

Ciências Exatas e da Terra



Marlene Notélio Borges Luíza de Moraes

**CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA
DA HETEROJUNÇÃO DE VOLUME
DE TIOFENO:FULERENO
POR SIMULAÇÃO MOLECULAR**

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA
DA HETEROJUNÇÃO DE VOLUME
DE TIOFENO:FULERENO POR
SIMULAÇÃO MOLECULAR



UFOP

Universidade Federal
de Ouro Preto

Reitora

Cláudia Aparecida Marlière de Lima

Vice-Reitor

Hermínio Arias Nalini Jr.



editora**UFOP**

Diretor Executivo

José Rubens Lima Jardimino

Coordenador Editorial

Daniel Ribeiro Pires

Assessor da Editora

Alvimar Ambrósio

Diretoria

Francisco José Daher Jr (Coord. de Comunicação Institucional)
Paulo de Tarso Amorim Castro (Presidente do Conselho Editorial)

Marcos Eduardo Carvalho Golçalves Knupp (PROEX)

Sérgio Francisco Aquino (PROPP)

Tânia Rossi Garbin (PROGRAD)

Daniel Ribeiro Pires (Representante TAE)

Conselho Editorial

Prof. Dr. Adriano Medeiros da Rocha

Prof. Dr. Douglas da Silva Tinti

Prof. Dr. Flávio Pinto Valle

Prof. Dr. Paulo de Tarso Amorim Castro

Marlene Notélio Borges Luíza de Morais

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA
DA HETEROJUNÇÃO DE VOLUME
DE TIOFENO:FULERENO POR
SIMULAÇÃO MOLECULAR

Ouro Preto
2024



© EDUFOP

Coordenação Editorial

Daniel Ribeiro Pires

Capa

Editora UFOP

Diagramação

Propagare Ltda.

Ficha Catalográfica

(Elaborado por: Gracilene Maria de Carvalho - CRB6-3067, SISBIN/UFOP)

M827c Morais, Marlene Notélio Borges Luíza de.

Caracterização morfológica da heterojunção de volume de tiofeno [recurso eletrônico]: fulereno por simulação modelcular / Marlene Notélio Borges Luíza de Morais. – 1. ed. – Ouro Preto : Editora UFOP, 2024.

152f.: il.: color; grafs.

Publicação digital (e-book) no formato PDF

1. Semicondutores – Junções. 2. Dinâmica molecular. 3. Dispositivos optoeletrônicos. I. Universidade Federal de Ouro Preto. II. Título.

CDU: 53:620

ISBN 978-65-83410-04-7

Todos os direitos reservados à Editora UFOP. Nenhuma parte desta obra poderá ser reproduzida, arquivada ou transmitida por qualquer meio ou forma sem prévia permissão por escrito da Editora. A originalidade dos conteúdos e o uso de imagens são de responsabilidade dos autores da obra.

“Obra aprovada no Edital Discente 03/2020 e publicada apenas no ano de 2024 em decorrência dos prejuízos operacionais causados pela PANDEMIA DO COVID-19.”

EDITORA UFOP

Campus Morro do Cruzeiro

Diretoria de Comunicação Institucional, 2º andar

Ouro Preto / MG, 35400-000

www.editora.ufop.br / editora@ufop.edu.br

(31) 3559-1463

*Dedico este trabalho ao meu esposo Danisley
e aos nossos pequenos, Miguel e José.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, autor da vida, porque Dele e por Ele, e para Ele, são todas as coisas.

Ao meu amado, protetor, amigo e maior incentivador, Danisley, por todo amor e carinho. Sem você esse trabalho não seria possível, você é a minha inspiração.

Aos meus queridos mestres, Melissa e Marcello, por toda dedicação, paciência e pelo entusiasmo com que ensinam e fazem ciência: o mundo precisa de mais profissionais como vocês.

Aos meus familiares, em especial, minha mãe e meu irmão Elmo, pelo apoio e orações.

Aos meus amigos, que tornaram este caminho menos árduo. Em especial a: Natália Neme, Manuel Obando, Fatima Antunes, Pastor Reginaldo Antunes, Karla Rocha e Néder Pacheco. Deus abençoe vocês!

À querida Mariana Souza, por todo suporte, conselhos, profissionalismo e carinho.

À Professora Ana Paula Moreira Barboza, pelos conselhos valiosos e por todo incentivo.

Aos colegas e Professores do LabSimCo, FIMAT, DEFIS e REDEMAT, pela convivência e por todo aprendizado compartilhado.

Ao CNPq, Capes, Fapemig, INEO, FIMAT e à Universidade Federal de Ouro Preto pelo apoio financeiro na realização desta pesquisa.

“O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.”

Esta obra foi selecionada pelo Programa de Pós-Graduação em Física de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto, a partir do Edital nº 003/2020 da Editora UFOP, para editoração eletrônica de trabalhos originados de teses e dissertações.

Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação

Pró-Reitor Prof. Dr. Sérgio Francisco Aquino

Programa de Pós-Graduação em Física de Materiais

Coordenador Prof. Dr. Hermano Endlich Schneider Velten

Orientadora Profa. Dra. Melissa Fabíola Siqueira Savedra

Coorientador Prof. Dr. Ranylson Marcello Leal Savedra

Comissão Editorial

Prof. Dr. Hermano Endlich Schneider Velten

Prof. Dr. Ronaldo Junio Campos Batista

Mariana Cristina Moreira Souza (TAE/UFOP)

SUMÁRIO

21	PREFÁCIO
	CAPÍTULO 1
23	INTRODUÇÃO
24	1.1 Energia solar e dispositivos fotovoltaicos orgânicos
27	1.1.1 <i>Justificativa e motivação</i>
	CAPÍTULO 2
29	OBJETIVOS
29	2.1 Objetivos específicos
	CAPÍTULO 3
31	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA
31	3.1 Polímeros Conjugados
34	3.2 Células Solares Orgânicas - CSOs
38	3.3 Heterojunção de Volume - HjV
41	3.4 Morfologia da HjV de P3HT:PCBM
42	3.4.1 <i>Doador de elétrons: P3HT</i>
48	3.4.2 <i>Aceitador de elétrons: PCBM</i>
50	3.4.3 <i>O efeito do solvente</i>
53	3.4.4 <i>O efeito da temperatura</i>
56	3.4.5 <i>Controle sobre a morfologia</i>
60	3.5 Métodos
61	3.5.1 <i>AM1 - Austin Model 1</i>
61	3.5.2 <i>Dinâmica molecular</i>
67	3.5.2.3 <i>Ensembles Canônicos</i>
	CAPÍTULO 4
71	METODOLOGIA
72	4.1 Molécula de P3HT
73	4.2 Sistemas iniciais

74	4.3 Efeito do solvente
77	4.3.1 <i>Solvente residual</i>
77	4.4 Efeito da temperatura
79	4.5 Análises
79	4.5.1 <i>End-to-end</i>
80	4.5.2 <i>Ângulos diedros</i>
80	4.5.3 <i>Raio de giro</i>
81	4.5.4 <i>Fator de estrutura</i>
	CAPÍTULO 5
83	RESULTADOS E DISCUSSÃO
84	5.1 Sistemas iniciais
86	5.2 Remoção do solvente e formação dos filmes a 300 K
90	5.2.1 <i>Distância end-to-end e ângulos diedros</i>
94	5.2.2 <i>Densidade, domínios de distribuição e fator de estrutura</i>
101	5.3 Efeito da temperatura
104	5.3.1 <i>Distância end-to-end e ângulos diedros</i>
106	5.3.2 <i>Densidade, domínios de distribuição e fator de estrutura</i>
109	5.3.3 <i>Resfriamento</i>
113	1.1 Solvente residual
117	5.4.1 <i>Solvente residual e tratamento térmico</i>
120	5.4.2 <i>Raio de giro</i>
122	5.5 Morfologia segundo o domínio de separação de fases: mo- delos estudados
125	CONCLUSÃO
127	TRABALHOS REALIZADOS
129	REFERÊNCIAS
151	SOBRE A AUTORA

