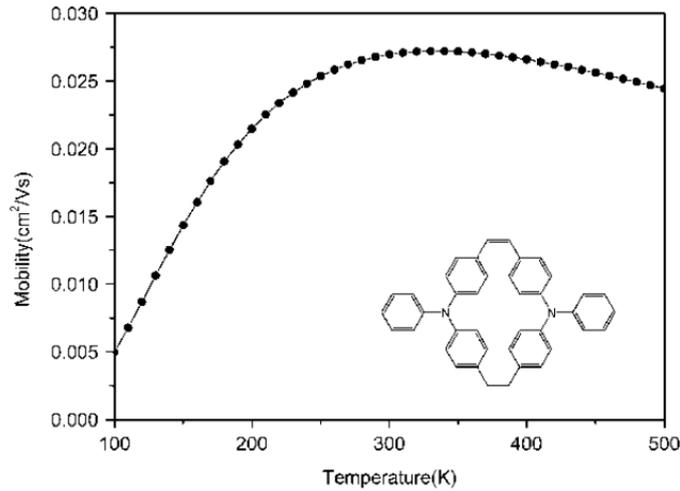


Figura 37 – Análise mostrando a dependência entre a temperatura e a mobilidade para o composto conhecido como trifenilamina cíclica.

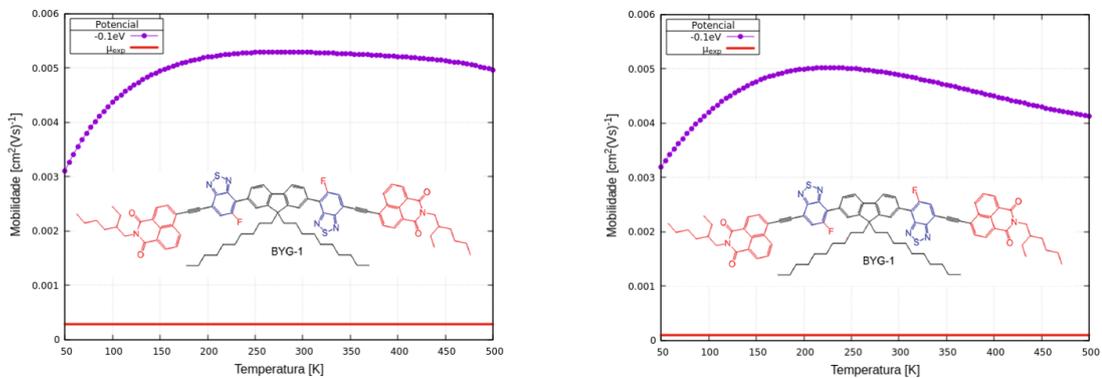


Figura 38 – Temperatura  $\times$  Mobilidade no BHJ **BYG-1:SMD** (Miller-Abrahams)

Análise mostrando a dependência entre a temperatura e a mobilidade de elétrons (esquerda) e buracos (direita) na heterojunção **BYG-1:SMD**. A reta vermelha indica os valores de mobilidade das cargas  $\mu_{exp}$  obtidos experimentalmente e mostrados na tabela 1. Gráficos gerados usando o modelo de Miller-Abrahams (3.1.2).

Ao utilizar o modelo de Miller-Abrahams nas simulações (ver figuras 38 e 39), é possível ver que as curvas geradas apresentam um comportamento muito próximo do previsto pela equação (4.2); ou seja, a mobilidade tende a aumentar rapidamente até um ponto de temperatura  $T$  máxima (específico de cada substância) que, no caso das heterojunções **BYG-1:SMD** e **BYG-2:SMD**, corresponde a  $T \approx 200$  K e  $T \approx 250$  K, respectivamente. Porém, após atingir esse valor de temperatura máxima, a mobilidade

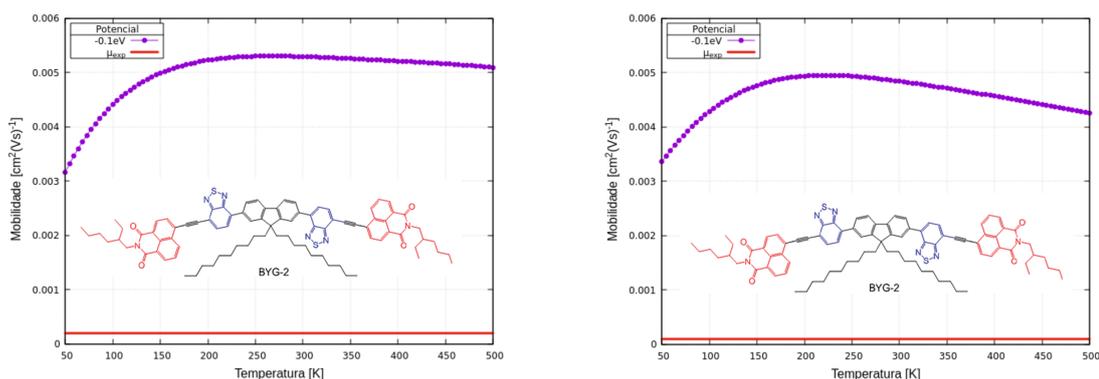


Figura 39 – Temperatura  $\times$  Mobilidade no BHJ **BYG-2:SMD** (Miller-Abrahams)

Análise mostrando a dependência entre a temperatura e a mobilidade de elétrons (esquerda) e buracos (direita) na heterojunção **BYG-2:SMD**. A reta vermelha indica os valores de mobilidade das cargas  $\mu_{exp}$  obtidos experimentalmente e mostrados na tabela 1. Gráficos gerados usando o modelo de Miller-Abrahams (3.1.2).

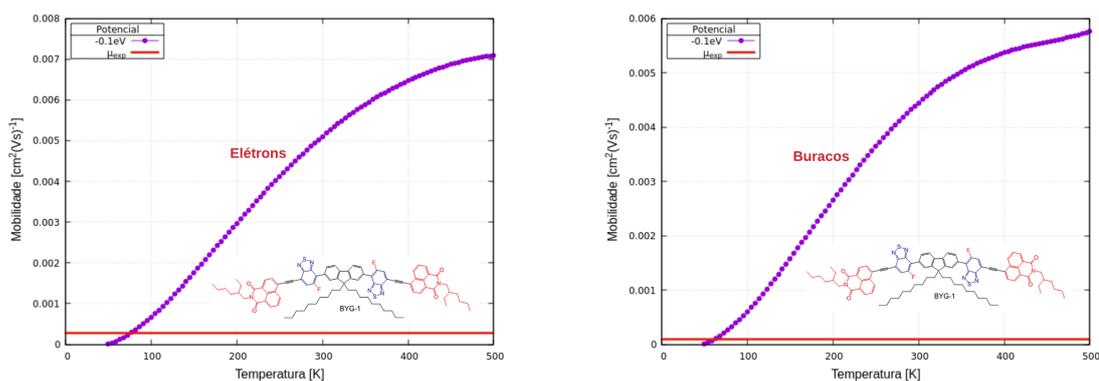


Figura 40 – Temperatura  $\times$  Mobilidade no BHJ **BYG-1:SMD** (Marcus)

Análise mostrando a dependência entre a temperatura e a mobilidade de elétrons (esquerda) e buracos (direita) na heterojunção **BYG-1:SMD**. A reta vermelha indica os valores de mobilidade das cargas  $\mu_{exp}$  obtidos experimentalmente e mostrados na tabela 1. Gráficos gerados usando o modelo teórico de Marcus (3.1.1).

passa a diminuir mais rapidamente do que acontece em simulações feitas a partir do modelo de Marcus (ver figuras 40 e 41).

Outra peculiaridade notável referente aos resultados da simulação, está relacionado ao formato do gráfico que descreve a mobilidade de elétrons na heterojunção **BYG-2:SMD** em função da temperatura, representado na figura (41). Neste gráfico, vê-se claramente que a mobilidade praticamente para de aumentar numa faixa de variação da temperatura compreendida entre  $T \approx 200\text{ K}$  e  $T \approx 250\text{ K}$ , quando volta a se elevar novamente. Já foi mencionado anteriormente que alta mobilidade eletrônica verificada no composto à base de **BYG-1** pode estar relacionada à incorporação do átomo de flúor na estrutura doadora de elétrons da molécula, melhorando de forma significativa a interação intermolecular por meio das interações  $C - F \cdots S$  e  $C - F \cdots H$ . Dessa forma,

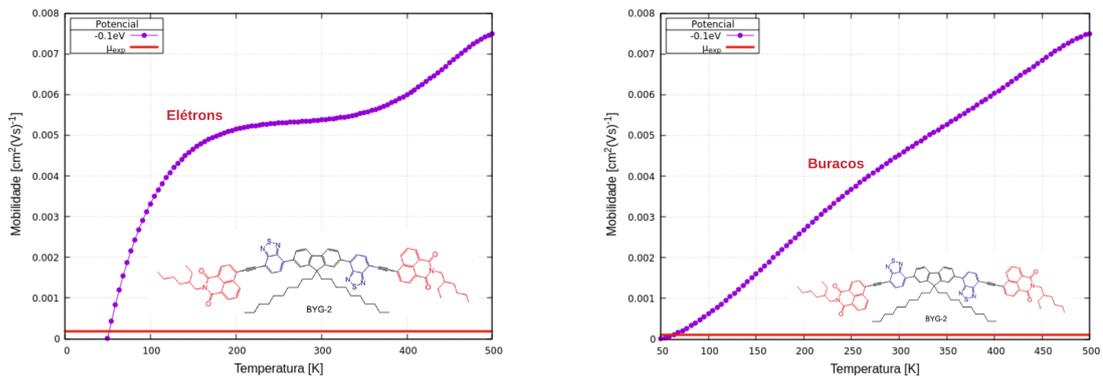


Figura 41 – Temperatura  $\times$  Mobilidade no BHJ **BYG-2:SMD** (Marcus)

Análise mostrando a dependência entre a temperatura e a mobilidade de elétrons (esquerda) e buracos (direita) na heterojunção **BYG-2:SMD**. A reta vermelha indica os valores de mobilidade das cargas  $\mu_{exp}$  obtidos experimentalmente e mostrados na tabela 1. Gráficos gerados usando o modelo teórico de Marcus (3.1.1).

pode-se concluir que a inexistência do flúor no *benzo[c][1,2,5]tiadiazol* que compõe o **BYG-2:SMD** indica que os fenômenos físicos intrínsecos responsáveis por retardar o aumento da mobilidade eletrônica (como a recombinação de *pólarons*, por exemplos) conseguem, na faixa de temperatura indicada, anular o aumento da mobilidade de elétrons. Porém, ao elevar a temperatura para valores acima de  $T \approx 250$  K, o sistema ganha energia para suplantar os efeitos que prejudicam a mobilidade.

Dessa forma, com base nas considerações feitas acima pode-se concluir que a metodologia utilizada pelo Excimontec se mostra capaz de confirmar a previsão teórica de que o modelo de Marcus é o mais indicado para se estudar a mobilidade de portadores de cargas em dispositivos submetidos a valores elevados de temperatura, uma vez que, neste modelo, a mobilidade cresce mais lentamente à medida que se eleva a temperatura. As heterojunções **BYG-1:SMD** e **BYG-2:SMD** não apresentaram pontos críticos de temperatura até o valor de 500 K, que foi o limite adotado nas simulações.

#### 4.2.2 Relação entre Campo Elétrico e Mobilidade

A dependência da mobilidade em relação ao campo elétrico pode apresentar notáveis diferenças que vão depender do objeto de estudo. Assim, no caso dos chamados cristais únicos, uma dependência de campo é observada apenas em cristais ultrapuros ao longo das direções, dando origem às maiores mobilidades de carga. Nesses casos, um aumento no campo elétrico é visto para reduzir a mobilidade<sup>[166]</sup>. No entanto, ao se estudar essa dependência em materiais desordenados, o que se observa é um aumento na mobilidade na presença de campos elevados. A dependência de campo na faixa de  $10^4$  a  $10^6$  V/cm geralmente obedece a um comportamento de Poole-Frenkel<sup>[167]</sup>,

expresso por:

$$\mu(E) = \mu_0 \exp(\gamma \sqrt{E}) \quad (4.3)$$

Onde  $E$  representa o campo elétrico e  $\gamma$  é uma função dependente da temperatura e pode ser escrita como uma expressão que permite um bom ajuste aos dados experimentais:

$$\gamma = B \left[ \frac{1}{K_B T} - \frac{1}{K_B T_0} \right] \quad (4.4)$$

Onde  $B$  é uma constante característica do sistema e  $T_0$  é geralmente muito maior que a temperatura ambiente<sup>[168]</sup>.

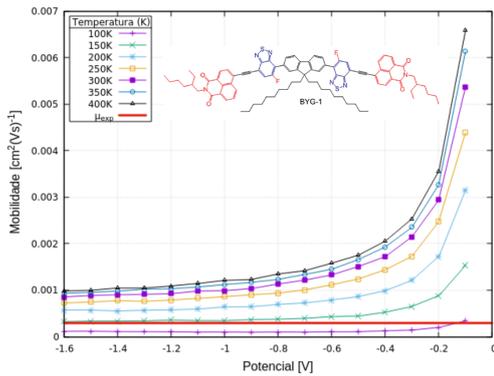
A equação (4.4) implica que, para temperaturas acima de  $T_0$ , o valor de  $\gamma$  se torna negativo, causando uma diminuição da mobilidade à medida que o campo elétrico aumenta<sup>[169]</sup>. Conceitualmente, isso reflete o fato de que, sob a ação de campos baixos, as cargas conseguem seguir os melhores caminhos de percolação e evitar defeitos estruturais; campos elétricos mais altos impõem uma direcionalidade mais forte e impedem que as cargas se movam em torno dos defeitos, reduzindo assim a mobilidade<sup>[114]</sup>.

Nas simulações realizadas com o auxílio do Excimontec, o campo elétrico sempre atua na direção do eixo  $z$  e, para modelar a relação que existe entre a ação de um campo elétrico e a mobilidade dos portadores de cargas, foi feita uma variação do potencial interno  $V$  do sistema usado para gerar o campo elétrico ( $E = V/z$ ). Assim, na linha do arquivo de parâmetros correspondente ao potencial interno,

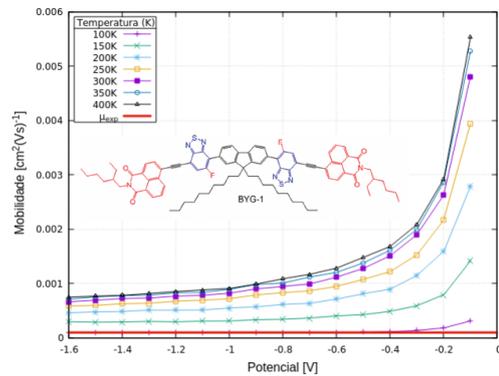
```
0.0 // Internal_potential ( V )
```

foram colocados valores crescentes que vão de  $-1.6 V$  até  $-0.1 V$ .

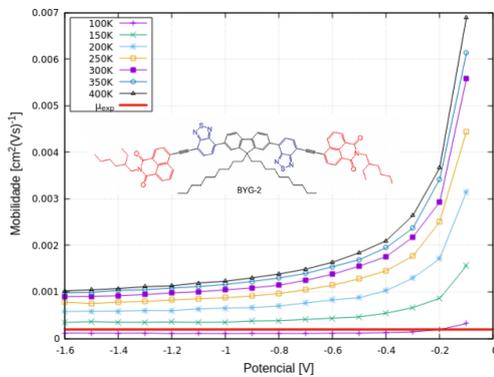
Ao alimentar o arquivo com os parâmetros específicos correspondentes aos BHJs **BYG-1:SMD** e **BYG-2:SMD** e executar a simulação habilitando o modelo teórico de Marcus, foi possível gerar os gráficos mostrados na figura (42), onde se constatou que o aumento da temperatura de fato acarreta em uma maior mobilidade dos portadores de cargas (elétrons e buracos). No entanto, esse aumento não ocorre com a mesma taxa para todos os valores de temperatura adotados na simulação; enquanto que para a temperatura de  $100 K$  o aumento da mobilidade ocorre de forma quase inexpressiva à medida que se eleva o valor do potencial, para valores acima de  $200 K$  a curva gerada tende a apresentar um comportamento de crescimento exponencial cada vez mais acentuada.



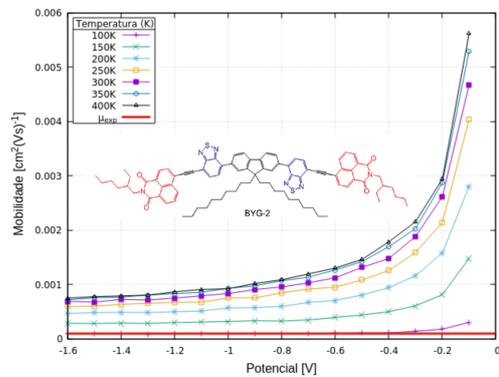
(a) BYG-1:SMD (Elétrons)



(b) BYG-1:SMD (Buracos)



(c) BYG-2:SMD (Elétrons)



(d) BYG-2:SMD (Buracos)

Figura 42 – Potencial × Mobilidade nos BHJs **BYG-1:SMD** e **BYG-2** (Marcus)

Análise mostrando a dependência entre o potencial e a mobilidade de elétrons e buracos para os compostos **BYG-1** e **BYG-2**. A reta vermelha indica os valores de mobilidade das cargas  $\mu_{exp}$  obtidos experimentalmente e mostrados na tabela 1. Gráficos gerados usando o modelo teórico de Marcus (3.1.1).

Apesar do Excimontec não funcionar muito bem para valores positivos de potencial interno, ao se usar um potencial de  $0.1 eV$  numa estrutura **BYG-1:SMD** obtém-se, no modelo de Marcus, o valor de  $0.000235548 cm^2 (Vs)^{-1}$  para a mobilidade do elétron quando o sistema está  $100 K$  de temperatura. Esse valor está bastante próximo do que foi obtido experimentalmente para esse sistema:  $0.000287 cm^2 (Vs)^{-1}$  (ver tabela 1). O gráfico ilustrado na figura (43) foi feito considerando o potencial de  $0.1 eV$  a uma temperatura de  $100 K$  e demonstra uma tendência a apresentar uma diminuição da mobilidade para valores positivos de potencial. De fato esse comportamento é justificado pela própria estrutura do Excimontec que, na direção do eixo  $z$ , o anodo está localizado em um sentido ao passo que o catodo é representado pelo sentido diametralmente oposto. Assim, a injeção/coleta de cargas é pré-definida para ocorrer em um desses sentidos. Portanto, se uma dada quantidade de elétrons deve ser coletada no sentido do anodo enquanto um campo elétrico os “empurra”

em direção ao catodo, a maior parte desses elétrons não chega a ser coletada pelo catodo, demandando um tempo de simulação muito maior para que o programa seja finalizado.

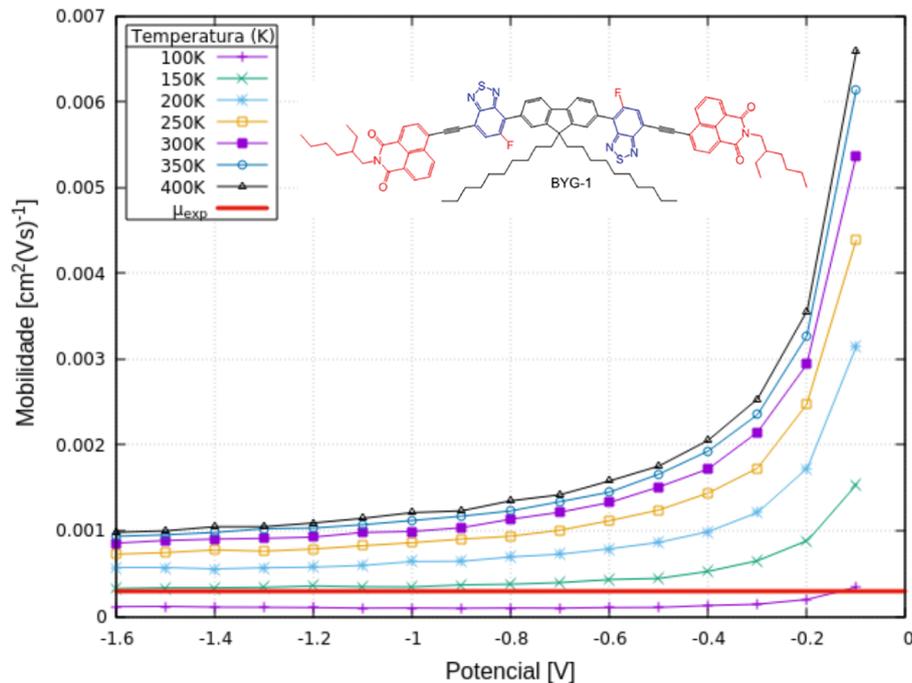


Figura 43 – Potencial  $\times$  Mobilidade no BHJ **BYG-1:SMD** a 100 K (Marcus)

Análise mostrando a dependência entre a Potencial e a mobilidade de elétrons num BHJ composto de **BYG-1:SMD** a uma temperatura de 100 K. Gráficos gerados usando o modelo teórico de Marcus (3.1.1).

No entanto, ao habilitar o modelo de Miller-Abrahams no arquivo de parâmetros, os resultados obtidos na simulação são bem diferentes do que se esperava, pois eles indicam que a variação da temperatura quase não influencia a taxa de aumento da mobilidade dos portadores de cargas, como mostram os gráficos da figura (44). Além do mais, enquanto que a adoção do modelo de Marcus possibilitou a obtenção de taxas de mobilidade muito próximas ao que se obteve experimentalmente, com o modelo de Miller-Abrahams a um potencial de  $0.1 \text{ eV}$  numa estrutura **BYG-1:SMD**, o valor de mobilidade eletrônica obtida foi de  $0.00386755 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  com o sistema a 100 K de temperatura, um valor cerca de 16 vezes maior que o resultado experimental.

Dessa forma, como o modelo de Marcus se mostrou mais fiel em representar as expectativas teóricas e os resultados experimentais tanto no estudo da relação entre Temperatura  $\times$  Mobilidade quanto na análise Potencial Interno  $\times$  Mobilidade, apenas ele será utilizado nas discussões que se seguem.