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- 24 **Figura 1** – Estrutura química de alguns polímeros conjugados.
- 25 **Figura 2** – Produção mundial de eletricidade em 2018. Adaptado de: ENERDATA, 2019
- 26 **Figura 3** – Distribuição de irradiância horizontal global - “*Solar resource map 2017, Solargis*”. Dados calculados pelo modelo Solargis a partir de dados atmosféricos e de satélite com intervalos de 10, 15 ou 30 minutos (dependendo da região). Adaptado de: SOLARGIS, 2017
- 32 **Figura 4** – Configuração eletrônica do carbono em sistemas conjugados. A interação entre os orbitais p_x dá origem às ligações π , enquanto que a interação entre os orbitais sp_2 dá origem às ligações σ .
- 33 **Figura 5** – Níveis de energia tendendo à bandas e diminuição do *gap* conforme o comprimento da cadeia cresce. B.C: Banda de Condução; B.V: Banda de Valência. Adaptado de: PINTO, 2007
- 35 **Figura 6** – Aumento das publicações científicas (barras em preto) e maiores valores de eficiência de conversão (estrelas em vermelho) para as CSOs entre os anos de 1995 e 2016. Os valores de eficiência foram publicados pelo NREL. Adaptado de: BERGER, 2018
- 37 **Figura 7** – Curva corrente-tensão J - V de uma CSO caracterizada com e sem iluminação. J_{sc} é a corrente de curto-circuito e V_{oc} é o potencial de circuito aberto. Adaptado de: FACCHETTI, 2010
- 38 **Figura 8** – Esquema de dispositivo no modelo de heterojunção planar ou bicamada. Material aceitador e doador representados pelas cores vermelha e azul, respectivamente. Adaptado de: ONER, 2017
- 39 **Figura 9** – Processos de fotogeração de cargas em CSOs, no sentido horário: (I) geração do éxciton, (II) difusão do éxciton, (III) dissociação do éxciton, (IV) coleta das cargas. Adaptado de: BERGER, 2018

- 40 **Figura 10** – Esquema de dispositivo no modelo de heterojunção de volume. Material aceitador e doador representados pelas cores vermelha e azul, respectivamente. Adaptado de: ONER, 2017.
- 42 **Figura 11** – Estrutura química do P3HT
- 44 **Figura 12** – Conformações que os monômeros podem adotar durante a síntese do P3HT: (a) cauda-cauda (T-T), (b) cabeça-cabeça (H-H) e (c) cabeça-cauda (H-T). Adaptado de: DANG, 2013
- 46 **Figura 13** – Representação esquemática dos arranjos e orientações das cadeias poliméricas. (a) arranjo preferencial das cadeias adjacentes de P3HT; (b) orientação “face-on” do P3HT em relação ao substrato (c) orientação “edge-on” do P3HT em relação ao substrato. Adaptado de: SALLEO, 2007
- 49 **Figura 14** – Estrutura química do PCBM. Extraído de: RAMANITRA, 2016
- 51 **Figura 15** – Solventes utilizados para a fabricação de CSOs de P3HT:PCBM. (a) Clorofórmio, (b) clorobenzeno, (c) 1,2-diclorobenzeno, (d) tetrahidrofurano, (e) tolueno e (f) p-xileno
- 58 **Figura 16** – Panorama de técnicas e parâmetros ajustáveis para auxiliar no controle da morfologia de blendas de P3HT:PCBM. “D:A” - ‘doador/aceitador”. Adaptado de: DANG, 2013
- 64 **Figura 17** – Representação esquemática das interações ligadas entre os átomos. (a) Ligações covalentes, (b) angulares, (c) diedros impróprios, (d) diedros. Os átomos estão representados na cor azul, as ligações em vermelho e a natureza das interações (harmônicas ou rotacionais) está representada na cor cinza
- 65 **Figura 18** –Representação do Potencial de Lennard Jones, com a energia potencial (eixo y) em função da distância interatômica (eixo x) e os regimes atrativo e repulsivo. Adaptado de: CHIQUITO, 1999
- 67 **Figura 19** – Esquema das condições periódicas de contorno. A caixa central em cores destacadas representa o sistema simulado. Ao redor desta caixa existem infinitas cópias dela que tornam o sistema macroscópico. As setas indicam partículas deixando a caixa e sendo simultaneamente substituídas por outras na mesma direção e sentido, e com a mesma velocidade. Extraído de: ISAACS, 2019

- 68 **Figura 20** – Molécula lipídica fosfatidilcolina. (a) Representação atomística (b) Representação pela aproximação de *coarse-grain*. Em b, as cores representam diferentes grupos de átomos: verde - partículas polares e apolares; ciano - partículas hidrofóbicas; vermelho/azul - partículas carregadas negativa e positivamente; Adaptado de: BOND, 2007
- 72 **Figura 21** – Conformações iniciais impostas a fim de verificar a configuração adotada após a otimização pelo método semi-empírico AM1. (a) Sindiotática; (b) direção das cadeias laterais alternada a cada dois monômeros; (c) atática.
- 74 **Figura 22** – Protocolo de simulação: após a compactação das caixas, a primeira etapa consistiu da minimização da energia, seguida das equilibrações em NPT e NVT durante 1,0 ns. Uma vez equilibradas, as misturas foram submetidas à produção ao longo de 5,0 ns para a obtenção dos sistemas iniciais.
- 76 **Figura 23** – Protocolo de simulação: procedimentos realizados para a obtenção dos filmes, com a remoção do solvente feita em etapas para a simulação do processo de evaporação. Partindo-se dos sistemas iniciais, foram removidas 400 moléculas de solvente a cada etapa e as estruturas resultantes de cada remoção foram submetidas às equilibrações NPT e NVT, seguidas da produção de 5 ns em NPT. Havendo solvente na caixa, todos os procedimentos anteriores foram repetidos até a completa eliminação das moléculas de o-DCB. Após o término da remoção, foram feitas as produções finais para a obtenção dos filmes.
- 78 **Figura 24** – Protocolo utilizado para tratamento térmico. Os sistemas iniciais foram aquecidos até 423 K; a etapa seguinte consistiu da produção de 100,0 ns. Finalmente, o sistema foi resfriado, retornando à temperatura ambiente. Cores: azul, P3HT; vermelho, PCBM; branco, o-DCB.
- 84 **Figura 25** – Moléculas de P3HT otimizadas com o método semi-empírico AM1. Configurações estudadas: (a) sindiotática; (b) com grupos laterais alternados a cada dois monômeros; (c) atática. Cores: cinza, carbono; branco, hidrogênio; amarelo, enxofre.

- 85 **Figura 26** – Sistemas iniciais após a produção de 5,0 ns. (a) P3HT:o-DCB; (b) PCBM:o-DCB; (c) P3HT:PCBM:o-DCB. Cores das moléculas: azul, P3HT; vermelho, PCBM, cinza, o-DCB.
- 86 **Figura 27** – Representação das energias e densidade em função do tempo dos sistemas antes da remoção do solvente: (a) Energia Potencial, (b) entalpia e (c) densidade. Cores: verde - P3HT:o-DCB; amarelo - PCBM:o-DCB e azul - P3HT:PCBM:o-DCB.
- 87 **Figura 28** – (a) Etapas de remoção do solvente para o sistema P3HT:o-DCB. As porcentagens indicam a quantidade de solvente restante na caixa após cada etapa de remoção. I) 80% (56900 átomos); II) 60% (52100 átomos); III) 40% (47300 átomos) IV) 20% (42500 átomos) V) 0% - filme (37700 átomos). Cores das moléculas: azul, P3HT; cinza, o-DCB (b) Filme com molécula 56 de P3HT em destaque para melhor visualização. Cores dos átomos: azul, carbono; branco, hidrogênio; amarelo, enxofre.
- 88 **Figura 29** – Etapas de remoção do solvente para o sistema PCBM:o-DCB. As porcentagens indicam a quantidade de solvente restante na caixa após cada etapa de remoção. I) 80% (25800 átomos); II) 60% (21000 átomos); III) 40% (16200 átomos) IV) 20% (11400 átomos) V) 0% - filme (6600 átomos). Cores: vermelho, PCBM e cinza, o-DCB.
- 88 **Figura 30** – Etapas de remoção do solvente do sistema P3HT:PCBM:o-DCB. As porcentagens indicam a quantidade de solvente restante em cada etapa. I) 90% (87500 átomos); II) 80% (82700 átomos); III) 70% (77900 átomos); IV) 60% (73100 átomos); V) 50% (68300 átomos); VI) 40% (63500 átomos); VII) 30% (58700 átomos); VIII) 20% (53900 átomos); IX) 10% (49100 átomos); X) 0% - filme (44300 átomos). Cores: azul - moléculas de P3HT, vermelho - moléculas de PCBM e cinza - moléculas de o-DCB.
- 89 **Figura 31** – Evolução da energia potencial nos sistemas durante o processo de remoção do solvente. (a) P3HT:o-DCB (b) PCBM:o-DCB (c) HjV. As porcentagens nas legendas indicam a quantidade de solvente restante na caixa após cada etapa de remoção.

- 90 **Figura 32** – Evolução da entalpia nos sistemas durante o processo de remoção do solvente. (a) P3HT:o-DCB (b) PCBM:o-DCB (c) HjV. As porcentagens indicam a quantidade de solvente restante nos sistemas após cada etapa de remoção.
- 90 **Figura 33** – Arranjo conformacional do P3HT e distância end-to-end da cadeia principal utilizada para compor os sistemas. Os átomos de Carbono destacados na cor vermelha são o primeiro e o último da cadeia principal, C1 e C144.
- 91 **Figura 34** – Variação da distância (“end-to-end”) em função do tempo, ao longo das etapas de remoção do solvente. (a) P3HT:o-DCB (b) P3HT:PCBM:o-DCB. As porcentagens indicam a quantidade de solvente restante na caixa após cada etapa de remoção.
- 92 **Figura 35** – Distância *end-to-end* ao longo da produção de 50,0 ns para a HjV, para o filme de P3HT e o sistema contendo apenas moléculas de P3HT. Cores: preto, HjV; azul, filme de P3HT; verde, P3HT puro.
- 94 **Figura 36** – Probabilidade de ângulos diedros para a HjV, para o filme de P3HT e para o sistema de P3HT puro. Cores: preto, HjV; azul, filme de P3HT; verde, P3HT puro.
- 95 **Figura 37** – Densidade dos sistemas durante o processo de remoção do solvente. (a) P3HT:o-DCB (b) PCBM:o-DCB (c) P3HT:PCBM:o-DCB. As porcentagens mostradas nas legendas indicam a quantidade de solvente restante na caixa após cada etapa de remoção.
- 96 **Figura 38** – Distribuição dos domínios. (a) Perfil da densidade ao longo do comprimento da caixa (b) heterojunção de volume. Cores: vermelho, PCBM; azul, P3HT.
- 97 **Figura 39** – Fator de estrutura. (a) Curvas para a HjV (preto), o filme de P3HT (azul), o filme de PCBM (vermelho) e para o sistema de P3HT puro (verde); (b) curvas a HjV (preto) e para cada componente da blenda individualmente (P3HT* em azul e PCBM* em vermelho).
- 100 **Figura 40** – Molécula de PCBM indicando a distância associada ao pico q_1 do fator de estrutura para o filme de PCBM (ver Figura 39 e Tabela 2). A distância se aproxima das encontradas em moléculas do referido filme, medidas manualmente em *software*.

- 102 **Figura 41** –Evolução da energia potencial durante o processo de remoção do solvente a 423 K. As porcentagens na legenda indicam a quantidade de solvente restante na caixa após cada etapa de remoção.
- 102 **Figura 42** – Evolução da energia potencial em função da quantidade de solvente restante na caixa, em %. Cores: vermelho, sistema a 423 K; azul, sistema a 300 K.
- 103 **Figura 43** – Energia potencial ao longo da produção de 100,0 ns para os sistemas à temperatura ambiente e sob tratamento térmico. Cores: azul, H_jV a 300 K; vermelho, H_jV a 423 K.
- 104 **Figura 44** – Evolução da entalpia no sistema a 423 K durante o processo de remoção do solvente. As porcentagens na legenda indicam a quantidade de solvente restante na caixa após cada etapa de remoção.
- 105 **Figura 45** – Distância *end-to-end* ao longo das etapas de remoção do solvente para as misturas de P3HT:PCBM. (a) a 300 K; (b) a 423 K.
- 105 **Figura 46** – Distância *end-to-end* ao longo da produção dos filmes de P3HT:PCBM. A H_jV à 300 K é representada pela curva em azul e a H_jV a 423 K é representada pela curva em vermelho.
- 106 **Figura 47** – Probabilidade de ângulos diedros na H_jV a 300 K (em azul) e a 423 K (em vermelho).
- 107 **Figura 48** – Distribuição dos domínios de densidade da heterojunção de volume. (a) a 300 K; (b) a 423 K. O PCBM é representado em vermelho, o P3HT em azul e o filme em preto.
- 108 **Figura 49** – Evolução da morfologia durante a remoção de solvente à temperatura ambiente e sob tratamento térmico. O PCBM é exibido à esquerda, e o P3HT à direita. Cores: azul, 300 K; vermelho, 423 K.
- 109 **Figura 50** – Fator de estrutura para a H_jV a 300 (em azul) e a 423 (em vermelho).

- 110 **Figura 51** – Energia potencial em função do tempo ao longo da produção de 50,0 ns para os sistemas resfriados em uma única etapa* (em amarelo) e a uma taxa de 25** (em verde). As curvas para o filme durante o tratamento térmico (em vermelho) e obtido à temperatura ambiente (em azul) também são representadas para a comparação.
- 111 **Figura 52** – Conformação dos oligômeros para os modelos testados: (a) Distância *end-to-end*; (b) probabilidade de ângulos diedros. Cores: azul, HjV obtida à temperatura ambiente; vermelho, HjV sob tratamento térmico; amarelo, HjV resfriada imediatamente*; verde, HjV resfriada a uma taxa de 25 K**.
- 112 **Figura 53** – Distribuição dos domínios de densidade da heterojunção de volume. (a) a 423 K; (b) a 300 K, após o resfriamento executado rápida e lentamente. As curvas referentes ao resfriamento executado a uma taxa de 25 K estão representadas com o símbolo (*).
- 113 **Figura 54** – Fator de estrutura para a heterojunção obtida à temperatura ambiente, durante o tratamento térmico e após os resfriamentos. Cores: azul, HjV obtida à temperatura ambiente; vermelho - HjV a 423 K; amarelo, HjV resfriada imediatamente*; verde, HjV resfriada a uma taxa de 25 K**.
- 114 **Figura 55** – Conformação dos oligômeros: influência do solvente residual. (a) Distância *end-to-end*; (b) probabilidade de ângulos diedros. Cores: preto, HjV sem solvente residual; ciano, HjV com 5% de solvente residual.
- 115 **Figura 56** – Efeito do solvente residual: distribuição dos domínios de densidade ao longo do comprimento da caixa. (a) 0% de solvente; (b) 5% de solvente residual. Cores: azul, P3HT; vermelho, PCBM; branco, solvente.
- 115 **Figura 57** – Morfologia da HjV obtida à temperatura ambiente com a existência de solvente residual após 50,0 ns de produção. Cores: azul, P3HT; vermelho, PCBM; branco, o-DCB.