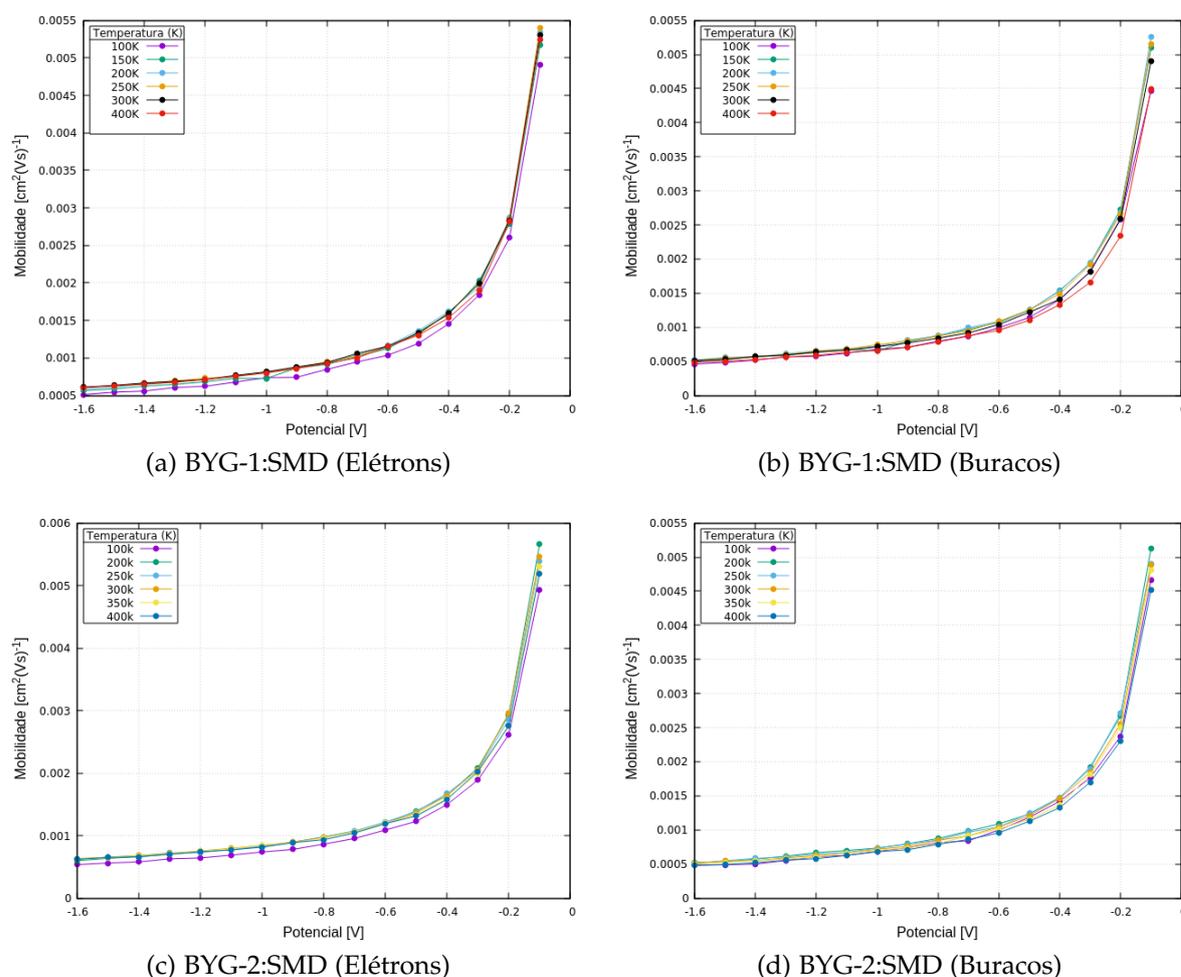


Figura 44 – Potencial  $\times$  Mobilidade nos BHJs **BYG-1:SMD** e **BYG-2** (Miller-Abrahams)

Análise mostrando a dependência entre a Potencial e a mobilidade de elétrons e buracos para os compostos **BYG-1** e **BYG-2**. Gráficos gerados usando o modelo teórico de Miller-Abrahams (3.1.2).

#### 4.2.3 Relação entre Taxa de *hopping* dos Pólarons e a Mobilidade

Sabe-se que em sistemas orgânicos o acoplamento intermolecular é baixo. Em compostos desse tipo, os *éxcitons* se apresentam com raios da ordem de tamanho molecular (inferiores a  $5\text{\AA}$ ) e as cargas tendem a ficar fortemente ligadas às moléculas individuais, dependendo assim, de forma majoritária, de estímulos térmicos para se moverem por meio de “saltos” pela rede de uma molécula para outra, fenômeno este conhecido pelo nome de *hopping*.

Também já foi discutido na seção 1.4.1 que quando um portador de carga é inserido em um material orgânico ocorre a formação de um íon que causa uma distorção local na rede. Assim, quando essa carga se move pela rede acompanhada desta distorção, temos a formação da quasipartícula conhecida como *pólaron*. No modelo de Marcus, mudanças na conformação da rede relacionadas com a transferência do elétron limitam a taxa de *hopping* dos *pólarons*. Por isso, em um material com baixa

superposição intermolecular, a transferência eletrônica ocorrerá apenas quando as moléculas envolvidas adotarem um arranjo molecular otimizado, em que os níveis eletrônicos de cada molécula estejam em ressonância<sup>[77][170]</sup>. Assim, de acordo com o modelo de Marcus, a posição relativa entre o HOMO e o LUMO de uma junção entre dois materiais orgânicos irá influenciar diretamente a separação dos *éxcitons* em cargas livres<sup>[171][104]</sup>.

Nesta seção, o Excimontec será utilizado para analisar a dependência entre a taxa *hopping* de *pólarons* e a mobilidade de *pólarons* num BHJ composto por **BYG-1:SMD** e **BYG-2:SMD** para diferentes valores de corte de Coulomb (*Coulomb Cutoff*) (figura 45), comprimentos de “saltos” dos *pólarons* (*Polaron Hopping Cutoff*) (figura 46) e comprimentos de localização de *pólarons* (*Polaron localization donor/acceptor*) (figura 47).

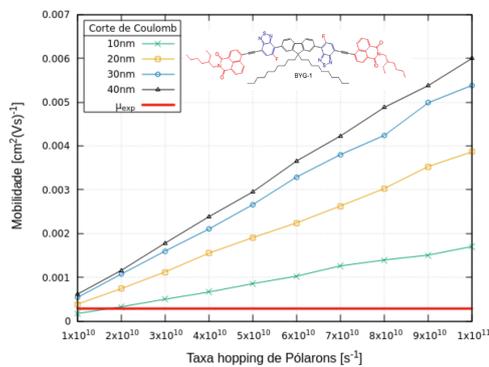
Na metodologia empregada no Excimontec, um raio de corte é usado, de tal forma que se pode desconsiderar a interação entre dois portadores de carga cuja distância entre si seja maior que o valor adotado para o raio de corte. Os primeiros estudos do KMC usaram um raio de corte razoavelmente pequeno em torno de  $10\text{ nm}$ <sup>[137][172]</sup>, enquanto outros optaram por desconsiderar completamente as interações de Coulomb<sup>[173][174][175]</sup>. Há também estudos posteriores que fizeram uso de um raio de corte na faixa de  $15$  a  $20\text{ nm}$ , que na prática corresponde ao chamado raio de captura térmica, a distância na qual o potencial Coulomb se torna igual a  $kT$ <sup>[176][140]</sup>. No entanto, Casalegno et al. mostraram que o uso de um raio de corte igual ou inferior ao raio de captura térmica produz um desempenho significativamente subestimado do dispositivo em comparação com um cálculo mais preciso usando um *método de soma de Ewald*<sup>9[142]</sup>. Para reduzir esse erro, alguns estudos incluíram interações entre todas os portadores de carga na rede<sup>[177][178]</sup>. Entretanto, esse método introduz um ponto de corte implícito igual a metade da menor dimensão da rede e, se a rede não for grande o suficiente, o mesmo problema se apresenta<sup>[179]</sup>. No arquivo de parâmetros do Excimontec existe a possibilidade de se adotar a abordagem de introduzir um ponto de corte implícito correspondente à fração  $1/2$  da menor dimensão da rede. Para isso o programa dá a opção de se ativar (*true*) ou desativar (*false*) esse parâmetro nas simulações alterando a referida linha do arquivo:

```
true //Enable_Coulomb_maximum
```

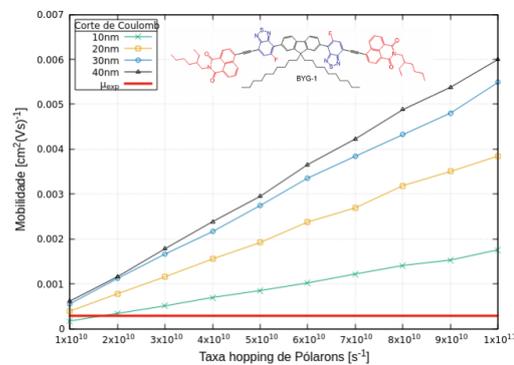
Porém, com o intuito de entender como o raio de corte de Coulomb pode afetar a mobilidade de elétron e buracos à medida que se varia a taxa de *hopping* dos

<sup>9</sup> O somatório de Ewald (ou, às vezes, a soma de Ewald) é um método de calcular as energias de interação de sistemas periódicos (e, em particular, cristais), e especialmente energias eletrostáticas. O somatório de Ewald é um caso especial da fórmula do somatório de Poisson, com a substituição do somatório das energias de interação no espaço real por um somatório equivalente em um espaço de Fourier.

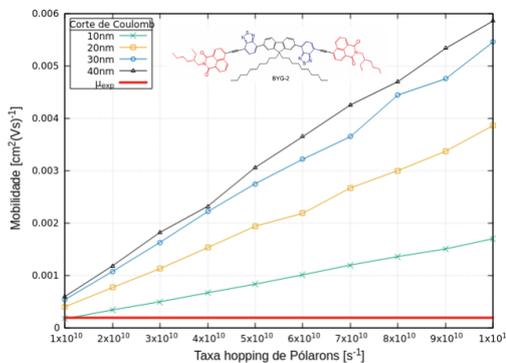
*pólarons* formados na rede, o modelo de Marcus foi usado nas simulações com a opção *Enable\_Coulomb\_maximum* desativada para que esse valor possa ser alterado livremente. As simulações foram assim realizadas considerando-se um BHJ composto pela estrutura **BYG-1:SMD** e **BYG-2:SMD** usando-se a fórmula de Marcus com uma taxa de *hopping* dos *pólarons* variando de  $1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  a  $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$  e o raio de corte assumindo os valores de 10 nm, 20 nm, 30 nm e 40 nm. Vale ressaltar que muitos estudos anteriores a esse usaram um raio de corte maior na faixa de 15 a 20 nm correspondente ao raio de captura térmica, a distância na qual o potencial de Coulomb se torna igual a  $kT$ <sup>[176][140]</sup>.



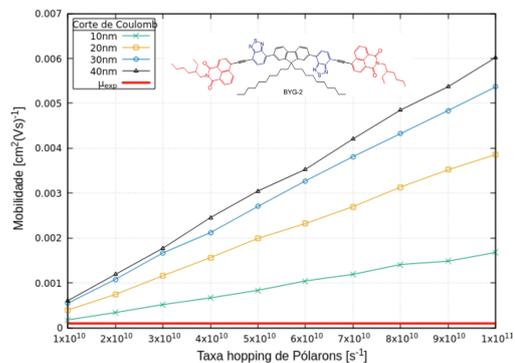
(a) BYG-1:SMD (Elétrons)



(b) BYG-1:SMD (Buracos)



(c) BYG-2:SMD (Elétrons)



(d) BYG-2:SMD (Buracos)

Figura 45 – Taxa hopping de pólarons  $\times$  Mobilidade nos BHJs **BYG-1:SMD** e **BYG-2** (Marcus)

Análise mostrando a dependência entre a taxa hopping de pólarons e a mobilidade de elétrons e buracos num BHJ composto de **BYG-1:SMD** e **BYG-2:SMD** para diferentes valores de corte de Coulomb. A reta vermelha indica os valores de mobilidade das cargas  $\mu_{exp}$  obtidos experimentalmente e mostrados na tabela 1. Gráficos gerados usando o modelo teórico de Marcus (3.1.1).

Os gráficos mostram que nos casos simulados, o valor do raio de corte de coulomb afeta a mobilidade dos portadores de carga à medida que se varia a taxa de hopping dos pólarons. Ao adotar valores crescentes para os comprimentos do corte de

Coulomb como parâmetros na simulação, a mobilidade dos portadores de cargas tende a crescer a uma taxa que está diretamente relacionada ao valor do raio de corte. Ou seja, quanto maior for a medida do corte de Coulomb, maior será a taxa de *hopping* dos *pólarons* o que, por sua vez, contribui para o crescimento da mobilidade dos portadores de carga em análise, como indicam os gráficos da figura (45). Esse comportamento verificado nas simulações estão dentro que se esperava, uma vez que valores maiores da medida do corte de Coulomb representa um menor grau de interação entre as partículas localizadas nos sítios da rede e os portadores de cargas que por ela se movimentam, resultando assim numa maior taxa de mobilidade desses portadores.

A figura (46) mostra o resultado da simulação feita para estudar a dependência entre a taxa *hopping* de *pólarons* e a mobilidade de elétrons e buracos num BHJ composto de **BYG-1:SMD** e **BYG-2:SMD** para diferentes medidas de *hopping* dos *pólarons* (*Polaron Hopping Cutoff*), ou seja, para diferentes comprimentos da largura da região interfacial existente entre o material aceitador e doador do BHJ.

Michael C. Heiber e Ali Dhinojwala adotaram o valor de  $3\text{ nm}$  para o parâmetro *Polaron Hopping Cutoff* no artigo “*Estimating the Magnitude of Exciton Delocalization in RegioregularP3HT*”<sup>[180]</sup>. Dessa forma, com o intuito de investigar o comportamento dos portadores de carga ao assumir valores menores, nas simulações realizadas foram adotadas comprimentos de *Polaron Hopping Cutoff* entre  $1.0\text{ nm}$  e  $3.0\text{ nm}$  com intervalo de  $0,4\text{ nm}$  entre cada medida. É interessante observar nesses gráficos o que acontece com a curva ao se adotar as medidas  $1.0\text{ nm}$ ,  $1.4\text{ nm}$  e  $1.8\text{ nm}$  como valores do *Polaron Hopping Cutoff*. Para esses parâmetros as curvas obtidas são praticamente indistinguíveis, embora apresentem o comportamento esperado no que diz respeito ao aumento da mobilidade à medida que o comprimento de *hopping* dos *pólarons* cresce. Assim, pode-se concluir que para esta referida faixa de valores possui influência desprezível tanto para a taxa de *hopping* dos *pólarons* quanto para a mobilidade dos mesmos.

Para os comprimentos do *Polaron Hopping Cutoff* medindo  $2,2\text{ nm}$  e  $2,6\text{ nm}$  observou-se um comportamento semelhante à faixa de valores analisada acima, com a diferença de apresentarem uma taxa maior de aumento da mobilidade à medida que se eleva os valores da taxa de *hopping* dos *pólarons*.

Finalmente, na figura (47) está representado o resultado das simulações que visavam analisar a dependência entre a taxa de *hopping* dos *pólarons* e a mobilidade de elétrons e buracos num BHJ composto de **BYG-1:SMD** e **BYG-2:SMD** para a localização de *pólarons* assumindo comprimentos que vão de  $1.0\text{ nm}$  a  $3.0\text{ nm}$  com intervalos de  $0,4\text{ nm}$  entre uma medida e outra.

Em todos os gráficos gerados é possível visualizar o mesmo comportamento: a mobilidade dos portadores de cargas tende a aumentar à medida que se eleva a taxa de *hopping* e se reduz o comprimento da localização dos *pólarons*. Assim, fica

claro que, quanto mais a medida da localização se aproxima do espaçamento existente entre os sítios da rede<sup>10</sup>, maior será a taxa de mobilidade. Por conta disso foi possível ver em todos os gráficos que as maiores taxas de mobilidade foram verificadas para os comprimentos de localização de *pólarons* iguais a 1 nm e 1,4 nm, respectivamente, enquanto que para os outros comprimentos usados como parâmetros a variação da mobilidade se manteve quase nula à medida que se elevava a taxa de *hopping* dos *pólarons*.

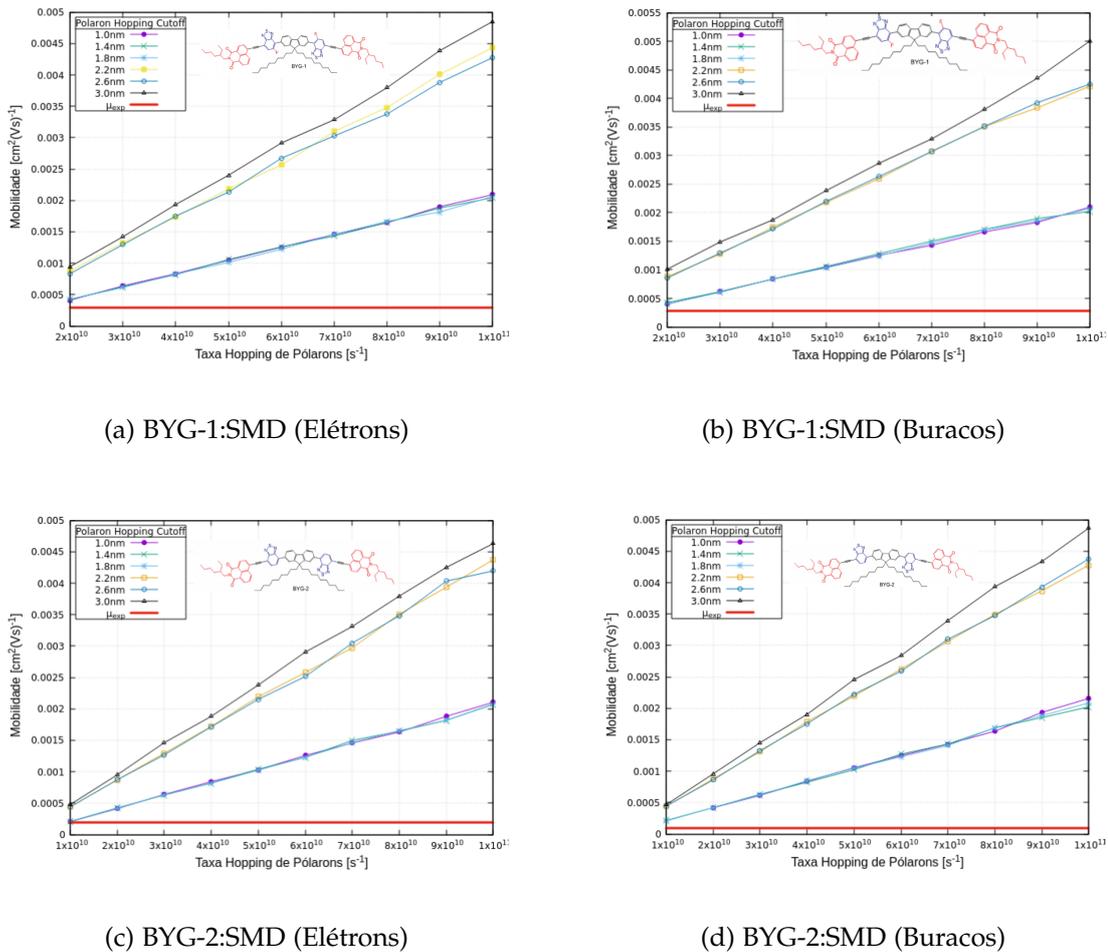


Figura 46 – Taxa *hopping* de *pólarons* × Mobilidade nos BHJs BYG-1:SMD e BYG-2 (Marcus)

Análise mostrando a dependência entre a taxa *hopping* de *pólarons* e a mobilidade de elétrons e buracos num BHJ composto de BYG-1:SMD e BYG-2:SMD para diferentes medidas de *hopping* dos *pólarons* (Polaron Hopping Cutoff). A reta vermelha indica os valores de mobilidade das cargas  $\mu_{exp}$  obtidos experimentalmente e mostrados na tabela 1. Gráficos gerados usando o modelo teórico de Marcus (3.1.1).

<sup>10</sup> Valor igual a 1 nm, adotado em todas as simulações realizadas neste trabalho.

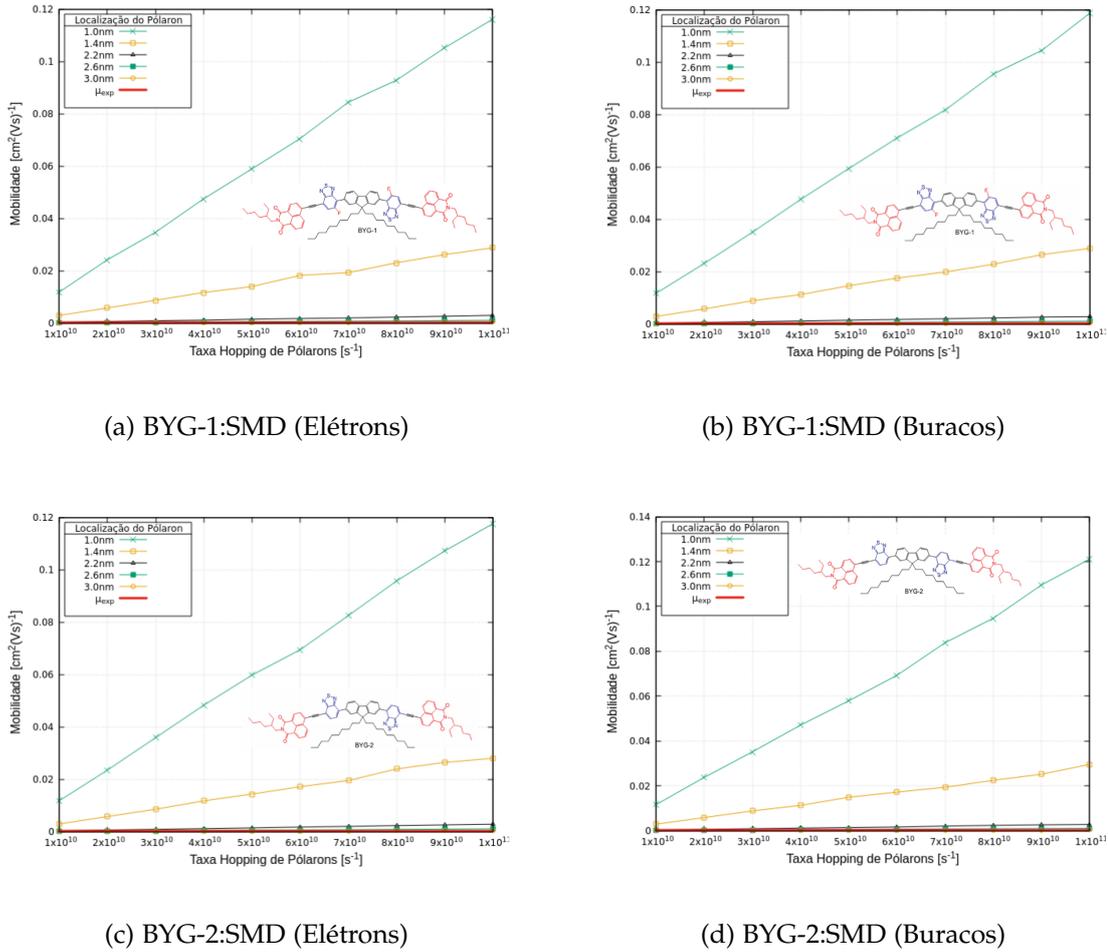


Figura 47 – Taxa hopping de pólarons  $\times$  Mobilidade nos BHJs BYG-1:SMD e BYG-2 (Marcus)

Análise mostrando a dependência entre a taxa hopping de pólarons e a mobilidade de elétrons e buracos num BHJ composto de BYG-1:SMD e BYG-2:SMD para diferentes comprimentos de localização de pólarons. A reta vermelha indica os valores de mobilidade das cargas  $\mu_{exp}$  obtidos experimentalmente e mostrados na tabela 1. Gráficos gerados usando o modelo teórico de Marcus (3.1.1).

#### 4.2.4 Relação entre Taxa de Recombinação de Pólarons e Mobilidade

Na seção 1.4.2 foi desenvolvida com mais detalhes todos os processos intermediários que ocorrem entre a formação do *éxciton* até a sua separação e a respectiva coleta das cargas no anodo e catodo do dispositivo fotovoltaico. Nessa seção o objetivo é dar maior atenção ao que acontece após o *éxciton* atingir o estado CT e se dissociar em seguida, originando dois portadores livres; um positivo (buraco) e um negativo (elétron) que, ao se deslocarem pela rede juntamente com a deformação que nela causam, dão origem ao que chamamos de *pólarons*.

Estas cargas são transportadas para os respectivos eletrodos em consequência de um campo elétrico interno. Esse campo interno é devido à tensão existente entre os eletrodos devida às diferenças de estrutura eletrônica dos componentes (funções

trabalho dos eletrodos e HOMO-LUMO das moléculas). Durante o transporte, os elétrons se deslocam através da fase aceitadora da camada fotoativa até o cátodo, e os buracos através de sua fase doadora até o ânodo, contribuindo para a geração de fotocorrente na OPV.

Um dos principais aspectos do funcionamento de dispositivos fotovoltaicos orgânicos que ainda carece de maior compreensão diz respeito a perda de portadores de carga devido à recombinação de um par elétron-buraco. Quando esse fenômeno ocorre durante o transporte dos portadores de cargas em direção aos eletrodos, a eficiência das OPVs é prejudicada em decorrência da limitação da fotocorrente.

Quando se fala em recombinação de cargas, há dois tipos predominantes abordados na literatura disponível até então:

- **Recombinação Geminada:** Também chamada de recombinação monomolecular, esse mecanismo é assim designado quando as cargas que se recombinam se originaram do mesmo *éxciton*.
- **Recombinação Bimolecular:** Conhecida também como recombinação não-geminada, ocorre quando as cargas que se recombinam são oriundas de *éxcitons* distintos.

O modelo utilizado para descrever a recombinação bimolecular em filmes de semicondutores orgânicos foi desenvolvido por Paul Langevin em 1903 e parte da ideia básica de tratar dois íons carregados com cargas opostas que se aproximam se a distância entre eles for menor que o raio de captura de Coulomb ( $R_C$ )<sup>11</sup>, definido como:

$$R_C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T} \quad (4.5)$$

Nesses tipos de sistemas, o resultado desse mecanismo é uma reação de segunda ordem, na qual a taxa de combinação pode ser definida como:

$$R_{rec} = -\frac{dn}{dt} = k_L n h \quad (4.6)$$

Onde  $n$  é a concentração de elétrons e  $h$  a de buracos e  $k_L$  é o coeficiente da taxa de recombinação bimolecular de Langevin dado por:

$$k_L = \frac{e}{\epsilon\epsilon_0} (\mu_n - \mu_h) \quad (4.7)$$

<sup>11</sup> Distância na qual a interação de Coulomb entre o elétron e o buraco é igual à energia térmica presente.

onde  $\mu_n$  é a mobilidade do elétron,  $\mu_h$  é a mobilidade do buraco,  $e$  é a carga elementar,  $\epsilon_0$  é a constante de permissividade do vácuo e  $\epsilon$  é a constante dielétrica relativa do material.

Os estudos teóricos e experimentais mostraram até agora que esse modelo funciona bem para descrever a taxa de recombinação em semicondutores orgânicos desordenados, mas apenas quando o campo elétrico é baixo<sup>[181][182]</sup>.

A recombinação bimolecular é o principal fator limitante da fotocorrente<sup>[183]</sup>, porém, não obstante a vasta literatura produzida sobre o assunto, ainda não existe um claro entendimento sobre todos os processos desse fenômeno em OPVs<sup>[184][185]</sup>. Minimizar a ocorrência desse fenômeno constitui um dos passos cruciais para obter dispositivos mais eficientes para geração de energia renovável<sup>[186]</sup>. Porém, reduzir a taxa de recombinação aumenta o fator de preenchimento<sup>[187][188]</sup>, a tensão de circuito aberto<sup>[189][190]</sup> e a eficiência da conversão energética no dispositivo. Além do mais, com a redução da taxa de recombinação, minimiza-se também os requisitos de mobilidade dos transportadores de carga<sup>[191]</sup>, permitindo que os dispositivos possuam uma camada ativa mais espessa o que, por sua vez, aumenta consideravelmente a taxa de absorção de luz<sup>[192][193]</sup> e facilita a fabricação de dispositivos por meio do método de impressão *roll-to-roll*.

No entanto, verificou-se experimentalmente que os filmes de BHJ possuem um comportamento de recombinação muito mais complexo do que é possível prever através do modelo de Langevin<sup>[194][183]</sup>, chegando a apresentar várias ordens de magnitude para algumas misturas<sup>[195][196]</sup>. Dessa forma, para quantificar o complexo comportamento de recombinação desses materiais e aprimorar as modelagens disponíveis, o uso de simulações computacionais e modelos teóricos têm sido um complemento extremamente valioso para estudos experimentais. Entre as ferramentas de simulação e modelagem disponíveis, as simulações cinéticas de Monte Carlo (KMC) têm se mostrado uma técnica de grande utilidade para investigar o comportamento de sistemas muito complexos para derivação analítica<sup>[179]</sup>. Vários estudos de simulação KMC produziram resultados importantes para a compreensão dos processos de geração e recombinação de carga em filmes puros e misturados<sup>[141]</sup>. Mais especificamente, Groves e Greenham usaram simulações de KMC para mostrar que a taxa de recombinação em um sistema simples de fase separada não segue o modelo de Langevin nem o modelo de mobilidade mínima<sup>[176]</sup>.

Para se chegar a um modelo geral de recombinação bimolecular em misturas separadas por fases, é preciso levar em consideração vários aspectos físicos em um conjunto de simulações rigoroso meticolosamente construído. Um aspecto de particular relevância nessa abordagem está relacionada às interações coulombianas de longo alcance entre os portadores de carga. O cálculo dessas interações é tipicamente a parte

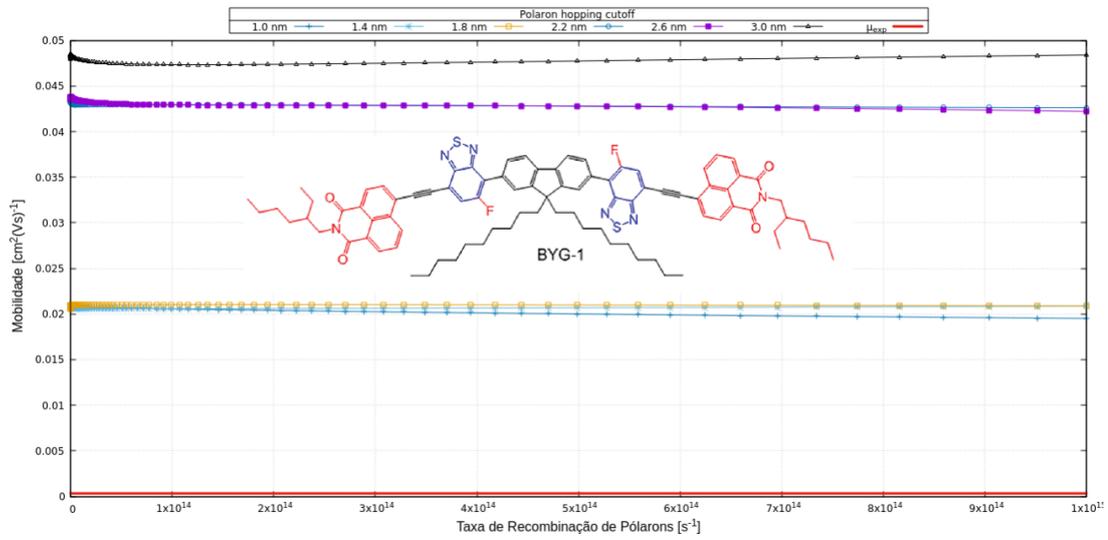
mais intensiva em termos computacionais de uma simulação KMC<sup>[177][178]</sup> e, como resultado, simplificações são frequentemente usadas.

As figuras (48) e (49) mostram os resultados das simulações realizadas com o intuito de estudar a dependência entre a mobilidade e a taxa de recombinação dos *pólarons*. Há estudos que sugerem como padrão a adoção desse parâmetro com o valor constante de  $10^{11} \text{ s}^{-1}$ <sup>[197]</sup> enquanto outros adotam o valor de  $10^{15} \text{ s}^{-1}$ <sup>[179]</sup>. No âmbito do presente trabalho este parâmetro foi variado de  $10^5 \text{ s}^{-1}$  a  $10^{15} \text{ s}^{-1}$  pra se estudar o efeito dessa variação sobre a mobilidade de elétrons e buracos em BHJs compostos de **BYG-1:SMD** e **BYG-2:SMD** para diferentes comprimentos de *hopping* dos *pólarons* (*polaron hopping cutoff*) compreendidos entre 1.0 nm e 3.0 nm com intervalos de 0,4 nm entre uma medida e outra.

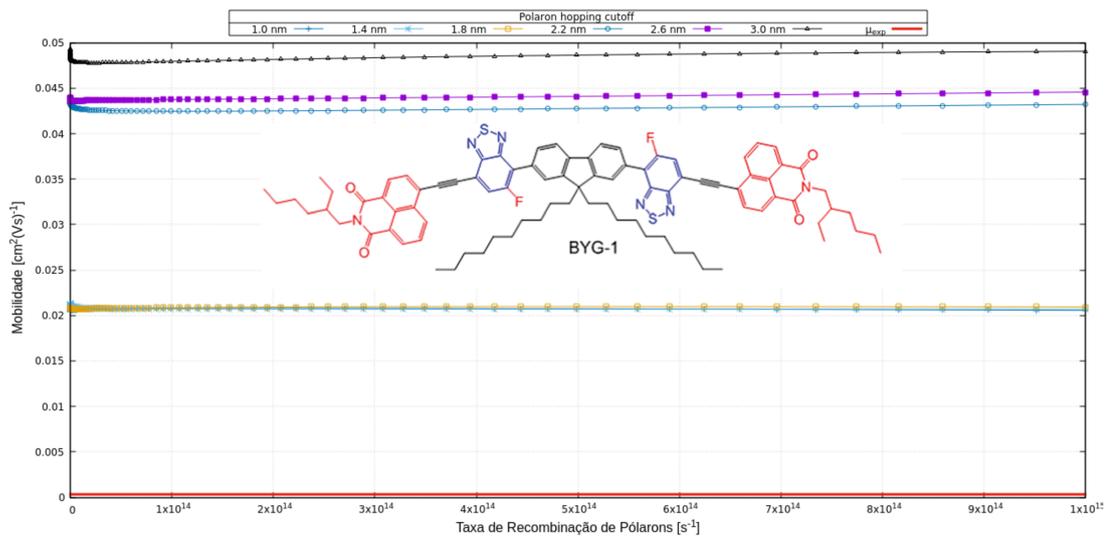
Os resultados das simulações realizadas mostraram que a elevação da taxa de recombinação dos *pólarons* induz a uma pouca variação da mobilidade dos portadores de carga quando o comprimento de *hopping* dos *pólarons* está numa faixa de valores próximos à distância entre os sítios da rede (1 nm). No entanto, quando o comprimento de *hopping* é muito maior que a distância entre os sítios (2.2 nm a 3.0 nm) há um aumento considerável na mobilidade dos portadores de carga que, porém, não sofrem grande variação à medida que se eleva a taxa de recombinação dos *pólarons*, como mostram as figuras (48) e (49).

Assim, como exemplo podemos analisar o que acontece no BHJ **BYG-2:SMD**. Nesse composto, os valores da mobilidade sofreram pouca variação e se mantiveram entre 0,2 e  $0,22 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  na faixa de comprimentos de *hopping* dos *pólarons* de 1.0 nm a 1.8 nm, tanto para elétrons quanto para buracos. No entanto, na faixa de comprimento de *hopping* entre 2.2 nm a 3.0 nm observou-se valores de mobilidade compreendidos entre 0,41 e  $0,48 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Ou seja, valores quase 2 vezes mais elevada que a faixa inicial *hoppings* considerada, além de uma variação um pouco mais expressiva entre os valores mínimos e máximos apresentados, como pode ser visualizado na figura (49).

Outro fato evidenciado pelas simulações dizem respeito ao impacto da taxa de recombinação de *pólarons* sobre a eficiência quântica interna (IQE) de um dispositivo baseado em BHJs **BYG-1:SMD** e **BYG-2:SMD**. A IQE geralmente é definida como sendo a razão entre o número de portadores de carga coletados pela célula solar e o número de fótons absorvidos pela mesma. As simulações mostraram que o aumento da taxa de recombinação acarreta em uma rápida queda na IQE do dispositivo (figura (50)), uma vez que o fenômeno da recombinação de cargas representa um mecanismo de perda na geração de fotocorrente. Assim, para se ter uma ideia sobre os resultados gerais dos testes de IQE da simulação, citemos como exemplo o caso do BHJ composto por **BYG-2:SMD**; quando a simulação foi executada ao ativar o ToF de buracos no arquivo de parâmetros



(a) BYG-1:SMD (Elétrons)



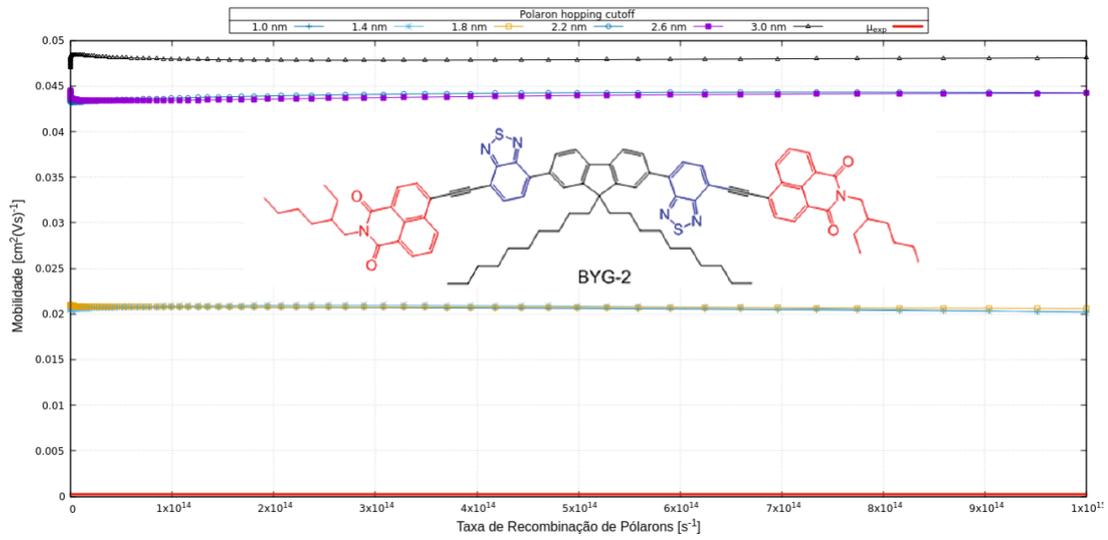
(b) BYG-1:SMD (Buracos)

Figura 48 – Taxa de Recombinação de *pólaron*s × Mobilidade no BHJ BYG-1:SMD (Marcus)

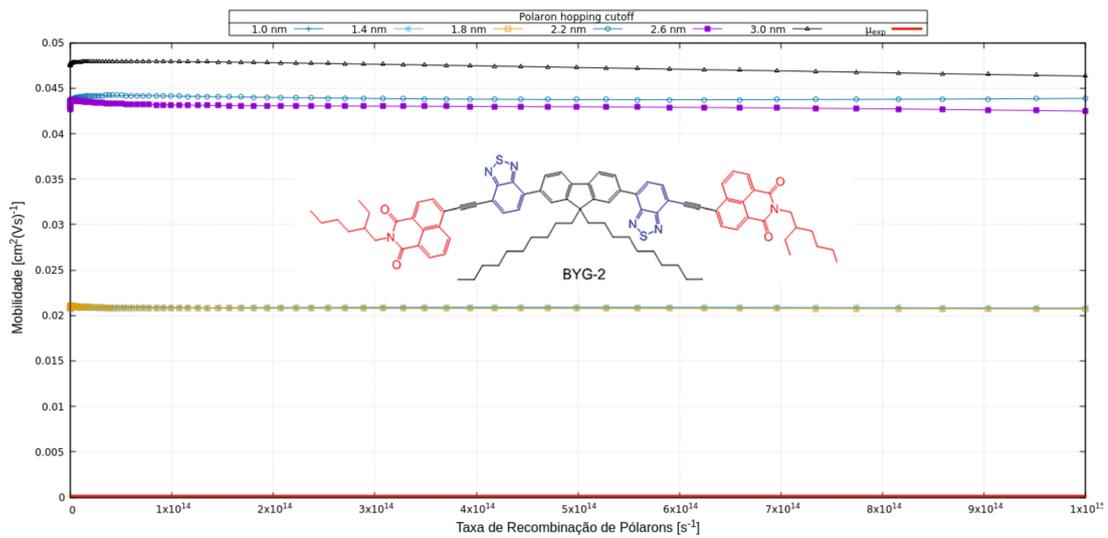
Análise mostrando a dependência entre a taxa de recombinação *pólaron*s (variando de  $10^5 \text{ s}^{-1}$  a  $10^{15} \text{ s}^{-1}$ ) e a mobilidade de elétrons e buracos num BHJ composto de BYG-1:SMD para diferentes *comprimentos de hopping dos pólaron*s (*polaron hopping cutoff*). A reta vermelha indica os valores de mobilidade das cargas  $\mu_{exp}$  obtidos experimentalmente e mostrados na tabela 1. Gráficos gerados usando o modelo teórico de Marcus (3.1.1).

```
hole // ToF_polaron_type
```

obtemos da criação de 1000 *éxcitons* (486 criados em sítio doadores e 514 em sítios aceitadores) a dissociação de 9% deles. Dessa forma, ao fazer o teste para uma taxa de recombinação de  $10^5 \text{ s}^{-1}$ , a IQE alcançada foi de 9%, que foi reduzida a 0,7% quando a taxa de recombinação subiu para  $10^{15} \text{ s}^{-1}$ . Quando a simulação foi feita com



(a) BYG-2:SMD (Elétrons)



(b) BYG-2:SMD (Buracos)

Figura 49 – Taxa de Recombinação de *pólaron*s × Mobilidade no BHJ BYG-2:SMD (Marcus)

Análise mostrando a dependência entre a taxa de recombinação *pólaron*s (variando de  $10^5 \text{ s}^{-1}$  a  $10^{15} \text{ s}^{-1}$ ) e a mobilidade de elétrons e buracos num BHJ composto de BYG-2:SMD para diferentes **comprimentos de hopping dos *pólaron*s (polaron hopping cutoff)**. A reta vermelha indica os valores de mobilidade das cargas  $\mu_{exp}$  obtidos experimentalmente e mostrados na tabela 1. Gráficos gerados usando o modelo teórico de Marcus (3.1.1).

elétrons no mesmo composto, as IQEs calculadas foram de 9,1% e 0,4% para taxas de recombinação de  $10^5 \text{ s}^{-1}$  e  $10^{15} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Inclusive, para uma taxa de recombinação de  $10^7 \text{ s}^{-1}$ , alcançou-se uma IQE de 7,3%, um resultado muito próximo do PCE obtido experimentalmente (ver tabela 1).