- 116 **Figura 58** – Fator de estrutura para a heterojunção obtida à temperatura ambiente com o solvente residual. A curva para a HjV a 0% de solvente também é exibida para a comparação. Cores: preto, HjV com 0% de solvente; ciano HjV com 5% de solvente residual.
- 118 **Figura 59** – Conformação dos oligômeros: solvente residual e tratamento térmico. (a) Distância *end-to-end*; (b) probabilidade de ângulos diedros. Os sistemas que passaram por tratamento térmico estão representados pelo símbolo *.
- 118 **Figura 60** – Distribuição dos domínios de densidade ao longo do comprimento da caixa: efeito do solvente residual e do tratamento térmico. Cores: preto, Hjv; vermelho, PCBM; azul, P3HT; ciano, o-DCB.
- 119 **Figura 61** – Heterojunção de volume de P3HT:PCBM após resfriamento com 5% de solvente residual. O polímero é representado em azul, o PCBM em vermelho e o solvente na cor branca.
- 120 **Figura 62** – Fator de estrutura para a heterojunção de volume obtida após tratamento térmico, com solvente residual. As curvas das demais HjV's a 300 K são apresentadas para comparação. Os sistemas que passaram por tratamento térmico estão representados pelo símbolo *.
- 121 **Figura 63** – Raio de giro do P3HT calculado para os quatro modelos de HjV: (a) HjV obtida à temperatura ambiente; (b) HjV após resfriamento; (c) HjV com solvente residual obtida à temperatura ambiente; (d) HjV após resfriamento, com solvente residual.
- 123 **Figura 64** – Comparação da distribuição dos domínios de densidade da HjV e seus componentes ao longo da caixa em função da temperatura e do solvente residual: (a) HjV obtida à temperatura ambiente; (b) HjV após resfriamento; (c) HjV com solvente residual obtida à temperatura ambiente; (d) HjV após resfriamento, com solvente residual. Cores: preto, HjV; azul, P3HT; vermelho, PCBM; ciano, o-DCB.

123 **Figura 65** – Modelos de heterojunção de volume: (a) HjV obtida à temperatura ambiente; (b) HjV após resfriamento; (c) HjV com solvente residual obtida à temperatura ambiente; (d) HjV após resfriamento, com solvente residual. Cores: azul, P3HT; vermelho, PCBM; branco, o-DCB.

PREFÁCIO

O avanço econômico e tecnológico e, por conseguinte, o desenvolvimento da sociedade moderna estão atrelados ao consumo crescente de energia. Por isso, a busca constante por fontes de energia renováveis, limpas e eficientes que possam substituir os combustíveis fósseis é essencial. Uma destas alternativas é a captação da energia solar, uma extraordinária forma de energia limpa e que possui um grande potencial no Brasil, sobretudo por se tratar de um país tropical – em que a maior parte do território recebe uma média de irradiação considerável. Para que seja possível converter a energia solar em energia elétrica, é necessário utilizar um material semicondutor, como os polímeros π -conjugados. O desempenho desses materiais fotovoltaicos (ou células solares) depende das propriedades morfológicas, assim como das características eletrônicas e ópticas associadas à determinada morfologia.

Neste contexto, o foco da pesquisa desenvolvida pela autora deste livro consistiu em investigações sistemáticas das propriedades morfológicas de blendas semicondutoras orgânicas constituídas por poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e (6,6)-fenil-C61-éster metílico de ácido butírico (PCBM). Essa pesquisa aborda o impacto do solvente e da temperatura nas configurações moleculares desses materiais semicondutores. Para isso, foram utilizados modelos moleculares nanométricos a partir da Dinâmica Molecular e as configurações resultantes das simulações foram analisadas com Termodinâmica Estatística.

Os capítulos iniciais apresentam a motivação da pesquisa e o estado da arte na área de Eletrônica Orgânica, com foco em células fotovoltaicas. Ademais, é brevemente discutida a fundamentação teórica atinentes aos métodos utilizados (Mecânica Quântica e Clássica). No Capítulo 4, é descrita uma metodologia original que foi desenvolvida especificamente para o sistema P3HT:PCBM. E, finalmente, os capítulos seguintes

tratam da discussão dos resultados, das interpretações moleculares e as conclusões erigidas por esse estudo.

Os semicondutores orgânicos não são triviais de serem modelados devido a sua natureza amorfa. Este livro apresenta um procedimento sistemático que foi desenvolvido pioneiramente para o estudo de materiais por simulação computacional e fornece importantes interpretações moleculares sobre sua microestrutura, contribuindo, dessa forma, tanto para área de simulação molecular como para o aprimoramento experimental desses materiais, visando o desenvolvimento de novas tecnologias na optoeletrônica orgânica.

Melissa F. Siqueira Savedra

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os polímeros são constituídos pela repetição de unidades - os “*meros*” - ligados entre si por ligações covalentes, sendo também chamados de macromoléculas.¹ Quando são constituídos por carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio etc., são considerados materiais orgânicos. Eles são encontrados na natureza, em: animais, plantas, madeira, proteínas, enzimas etc. Muitos materiais, como plásticos e fibras, são polímeros sintéticos, uma vez que o avanço da ciência possibilitou a determinação destas estruturas, e, conseqüentemente, permitiu a sintetização de polímeros partindo-se da sua molécula unitária, o monômero. Pequenas alterações químicas e estruturais nestes monômeros podem provocar mudanças significativas nas propriedades do material, o que explica o grande número de polímeros existentes.¹⁻³

Até a década de 1970, apenas a propriedade isolante dos polímeros era explorada em sua utilização. Porém, em 1977 um grupo de pesquisa na Universidade de Pensilvânia descobriu que o poliacetileno, $(CH)_x$, dopado com cloro, bromo ou iodo, se torna um condutor elétrico.^{4,5} Os polímeros que possuem a propriedade semicondutora são denominados polímeros conjugados, uma vez que tal capacidade se deve às suas ligações simples e duplas alternadas, as ligações π conjugadas.

Na Figura 1 estão representados alguns exemplos de polímeros semicondutores, incluindo a Polianilina, que, embora apresente as propriedades de um sistema conjugado, tem sua conjugação descontinuada pela presença de nitrogênios amina.⁶

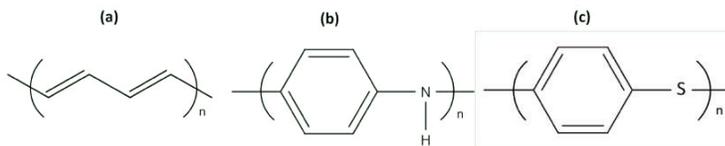


Figura 1 – Estrutura química de alguns polímeros conjugados.
 (a) Poliacetileno (b) Polianilina (c) Poli(sulfeto de p-fenileno).