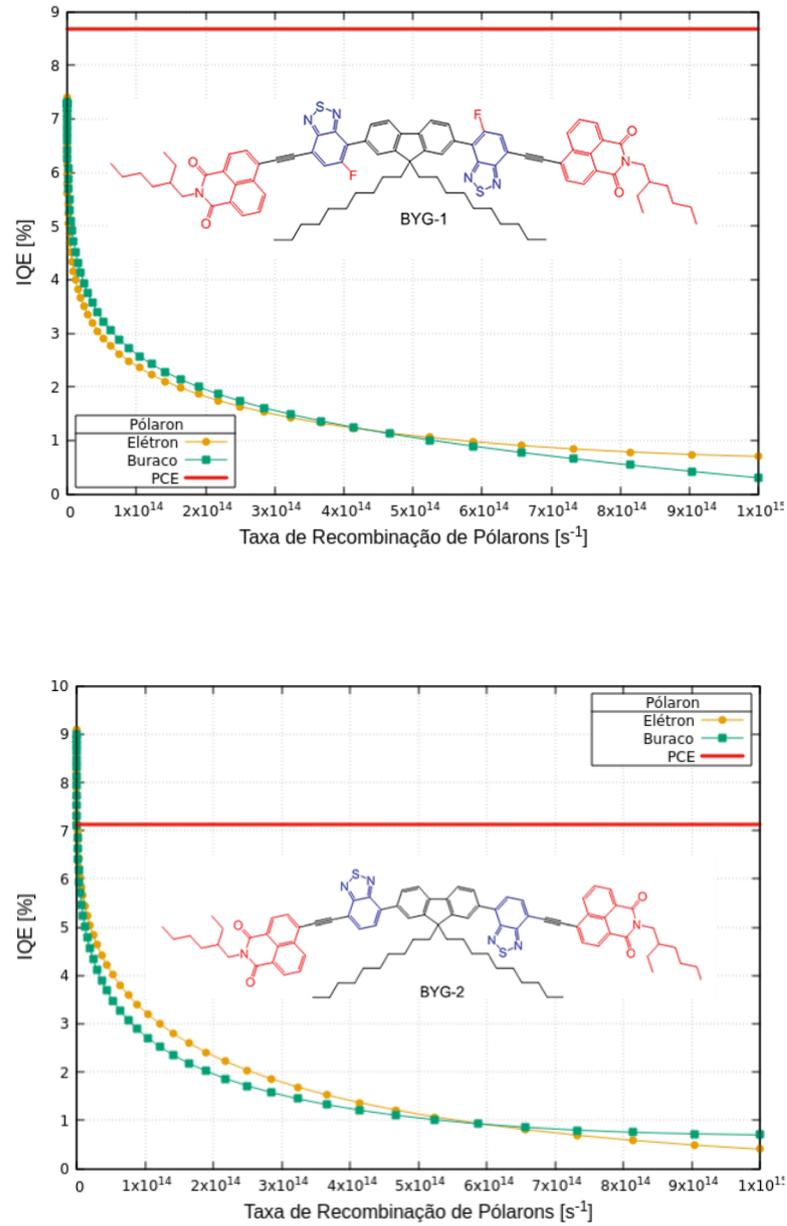


Figura 50 – Taxa de Recombinação de *pólarons*  $\times$  IQE nos BHJs **BYG-1:SMD** e **BYG-2:SMD** (Marcus)

Análise mostrando a dependência entre a taxa de recombinação *pólarons* (variando de  $10^5 \text{ s}^{-1}$  a  $10^{15} \text{ s}^{-1}$ ) e a Eficiência Quântica Interna (IQE) de elétrons e buracos em BHJs compostos de **BYG-1:SMD** e **BYG-2:SMD**, respectivamente. A reta vermelha indica os valores dos PCEs obtidos experimentalmente e mostrados na tabela 1. Gráficos gerados usando o modelo teórico de Marcus (3.1.1).

# Conclusão

O presente trabalho se propôs a estudar o transporte eletrônico em células solares orgânicas (OSC) na estrutura de um modelo baseado no algoritmo kMC, onde as teorias de Marcus e Miller-Abrahams são implementadas para calcular as taxas de transferência de carga. As simulações foram feitas com o auxílio dos programas de código aberto Excimontec.exe e Ising\_OPV.exe, tendo como foco estudar a mobilidade dos portadores de cargas nas heterojunções compostas por unidades aceitadoras livres de fulereno **BYG-1/SMD** e **BYG-2/SMD** (materiais manipulados numa escala molecular usando a unidade de fluoreno doador de elétrons como o núcleo central, conectado em ambos os lados ao grupo *2-etilhexil naftamida* que retira elétrons através dos grupos ligantes formado por fortes aceitadores de elétrons *5-fluorobenzo[c][1,2,5]tiadiazole* e *benzo[c]-[1,2,5]tiadiazole*) juntamente com um doador de pequenas moléculas (SMD) apropriado.

No capítulo 1 foi realizada uma breve digressão teórica sobre as OSCs derivadas de fulereno (como o  $PC_{61}BM$  e  $PC_{71}BM$ , por exemplo) e sobre como esses materiais constituem o estado da arte no que se refere a aceitadores de elétrons por conta da superioridade que esses materiais apresentam no transporte de carga. Além disso, foram enfatizadas algumas limitações intrínsecas que esses doadores possuem e que motivaram o crescente interesse existente hoje em dia no desenvolvimento de novos materiais aceitadores alternativos que, além de serem capazes de superar as referidas desvantagens, possam também imitar as propriedades de transporte eletrônico responsáveis pela superioridade dos fulerenos, como os Doadores de Pequenas Moléculas (SMDs).

No capítulo 2 foi realizada uma digressão teórica a respeito das simulações de Monte Carlo (MC) e da sua variante que permite estudar um fenômeno físico evoluindo no tempo; Monte Carlo cinético (kMC). Na explanação dessas técnicas é enfatizado o fato de que ambas constituem atualmente uma poderosa ferramenta computacional usada junto com experimentos e métodos teóricos mais detalhados para entender e otimizar materiais e dispositivos semicondutores orgânicos. Entre os métodos que utilizam o kMC como base metodológica em suas simulações, o Excimontec hoje como uma ferramenta confiável e acessível para realizar simulações kMC de dispositivos eletrônicos orgânicos e ampliar a capacidade técnica da comunidade científica para refinar ainda mais os modelos físicos existentes.

No capítulo 3 é apresentada uma breve apresentação dos modelos teóricos de Marcus e Miller-Abrahams, desenvolvidos para descrever o processo de transferência

de carga elétrica. No conjunto de simulações executadas para originar o objeto de estudo deste trabalho, adoção do modelo de Marcus resultou em valores de mobilidade muito mais próximos dos resultados experimentais em relação aos obtidos pelo modelo de Miller-Abrahams. Por conta deste fato, a modelagem teórica de Marcus foi utilizada para estudar o comportamento dos portadores de carga e, assim, verificar se os mesmos agem de acordo com as teorias físicas vigentes ou com resultados experimentais similares disponíveis na literatura.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos uma série de simulações computacionais realizadas com o intuito de investigar a mobilidade de portadores de cargas em heterojunções compostas por dois aceitadores de pequenas moléculas livres de fulereno (BYG-1 e BYG-2) e um doador de pequenas moléculas (SMD) que, juntamente com os referidos aceitadores, servem para a construção de pequenos dispositivos OSCs. Os principais parâmetros utilizados nesse conjunto de simulações foram a temperatura [K], o potencial elétrico interno [V], a taxa de *hopping* dos pólarons (*polaron hopping rate*) [ $s^{-1}$ ], a taxa de recombinação de pólarons nos materiais doadores e aceitadores [ $s^{-1}$ ] e o raio de Coulomb (*Coulomb cutoff*) [nm] e a localização dos pólarons. Estes parâmetros foram submetidos a margens específicas de variações com o objetivo de se obter resultados o mais próximos possíveis daqueles obtidos experimentalmente no estudo publicado em 2019 sob o título “*An all-small-molecule organic solar cell derived from naphthalimide for solution-processed high-efficiency nonfullerene acceptors*”<sup>[38]</sup>. Vale ressaltar que todas as simulações realizadas nesse trabalho foram feitas com o auxílio de um programa *open source* conhecido como Excimontec, que é um pacote de software de simulação que utiliza método de Monte Carlo Cinético (kMC) para modelar os processos optoeletrônicos em materiais e dispositivos semicondutores orgânicos, como OPVs, OLEDs, etc. Este software está sendo desenvolvido em C++ moderno e é otimizado para execução eficiente em *clusters* de computação de alto desempenho usando MPI.

O primeiro conjunto de simulações realizadas visam esquadrihar a relação existente entre a Temperatura [K] e a Mobilidade de pólarons [ $cm^2 (Vs)^{-1}$ ]. A metodologia utilizada pelo Excimontec se mostra capaz de confirmar a previsão teórica de que o modelo de Marcus é o mais indicado para se estudar a mobilidade de portadores de cargas em dispositivos submetidos a valores elevados de temperatura uma vez que, neste modelo, a mobilidade cresce mais lentamente à medida que se eleva a temperatura. As heterojunções **BYG-1:SMD** e **BYG-2:SMD** mantiveram a mobilidade de cargas crescente na faixa de temperatura compreendida entre 50 K e 500 K.

Em seguida, foram realizadas várias simulações com o intuito de se estudar a relação existente entre o Potencial Elétrico e a Mobilidade de pólarons [ $cm^2 (Vs)^{-1}$ ], onde foi feita uma variação do potencial interno  $V$  com valores crescentes, que vão de

$-1.6 V$  até  $-0.1 V$ . Ao executar as simulações habilitando o modelo teórico de Marcus, constatou-se que o aumento da temperatura de fato acarreta em uma maior mobilidade dos portadores de cargas (elétrons e buracos), porém não com a mesma taxa para todos os valores de temperatura adotados na simulação. Pois, enquanto que para a temperatura de  $100 K$  o aumento da mobilidade ocorre de forma quase inexpressiva, para valores acima de  $200 K$  a curva gerada tende a apresentar um comportamento de crescimento exponencial cada vez mais acentuada.

Após essas análises, realizou-se mais um grupo de simulações com o objetivo de se estudar a dependência entre a taxa de *hopping* e a mobilidade de *pólarons* num BHJ composto por **BYG-1:SMD** e **BYG-2:SMD** para diferentes valores de corte de Coulomb (*Coulomb Cutoff*), comprimentos de “saltos” dos *pólarons* (*Polaron Hopping Cutoff*) e comprimentos de localização de *pólarons* (*Polaron localization donor/acceptor*) com o modelo de Marcus habilitado no arquivo de parâmetros. Os resultados mostraram que o valor do raio de corte de coulomb afeta a mobilidade dos portadores de carga à medida que se varia a taxa de *hopping* dos *pólarons* dentro da margem de parâmetros adotados. As taxas de *hopping* dos *pólarons* foram submetidos a uma variação de  $1 \times 10^{10} s^{-1}$  a  $1 \times 10^{11} s^{-1}$  e o raio de corte teve seus valores fixados em  $10 nm$ ,  $20 nm$ ,  $30 nm$  e  $40 nm$ . Ao empregar esses parâmetros na simulação, a mobilidade dos portadores de cargas se mostraram crescentes a uma taxa que está diretamente relacionada ao valor do raio de corte. Ou seja, quanto maior for a medida do corte de Coulomb, maior será a taxa de *hopping* dos *pólarons* o que, por sua vez, contribui para o crescimento da mobilidade dos portadores de carga em análise. Esse comportamento verificado nas simulações estão dentro que se esperava, uma vez que valores maiores da medida do corte de Coulomb representa um menor grau de interação entre as partículas localizadas nos sítios da rede e os portadores de cargas que por ela se movimentam, resultando assim numa maior taxa de mobilidade desses portadores. Em seguida, as mesmas simulações foram realizadas, porém, adotando a localização de *pólarons* como parâmetro assumindo comprimentos que vão de  $1.0 nm$  a  $3.0 nm$  com intervalos de  $0,4 nm$  entre uma medida e outra. Os resultados mostraram que a mobilidade dos portadores de cargas tende a aumentar à medida que se eleva a taxa de *hopping* e se reduz o comprimento da localização dos *pólarons*. Assim, fica claro que, quanto mais a medida da localização se aproxima do espaçamento existente entre os sítios da rede ( $1 nm$ ), maior será a taxa de mobilidade. Por conta disso foi possível ver em todos os gráficos que as maiores taxas de mobilidade foram verificadas para os comprimentos de localização de *pólarons* iguais a  $1 nm$  e  $1,4 nm$ , respectivamente, enquanto que para os outros comprimentos usados como parâmetros a variação da mobilidade se manteve quase nula à medida que se elevava a taxa de *hopping* dos *pólarons*.

As simulações que se seguiram foram realizadas com o objetivo de estudar a dependência entre a mobilidade e a taxa de recombinação dos *pólarons*, que foi variada

no intervalo compreendido entre  $10^5 s^{-1}$  a  $10^{15} s^{-1}$ , adotando-se como parâmetro diferentes comprimentos de *hopping* dos *pólarons* (*polaron hopping cutoff*) previamente fixados para assumir valores entre 1.0 nm e 3.0 nm a intervalos de 0,4 nm entre uma medida e outra. Os resultados mostraram que a elevação da taxa de recombinação dos *pólarons* pouco influencia a variação da mobilidade dos portadores de carga quando o comprimento de *hopping* dos *pólarons* está numa faixa de valores próximos à distância entre os sítios da rede (1 nm). No entanto, quando o comprimento de *hopping* é muito maior que a distância entre os sítios (2.2 nm a 3.0 nm) há um aumento considerável na mobilidade dos portadores de carga que, porém, não sofrem grande variação à medida que se eleva a taxa de recombinação dos *pólarons*.

Para finalizar, o último conjunto de simulações realizadas tiveram o objetivo de analisar o impacto da taxa de recombinação de *pólarons* sobre a eficiência quântica interna (IQE) de um dispositivo baseado nos BHJs **BYG-1:SMD** e **BYG-2:SMD**. As simulações ratificaram a expectativa teórica que aponta para uma rápida queda na IQE do dispositivo causada pelo aumento da taxa de recombinação. criação de 1000 *éxcitons* (486 criados em sítio doadores e 514 em sítios aceitadores) a dissociação de 9% deles. Dessa forma, ao fazer o teste para uma taxa de recombinação de  $10^5 s^{-1}$ , a IQE alcançada foi de 9%, que foi reduzida a 0,7% quando a taxa de recombinação subiu para  $10^{15} s^{-1}$ . Quando a simulação foi feita com elétrons no mesmo composto, as IQEs calculadas foram de 9,1% e 0,4% para taxas de recombinação de  $10^5 s^{-1}$  e  $10^{15} s^{-1}$ , respectivamente. Inclusive, para uma taxa de recombinação de  $10^7 s^{-1}$ , alcançou-se uma IQE de 7,3%, um resultado muito próximo do PCE obtido experimentalmente.

Como perspectiva de trabalhos futuros, pretendo explorar o potencial do Excimontec para modelar a dinâmica de *éxcitons* e *pólarons* em outros compostos orgânicos (como a perovskita, por exemplo) a fim de descobrir o conjunto de parâmetros que, em cada um deles, otimizem a eficiência de dispositivos optoeletrônicos que possam vir a ser construídos.

## Referências

- 1 ALBES, T. *Kinetic Monte Carlo Modeling of Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells*. [S.l.]: unpublished, 2014. 37, 49, 50
- 2 YAMAMOTO, N. A. D. Células solares orgânicas baseadas nas estruturas heterojunção em bicamada e heterojunção de volume. 2014. 36, 38, 39, 40
- 3 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. 44, 57, 58
- 4 NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. *Explore Chemistry*. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acesso em: 26 jul. 2020. 14, 65
- 5 EPSTEIN A. J.; MILLER, J. S. Linear-chain conductors. *Scientific American*, AIP, v. 241, p. 52–61, 1979. 14
- 6 SHIRAKAWA, H.; MCDIARMID, A.; HEEGER, A. Twenty-five years of conducting polymers. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, v. 2003, n. 1, p. 1–4, 2003. 14
- 7 GRUBBS, R. H. Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 45, n. 23, p. 3760–3765, 2006. 14
- 8 SING, M. et al. Electronic structure of the quasi-one-dimensional organic conductor ttf-tcnq. *Physical Review B*, APS, v. 68, n. 12, p. 125111, 2003. 14
- 9 C.P., M. Polímeros condutores. *Ciência Hoje*, v. 6, n. 36, p. 39–47, 1987. 15
- 10 SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. Preparation and morphology of as-prepared and highly stretch-aligned polyacetylene. *Synthetic Metals*, Elsevier, v. 1, n. 2, p. 175–184, 1980. 16
- 11 PETERSON, W.; LLORENS, J. V. i; RULL, M. *Formulación y nomenclatura química orgánica*. [S.l.]: Eunibar, 1980. 16, 18
- 12 CHIANG, C. et al. Conducting polymers: Halogen doped polyacetylene. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 69, n. 11, p. 5098–5104, 1978. 16
- 13 HEEGER, A. J. *Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials*. [S.l.]: ACS Publications, 2001. 16
- 14 HEEGER, A. J. Semiconducting polymers: the third generation. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 39, n. 7, p. 2354–2371, 2010. 16
- 15 BURROUGHES, J. H. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *nature*, Nature Publishing Group, v. 347, n. 6293, p. 539, 1990. 16
- 16 FRIEND, R. et al. Electroluminescence in conjugated polymers. *nature*, Nature Publishing Group, v. 397, n. 6715, p. 121, 1999. 16

- 17 LI, G. et al. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. In: *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*. [S.l.]: World Scientific, 2011. p. 80–84. 16
- 18 SIRRINGHAUS, H. et al. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 401, n. 6754, p. 685, 1999. 16
- 19 HEEGER, A. J.; MACDIARMID, A. G.; SHIRAKAWA, H. The nobel prize in chemistry, 2000: conductive polymers. *Stockholm, Sweden: Royal Swedish Academy of Sciences*, p. 1–16, 2000. 16
- 20 LOCCI, S. Modeling of physical and electrical characteristics of organic thin film transistors. *Università degli Studi di Cagliari*, 2009. 18
- 21 ARAÚJO, F. L. d. *Estudo das propriedades de transporte e recombinação de cargas em células solares orgânicas: efeitos de aditivo e de degradação*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2018. 18, 34
- 22 VOLPI, R. *Charge Transport Simulations for Organic Electronics: A Kinetic Monte Carlo Approach*. Tese (Doutorado) — Linköping University Electronic Press, 2015. 19, 27, 47, 55, 56, 59, 60
- 23 BROWN, T. L. et al. *Química: la ciencia central*. [S.l.]: Pearson educación, 2004. 20
- 24 BENZIGAR, M. R. et al. Highly crystalline mesoporous c60 with ordered pores: a class of nanomaterials for energy applications. *Angewandte Chemie*, Wiley Online Library, v. 130, n. 2, p. 578–582, 2018. 21
- 25 HE, Y. et al. Indene- c60 bisadduct: a new acceptor for high-performance polymer solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 132, n. 4, p. 1377–1382, 2010. 21
- 26 ZHANG, F. et al. Influence of pc60bm or pc70bm as electron acceptor on the performance of polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier, v. 97, p. 71–77, 2012. 21
- 27 HE, Y.; LI, Y. Fullerene derivative acceptors for high performance polymer solar cells. *Physical chemistry chemical physics*, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 6, p. 1970–1983, 2011. 21
- 28 SAVAGATRUP, S. et al. Mechanical degradation and stability of organic solar cells: molecular and microstructural determinants. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 1, p. 55–80, 2015. 21
- 29 RODRIQUEZ, D. et al. Mechanical properties of solution-processed small-molecule semiconductor films. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 8, n. 18, p. 11649–11657, 2016. 21
- 30 CHEN, Y.; WAN, X.; LONG, G. High performance photovoltaic applications using solution-processed small molecules. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 46, n. 11, p. 2645–2655, 2013. 21

- 31 COUGHLIN, J. E. et al. Design and synthesis of molecular donors for solution-processed high-efficiency organic solar cells. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 47, n. 1, p. 257–270, 2013. 21
- 32 KAN, B. et al. A series of simple oligomer-like small molecules based on oligothiophenes for solution-processed solar cells with high efficiency. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 137, n. 11, p. 3886–3893, 2015. 21
- 33 LI, S. et al. Energy-level modulation of small-molecule electron acceptors to achieve over 12% efficiency in polymer solar cells. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 28, n. 42, p. 9423–9429, 2016. 21
- 34 CHEN, W.; ZHANG, Q. Recent progress in non-fullerene small molecule acceptors in organic solar cells (oscs). *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 6, p. 1275–1302, 2017. 21
- 35 MCAFEE, S. M. et al. Key components to the recent performance increases of solution processed non-fullerene small molecule acceptors. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 32, p. 16393–16408, 2015. 22
- 36 CELL, I. P. Characterization theory and labview analysis code. *Tutorial*, National Instruments, 2012. 22
- 37 CASTALDELLI, E. *Polímeros de coordenação à base de cobalto (II) e N, N'-bis (4-piridil)-1, 4, 5, 8-naftaleno diimida como ligante e suas propriedades estruturais, espectroscópicas e fotoelétricas*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2015. 22
- 38 KWON, O. K. et al. An all-small-molecule organic solar cell with high efficiency nonfullerene acceptor. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 27, n. 11, p. 1951–1956, 2015. 22, 89
- 39 ZHAN, X. et al. Rylene and related diimides for organic electronics. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 23, n. 2, p. 268–284, 2011. 22
- 40 LI, W. et al. High quantum efficiencies in polymer solar cells at energy losses below 0.6 eV. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 137, n. 6, p. 2231–2234, 2015. 22
- 41 LEDO, R. M. D. Propriedades ópticas de sistemas polímero-solvente para aplicações fotovoltaicas: um estudo de caso para o complexo n2200/p3ht/clorofórmio. 2018. 22, 31, 32, 33, 34, 36
- 42 BECQUEREL, M. Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, v. 9, p. 561–567, 1839. 23
- 43 EINSTEIN, A. On a heuristic point of view concerning the production and transformation of light. *Annalen der Physik*, p. 1–18, 1905. 23
- 44 HAYNES, W. M. *CRC handbook of chemistry and physics*. [S.l.]: CRC press, 2014. 23
- 45 OHL, R. S. *Light-sensitive electric device including silicon*. [S.l.]: Google Patents, 1948. US Patent 2,443,542. 23

- 46 ALSEMA, E.; WILD-SCHOLTEN, M. de; FTHENAKIS, V. Environmental impacts of pv electricity generation—a critical comparison of energy supply options. In: *21st European photovoltaic solar energy conference*. [S.l.: s.n.], 2006. p. 3201–07. 23
- 47 BACH, U. et al. ortel, j. salbeck, h. spreitzer, m. gr. atzel. *Nature*, v. 395, p. 583, 1998. 23
- 48 OLIVIER, Y. Charge transport in organic conjugated materials: From the molecular picture to the macroscopic properties. 2009. 24
- 49 BRABEC, C. J.; SARICIFTCI, N. S.; HUMMELEN, J. C. Plastic solar cells. *Advanced functional materials*, Wiley Online Library, v. 11, n. 1, p. 15–26, 2001. 24
- 50 BERNANOSE, A.; COMTE, M.; VOUAUX, P. Sur un nouveau mode d'émission lumineuse chez certains composés organiques. *Journal de Chimie Physique*, EDP Sciences, v. 50, p. 64–68, 1953. 24
- 51 BERNANOSE, A.; VOUAUX, P. Organic electroluminescence type of emission. *J. Chim. Phys.*, v. 50, p. 261, 1953. 24
- 52 BERNANOSE, A. The mechanism of organic electroluminescence. *Journal of Chemical Physics*, v. 52, p. 396–400, 1955. 24
- 53 KALLMANN, H.; POPE, M. Positive hole injection into organic crystals. *The journal of chemical Physics*, AIP, v. 32, n. 1, p. 300–301, 1960. 24
- 54 KALLMANN, H.; POPE, M. Bulk conductivity in organic crystals. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 186, n. 4718, p. 31, 1960. 24
- 55 MARK, P.; HELFRICH, W. Space-charge-limited currents in organic crystals. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 33, n. 1, p. 205–215, 1962. 24
- 56 POPE, M.; KALLMANN, H.; MAGNANTE, P. Electroluminescence in organic crystals. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 38, n. 8, p. 2042–2043, 1963. 24
- 57 VALENTE, G. T. *Dinâmica de éxcitons e transporte de cargas em heteroestruturas orgânicas*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2017. 24, 62
- 58 KAMTEKAR, K. T.; MONKMAN, A. P.; BRYCE, M. R. Recent advances in white organic light-emitting materials and devices (woleds). *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 22, n. 5, p. 572–582, 2010. 25
- 59 D'ANDRADE, B. W.; FORREST, S. R. White organic light-emitting devices for solid-state lighting. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 16, n. 18, p. 1585–1595, 2004. 25
- 60 CHANG, Y.-L. et al. Highly efficient warm white organic light-emitting diodes by triplet exciton conversion. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 23, n. 6, p. 705–712, 2013. 25
- 61 CHANG, Y.-L.; LU, Z.-H. White organic light-emitting diodes for solid-state lighting. *Journal of Display Technology*, IEEE, v. 9, n. 6, p. 459–468, 2013. 25

- 62 NALWA, H. S.; ROHWER, L. S. *Handbook of luminescence, display materials, and devices. Vol. 1, Organic light-emitting diodes*. [S.l.]: American scientific publishers, 2003. 25
- 63 HEGEDUS, S. S.; LUQUE, A. Status, trends, challenges and the bright future of solar electricity from photovoltaics. *Handbook of photovoltaic science and engineering*, John Wiley & Sons, Inc.: Chichester, UK, Hoboken, NJ, USA, p. 1–43, 2003. 26
- 64 GALDINO, J. J. B. et al. Caracterização de módulos fotovoltaicos orgânicos comerciais. 26
- 65 GREGG, B. A.; HANNA, M. C. Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 93, n. 6, p. 3605–3614, 2003. 26
- 66 ZHOU, J. et al. Solution-processed and high-performance organic solar cells using small molecules with a benzodithiophene unit. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 135, n. 23, p. 8484–8487, 2013. 26
- 67 BAGHER, A. M. Comparison of organic solar cells and inorganic solar cells. *International Journal of Renewable and Sustainable Energy*, v. 3, n. 3, p. 53–58, 2014. 26
- 68 RICE, M. J. Charged  $\pi$ -phase kinks in lightly doped polyacetylene. *Physics Letters A*, Elsevier, v. 71, n. 1, p. 152–154, 1979. 27
- 69 SU, W.-P.; SCHRIEFFER, J.; HEEGER, A. Soliton excitations in polyacetylene. *Physical Review B*, APS, v. 22, n. 4, p. 2099, 1980. 27
- 70 HOUAISS, A.; VILLAR, M. d. S. Dicionário houaiss da língua portuguesa. rio de janeiro: Objetiva,–2001. *Cerca con Google*, 2005. 27
- 71 LANDAU, L. D. Electron motion in crystal lattices. *Phys. Z. Sowjet.*, v. 3, p. 664, 1933. 28
- 72 WALLE, C. G. Van de. Polarons get the full treatment. *Physics*, APS, v. 12, p. 68, 2019. 28
- 73 DYKMAN, M. I.; RASHBA, E. I. The roots of polaron theory. *Physics Today*, v. 68, n. 4, p. 10, 2015. 28
- 74 STUDART, N. Feynman and the polarons. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 40, n. 4, 2018. 28
- 75 LANDAU, L.; PEKAR, S. Effective mass of a polaron. *Zh. Eksp. Teor. Fiz*, v. 18, n. 5, p. 419–423, 1948. 28
- 76 FRÖHLICH, H. Electrons in lattice fields. *Advances in Physics*, Taylor & Francis, v. 3, n. 11, p. 325–361, 1954. 28
- 77 HOLSTEIN, T. Studies of polaron motion: Part i. the molecular-crystal model. *Annals of physics*, Elsevier, v. 8, n. 3, p. 325–342, 1959. 28, 77
- 78 ANTHONY, J. E. The larger acenes: versatile organic semiconductors. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 47, n. 3, p. 452–483, 2008. 29

- 79 HOROWITZ, G. Organic field-effect transistors. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 10, n. 5, p. 365–377, 1998. 29
- 80 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. 29, 42
- 81 STEER, R. P. Electronic energy pooling in organic systems: a cross-disciplinary tutorial review. *Canadian Journal of Chemistry*, NRC Research Press, v. 95, n. 10, p. 1025–1040, 2017. 29, 30
- 82 WANNIER, G. H. The structure of electronic excitation levels in insulating crystals. *Physical Review*, APS, v. 52, n. 3, p. 191, 1937. 30
- 83 PUC-RS. FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO. Disponível em: <<https://www.passeidireto.com/arquivo/49916936/massa-efetiva-do-eletron>>. Acesso em: 20 jul. 2020. 30
- 84 NUNZI, J.-M. Organic materials and devices for photovoltaic applications. In: *Photovoltaic and Photoactive Materials—Properties, Technology and Applications*. [S.l.]: Springer, 2002. p. 197–224. 31
- 85 FERON, K. et al. Organic solar cells: understanding the role of förster resonance energy transfer. *International journal of molecular sciences*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 13, n. 12, p. 17019–17047, 2012. 32, 33
- 86 GÜNES, S.; NEUGEBAUER, H.; SARICIFTCI, N. S. Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 107, n. 4, p. 1324–1338, 2007. 32
- 87 LI, G.; ZHU, R.; YANG, Y. Polymer solar cells. *Nature photonics*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 3, p. 153, 2012. 32
- 88 HALLS, J. J. et al. Exciton diffusion and dissociation in a poly (p-phenylenevinylene)/c60 heterojunction photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 68, n. 22, p. 3120–3122, 1996. 32
- 89 ZHANG, F. et al. High photovoltage achieved in low band gap polymer solar cells by adjusting energy levels of a polymer with the lumos of fullerene derivatives. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 45, p. 5468–5474, 2008. 32
- 90 ONSAGER, L. Initial recombination of ions. *Physical Review*, APS, v. 54, n. 8, p. 554, 1938. 32
- 91 BRAUN, C. L. Electric field assisted dissociation of charge transfer states as a mechanism of photocarrier production. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 80, n. 9, p. 4157–4161, 1984. 32, 33
- 92 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
- 93 BENATTO, L. Simulação do processo óptico em dispositivos fotovoltaicos orgânicos na estrutura heterojunção em bicamada. 34

- 94 YU, G. et al. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 270, n. 5243, p. 1789–1791, 1995. 35
- 95 HALLS, J. et al. Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature*, Springer, v. 376, n. 6540, p. 498–500, 1995. 35, 36
- 96 CHUA, L.-L. et al. General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 434, n. 7030, p. 194, 2005. 36
- 97 HOPPE, H.; SARICIFTCI, N.; MEISSNER, D. Optical constants of conjugated polymer/fullerene based bulk-heterojunction organic solar cells. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Taylor & Francis, v. 385, n. 1, p. 113–119, 2002. 36
- 98 MOZER, A. J.; SARICIFTCI, N. S. Conjugated polymer photovoltaic devices and materials. *Comptes Rendus Chimie*, Elsevier, v. 9, n. 5-6, p. 568–577, 2006. 36
- 99 PEUMANS, P.; YAKIMOV, A.; FORREST, S. R. Erratum: “small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells” [j. appl. phys. 93, 3693 (2003)]. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 95, n. 5, p. 2938–2938, 2004. 36
- 100 FREISINGER, B. *Investigation of P3HT/PCBM particle-based solar cells*. Tese (Doutorado) — Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2013. 36
- 101 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. 36
- 102 CANAZIO PEDRO PAULO LEVI MATEUS E FILHO, A. C. d. M. Medição de eficiência quântica e sensibilidade radiante em dispositivos optoeletrônicos. *Revista Militar de Ciência e Tecnologia*, XVII, n. 2. 37
- 103 VINCENT, J. D. et al. *Fundamentals of Infrared and Visible Detector Operation and Testing*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2015. 37
- 104 CASTRO, F. A. d. *Aplicações de semicondutores orgânicos: de células solares nanoestruturadas a dosímetros de radiação ionizante*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2007. 38, 59, 77
- 105 NELSON, J. *The physics of solar cells*. [S.l.]: World Scientific Publishing Company, 2003. 38
- 106 NELSON, J. Imperial college press. *The physics of solar cells*, 2003. 38, 39
- 107 KIMBER, R. G. E. *Charge and energy transport in organic semiconductors*. Tese (Doutorado) — University of Bath, 2011. 38, 41
- 108 ARAÚJO, G. L.; MARTÍ, A. Absolute limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier, v. 33, n. 2, p. 213–240, 1994. 39
- 109 SCHILINSKY, P.; WALDAUF, C.; BRABEC, C. J. Performance analysis of printed bulk heterojunction solar cells. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 16, n. 13, p. 1669–1672, 2006. 40

- 110 COUTINHO, D. J. *Estudos sobre fotogeração, efeitos de interfaces e de transporte de portadores em células solares orgânicas*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2015. 40, 43
- 111 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. 40
- 112 LAQUAI, F.; WEGNER, G.; BÄSSLER, H. What determines the mobility of charge carriers in conjugated polymers? *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society London, v. 365, n. 1855, p. 1473–1487, 2007. 40
- 113 LESSMANN, R. Medindo mobilidade de portadores em materiais orgânicos. 2005. 40, 42
- 114 COROPCEANU, V. et al. Charge transport in organic semiconductors. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 107, n. 4, p. 926–952, 2007. 41, 67, 68, 69, 73
- 115 HOCKNEY, R. W.; EASTWOOD, J. W. *Computer simulation using particles*. [S.l.]: crc Press, 1988. 41
- 116 SOUZA, J. d. F. P. Transporte de cargas em polímeros semicondutores para aplicação em dispositivos fotovoltaicos. 2014. 42
- 117 NATALI, D.; SAMPIETRO, M. Field-dependent mobility from space-charge-limited current–voltage curves. *Journal of applied physics*, AIP, v. 92, n. 9, p. 5310–5318, 2002. 42
- 118 LANGE, I. et al. Band bending in conjugated polymer layers. *Physical Review Letters*, APS, v. 106, n. 21, p. 216402, 2011. 43
- 119 TIEDJE, T.; ROSE, A. A physical interpretation of dispersive transport in disordered semiconductors. *Solid State Communications*, Elsevier, v. 37, n. 1, p. 49–52, 1981. 43
- 120 SCHER, H.; MONTROLL, E. W. Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids. *Physical Review B*, APS, v. 12, n. 6, p. 2455, 1975. 43
- 121 KOKIL, A.; YANG, K.; KUMAR, J. Techniques for characterization of charge carrier mobility in organic semiconductors. *Journal of polymer science part b: polymer physics*, Wiley Online Library, v. 50, n. 15, p. 1130–1144, 2012. 43
- 122 CARVALHO, A. R. d. *Método Monte Carlo e suas Aplicações*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Roraima, 2017. 44, 45
- 123 COSTA, M. *Métodos de Monte Carlo e aproximações de pi*. Tese (Doutorado) — Free Software Foundation, Laboratório de Matemática Aplicada, 2002. 44
- 124 BUSLENKO N. P., G. S. Y. A. S. S. *The Monte Carlo Method*. [S.l.]: Oxford: Pegomom Press, 1966. 45
- 125 KAISER, W. et al. Generalized kinetic monte carlo framework for organic electronics. *Algorithms*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 11, n. 4, p. 37, 2018. 46, 47, 48, 51

- 126 HASTINGS, W. K. Monte carlo sampling methods using markov chains and their applications. Oxford University Press, 1970. 46
- 127 METROPOLIS, N. et al. Equation of state calculations by fast computing machines. *The journal of chemical physics*, AIP, v. 21, n. 6, p. 1087–1092, 1953. 46
- 128 HROMKOVIČ, J. *Algorithmics for hard problems: introduction to combinatorial optimization, randomization, approximation, and heuristics*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. 46
- 129 NORRIS, J. R. *Markov chains*. [S.l.]: Cambridge university press, 1998. 46
- 130 ALLEN, C. *Introduction to Monte Carlo Methods*. [S.l.]: Free Software Foundation, 1995. 47
- 131 SCHWABL, F. Gleichgewichtsensemble. *Statistische Mechanik*, Springer, p. 25–74, 2006. 48
- 132 HOLST, J. V. D. et al. Modeling and analysis of the three-dimensional current density in sandwich-type single-carrier devices of disordered organic semiconductors. *Physical Review B*, APS, v. 79, n. 8, p. 085203, 2009. 48
- 133 SZYMAŃSKI, M. Z.; ŁUSZCZYŃSKA, B.; DJURADO, D. Modeling the transient space-charge-limited current response of organic semiconductor diodes using the master equation approach. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, IEEE, v. 19, n. 5, p. 1–7, 2013. 48
- 134 KRATZER, P. Monte carlo and kinetic monte carlo methods—a tutorial, published in multiscale simulation methods in molecular sciences. *Institute for Advanced Simulation, Forschungszentrum Julich, NIC Series*. 48
- 135 LEMOS, T.; JR, P. M.; PINTO, J. Modelagem estocástica da evolução temporal da microestrutura de sistemas poliméricos. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, v. 1, n. 2, p. 11622–11629, 2015. 50
- 136 GILLESPIE, D. T. A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions. *Journal of computational physics*, Elsevier, v. 22, n. 4, p. 403–434, 1976. 51
- 137 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. 51, 57, 77
- 138 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, 2009. 51
- 139 ALBES, T.; GAGLIARDI, A. Influence of permittivity and energetic disorder on the spatial charge carrier distribution and recombination in organic bulk-heterojunctions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, The Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 31, p. 20974–20983, 2017. 51

- 140 MARSH, R.; GROVES, C.; GREENHAM, N. C. A microscopic model for the behavior of nanostructured organic photovoltaic devices. *Journal of applied physics*, AIP, v. 101, n. 8, p. 083509, 2007. 51, 77, 78
- 141 GROVES, C. Developing understanding of organic photovoltaic devices: kinetic monte carlo models of geminate and non-geminate recombination, charge transport and charge extraction. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 11, p. 3202–3217, 2013. 51, 83
- 142 CASALEGNO, M.; RAOS, G.; PO, R. Methodological assessment of kinetic monte carlo simulations of organic photovoltaic devices: The treatment of electrostatic interactions. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 132, n. 9, p. 094705, 2010. 51, 77
- 143 ALBES, T.; LUGLI, P.; GAGLIARDI, A. Investigation of the blend morphology in bulk-heterojunction organic solar cells. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, IEEE, v. 15, n. 2, p. 281–288, 2016. 51
- 144 BARBOSA, R. d. L. *Modelo de Ising Bidimensional Segundo a Técnica de Matriz de Transferência*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual do Ceará, 2014. 54
- 145 CLOSS, G. L. et al. A connection between intramolecular long-range electron, hole, and triplet energy transfers. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 111, n. 10, p. 3751–3753, 1989. 59
- 146 MARCUS, R. A. Electron transfer reactions in chemistry: theory and experiment (nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English*, Wiley Online Library, v. 32, n. 8, p. 1111–1121, 1993. 59
- 147 ATKINS, P. W.; PAULA, J. D.; KEELER, J. *Atkins' physical chemistry*. [S.l.]: Oxford university press, 2018. 59
- 148 KRYLOV, O. V. *Nonequilibrium Processes in Catalysis: 0*. [S.l.]: CRC Press, 2018. 59
- 149 JORTNER, J. Temperature dependent activation energy for electron transfer between biological molecules. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 64, n. 12, p. 4860–4867, 1976. 60
- 150 BRÉDAS, J.-L. et al. Charge-transfer and energy-transfer processes in  $\pi$ -conjugated oligomers and polymers: a molecular picture. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 104, n. 11, p. 4971–5004, 2004. 61
- 151 SHUAI, Z.; WANG, L.; SONG, C. *Theory of charge transport in carbon electronic materials*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. 61, 68, 69, 70
- 152 MILLER, A.; ABRAHAM, E. Impurity conduction at low concentrations. *Physical Review*, APS, v. 120, n. 3, p. 745, 1960. 61
- 153 BARANOVSKII, S. Theoretical description of charge transport in disordered organic semiconductors. *physica status solidi (b)*, Wiley Online Library, v. 251, n. 3, p. 487–525, 2014. 61
- 154 COTTAAR, J.; BOBBERT, P. Calculating charge-carrier mobilities in disordered semiconducting polymers: Mean field and beyond. *Physical Review B*, APS, v. 74, n. 11, p. 115204, 2006. 62

- 155 FÖRSTER, T. 10th spiers memorial lecture. transfer mechanisms of electronic excitation. *Discussions of the Faraday Society*, Royal Society of Chemistry, v. 27, p. 7–17, 1959. 62
- 156 YADAGIRI, B. et al. An all-small-molecule organic solar cell derived from naphthalimide for solution-processed high-efficiency nonfullerene acceptors. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 3, p. 709–717, 2019. 63, 64, 68
- 157 ZHANG, J. et al. 1, 8-naphthalimide-based nonfullerene acceptors for wide optical band gap polymer solar cells with an ultrathin active layer thickness of 35 nm. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 24, p. 5656–5663, 2016. 64
- 158 DO, T. T. et al. Molecular engineering strategy for high efficiency fullerene-free organic solar cells using conjugated 1, 8-naphthalimide and fluorenone building blocks. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 9, n. 20, p. 16967–16976, 2017. 64
- 159 LAMPERT, M. A.; MARK, P. Current injection in solids. Academic press, 1970. 68
- 160 ABKOWITZ, M.; FACCI, J.; REHM, J. Direct evaluation of contact injection efficiency into small molecule based transport layers: Influence of extrinsic factors. *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 83, n. 5, p. 2670–2676, 1998. 68
- 161 SHEN, Y. et al. Modification of indium tin oxide for improved hole injection in organic light emitting diodes. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 13, n. 16, p. 1234–1238, 2001. 68
- 162 MONTEIRO, L. C. *Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz - OLEDs*. Disponível em: <<https://silو.tips/download/dispositivos-organicos-emissores-de-luz-oleds>>. Acesso em: 02 ago. 2020. 68
- 163 SCHEIN, L.; MCGHIE, A. Band-hopping mobility transition in naphthalene and deuterated naphthalene. *Physical Review B*, APS, v. 20, n. 4, p. 1631, 1979. 69
- 164 MENSFOORT, S. L. van et al. Hole transport in polyfluorene-based sandwich-type devices: Quantitative analysis of the role of energetic disorder. *Physical Review B*, APS, v. 78, n. 8, p. 085208, 2008. 69
- 165 YANG, X.; LI, Q.; SHUAI, Z. Theoretical modelling of carrier transports in molecular semiconductors: molecular design of triphenylamine dimer systems. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 18, n. 42, p. 424029, 2007. 70
- 166 WARTA, W.; KARL, N. Hot holes in naphthalene: High, electric-field-dependent mobilities. *Physical Review B*, APS, v. 32, n. 2, p. 1172, 1985. 72
- 167 MOZER, A. J. et al. Novel regiospecific mdmo-ppv copolymer with improved charge transport for bulk heterojunction solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 108, n. 17, p. 5235–5242, 2004. 72
- 168 BLOM, P.; JONG, M. D.; MUNSTER, M. V. Electric-field and temperature dependence of the hole mobility in poly (p-phenylene vinylene). *Physical Review B*, APS, v. 55, n. 2, p. R656, 1997. 73

- 169 MOZER, A. J.; SARICIFTCI, N. S. Negative electric field dependence of charge carrier drift mobility in conjugated, semiconducting polymers. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 389, n. 4-6, p. 438–442, 2004. 73
- 170 HOLSTEIN, T. Studies of polaron motion: Part ii. the “small” polaron. *Annals of physics*, Elsevier, v. 8, n. 3, p. 343–389, 1959. 77
- 171 BOUIT, P.-A. et al. Continuous symmetry breaking induced by ion pairing effect in heptamethine cyanine dyes: beyond the cyanine limit. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 132, n. 12, p. 4328–4335, 2010. 77
- 172 PERSHIN, A.; DONETS, S.; BAEURLE, S. A. A new multiscale modeling method for simulating the loss processes in polymer solar cell nanodevices. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 136, n. 19, p. 194102, 2012. 77
- 173 NELSON, J. Diffusion-limited recombination in polymer-fullerene blends and its influence on photocurrent collection. *Physical Review B*, APS, v. 67, n. 15, p. 155209, 2003. 77
- 174 LEI, B. et al. Quantifying the relation between the morphology and performance of polymer solar cells using monte carlo simulations. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 104, n. 2, p. 024504, 2008. 77
- 175 BAIDYA, P. M. et al. Kinetic monte carlo modeling of dark and illuminated current-voltage characteristics of bulk heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 103, n. 6, p. 149\_1, 2013. 77
- 176 GROVES, C.; GREENHAM, N. Bimolecular recombination in polymer electronic devices. *Physical Review B*, APS, v. 78, n. 15, p. 155205, 2008. 77, 78, 83
- 177 KIMBER, R. G. et al. Mesoscopic kinetic monte carlo modeling of organic photovoltaic device characteristics. *Physical Review B*, APS, v. 86, n. 23, p. 235206, 2012. 77, 84
- 178 GAGORIK, A. G. et al. Monte carlo simulations of charge transport in 2d organic photovoltaics. *The journal of physical chemistry letters*, ACS Publications, v. 4, n. 1, p. 36–42, 2013. 77, 84
- 179 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. 77, 83, 84
- 180 HEIBER, M. C.; DHINOJWALA, A. Estimating the magnitude of exciton delocalization in regioregular p3ht. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 117, n. 42, p. 21627–21634, 2013. 79
- 181 HOLST, J. Van der et al. Electron-hole recombination in disordered organic semiconductors: Validity of the langevin formula. *Physical Review B*, APS, v. 80, n. 23, p. 235202, 2009. 83
- 182 GORENFLOT, J. et al. Nongeminate recombination in neat p3ht and p3ht: Pcbm blend films. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 115, n. 14, p. 144502, 2014. 83