A partir da descoberta da propriedade semicondutora, os polímeros conjugados vêm sendo empregados para compor camadas ativas em dispositivos para diversas aplicações dadas as suas propriedades optoeletrônicas, processabilidade via solução, capacidade de absorver radiação, etc.⁶⁻⁸ Essa área de pesquisa constitui a Eletrônica Orgânica (EO), que está em constante avanço com os diodos emissores de luz (OLEDs, *Organic Light-Emitting Diode*), transistores de efeito de campo (OFETs, *Organic Field-effect Transistors*) e células solares orgânicas (OSC, *Organic solar cells*). Estes são dispositivos ultrafinos, leves, flexíveis, de baixo consumo de energia e de fabricação econômica em comparação com os equivalentes inorgânicos.^{6,9,10}

1.1 Energia solar e dispositivos fotovoltaicos orgânicos

A “Agenda 2030” adotada pela Organização das Nações Unidas (ONU) em 2015 é um plano de ações que estipula os 17 objetivos de desenvolvimento sustentável para serem alcançados até 2030.¹¹ O sétimo objetivo é “Assegurar o acesso confiável, sustentável, moderno e a preço acessível à energia para todas e todos” (ONU, 2015, p.36) e esta meta está em congruência com a atual preocupação a cerca das mudanças climáticas. O uso de combustíveis fósseis é a principal causa das emissões dos gases de efeito estufa, e em 2010, a produção de eletricidade e calor correspondeu a 25% dessas emissões, justificando, assim, a necessidade de se desenvolver fontes de energia alternativas.^{11,12}

Dentre as fontes de energia limpas e renováveis (eólica, geotérmica, maremotriz, etc.) a energia solar desperta grande interesse dadas as possibilidades que representa, direcionando esforços da comunidade científica ao aprimoramento de dispositivos fotovoltaicos. Apesar de o fluxo de radiação solar variar em cada região e ser dependente das estações do ano, de acordo com o “*World Energy Council*”¹³, a média global por metro quadrado ao ano é de cerca de 5,4 GJ, o que corresponde à mesma quantidade de energia que poderia ser extraída de 1 barril de petróleo, 200 kg de carvão ou ainda 140 m³ de gás natural. Apesar disso, em 2018, a eletricidade oriunda de energia solar representou apenas 3% da eletricidade utilizada globalmente, como pode ser observado no gráfico apresentado na Figura2.¹³⁻¹⁵

O potencial do recurso solar em uma determinada região é calculado a partir da chamada irradiância horizontal global - GHI (do inglês, *Global Horizontal Irradiation*). O termo irradiância se refere à quantidade de energia solar incidente por unidade de área durante determinado tempo, medida em KW h/m² ao ano ou ao dia. Ao atingir a atmosfera, parte da radiação solar é absorvida, e outra parte é espalhada e refletida. Assim, a irradiância total é a soma dos raios diretos, difusos e refletidos que chegam à superfície horizontal.^{13,16}

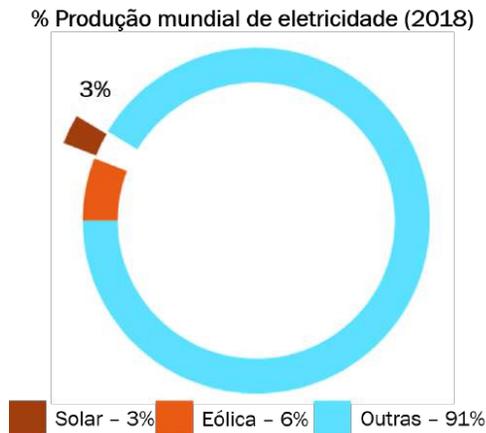


Figura 2 – Produção mundial de eletricidade em 2018. Adaptado de: ENERDATA, 2019

Em termos de irradiância, o Brasil apresenta um grande potencial, como observado na Figura 3, que mostra a distribuição de GHI. Em uma escala de soma diária de irradiação que vai de 2,2 a 7,4 KW h/m², a maior parte do território brasileiro apresenta uma média que varia de 5 a 6, 2 KW h/m².¹⁷

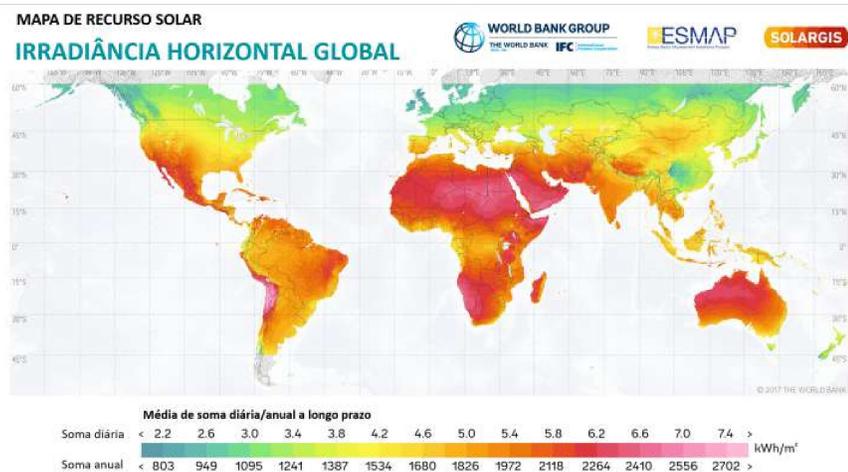


Figura 3 – Distribuição de irradiância horizontal global - “Solar resource map 2017, Solargis”
 Dados calculados pelo modelo Solargis a partir de dados atmosféricos e de satélite com intervalos de 10, 15 ou 30 minutos (dependendo da região). Adaptado de: SOLARGIS, 2017

Um dos desafios da pesquisa científica é desenvolver e aprimorar meios que possibilitem o melhor aproveitamento desse potencial, tanto em termos de eficiência quanto em custo de utilização e produção, para que as fontes de energia poluentes possam ser substituídas gradativamente. A fabricação dos painéis solares tradicionais de material inorgânico, em sua maioria de silício, exige técnicas refinadas para a produção de estruturas com elevado grau de perfeição, e a obtenção de grandes áreas não é um processo simples.¹⁸ Estes fatores elevam seu custo de produção e diminuem sua competitividade.¹⁸ Além disso, estes painéis são manufacturados usando-se estruturas pesadas e rígidas que não se adaptam a qualquer superfície.

As Células Solares Orgânicas (CSOs) têm recebido especial atenção da comunidade científica por apresentarem grandes vantagens em

comparação com os dispositivos inorgânicos, tais como, leveza e flexibilidade. Outra vantagem é o baixo custo de produção: elas podem ser processadas via solução à temperatura ambiente, podendo ser fabricadas a partir de técnicas de deposição em substrato (*casting*) e *spin coating*. Além destas vantagens, as CSOs representam maior sustentabilidade justamente por serem compostas de material orgânico, em sua maioria, carbono e hidrogênio.¹⁸⁻²⁰

Uma limitação para o uso das CSOs é o fato de sua eficiência de conversão ainda ser inferior à eficiência dos fotovoltaicos inorgânicos. No entanto, estes dispositivos têm apresentado avanços relevantes. Isso se deve ao aperfeiçoamento dos modelos de dispositivos propostos pelos pesquisadores ao longo dos anos.²⁰ Atualmente, os dispositivos que têm apresentado os melhores resultados são baseados nas chamadas heterojunções de volume (HjVs), que são blendas compostas por pelo menos dois materiais, sendo um deles um bom doador de elétrons, e o outro, um material com a facilidade em aceitar elétrons.²⁰