- 183 LAKHWANI, G.; RAO, A.; FRIEND, R. H. Bimolecular recombination in organic photovoltaics. *Annual review of physical chemistry*, Annual Reviews, v. 65, p. 557–581, 2014. 83
- 184 KOSTER, L.; MIHAILETCHI, V.; BLOM, P. Bimolecular recombination in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Applied physics letters*, American Institute of Physics, v. 88, n. 5, p. 052104, 2006. 83
- 185 ZHANG, G.; CLARKE, T. M.; MOZER, A. J. Bimolecular recombination in a low bandgap polymer: Pcbm blend solar cell with a high dielectric constant. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 120, n. 13, p. 7033–7043, 2016. 83
- 186 COWAN, S. R. et al. Identifying a threshold impurity level for organic solar cells: Enhanced first-order recombination via well-defined pc84bm traps in organic bulk heterojunction solar cells. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 21, n. 16, p. 3083–3092, 2011. 83
- 187 MAUER, R.; HOWARD, I. A.; LAQUAI, F. Effect of nongeminate recombination on fill factor in polythiophene/methanofullerene organic solar cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, ACS Publications, v. 1, n. 24, p. 3500–3505, 2010. 83
- 188 CREDGINGTON, D. et al. Quantification of geminate and non-geminate recombination losses within a solution-processed small-molecule bulk heterojunction solar cell. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 24, n. 16, p. 2135–2141, 2012. 83
- 189 SHUTTLE, C. G. et al. Bimolecular recombination losses in polythiophene: Fullerene solar cells. *Physical Review B*, APS, v. 78, n. 11, p. 113201, 2008. 83
- 190 COLLINS, S. D. et al. Understanding open-circuit voltage loss through the density of states in organic bulk heterojunction solar cells. *Advanced Energy Materials*, Wiley Online Library, v. 6, n. 4, p. 1501721, 2016. 83
- 191 STOLTERFOHT, M. et al. Advantage of suppressed non-langevin recombination in low mobility organic solar cells. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 105, n. 1, p. 99\_1, 2014. 83
- 192 CLARKE, T. M. et al. Charge carrier mobility, bimolecular recombination and trapping in polycarbazole copolymer: fullerene (pcdtbt: Pcbm) bulk heterojunction solar cells. *Organic Electronics*, Elsevier, v. 13, n. 11, p. 2639–2646, 2012. 83
- 193 LI, W. et al. Mobility-controlled performance of thick solar cells based on fluorinated copolymers. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 136, n. 44, p. 15566–15576, 2014. 83
- 194 PROCTOR, C. M.; KUIK, M.; NGUYEN, T.-Q. Charge carrier recombination in organic solar cells. *Progress in Polymer Science*, Elsevier, v. 38, n. 12, p. 1941–1960, 2013. 83
- 195 PIVRIKAS, A. et al. Bimolecular recombination coefficient as a sensitive testing parameter for low-mobility solar-cell materials. *Physical review letters*, APS, v. 94, n. 17, p. 176806, 2005. 83

- 196 ROLAND, S. et al. Fullerene-free polymer solar cells with highly reduced bimolecular recombination and field-independent charge carrier generation. *The journal of physical chemistry letters*, ACS Publications, v. 5, n. 16, p. 2815–2822, 2014. 83
- 197 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. 84
- 198 OPEN MPI IS AN ASSOCIATED PROJECT OF THE SOFTWARE IN THE PUBLIC INTEREST NON-PROFIT ORGANIZATION. *Open MPI:Open Source High Performance Computing*. Disponível em: <<http://www.open-mpi.org/>>. Acesso em: 1 dez. 2019. 109, 122
- 199 R&D 100. *MPICH*. Disponível em: <<http://www.mpich.org/>>. Acesso em: 1 dez. 2019. 109, 122
- 200 DHABALESWAR K. (DK) PANDA DEPT OF COMPUTER SCIENCE AND ENGINEERING. *MVAPICH: MPI over InfiniBand, Omni-Path, Ethernet/iWARP, and RoCE*. Disponível em: <<http://mvapich.cse.ohio-state.edu/>>. Acesso em: 1 dez. 2019. 109, 122
- 201 VIVA LINUX. *Computação Distribuída com TORQUE Resource Manager*. Disponível em: <<https://www.vivaolinux.com.br/artigo/Computacao-Distribuida-com-TORQUE-Resource-Manager>>. Acesso em: 26 de Janeiro de 2020. 135

# Apêndices

# APÊNDICE A – Excimontec

As simulações cinéticas de Monte Carlo são uma poderosa ferramenta computacional usada em conjunto com experimentos e métodos teóricos mais detalhados para entender e otimizar materiais e dispositivos semicondutores orgânicos. No entanto, apesar de mais de 30 anos aplicando ferramentas kMC a semicondutores orgânicos, nenhuma ferramenta de software generalizada ou padronizada se estabeleceu na comunidade. Em vez disso, muitos grupos de pesquisa em todo o mundo mantêm bases de código privadas de complexidade, eficiência e confiabilidade variadas. Como resultado, houve grandes barreiras à entrada de novos pesquisadores e muito esforço repetido em toda a comunidade, que seria muito melhor aplicado se fosse direcionado a aumentar as capacidades da técnica e refinar ainda mais os modelos físicos.

O Excimontec é um pacote de software de simulação kMC de código aberto para modelar os processos optoeletrônicos em materiais e dispositivos semicondutores orgânicos, como OPVs, OLEDs, entre outros e representa um esforço honesto para reunir a comunidade em torno de uma ferramenta de código aberto bem testada, otimizada, confiável e acessível para realizar simulações de KMC de dispositivos eletrônicos orgânicos. O software está sendo desenvolvido em C++ moderno e é otimizado para execução eficiente em clusters de computação de alto desempenho usando MPI.

## A.1 Principais características:

- Condições periódicas de contorno ajustáveis nas três direções permitem que os usuários realizem simulações 1D, 2D ou 3D.
- Escolha entre várias arquiteturas de filmes: puros, de duas camadas ou de mistura aleatória.
- Importa morfologias de heterojunção em massa geradas pelo **Ising\_OPV v3.2 e v4**.
- Os materiais doadores e aceitadores podem assumir uma densidade de estados gaussiana não-correlacionada, correlacionada com diferentes funções de correlação ou um modelo de densidade de estados exponencial não-correlacionada.
- As energias dos sítios na interface doador-aceitador ou em regiões mistas podem ser modificadas usando um modelo de mudança de energia interfacial para gerar uma cascata energética.

- As energias personalizadas do sítio também podem ser importadas de um arquivo de texto para permitir distribuições DOS mais exóticas ou implementar o potencial eletrostático devido a dopantes iônicos fixos.
- As simulações de teste de dinâmica podem ser realizadas para gerar *éxcitons* e transientes de densidade dos portadores de carga que podem ser usados para modelar a dissociação dos *éxcitons*, a separação dos portadores de carga e a cinética de recombinação dos mesmos.
- As simulações de tempo de vôo do transporte de carga de elétrons ou buracos podem ser realizadas em filmes de heterojunções simples, aleatórios ou mistos.
- As simulações de transporte de carga em estado estacionário de buracos podem ser realizadas em filmes de mistura heterogênea pura, aleatória ou a granel (um a um) com limites periódicos 3D para estimar propriedades de quase-equilíbrio, incluindo mobilidade em estado estacionário, energia de transporte e energia de equilíbrio sob diferentes condições de teste. Os dados de saída da densidade de estados e da densidade de estados ocupados também podem ser usados para calcular a **Energia de Fermi**<sup>1</sup>. A energia Fermi e energia de transporte podem então ser usadas para calcular o **coeficiente de Seebeck**<sup>2</sup> para investigar propriedades termoelétricas.
- As simulações da difusão de *éxcitons* podem ser realizadas em qualquer arquitetura de filme.
- As simulações de eficiência quântica interna podem ser realizadas em filmes de dupla camada e em misturas aleatórias ou de heterojunção em massa.
- As simulações complexas da dinâmica de *éxcitons* podem ser realizadas com eventos para cruzamento entre estados de sistemas singletos e tripletos, bem como eventos de aniquilação *éxciton-éxciton* e *éxciton-pólaron*.

<sup>1</sup> A **Energia de Fermi** é a energia do nível mais alto ocupado por um sistema quântico a temperatura zero. Sua notação é EF e recebe seu nome do físico ítalo-americano Enrico Fermi.

<sup>2</sup> O efeito Seebeck é a produção de uma diferença de potencial (tensão elétrica) entre duas junções de condutores (ou semicondutores) de materiais diferentes quando elas estão a diferentes temperaturas (força eletromotriz térmica). Quando associamos dois metais num termopar, a força eletromotriz gerada é:

$$E = \int_{T_1}^{T_2} [S_B(T) - S_A(T)] dT$$

onde  $S_A$  e  $S_B$  são os **coeficientes de Seebeck** dos metais A e B;  $T_1$  e  $T_2$  representam a diferença de temperatura na junção dos materiais. Os coeficientes de Seebeck são não-lineares e dependem da temperatura absoluta, do material, e da estrutura molecular. Se os coeficientes de Seebeck podem ser considerados efetivamente constantes numa certa gama de temperatura, a fórmula acima pode ser aproximada por:

$$E = (S_B - S_A) \cdot (T_2 - T_1)$$

Desse modo é possível obter-se energia elétrica usando-se uma fonte de calor.

- Pode-se escolher entre os modelos Miller-Abrahams ou Marcus para descrever o *hopping* dos *pólarons*.
- A deslocalização dos portadores de carga pode ser simulada com um modelo de deslocalização gaussiano esférico.
- É possível optar por um entre os vários algoritmos kMC (método da primeira reação, de recálculo seletivo ou de re-cálculo completo).

## A.2 Usando o Excimontec

### ▷ *Construindo e testando o executável*

Esta ferramenta de software usa MPI para utilizar o poder da computação paralela. Como resultado, o uso do Excimontec requer que uma biblioteca MPI seja pré-instalada no seu sistema, e o executável final do Excimontec deve ser construído no sistema do usuário. Porém, os binários pré-criados não são fornecidos para o sistema do usuário, é preciso entrar em contato com o administrador do HPC com a finalidade de determinar os protocolos para a criação de aplicativos MPI no sistema HPC do usuário. Em muitos casos, esse sistema já estará configurado para você e o pacote vem com um *makefile* padrão passível de ser usado com o compilador GCC ou PGI.

É possível instalar o MPI computador de trabalho pessoal e, em seguida, construir o Excimontec também. Para testes de desenvolvimento e simulação preliminar, às vezes é mais eficiente executar o programa em seu próprio computador que em um sistema HPC<sup>[198][199][200]</sup>.

Depois de instalar uma biblioteca MPI, para criar o Excimontec, deve-se copiar primeiro o diretório Excimontec para a máquina do usuário. No Linux<sup>3</sup>, isso pode ser feito usando o comando:

```
git clone --recurse-submodules https://github.com/  
MikeHeiber/Excimontec
```

Em seguida, defina Excimontec como sua pasta de trabalho,

```
cd Excimontec
```

e finalmente compile o pacote de software com o *makefile* padrão.

```
make
```

<sup>3</sup> No Windows, é possível configurar o Microsoft Visual Studio com Microsoft MPI para também criar e executar este software, seguindo as instruções disponíveis em: <<https://blogs.technet.microsoft.com/windowshpc/2015/02/02/how-to-compile-and-run-a-simple-ms-mpi-program/>>.

No makefile padrão, os sinalizadores de compilação foram definidos para os compiladores GCC e PGI. Caso seja utilizado outro compilador, será preciso editar o *makefile* e definir suas próprias opções de compilador. Assim que a compilação normal for bem-sucedida, você deve testar o Excimontec em seu próprio hardware usando os testes de unidade e sistema fornecidos antes de usar a ferramenta. Crie o executável de teste executando

```
make test
```

Quando a construção do teste estiver concluída, deve-se executar o conjunto de testes através do comando:

```
./test/Excimontec_tests.exe
```

### ▷ *Utilização*

Na maioria dos casos, o sistema HPC do usuário utilizará um agendador de tarefas para gerenciar a carga de trabalho computacional. Para executar simulações Excimontec, é recomendável enviar tarefas em lote nas quais você solicitará os recursos necessários para executar a simulação. Um *script* em lote de exemplo para o sistema de agendamento de tarefas SLURM é fornecido com este pacote (*slurm\_script.sh*). *Scripts* em lote semelhantes também podem ser gravados para outros agendadores de tarefas.

Independentemente do agendador de tarefas, o comando de execução do programa é essencialmente o mesmo: *Excimontec.exe*. Esse comando usa um argumento de entrada necessário, que é o nome do arquivo de parâmetro de entrada, como o **parameters\_default.txt** por exemplo, que é fornecido com este pacote.

Por exemplo, dentro do *script* em lote, para criar uma simulação que é executada em 10 processadores, o comando de execução é

```
mpiexec -n 10 Excimontec.exe parameters_default.txt
```

Neste exemplo, o arquivo **parameters\_default.txt** localizado na pasta de trabalho atual é carregado no programa Excimontec para determinar qual simulação será executada.

## ▷ *Output (Saída)*

O Excimontec criará vários arquivos de saída diferentes, dependendo do teste escolhido no arquivo de parâmetros:

- **results # .txt** – Este arquivo de texto conterà os resultados para cada processador em que o # será substituído pelo ID do processador.
- **analysis\_summary.txt** – Quando o MPI está ativado, esse arquivo de texto conterà os resultados finais médios de todos os processadores.
- **dynamics\_average\_transients.txt** – Ao executar um teste de dinâmica, transientes calculados de *éxciton*, elétron e buraco serão enviados para esse arquivo.
- **ToF\_average\_transients.txt** – Ao executar um teste de transporte de carga no tempo de voo, transientes calculados de corrente, relaxamento de mobilidade e relaxamento de energia serão emitidos para esse arquivo.
- **ToF\_transit\_time\_hist.txt** - Ao executar um teste de transporte de carga no tempo de voo, o histograma de probabilidade de tempo transiente do *pólaron* resultante será emitido para esse arquivo.
- **ToF\_results.txt** – Ao executar um teste de transporte de carga no tempo de voo, os resultados quantitativos resultantes são colocados nesse arquivo de resultados delimitado analisável.
- **Charge\_extraction\_map # .txt** - Ao executar um teste de tempo de voo ou IQE, os locais  $x - y$  em que as cargas são extraídas da rede são salvos nesse arquivo de mapa.
- **DOS\_correlation\_data # .txt** – Quando um modelo de densidade correlacionada de estados é ativado, os dados que mostram a correlação estatística das energias do sítio *versus* a distância são gerados nesse arquivo.
- **DOS\_data.txt** – Ao executar um teste de transporte de carga em estado estacionário, a densidade da distribuição de estados é calculada e enviada para esse arquivo.
- **DOS\_Coulomb\_data.txt** - Ao executar um teste de transporte de carga em estado estacionário, a densidade da distribuição de estados, onde as energias do local incluem o potencial Coulomb dos *pólarons*, é calculada e enviada para esse arquivo.

- **DOOS\_data.txt** – Ao executar um teste de transporte de carga em estado estacionário, a densidade da distribuição de estados ocupados é calculada e enviada para esse arquivo.
- **DOOS\_Coulomb\_data.txt** – Ao executar um teste de transporte de carga em estado estacionário, a densidade da distribuição de estados ocupados (onde as energias do local incluem o potencial Coulomb dos *pólarons*) é calculada e enviada para esse arquivo.

### ▷ *Análise dos Dados*

Para usuários do **Igor Pro**<sup>4</sup>, está em desenvolvimento um pacote de procedimentos de código aberto para carregar, analisar e plotar dados de simulações do Excimontec chamadas **Excimontec\_Analysis**. Este é um bom ponto de partida para gerenciar os dados gerados pelo Excimontec, e o ambiente de *script* do Igor Pro fornece um bom playground onde os usuários podem executar análises de dados mais avançadas, conforme necessário.

## A.3 Parameters\_default.txt

O arquivo **Parameters\_default.txt** fornecido com a instalação do Excimontec fornece várias alternativas de utilização ao usuário, oferecendo a este uma ampla gama de possibilidade na hora de executar a sua simulação. Por conta disso, será feita uma apresentação do arquivo **Parameters\_default.txt** com algumas observações a respeito dos comandos que ele possibilita ao usuário manipular.

```
## OPV Parameters for Excimontec v1.0-beta.4
-----
## Kinetic Monte Carlo Algorithm Parameters
false //Enable_FRM
    "First Reaction Method (Primeiro Metodo de Reacao).
    Referencia 2"
true //Enable_selective_recalc
4 //Recalc_cutoff (nm) (must not be less than any of the event
  cutoffs)
    "Nao deve ser inferior a nenhum dos pontos de corte do
    evento"
false //Enable_full_recalc
-----
## Simulation Parameters
```

<sup>4</sup> <<https://www.wavemetrics.com/>>

```

true //Enable_periodic_x
    "Aciona condicoes de contorno em x."
true //Enable_periodic_y
    "Aciona condicoes de contorno em y."
true //Enable_periodic_z
    "Aciona condicoes de contorno em z."
50 //Length
    "Comprimento."
    "Referencia 1 usa 80 sitios."
    "Referencia 5 usa 50 sitios."
50 //Width
    "Largura."
    "Referencia 1 usa 80 sitios."
    "Referencia 5 usa 50 sitios."
50 //Height
    "Altura."
    "Referencia 1 usa 100 sitios."
    "Referencia 5 usa 40 sitios."
1.0 //Unit_size (nm)
    "Tamanho da unidade em nm."
    "Obs: Valor usado em todas as referencias."
300 //Temperature (K)
    "Temperatura em K."
    "Obs: Valor usado nas Referencias 1,3,4 e 5."
0.0 //Internal_potential (V)
    "Potencial interno em V. Potencial total do sistema usado
    para gerar o valor do campo eletrico E=V/z. Aqui o campo
    eletrico sempre atua na direcao z."
-----
## Device Architecture Parameters
true //Enable_neat (uses donor properties)
    "Simular OPVs puros, apenas um material, sendo usadas as
    propriedades do doador."
    "Nao pode ser usado quando sistemas bilayer estiverem
    ativados."
    "Nao pode ser usado quando sistemas randomicos estiverem
    ativados."
false //Enable_bilayer (Sum of Thickness_donor and
    Thickness_acceptor must equal Height)
    "Thickness_donor + Thickness_acceptor = Height"
    "Wsse comando simula OPVs bilayers."