A eficiência final de conversão, dentre uma série de fatores, depende da morfologia das blendas.²¹ Porém, por se tratar de um material de natureza amorfa, a caracterização destas estruturas ainda representa um desafio para os pesquisadores. Acredita-se que o maior controle sobre essa morfologia corresponderá a ganhos significativos na eficiência final dos dispositivos.²²⁻²⁴ Dentre os materiais utilizados na fabricação de CSOs, a combinação entre o polímero semicondutor poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) como material doador e do composto 6,6-fenil C61 éster metílico de ácido butírico (PCBM) como material receptor, tem sido muito estudada por apresentar bons resultados em termos de eficiência de conversão.⁸

1.1.1 Justificativa e motivação

Os dispositivos optoeletrônicos orgânicos possuem vantagens relevantes, como flexibilidade, leveza e o fato de serem ambientalmente

sustentáveis. A ampliação de sua utilização comercial representa ganhos tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental, portanto. Essa maior aplicação, no entanto, requer o seu constante aperfeiçoamento. Com relação à camada ativa, aspectos como a planaridade do polímero, a distribuição dos domínios e o grau de cristalinidade dos componentes refletem significativamente na eficiência quântica desses dispositivos. Por esse motivo, o aprimoramento da eletrônica orgânica demanda, entre outros fatores, o maior controle sobre a morfologia dessas camadas. Essas microestruturas, por sua vez, são influenciadas por aspectos como o solvente, os processos de fabricação e o emprego de um segundo composto que atue como aceitador de elétrons (modelo de heterojunção). Por se tratar de um material amorfo, porém, a compreensão dessa morfologia não é uma tarefa simples.^{23,25}

A utilização da dinâmica molecular como ferramenta na investigação dessas camadas ativas é muito útil na medida em que ela permite a sua caracterização a nível molecular. As simulações sobre modelos que representem adequadamente um sistema real e suas interações auxiliam significativamente na compreensão do processo de formação dos filmes e dos fenômenos termodinâmicos nele envolvidos.²⁶ A abordagem empregada nessa pesquisa representa o diferencial do nível de aproximação atomístico em um sistema de milhares de partículas, aliado à mimetização de procedimentos experimentais comumente empregados na fabricação de filmes. Tal tratamento permite uma investigação robusta da morfologia da camada ativa, de modo que os resultados podem conduzir à melhor compreensão da microestrutura e ao seu maior controle, contribuindo, assim, para o progresso da eletrônica orgânica.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

Investigar a microestrutura da blenda de P3HT:PCBM e caracterizar a sua morfologia utilizando simulações de dinâmica molecular atomística; mimetizar os procedimentos experimentais utilizados na fabricação de filmes, a fim de avaliar o seu efeito sobre as estruturas obtidas em cada modelo.

2.1 Objetivos específicos

- Simulação de blendas a partir da remoção gradual do solvente, como forma de reproduzir o processo de evaporação;
- Investigar a conformação adotada pelo polímero em função da sua mistura com o solvente e com o PCBM;
- Analisar as interações entre as moléculas ao longo dos processos de evaporação simulada;
- Investigar o papel desempenhado pelo solvente na formação dos filmes;
- Averiguar o efeito do tratamento térmico na microestrutura da blenda e na conformação adotada pelo P3HT;
- Analisar o efeito do solvente residual na morfologia;
- Caracterizar os domínios de separação de fases em cada modelo.

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados os embasamentos teóricos aplicados na pesquisa, bem como uma revisão da literatura para que o leitor possa se situar quanto ao estado da arte, como o funcionamento dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos, as principais propriedades dos semicondutores utilizados, os diferentes modelos propostos ao longo dos anos, os procedimentos aplicados na fabricação para controle da morfologia e o método utilizado, a simulação de dinâmica molecular.

3.1 Polímeros Conjugados

Nos sistemas orgânicos conjugados, a configuração eletrônica assumida pelo carbono consiste em três orbitais sp^2 e um orbital p_x , sendo que os orbitais p_x ficam perpendiculares ao plano em que estão os orbitais sp^2 . Os orbitais moleculares são formados a partir da sobreposição das funções de onda de orbitais atômicos, ou seja, a partir da combinação linear das mesmas. O orbital ligante é aquele que resulta de superposições construtivas (de mesma fase) das funções de onda; estes possuem baixa energia. No entanto, as superposições destrutivas (de fases distintas) das funções de onda levam à formação dos orbitais antiligantes, de maior energia.^{2,27} HOMO se refere ao orbital molecular ocupado de mais alta energia, do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*, e LUMO se refere ao orbital molecular desocupado de mais baixa energia, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*. O intervalo entre eles recebe o nome de *gap*, ou energia de *gap*.^{2,28}

As chamadas ligações σ são formadas pela sobreposição dos orbitais sp^2 , e tais ligações possuem uma alta energia de *gap* entre HOMO e LUMO. No entanto, nas ligações π (que se devem à sobreposição dos

orbitais p_x) este *gap* é inferior.^{6,18,20} A Figura 4 mostra o esquema da sobreposição dos orbitais formando as ligações σ e π entre dois átomos de carbono.

O *gap* entre os orbitais ligantes HOMO e antiligantes LUMO das ligações σ é superior a 4 eV, enquanto que para as ligações π , tal valor pode ficar entre 1, 5 e 4 eV.^{6,20} Em geral, o caráter semiconductor nos polímeros se deve, portanto, às ligações π .

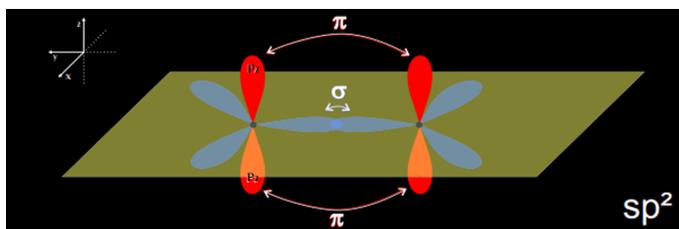


Figura 4 – Configuração eletrônica do carbono em sistemas conjugados. A interação entre os orbitais p_x dá origem às ligações π , enquanto que a interação entre os orbitais sp_2 dá origem às ligações σ .

O *gap*, a condutividade e a eletroatividade são controlados pela extensão do sistema conjugado.²⁹ Devido à interação dos orbitais p_x , o elétron π é deslocalizado ao longo da cadeia e à extensão desta deslocalização dá-se o nome de comprimento de conjugação. Conforme o aumento da cadeia, a deslocalização faz com que o *gap* entre HOMO e LUMO diminua. Os orbitais moleculares vão sendo preenchidos, tornando-se em bandas de energia à medida em que os estados se aproximam (teoria das bandas). A banda de valência corresponde à banda ocupada com menor energia e a banda de condução corresponde à desocupada de maior energia, o que está ilustrado na Figura 5.^{2,20,28,30}

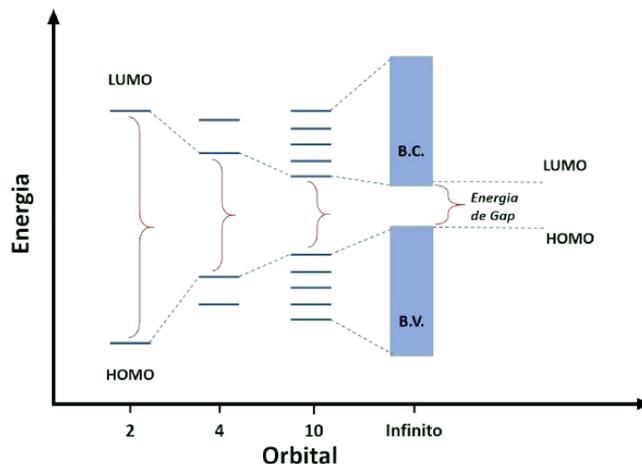


Figura 5 – Níveis de energia tendendo à bandas e diminuição do *gap* conforme o comprimento da cadeia cresce. B.C: Banda de Condução; B.V: Banda de Valência. Adaptado de: PINTO, 2007

Em termos de condutividade, a energia de *gap* é o que mais diferencia isolantes de semicondutores e metais, uma vez que ela corresponde à energia necessária para que um elétron seja promovido de uma banda a outra. A condutividade, por sua vez, depende da quantidade de elétrons que são promovidos. Os semicondutores possuem um *gap* geralmente inferior a 2 eV, enquanto isolantes apresentam um *gap* superior a este valor. No caso dos materiais de maior condutividade (metais), as bandas de valência e condução são sobrepostas.^{1,2}

Nos polímeros semicondutores, o transporte de cargas entre estados ocorre por *hopping* e tunelamento quântico assistido por fônons.^{18,31} Ao contrário dos semicondutores inorgânicos, os polímeros conjugados possuem níveis energéticos desordenados, e suas bandas de valência e condução não são bem definidas. Os defeitos (que podem ser causados, por exemplo, pela existência de impurezas) podem levar à ocorrência de níveis intermediários entre HOMO e LUMO, e estes níveis, por sua vez, podem atuar como armadilhas de cargas que limitam a eficiência do processo de transporte.^{18,20,32} Ao encontrar uma barreira de energia entre os estados eletrônicos localizados no semicondutor, a carga “salta” de

um estado para outro a partir de uma ativação térmica e, desta forma, os portadores de carga se movem entre as moléculas.^{18,20,33}

A eficiência do processo de transporte de cargas está relacionada à mobilidade de carga (μ), que em termos gerais pode ser entendida como a razão entre a velocidade (v), e o campo de força (F), conforme Equação 3.1.³⁴

$$\mu = \frac{v}{F} \quad (3.1)$$

Embora a mobilidade de carga seja uma característica própria de cada material, nos semicondutores orgânicos ela não é tão simples de ser determinada, além de ser inferior em relação aos materiais cristalinos. Isso se deve à desordem nos estados, que faz com que a carga se mova com dificuldade. A velocidade dos transportadores de carga influencia diretamente no tempo de resposta dos dispositivos optoeletrônicos. Desta maneira, o fato de a mobilidade de carga nos semicondutores orgânicos ser menor representa um fator limitante para a sua aplicação.^{20,31,33}

As propriedades condutoras estão intimamente relacionadas com a estrutura do polímero, de forma que a síntese racional visando reduzir defeitos e melhorar a condutividade e estabilidade do material não é uma tarefa fácil, porém, é muito importante para a obtenção de materiais com desempenhos cada vez melhores.³⁵

3.2 Células Solares Orgânicas - CSOs

As CSOs são dispositivos leves e flexíveis que podem se adaptar facilmente a diferentes superfícies, ao contrário dos rígidos painéis tradicionais. Sua fabricação também possui custo reduzido, podendo ser aplicada a técnica *roll-to-roll* dada sua processabilidade via solução.³⁶⁻³⁸ O primeiro dispositivo foi reportado por Tang³⁹ em 1986. Tratava-se de uma bicamada de filmes finos composta por ftalocianina de cobre e um

derivado de periltreno-tetracarboxílico, que atingiu eficiência de conversão de 1%.³⁹ A Figura 6 mostra o progresso das pesquisas em CSO e dos valores de eficiência de conversão atingidos entre 1995 e 2015.

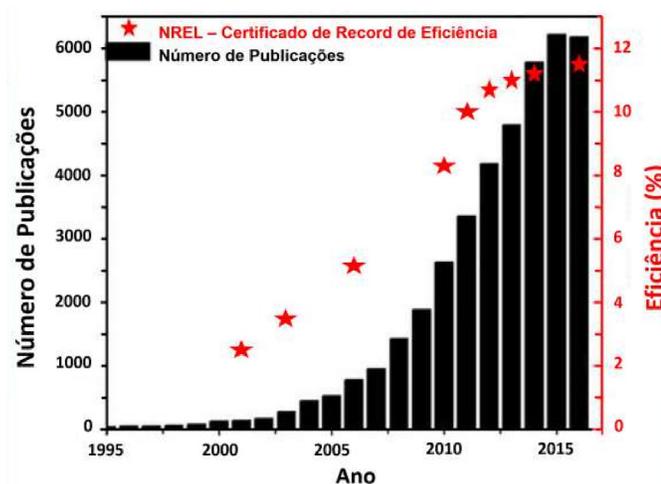


Figura 6 – Aumento das publicações científicas (barras em preto) e maiores valores de eficiência de conversão (estrelas em vermelho) para as CSOs entre os anos de 1995 e 2016. Os valores de eficiência foram publicados pelo NREL. Adaptado de: BERGER,2018

Embora a evolução tenha sido pequena na década seguinte à obtenção do primeiro dispositivo, de acordo com as informações fornecidas pelo NREL⁴⁰ (*National Renewable Energy Laboratory*), a eficiência das CSOs têm aumentado significativamente nos últimos anos. Entre 2001 e 2009, a eficiência alcançada por estes dispositivos variou entre 4 e 8%; entre 2010 e 2015, esse valor atingiu 12%.⁴⁰ Em agosto de 2018, um grupo de pesquisadores chineses da universidade Nankai⁴¹ reportou ter processado um dispositivo que atingiu eficiência recorde de 17,3%.⁴¹

Um dispositivo fotovoltaico orgânico tem formato “sanduíche”, sendo composto basicamente por substrato, eletrodos e camada ativa. Um dos eletrodos precisa ser de material transparente que permita a passagem da luz, sendo o óxido de estanho dopado com índio (ITO) o mais utilizado, e o outro, um eletrodo metálico. Entre os eletrodos, existe a camada ativa, que é formada pelo semicondutor orgânico. Os processos de fotogeração de cargas acontecem nesta camada, o que mostra

a importância do controle sobre a sua morfologia e estrutura química. Estes processos são: absorção de fótons, difusão do éxciton, dissociação do éxciton em portadores de carga e transporte de carga até os eletrodos que farão a coleta.^{20,21}

O primeiro processo necessário para o funcionamento de uma célula fotovoltaica é a absorção. Quando um fóton com energia suficiente incide no semicondutor, elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução, e diz-se que o fóton foi absorvido. Em seguida, ocorre a formação dos chamados éxcitons, que são os pares compostos pelos elétrons que foram promovidos para a banda de condução e os buracos deixados por eles na banda valência.² Estes éxcitons possuem alta energia de ligação, sendo classificados como éxcitons do tipo Frenkel. Após a formação dos éxcitons é necessário que eles se difundam, levando à existência de um estado de transferência de carga. Tendo ocorrido a difusão, o éxciton precisa se dissociar em cargas livres que serão coletadas pelos eletrodos. Um dos grandes fatores limitantes para a eficiência de conversão das células fotovoltaicas orgânicas, no entanto, é a chamada recombinação. Ela ocorre quando o elétron decai e se recombina, impedindo que o éxciton se difunda e/ou se dissocie em cargas livres.^{8,18,20}

Cada uma das etapas citadas é importante para que haja a conversão de luz solar em energia elétrica. A eficiência quântica interna (IQE, do inglês, *internal quantum efficiency*), é representada por η_{IQE} e calculada a partir do produto da eficiência de cada um dos processos mencionados, conforme a Equação 3.2:^{8,20,23,42}

$$\eta_{IQE} = \eta_{abs} \cdot \eta_{dif} \cdot \eta_{diss} \cdot \eta_{tr} \cdot \eta_{col} \quad (3.2)$$

Em que η_{abs} é a eficiência de absorção, η_{dif} é a eficiência de difusão, η_{diss} é a eficiência de dissociação, η_{tr} é a eficiência de transporte e η_{col} é a eficiência de coleta das cargas.