```

```
    /*Nao pode ser usado quando sistemas puros estiverem
       ativados.*/
    /*Nao pode ser usado quando sistemas randomicos estiverem
       ativados.*/
25 //Thickness_donor
    "Espessura do doador em nm."
25 //Thickness_acceptor
    "Espessura do aceitador em nm."
false //Enable_random_blend
    "Simular OPVs com misturas aleatorias."
    /*Nao pode ser usado quando sistemas puros estiverem
       ativados.*/
    /*Nao pode ser usado quando sistemas bilayer estiverem
       ativados.*/
0.5 //Acceptor_conc
    "Concentracao de aceitadores e doadores."
false //Enable_import_morphology_single
    "Importar apenas uma morfologia."
morphology_0_compressed.txt //Morphology_filename
    "Nome do arquivo da morfologia importada (lembrar de usar o
    arquivo comprimido de morfologia que sai do Ising_OPV)."
false //Enable_import_morphology_set
    "Importar um conjunto de morfologias."
morphology_#_compressed.txt //Morphology_set_format
    "Nomes dos arquivos de morfologias importadas, o # sera
    substituido pelo numero de morforlogias de 0 a N
    (lembrar de usar os arquivos comprimidos das morfologias
    que saem do Ising_OPV)."
4 //N_test_morphologies
    "Numero de testes de morfologia."
4 //N_morphology_set_size
    "Numero de morfologias"
    "Aqui foi usado mpiexec -n 4 ./Excimontec.exe
    parameter_default.txt"
-----
## Test Parameters
100 //N_tests
    "Numero de execucoes a serem realizadas."
true //Enable_exciton_diffusion_test
    "Teste de difusao de Excitons."
    /*Nao pode ser usado quando o teste de ToF
    (Enable_ToF_test) estiver ativado (true).*/
```

```

        /*Nao pode ser usado quando o teste de eficiencia
        quantica interna (Enable_IQE_test) estiver ativado (true).
        */
false //Enable_ToF_test
    "Teste de Tempo de Voo"
    /*Nao pode ser usado quando o teste de exciton
    (Enable_exciton_diffusion_test) estiver ativado (true).*/
    /*Nao pode ser usado quando o de eficiencia quantica
    interna (Enable_IQE_test) estiver ativado (true).*/
    /*Nao pode ser usado quando a condicao periodica de
    contorno na direcao z estiver ativada.*/
hole //ToF_polaron_type (electron or hole)
    "Indica qual tipo de tempo de voo de polaron deve ser
    analisado (eletron ou buraco)."
```

Relevante apenas quando o teste de ToF (Enable\_ToF\_test) estiver ativado (true)."

```

10 //ToF_initial_polarons
    "Numero de polarons utilizados no teste de voo. Funciona
    melhor com campo eletrico (negativo) ativado."
true //Enable_ToF_random_placement
    "Posicionamento aleatorio de ToF."
    /*Nao pode ser usado juntamente com posicionamento de
    energia de ToF.*/
false //Enable_ToF_energy_placement
    "Posicionamento de energia de ToF."
    /*Nao pode ser usado juntamente com posicionamento
    aleatorio de ToF.*/
0.0 //ToF_placement_energy
    "Energia atribuida ao ToF."
1e-10 //ToF_transient_start (s)
    "Inicio da medicao do tempo de voo."
1e-4 //ToF_transient_end (s)
    "Fim da medicao do tempo de voo."
20 //ToF_pnts_per_decade
    "Teste de Voo (pontos por decada) ???"
```

```

false //Enable_IQE_test
    "Internal Quantum Efficiency test."
    /*Nao pode ser usado quando o teste de exciton
    (Enable_exciton_diffusion_test) estiver ativado (true).*/
    /*Nao pode ser usado quando o teste de ToF
    (Enable_ToF_test) estiver ativado (true).*/

```

```

    /*Nao pode ser usado quando a condicao periodica de
       contorno na direcao z estiver ativada.*/
    /*Nao pode ser usado quando sistemas puros (Enable_neat)
       estiver ativada.*/
1e-4 //IQE_time_cutoff (s) (simulation time)
    "Tempo de simulacao."
false //Enable_extraction_map_output
    "Extracao de mapeamento de particulas (buraco ou eletron)."
```

```

false //Enable_dynamics_test
    /*Nao pode ser usado quando o teste de exciton (
       Enable_exciton_diffusion_test) estiver ativado (true).*/
    /*Nao pode ser usado quando o teste de ToF (Enable_ToF_test
       ) estiver ativado (true).*/
    /*Nao pode ser usado quando o de eficiencia quantica
       interna (Enable_IQE_test) estiver ativado (true).*/
false //Enable_dynamics_extraction
1e16 //Dynamics_initial_exciton_conc (cm^-3)
    "Concentracao inicial de excitons (quantidade de excitons
       por cm^3)."
```

```

1e-13 //Dynamics_transient_start (s)
1e-5 //Dynamics_transient_end (s)
10 //Dynamics_pnts_per_decade
-----
## Exciton Parameters
1e22 //Exciton_generation_rate_donor (cm^-3 s^-1)
    "Taxa de criacao de excitons. Equacao (2) Referencia 7."
    "Referencias 1: 10 nm^-3 s^-1. (= 1x1022)"
    "Referencias 5: 10 nm^-3 s^-1."
    "Referencia 6: 7 nm^-3 s^-1."
1e22 //Exciton_generation_rate_acceptor (cm^-3 s^-1)
    "Taxa de criacao de excitons. Equacao (2) Referencia 7."
    "Referencias 1: 10 nm^-3 s^-1. (= 1x1022)"
    "Referencias 5: 10 nm^-3 s^-1."
    "Referencia 6: 7 nm^-3 s^-1."
500e-12 //Singlet_lifetime_donor (s)
    "Tempo de vida do exciton no estado singlete.
    Equacao (3) Referencia 7."
    "Referencias 1: 330 ps (330e-12 s)."
```

```

    "Referencias 3: 500 ps (500e-12 s)."
```

```

    "Referencias 5: 330 ps (330e-12 s)."
```

```

500e-12 //Singlet_lifetime_acceptor (s)
1e-6 //Triplet_lifetime_donor (s)
```

```

    "Tempo de vida do exciton no estado tripleto."
    "A Referencia 5 ignora a possivel formacao de excitons do
      estado tripleto."
1e-6 //Triplet_lifetime_acceptor (s)
1e11 //R_singlet_hopping_donor (s^-1)
    "Coeficiente de hopping do exciton no estado singleto."
    "Referencia 3, 4 e 5: 3e13 s^-1."
1e11 //R_singlet_hopping_acceptor (s^-1)
2.0 //Singlet_localization_donor (nm^-1)
    "Inverse charge delocalization parameter (parametro de
      deslocalizacao de carga inversa do exciton no estado
      singleto)."
    "(exciton localization) Referencia 3: 0.1 nm^-1."
2.0 //Singlet_localization_acceptor (nm^-1)
1e12 //R_triplet_hopping_donor (s^-1)
    "Coeficiente de hopping do exciton no estado tripleto."
    "A referencia 5 ignora o estado tripleto."
1e12 //R_triplet_hopping_acceptor (s^-1)
    "Coeficiente de hopping do exciton no estado tripleto."
2.0 //Triplet_localization_donor (nm^-1)
2.0 //Triplet_localization_acceptor (nm^-1)
false //Enable_FRET_triplet_annihilation
    "Tranferencia de Energia por Ressonancia Foster (FRET)"
    "Para pesquisas: triplet-triplet annihilation (TTA)"
1e12 //R_exciton_exciton_annihilation_donor (s^-1)
    "Mesma ordem de grandeza do exciton hopping."
    "M. Heiber discute na referencia 1."
1e12 //R_exciton_exciton_annihilation_acceptor (s^-1)
1e12 //R_exciton_polaron_annihilation_donor (s^-1)
1e12 //R_exciton_polaron_annihilation_acceptor (s^-1)
4 //FRET_cutoff (nm)
    "Forster resonance energy transfer (FRET) corte."
    "Valor nao encontrado."
0.5 //E_exciton_binding_donor (eV)
    "Exciton Binding Energy (Energia de Ligacao do Exciton)."
    "Referencia 5: 0.7 eV."
0.5 //E_exciton_binding_acceptor (eV)
    "Exciton Binding Energy (Energia de Ligacao do Exciton)."
    "Referencia 5: 0.7 eV."
1e14 //R_exciton_dissociation_donor (s^-1)
    "Taxa de dissociacao do Exciton."
    "Referencia 1, 3 e 4: 1e16."

```

```

"Referencia 5: 1e15."
1e14 //R_exciton_dissociation_acceptor (s^-1)
3 //Exciton_dissociation_cutoff (nm)
"Exciton localization."
"Referencia 1 usa 1.52, 1.79 e 2.08 nm (Figura 1)."
```

"Referencia 5 usa 2 nm."

```

1e7 //R_exciton_isc_donor (s^-1)InterSystem Crossing (isc)
1e7 //R_exciton_isc_acceptor (s^-1)
"InterSystem Crossing (isc)."
```

```

1e7 //R_exciton_risc_donor (s^-1)
"Reverse InterSystem Crossing (risc) - Cruzamento reverso
entre sistemas."
```

```

1e7 //R_exciton_risc_acceptor (s^-1)
0.7 //E_exciton_ST_donor (eV)
"Singlet-Triplet Energy."
0.7 //E_exciton_ST_acceptor (eV)
"Singlet-Triplet Energy."
-----
## Polaron Parameters
true //Enable_phase_restriction (holes on donor sites, electrons on
acceptor sites)
"Usar restricao de fase. Parametros de buraco em doadores e
de eletrons em aceitadores."
1e12 //R_polaron_hopping_donor (s^-1)
"Referencia 3 varia este valor de 1e11 a 1e15 s^-1 (hole
hopping)."
```

```

1e12 //R_polaron_hopping_acceptor (s^-1)
"Referencia 3: 1e13 s^-1 (electron hopping)."
```

```

2.0 //Polaron_localization_donor (nm^-1)
"Referencia 3, 4 e 5: 2.0 nm^-1."
2.0 //Polaron_localization_acceptor (nm^-1)
true //Enable_miller_abrahams
"Transferencia por Miller-Abrahams."
/*Nao pode ser usado quando a transferencia por Marcus
estiver ativada.*/
false //Enable_marcus
"Transferencia por Marcus."
/*Nao pode ser usado quando a transferencia por Miller-
Abrahams estiver ativada.*/
0.2 //Reorganization_donor (eV)
"Energia de Reorganizacao ou de Ligacao."
"Valor reportado em ALBES (2014): 25 meV (0.25 eV)."
```

```

0.2 //Reorganization_acceptor (eV)
1e12 //R_polaron_recombination (s^-1)
    "Recombinacao de carga. Referencia 5: 1e11 s^-1."
    "Recombinacao de carga. Referencia 3: 1e15 s^-1."
3 //Polaron_hopping_cutoff (nm)
    "Recombinacao de carga. Referencia 1: 3 nm."
false //Enable_gaussian_polaron_delocalization
    "Transferencia via polaron delocalization."
1.0 //Polaron_delocalization_length (nm)
    "Parametro (comprimento) do polaron, no regime de
    deslocalizacao de polaron gaussiano."
-----
## Lattice Site Parameters
5.5 //Homo_donor (eV)
    "(Albes, 2014) PCPDTBT = 5.28 eV."
3.5 //Lumo_donor (eV)
    "(Albes, 2014) PCPDTBT = 3.6 eV."
6.0 //Homo_acceptor (eV)
    "(Albes, 2014) PCBM = 6.0 eV."
4.0 //Lumo_acceptor (eV)
    "(Albes, 2014) PCBM = 3.8 eV."
false //Enable_gaussian_dos
    "Desordem nao correlacionada Gaussiana.(dos = densidade de
    estados?)"
0.075 //Energy_stdev_donor (eV)
    "Desordem Energetica."
    "Referencia 1 e 4: 0.07 eV."
    "Referencia 6: 0.1 eV."
0.075 //Energy_stdev_acceptor (eV)
    "Desordem Energetica."
    "Referencia 1: 0.07 eV."
    "Referencia 4: 0.075 eV."
false //Enable_exponential_dosDesordem nao correlacionada
    Exponencial.
0.03 //Energy_urbach_donor (eV)
    "Energia Urbach (similar ao stdev)."
0.03 //Energy_urbach_acceptor (eV)
false //Enable_correlated_disorder (only works with Gaussian DOS)
    "Desordem correlacionada (apenas para desordem gaussiana)."
1.0 //Disorder_correlation_length (nm) (1.0-2.0, used by all
    kernels)
    "Tamanho da desordem, entre 1 e 2."

```

```
false //Enable_gaussian_kernel
false //Enable_power_kernel
-1 //Power_kernel_exponent (integer: -1 or -2)
-----
## Coulomb Interaction Parameters
3.5 //Dielectric_constant (relative permittivity)
    "Constante Dieletrica."
    "ReferEncia 3: 4: 3.5."
    "Referencia 5: 3.8."
true //Enable_Coulomb_maximum (sets cutoff to 1/2 the smallest
    lattice dimension)
    "Ativa o maximo de Coulomb (define corte/raio para 1/2 da
        menor dimensao da rede)"
false //Enable_Coulomb_cutoff
    "Ativar raio de Coulomb."
25 //Coulomb_cutoff (nm)
    "Raio de Coulomb."
    "Referencia 3 varia este valor."
    "Referencia 4: 35 nm."
    "Referencia 5: 15 nm."
-----
```

## REFERÊNCIAS

- **Referência 1:** *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 42, p. 21627-21634, 2013.
- **Referência 2:** *A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions*, D . T . Gillespie , J . Comput . Phys . 22 , 403 (1976) .
- **Referência 3:** *Physical Review B*, v. 93, n. 20, p. 205204, 2016.
- **Referência 4:** *Physical review letters*, v. 114, n. 13, p. 136602, 2015.
- **Referência 5:** *The Journal of chemical physics*, v. 137, n. 1, p. 014903, 2012.
- **Referência 6:** *Generalized kinetic Monte Carlo framework for organic electronics. Algorithms*. Kaiser, W. et al, v. 4, n. 37, pg. 1-23, 2018.

## APÊNDICE B – Ising\_OPV

Este pacote de software C++ pode ser usado para criar e analisar morfologias de heterojunção em massa para uso posterior em simulações Monte Carlo cinético, como o Excimontec. Este pacote implementa um modelo baseado em Ising para gerar BHJs tridimensionais em um ambiente de computação paralela, de forma rápida e eficiente. Além disso, morfologias derivadas de outros modelos de simulação ou medições experimentais podem ser importadas para a ferramenta e analisadas rigorosamente para determinar características morfológicas importantes, como o tamanho do domínio, a sinuosidade, a área interfacial em relação ao volume e muito mais.

### B.1 Principais características:

O pacote de software Ising\_OPV permite:

- Criar misturas separadas de fases binárias controladas com energias de interação ajustáveis e duração da separação de fases;
- Usar o algoritmo de suavização para criar morfologias de fase pura idealizadas;
- Entregar a mistura interfacial entre domínios de forma controlada;
- Criar morfologias anisotrópicas usando energias de interação dependentes da direção;
- Criar conjuntos de morfologias a partir de tomogramas tridimensionais experimentais importados;
- Calcular análise estrutural detalhada do conjunto de morfologias.

### B.2 Usando o Ising\_OPV:

Este pacote de software usa MPI para utilizar o poder da computação paralela. Como resultado, o uso do Ising\_OPV requer que uma biblioteca MPI seja pré-instalada em seu sistema, e o executável final do Ising\_OPV deve ser construído em seu sistema específico. Os binários pré-criados para o seu sistema não serão fornecidos. É preciso entrar em contato com o administrador do HPC para determinar os protocolos para a criação de aplicativos MPI no seu sistema HPC. Em muitos casos, o ambiente HPC

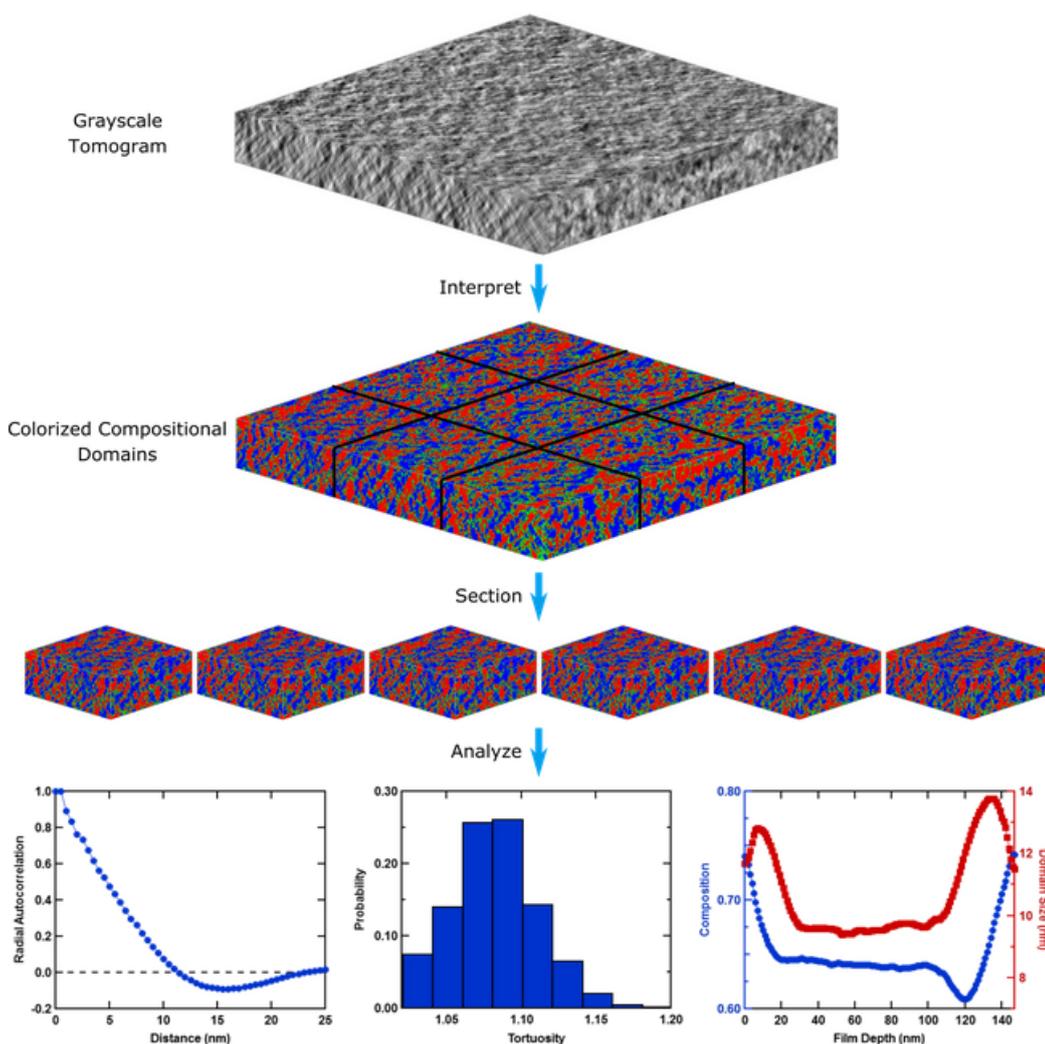


Figura 51 – Representação esquemática dos processos realizados no *Ising\_OPV*

Fonte: <[https://raw.githubusercontent.com/MikeHeiber/Ising\\_OPV/master/papers/v4\\_paper/tomogram\\_analysis.png](https://raw.githubusercontent.com/MikeHeiber/Ising_OPV/master/papers/v4_paper/tomogram_analysis.png)>

já estará configurado para você e o pacote vem com um *makefile* padrão que pode ser usado com o compilador GCC.

Também é possível instalar o MPI em sua própria estação de trabalho pessoal e, em seguida, construir o Excimontec também. Para testes de desenvolvimento e simulação preliminar, às vezes é mais eficiente executar em sua própria estação de trabalho, em vez de em um sistema HPC<sup>[198][199][200]</sup>.

Além disso, o *Ising\_OPV* requer um compilador compatível com C++11. O *makefile* que acompanha este pacote está configurado para funcionar com os compiladores GCC e PGI, mas pode ser facilmente modificado para outros compiladores.

Depois de instalar uma biblioteca MPI e ter um compilador apropriado, para criar o *Ising\_OPV*, clone a ramificação principal do *Ising\_OPV* na sua máquina:

```
git clone --recurse-submodules https://github.com/  
MikeHeiber/Ising\_OPV
```

Em seguida, navegue para o diretório `Ising_OPV` e execute o programa escrevendo o comando `make`. Depois que a compilação normal for bem-sucedida, você deve testar o `Ising_OPV` em seu próprio hardware usando os testes de unidade e sistema fornecidos antes de usar a ferramenta. Crie o executável de teste executando o comando `make test`. Depois que a compilação de teste estiver concluída, compile os dois executáveis de teste:

```
./test/Ising\_OPV\_tests.exe
```

e

```
mpiexec -n 4 ./test/Ising\_OPV\_MPI\_tests.exe
```

### ▷ *Executando as Simulações*

Na maioria dos casos, seu sistema HPC utilizará um agendador de tarefas para gerenciar a carga de trabalho de computação. Para executar as simulações `Ising_OPV`, é recomendável enviar tarefas em lotes nos quais você solicitará os recursos necessários para executar a simulação<sup>1</sup>. *Scripts* em lote semelhantes também podem ser gravados para o TORQUE ou outros agendadores de tarefas.

Independentemente do agendador de tarefas, o comando de execução do programa é essencialmente o mesmo. O `Ising_OPV.exe` usa um argumento de entrada necessário, que é o nome do arquivo do parâmetro de entrada, como o que é fornecido pelo pacote: (`parameters_default.txt`).

Por exemplo, para criar 10 morfologias usando 10 processadores com os parâmetros padrão, o comando é:

```
mpiexec -n 10 Ising\_OPV.exe parameters\_default.txt
```

Os usuários também podem importar conjuntos de morfologia gerados anteriormente pela ferramenta `Ising_OPV` para posterior modificação e análise, permitindo a importação de morfologia no arquivo de parâmetros e executando a simulação com `-n` definido no tamanho do conjunto de morfologia. Isso importará as morfologias (`morphology_0.txt`, `morphology_1.txt`, etc) e atribuirá uma a cada processador. Os arquivos morfológicos devem estar localizados no diretório de trabalho a ser encontrado e importado.

<sup>1</sup> Um *script* em lote de exemplo para o sistema de agendamento de tarefas SLURM é fornecido com este pacote (`slurm_script.sh`)

Por fim, os usuários também podem importar dados experimentais de tomografias 3D, gerar um conjunto de morfologia a partir dos dados e executar outras operações, ativando a importação de tomogramas no arquivo de parâmetros e especificando o nome do seu conjunto de dados. Os metadados do tomograma são importados de um arquivo de metadados XML e, em seguida, usados para interpretar um arquivo de dados binários RAW que contém os dados da imagem. O formato de metadados requerido pelo *Ising\_OPV* é definido no arquivo de definição de esquema XML, *tomogram\_metadata.xsd*. Uma vez que os dados do tomograma são carregados, a morfologia pode ser segmentada em vários sub-volumes de tamanho igual para formar um novo conjunto de morfologias e, em seguida, o restante da análise é realizada. Novamente, os arquivos do conjunto de dados do tomograma devem estar localizados no diretório de trabalho a ser encontrado e importado.

#### ▷ *Saída de simulação*

O *Ising\_OPV* criará vários arquivos de saída:

- **analysis\_summary.txt** – Este arquivo de texto conterá estatísticas sobre o conjunto de morfologias que foram criadas.
- **areal\_composition\_map\_ # .txt** – Este arquivo de texto será criado para cada morfologia quando o cálculo de mapas de área for ativado e contém dados para construir mapas de composição de área para verificar variações de composição da mistura no plano.
- **areal\_tortuosity\_map\_ # .txt** – Este arquivo de texto será criado para cada morfologia quando o cálculo de mapas de área for ativado e contém dados para construir mapas de sinuosidade de ponta-a-ponta da área e verifica suas variações no plano.
- **correlação\_dados\_ # .txt** – Este arquivo de texto será criado para cada morfologia quando o cálculo da função de correlação estiver ativado.
- **correlação\_dados\_avg.txt** – Este arquivo de texto será criado quando o cálculo da função de correlação estiver ativado e conterá a função de correlação média de todas as morfologias no conjunto.
- **depth\_dependent\_data\_ # .txt** – Este arquivo de texto será criado para cada morfologia quando o cálculo dependente da profundidade estiver ativado. Conterá a composição da mistura em função da profundidade e os dados de tamanho do domínio para cada tipo de sítio na rede.

- **depth\_dependent\_data\_avg.txt** – Esse arquivo de texto será criado para cada morfologia quando o cálculo dependente da profundidade estiver ativado. Conterá composição média da mistura em função da profundidade, além de dados com o tamanho do domínio para cada tipo de sítio e dados da fração de volume interfacial em função da profundidade para todo o conjunto da morfologia.
- **interfacial\_distance\_histograms.txt** – Este arquivo de texto será criado quando o cálculo do histograma da distância interfacial estiver ativado e conterá dados do histograma para cada tipo de domínio calculado sobre todas as morfologias do conjunto.
- **morfologia\_#\_compressed.txt** – Este arquivo de texto será criado para cada morfologia gerada no conjunto e armazena os dados para essa morfologia.
- **morfologia\_#\_cross\_section.txt** – Este arquivo de texto será criado para cada morfologia gerada no conjunto quando ativado e conterá dados não compactados para uma imagem em seção transversal através do plano  $x = Length/2$ .
- **tortuosity\_histograms.txt** – Esse arquivo de texto será criado quando o cálculo da sinuosidade estiver ativado. Contém os dados do histograma de sinuosidade de ponta a ponta para cada tipo de domínio, calculando a média de todas as morfologias do conjunto.

### ▷ *Análise dos Dados*

Para usuários do **Igor Pro**, estou desenvolvendo um pacote de procedimentos de código aberto para carregar, analisar e plotar dados do *Ising\_OPV*, chamado *Ising\_OPV\_Analysis*. Esse é um bom ponto de partida para gerenciar os dados gerados pelo *Ising\_OPV*, e o ambiente de *script* do **Igor Pro** fornece um bom playground onde os usuários podem executar análises de dados mais avançadas, conforme necessário.

## B.3 *Parameters\_default.txt*

O arquivo **Parameters\_default.txt**, fornecido com a instalação do *Ising\_OPV*, fornece várias alternativas de utilização ao usuário, oferecendo a este uma ampla gama de possibilidade na hora de executar a sua simulação e gerar as morfologias contendo os dados de interesse do pesquisador. Assim, como foi feito quando tratamos do Excimontec, será feita uma apresentação do arquivo **Parameters\_default.txt**. Porém, além das observações a respeito dos comandos que ele possibilita ao usuário manipular, será mostrado na seção B.4 um exemplo prático para aplicar o *Ising\_OPV*.

```
## Parameters for Ising_OPV v4.0
-----
## General Parameters
50 //Length
"especifica o tamanho do eixo x na rede (apenas valores inteiros)"
50 //Width
"especifica o tamanho do eixo y na rede (apenas valores inteiros)"
50 //Height
"especifica o tamanho do eixo z na rede (apenas valores inteiros)"
true //Enable_z_periodic_boundary (true or false)
"limites periodicos nas direcoes x e y sao ativados por padrao, mas
a direcao z tambem pode ser ativada aqui"
0.5 //Mix_fraction
"fracao de volume do material tipo1 presente na simulcao"
0.6 //Interaction_energy1
"favorabilidade energetica para interacoes tipo1-tipo1 sobre
interacoes tipo1-tipo2 em unidades de kT (codigo otimizado para
valores de 0,3 a 1,0)"
0.3 //Interaction_energy2
"favorabilidade energetica para interacoes tipo2-tipo2 sobre
interacoes tipo1-tipo2 em unidades de kT (codigo otimizado para
valores de 0,3 a 1,0)"
100 //MC_steps
"especifica a duracao do processo de separacao de fases, ou seja, a
quantidade passos Monte Carlo da simulacao. (Apenas valores
inteiros)"
-----
## Smoothing Options
true //Enable_smoothing (true or false)
"escolha se deseja ou nao executar o processo de suavizacao de
domnio"
0.52 //Smoothing_threshold
"Limite de suavizaco. 0,52: valor ideal determinado quando o
tamanho do dominio for >= 5nm"
-----
## Rescale Morphology Options
false //Enable_rescale (true or false)
"escolha se deseja ou nao redimensionar a rede apos a conclusao da
separacao de fases; a suavizacao e executada apos o
redimensionamento, se ambas estiverem ativadas"
2 //Rescale_factor
"Fator de reescala: somente valores inteiros positivos"
```

```
false //Enable_shrink (true or false)
"escolha se deve ou nao encolher a rede na razao 1\fator de nova
  escala; a suavizacao se realiza antes do encolhimento se ambas
  estiverem ativadas"
-----
## Interfacial Mixing Options
false //Enable_interfacial_mixing (true or false)
"escolha se deseja ou nao introduzir a mistura interfacial apos a
  conclusao da separacao de fases, suavizacao e redimensionamento"
4.0 //Interface_width (nm)
"especifique a largura aproximada da regio de mistura interfacial"
0.5 //Interface_conc (type1 volume fraction)
"especifique a fracao de volume typ01 na regio mista interfacial"
-----
## Analysis Options
false //Enable_analysis_only (true or false)
true //Enable_correlation_calc (true or false)
"escolha se deseja ou nao calcular o tamanho do dominio usando o
  metodo de correlacao entre pares"
100000 //N_sampling_max (integer values only)
"especifique o numero maximo de sitios a serem amostrados
  aleatoriamente para o calculo da correlacao"
false //Enable_mix_frac_method (true or false)
"escolha se deseja ou nao calcular o tamanho do dominio usando o
  metodo de fracao de mistura"
true //Enable_e_method (true or false)
"escolha se deseja ou nao calcular o tamanho do dominio usando o
  metodo 1 / e"
false //Enable_extended_correlation_calc (true of false)
"escolha se deseja ou nao estender o calculo da funcao de
  correlacao para uma distancia especificada"
10 // Extended_correlation_cutoff_distance
"especifique a que distancia a funcao de correlacao estendida deve
  ser calculada"
true //Enable_interfacial_distance_calc (true of false)
"escolha se deseja ou nao calcular e emitir os histogramas de
  distancia interfacial"
true //Enable_tortuosity_calc (true or false)
"escolha se deseja ou nao calcular e emitir os histogramas de
  sinuosidade de ponta a ponta e calcular a fracao de volume da
  ilha"
false //Enable_reduced_memory_tortuosity_calc (true or false)
```

```
"escolha se deseja ou nao ativar um metodo de calculo de
  sinuosidade que leva mais tempo, mas usa menos memoria"
true //Enable_depth_dependent_calc (true or false)
"escolha se deseja ou nao ativar o calculo e a saida da composicao
  dependente da profundidade, tamanho do dominio e fracao de
  volume interfacial"
true //Enable_areal_maps_calc (true or false)
"escolha se deseja ou nao permitir o calculo e a saida de mapas de
  area da composicao e sinuosidade"
-----
## Other Options
false //Enable_checkerboard_start (true or false)
"escolha se deseja ou nao criar uma morfologia quadriculada em 3D)
  (cria uma mistura 50:50, funciona melhor com dimensoes uniformes
  de rede"
false //Enable_growth_pref (true or false)
"escolha se deseja ou nao modificar as energias de interacao em uma
  direcao"
3 //Growth_direction
"especifique a direcao para modificar as interacoes, com 1 = x, 2 =
  y, 3 = z"
-0.1 //Additional_interaction
"especifique a quantidade que a energia de interacao deve ser
  modificada ao longo da direcao designada"
-----
## Export Morphology Options
true //Enable_export_compressed_files (true or false)
"escolha se a saida do arquivo morphology esta ou nao em formato
  compactado"
false //Enable_export_cross_section (true or false)
"escolha se deseja ou nao enviar dados nao compactados
  separadamente para a secao no plano x = 0"
-----
## Import Morphology Options
false //Enable_import_morphologies (true or false)
"escolha se deseja ou nao importar um conjunto de arquivos
  morphology gerado anteriormente"
false //Enable_import_tomogram (true or false)
"escolha se deve ou nao importar um conjunto de dados do tomograma"
TOMO_000001 //Tomogram_name
"especifique o nome do conjunto de dados do tomograma (nao pode
  conter espacos)"
```

```
1.0 //Desired_unit_size (nm)
"especifique o tamanho da unidade da rede que se deseja usar ao
  importar o conjunto de dados do tomograma"
0.0 //Mixed_frac
"especifique a fracao de volume da fase mista"
0.5 //Mixed_conc
"especifique a fracao de volume tipo1 dentro da fase mista"
16 //N_extracted_segments
"especifique o numero de segmentos cuboides a serem extraidos do
  tomograma (deve ser 4, 9, 16, 25, 64, 49 etc.)"
1 //N_variants
"especifique o numero de variantes aleatorias a serem criadas a
  partir de cada segmento cuboide extraido"
```

▷ *title*

Embora essa ferramenta seja projetada para ser controlada principalmente pelo arquivo de parâmetro, a documentação da API do pacote *Ising\_OPV* pode ser visualizada aqui para permitir que os desenvolvedores de código utilizem a funcionalidade *Ising\_OPV* como parte de uma ferramenta de software maior ou personalizada. Este pacote de software é escrito em C++ moderno orientado a objetos e pode ser facilmente modificado por outros desenvolvedores.

A seguir será apresentado um exemplo mais detalhado do procedimento descrito acima:

## B.4 Separação de Fase Isotrópica

▷ *Definindo os Parâmetros*

Neste exemplo, criaremos uma morfologia simples separada por fase com duas fases puras usando o arquivo de parâmetro de exemplo, *parameters\_ex1.txt*, localizado no diretório *Ising\_OPV/examples/example1*. Vamos começar dando uma olhada nos parâmetros.

Primeiro, definimos os parâmetros gerais:

```
## General Parameters
50 //Length
50 //Width
50 //Height
true //Enable_z_periodic_boundary
```

```
0.5 //Mix_fraction
0.4 //Interaction_energy1
0.4 //Interaction_energy2
200 //MC_steps
```

Nesta seção, configuramos uma estrutura de  $50 \times 50 \times 50$  com limites periódicos em todas as direções. Os limites periódicos são sempre ativados nas direções  $x$  e  $y$ , e aqui também os ativamos na direção  $z$ . Em seguida, definimos a composição da mistura, fixando o valor da fração do volume da mistura como 0,5, que é usada para inicializar uma mistura aleatória. Para controlar a taxa do processo de separação de fases, as energias de interação são definidas como 0,4. Grandes energias de interação causarão um crescimento mais lento do domínio enquanto que energias de interação muito pequenas não gerarão força motriz suficiente para a separação de fases. Em casos simples, as energias de interação podem ser definidas com o mesmo valor, mas também podem ser diferenciadas para que se possa ver como isso afeta a formação da morfologia. Por fim, definimos o número de etapas de Monte Carlo como 200 para controlar o número de iterações de troca de sítios a serem executadas. A realização de mais iterações permitirá que os domínios aumentem e é o principal identificador com o qual controlar o tamanho final do domínio. No entanto, o número de etapas de MC necessárias para atingir um tamanho de domínio específico também dependerá das energias de interação usadas.

Uma vez concluído o processo de separação de fases, existem várias opções para modificar ainda mais a morfologia. O primeiro deles é suavização, então vamos dar uma olhada na *Smoothing Options*:

```
## Smoothing Options
true //Enable_smoothing
0.52 //Smoothing_threshold
```

Sem suavização, as morfologias geralmente terão interfaces de domínio aproximadas e algumas ilhas de sítios. Isto é especialmente verdade quando se usa energias de interação menores. Para criar morfologias de modelo idealizadas, pode-se usar o algoritmo de suavização embutido. O algoritmo de suavização detecta sítios e ilhas sítios em interfaces aproximadas, calculando a fração de sítios vizinhos que são do tipo oposto. Quando essa fração está acima do limite, o sítio é alterado para o tipo oposto. Aqui, habilitamos a suavização e com o limite padrão de 0,52.

A segunda opção para modificar ainda mais a morfologia é o redimensionamento, então vamos dar uma olhada *Rescale Morphology Options*:

```
## Rescale Morphology Options
true //Enable_rescale
2 //Rescale_factor
```

```
false //Enable_shrink
```

Usando os Parâmetros Gerais especificados, estamos criando morfologias iniciais em uma malha de  $50 \times 50 \times 50$ . Um método eficiente para criar morfologias com um tamanho de domínio maior é redimensionar a morfologia em vez de aumentar as etapas do MC. Aqui, habilitamos o redimensionamento com um fator de 2, que produzirá morfologias em uma malha de  $100 \times 100 \times 100$  com domínios duas vezes maiores.

A opção final para modificar ainda mais a morfologia é a mistura interfacial, então vamos dar uma olhada na *Interfacial Mixing Options*:

```
## Interfacial Mixing Options
false //Enable_interfacial_mixing
4.0 //Interface_width (nm)
0.5 //Interface_conc
```

As opções de mistura interfacial permitem que os usuários criem morfologias com recursos de mistura interfacial controlados. Quando a mistura interfacial está ativada, é possível definir a largura interfacial e a composição das regiões interfaciais finais misturadas. No entanto, neste exemplo simples, desabilitamos esse recurso.

Agora que definimos os principais parâmetros que controlam a criação das morfologias, devemos definir os parâmetros para determinar que tipos de análise estrutural serão executados na seção *Analysis Options*:

```
## Analysis Options
false //Enable_analysis_only
true //Enable_correlation_calc
100000 //N_sampling_max
false //Enable_mix_frac_method
true //Enable_e_method
false //Enable_extended_correlation_calc
10 // Extended_correlation_cutoff_distance
true //Enable_interfacial_distance_calc
true //Enable_tortuosity_calc
false //Enable_reduced_memory_tortuosity_calc
true //Enable_depth_dependent_calc
true //Enable_areal_maps_calc
```

Ao importar morfologias, é possível executar a análise sem modificar o conjunto de morfologia importado. Mas aqui estamos criando um novo conjunto de morfologia, portanto esta opção está desativada. Habilitando o cálculo dos dados normalizados de autocorrelação radial composicional. O cálculo é feito tirando a média dos dados de

correlação em um conjunto de sítios amostrados aleatoriamente, cujo número máximo pode ser pré-definido. Além disso, escolhemos no máximo 500.000 sítios, para que apenas 100.000 sítios de cada tipo sejam amostrados para o cálculo. Para determinar o tamanho do domínio, há dois métodos a escolher: o método da fração de mistura e o método  $1/e$ . O *método de fração de mistura* calcula o tamanho do domínio localizando onde os dados normalizados de autocorrelação cruzam primeiro o zero. Com algumas morfologias, esse método pode falhar. Porém, como uma alternativa mais rápida, o método  $1/e$  é o método preferido e definido como padrão. Esse método é capaz de calcular o tamanho do domínio em duas vezes o *comprimento da correlação*, que é definido como a distância na qual os dados normalizados de autocorrelação decaem primeiro para  $1/e$ . Por padrão, os dados de autocorrelação serão calculados radialmente apenas na medida do necessário para determinar o tamanho do domínio. No entanto, se você desejar gerar e analisar separadamente mais dados da autocorrelação, poderá ativar o cálculo de correlação estendida e definir a distância de corte da autocorrelação. Aqui, apenas executamos o cálculo padrão de autocorrelação usando o método  $1/e$  para determinar o tamanho do domínio.

Além das opções de cálculo de tamanho de domínio, é possível ativar ou desativar vários outros cálculos de caracterização estrutural. Uma é o cálculo e a saída dos histogramas de probabilidade da distância interfacial. Esse histograma fornece dados sobre a proximidade de um determinado sítio à interface. Outro é o cálculo e a produção dos histogramas de sinuosidade e probabilidade de sinuosidade de ponta a ponta. Esses dados ajudam a caracterizar o quão complicado são os caminhos de transporte de carga são através do filme na direção  $z$ . Nos casos em que os usuários estão gerando morfologias em redes grandes, o algoritmo padrão de busca de caminhos usado pelo cálculo da sinuosidade pode usar toda a RAM disponível. Ao atingir as limitações de RAM do hardware, é possível ativar um algoritmo de memória, reduzido significativamente e mais lento, mas usa muito menos RAM como compensação. Outra opção é o cálculo de várias características dependentes da profundidade, incluindo a composição da mistura, o tamanho do domínio e a fração de volume interfacial. Finalmente, é possível ativar ou desativar o cálculo de mapas de área para várias características, incluindo a composição e a sinuosidade. Aqui, calculamos e produzimos todas as métricas de análise estrutural.

Além disso, vamos dar uma olhada em algumas das opções mais detalhadas para modificar o processo de geração de morfologia na seção *Other Options*:

```
## Other Options
false //Enable_checkerboard_start
false //Enable_growth_pref
3 //Growth_direction
-0.1 //Additional_interaction
```

Em vez de começar com uma mistura aleatória, que é a configuração padrão, pode-se optar por começar com uma morfologia quadriculada em 3D. É possível também permitir uma preferência direcional pelo crescimento do domínio, modificando a energia de interação em uma direção. Aqui, estamos apenas fazendo uma simulação isotrópica simples padrão de separação de fases, portanto desativamos essas opções.

Depois de definidas todas as opções para geração e análise de morfologia, especificamos como salvar as morfologias geradas na seção Exportar opções de morfologia:

```
true //Enable_export_compressed_files
false //Enable_export_cross_section
```

Aqui, habilitamos a exportação das morfologias em um formato compactado personalizado para economizar espaço em disco. Esse formato compactado pode ser importado posteriormente para *Ising\_OPV* para modificar ainda mais as morfologias e também pode ser importado diretamente para o software de simulação Monte Carlo cinético no Excimontec. No entanto, se isso estiver desabilitado, as morfologias serão salvas em um formato não compactado, para facilitar a interpretação e o carregamento de um ser humano em outros pacotes de software. Por fim, há também uma opção para gerar dados para uma imagem em seção transversal no meio da morfologia que será salva no formato não compactado.

A última seção no arquivo de parâmetro é as Opções de morfologia de importação:

```
false //Enable_import_morphologies (true or false) (choose whether
    or not to import a previously generated set of morphology files)
false //Enable_import_tomogram (true or false) (choose whether or
    not to import a tomogram dataset)
TOMO_000001 //Tomogram_name (specify the name of the tomogram
    dataset) (name cannot contain spaces)
1.0 //Desired_unit_size (nm) (specify the desired lattice unit size
    to use when importing the tomogram dataset)
0.0 //Mixed_frac (specify the volume fraction of the mixed phase)
0.5 //Mixed_conc (specify the type1 volume fraction within the
    mixed phase)
16 //N_extracted_segments (specify the number of cuboid segments to
    extract from the tomogram) (must be 4, 9, 16, 25, 64, 49, etc.)
1 //N_variants (specify the number of random variants to create
    from each extracted cuboid segment)
```

Esta seção permite que os usuários importem um conjunto de morfologia criado anteriormente pelo *Ising\_OPV* para modificá-lo ainda mais ou executar análises adicionais. Além disso, nesta seção é onde os usuários definem as opções para importar

e analisar dados de tomografia experimental em 3D. No entanto, neste exemplo simples, estamos apenas gerando um conjunto morfológico e desativamos todas as opções de importação.

### ▷ *Executando a Simulação*

Com todos os parâmetros definidos e explicados, passamos agora à execução da simulação. Defina o diretório de trabalho no diretório `Ising_OPV / examples / example1` e, em seguida, execute a simulação com:

```
mpiexec -n 4 ../../Ising_OPV.exe parameters_ex1.txt
```

Se o MPI estiver instalado corretamente e você conseguiu criar o `Ising_OPV`, o programa deve começar a gerar imediatamente a saída da linha de comando, informando o status da simulação à medida que ela progride. Se você tiver problemas, leia novamente as instruções de construção no README e relate os problemas que você tem na seção Problemas<sup>2</sup>. Com os parâmetros definidos no arquivo `parameters_ex1.txt`, a simulação deve levar apenas alguns minutos para ser concluída no hardware moderno. Depois de concluída, a simulação deve ter criado vários novos arquivos no diretório `example1`. Deve haver quatro arquivos de morfologia com os dados de morfologia compactados (`morphology_0.txt`, `morphology_1.txt`, `morphology_2.txt`, `morphology_3.txt`), bem como em todos os arquivos de saída da análise. Uma maneira rápida e agradável de ver as características das morfologias geradas é olhar para o arquivo `analysis_summary.txt`. Esse arquivo possui métricas médias formatadas em CSV para toda a morfologia definida, bem como as métricas individuais calculadas para cada uma das morfologias. Para este exemplo simples, as morfologias finais devem ter um tamanho de domínio em torno de  $11,9\text{ nm}$ , um valor de anisotropia próximo a 1,0 e uma sinuosidade de cerca de 1,08. Sinta-se livre para explorar os outros dados de análise estrutural salvos nos outros arquivos.

### ▷ *Observações finais*

Bem, é isso! Agora você está pronto para brincar criando seus próprios arquivos de parâmetros e ajustando os valores dos mesmos para atingir a morfologia desejada. Um bom fluxo de trabalho é brincar com os parâmetros e gerar pequenos conjuntos de morfologia em sua própria máquina ou em um único nó interativo até você finalizar uma série de arquivos de parâmetros para testes adicionais. Quando estiver pronto para gerar conjuntos morfológicos maiores, é recomendável enviar tarefas em lote nas quais você solicitará os recursos necessários para executar a simulação. Lembre-se de

<sup>2</sup> [https://github.com/MikeHeiber/Ising\\_OPV/issues](https://github.com/MikeHeiber/Ising_OPV/issues)

que uma morfologia será gerada para cada processador que você solicitar. Um *script* em lote como exemplo para o sistema de agendamento de tarefas SLURM<sup>3</sup> é fornecido com este pacote (`slurm_script.sh`)<sup>4</sup>. *Scripts* em lote semelhantes também podem ser gravados para o TORQUE<sup>5</sup> ou outros agendadores de tarefas.

---

<sup>3</sup> <<https://slurm.schedmd.com/>>

<sup>4</sup> <[https://github.com/MikeHeiber/Excimontec/blob/master/slurm\\_script.sh](https://github.com/MikeHeiber/Excimontec/blob/master/slurm_script.sh)>

<sup>5</sup> O TORQUE é um produto *Open Source* avançado, baseado no projeto original PBS e incorpora o melhor da comunidade e do desenvolvimento profissional. Ele incorpora avanços significativos nas áreas de escalabilidade, confiabilidade e funcionalidade e está atualmente em uso em dezenas de milhares de aplicações governamentais, acadêmicas e sites comerciais em todo o mundo.<sup>[201]</sup>