O chamado poder de eficiência de conversão (PCE, do inglês, *power conversion efficiency*) é um fator que avalia a eficiência de funcionamento

dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Ele é calculado dividindo-se a potência elétrica máxima gerada pela CSO, pela potência luminosa. A partir de uma curva de corrente-tensão ($J-V$) sob iluminação, é possível extrair o parâmetro PCE , η , essencial quanto à performance do dispositivo. Essa curva é obtida pela medição da densidade de corrente resultante sob tensão variável, e isso é feito enquanto uma luz incidente simula a iluminação solar. A Figura 7 mostra a curva esquemática $J-V$ de um dispositivo fotovoltaico com e sem iluminação.^{7,8,20,42}

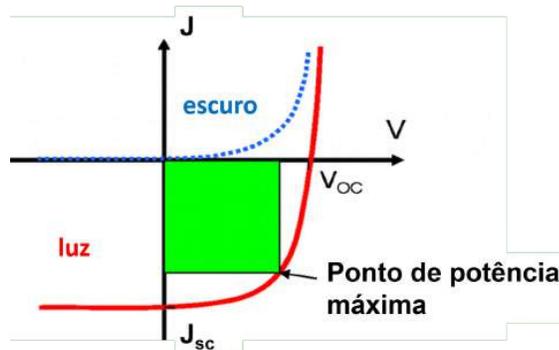


Figura 7 – Curva corrente-tensão $J-V$ de uma CSO caracterizada com e sem iluminação. J_{sc} é a corrente de curto-circuito e V_{oc} é o potencial de circuito aberto. Adaptado de: FACCHETTI, 2010

V_{oc} , denominado potencial de circuito aberto, é o potencial onde a corrente é zero; J_{sc} é a corrente de curto-circuito extraída sob iluminação, quando o potencial é zero. A área em verde mostra onde está o ponto de potência máxima, definido pelas coordenadas J_{max} e V_{max} . η pode ser calculado segundo a Equação 3.3:^{7,18,20,42,43}

$$n = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (3.3)$$

FF é o fator de preenchimento, que em um dispositivo ideal se aproximaria de 1. Ele é a razão entre o ponto de potência máxima ($J_{max} \times V_{max}$) e o produto da densidade de corrente de curto-circuito com a tensão de circuito aberto, conforme Equação 3.4. P_{in} é a intensidade da irradiação total incidente.^{7,42}

$$FF = \frac{(J_{\max} \cdot V_{\max})}{(J_{sc} \cdot V_{oc})} \quad (3.4)$$

3.3 Heterojunção de Volume - HjV

A eficiência dos dispositivos fotovoltaicos apresentou melhora significativa a partir da introdução do conceito de heterojunção, proposta pela primeira vez por Sariciftci e colaboradores⁴⁴ em 1993. O dispositivo reportado, que apresentou valores elevados de fotocorrente em comparação com dispositivos monocamada, possuía uma bicamada formada por MEH-PPV e o fulereno (C_{60}). Na heterojunção planar ou bicamada, a camada ativa é composta por um material doador e um aceitador, sendo geralmente utilizados um polímero conjugado e um derivado do fulereno, respectivamente. A Figura 8 mostra o esquema do modelo de heterojunção planar em que é possível observar a bicamada formada pelo aceitador (em vermelho), e pelo doador (em azul).

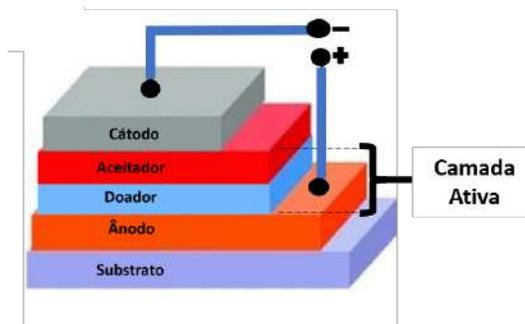


Figura 8 – Esquema de dispositivo no modelo de heterojunção planar ou bicamada. Material aceitador e doador representados pelas cores vermelha e azul, respectivamente. Adaptado de: ONER, 2017

O P3HT tem sido amplamente empregado nestes dispositivos como material doador pelo fato de ser um polímero semicristalino com facilidade em aceitar buracos e que possui uma absorção adequada para as emissões solares.^{42,45} O polímero conjugado atua como principal “ab-

sorvedor” de fótons e transportador de buracos. Já o PCBM (C_{61}) tem sido muito utilizado nas células solares por ser um composto que tem facilidade em aceitar elétrons.^{7,18}

Padinger⁴⁶ sintetiza o conceito de heterojunção afirmando que a estabilização de éxcitons fotoexcitados em polímeros conjugados pode ser alcançada pela sua mistura com uma molécula aceitadora que possua afinidade eletrônica maior que a do polímero, porém, menor que seu potencial de ionização, e cujo HOMO seja menor que o HOMO do polímero.⁴⁶ Os processos de fotogeração de carga são facilitados, pois uma vez formado o éxciton, o elétron excitado pode relaxar no LUMO do aceitador, se dissociando em seguida.^{18,47} Teoricamente, como pode ser observado na Figura 9,⁴² os processos descritos na Seção 3.2 ocorrem da seguinte maneira no modelo de heterojunção: o fóton é absorvido na molécula doadora (Figura 9-I), onde o éxciton é gerado; o éxciton se difunde na interface doador/aceitador (Figura 9-II) e o elétron excitado decai no LUMO do aceitador, se dissociando (Figura 9-III). Em seguida, as cargas são coletadas pelos eletrodos (Figura 9-IV).

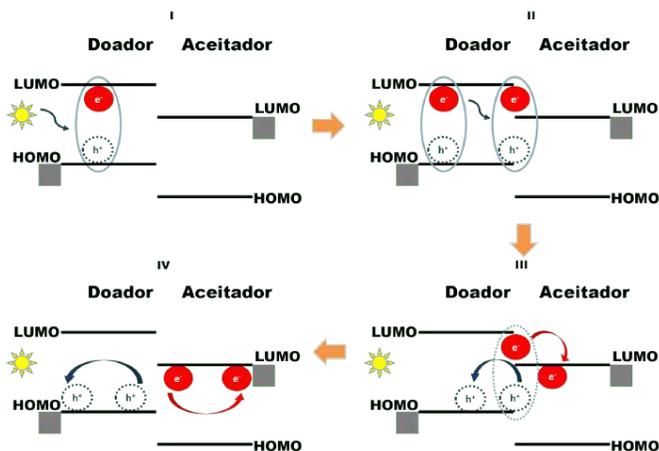


Figura 9 – Processos de fotogeração de cargas em CSOs, no sentido horário: (I) geração do éxciton, (II) difusão do éxciton, (III) dissociação do éxciton, (IV) coleta das cargas. Adaptado de: BERGER, 2018

Conforme mencionado, os éxcitons de Frenkel possuem elevada energia de ligação, e, segundo Coutinho,²⁰ esta alta energia resulta em

curto tempo de vida e pequeno comprimento de difusão.²⁰ Há divergência entre autores quanto a este comprimento, sendo que os valores mais frequentemente encontrados na literatura variam entre 3 e 20 nm.^{42,48-54} O pequeno comprimento de difusão e o curto tempo de vida são fatores que dificultam a chegada dos éxcitons formados “longe” da interface doador/aceitador até esta região, onde há maior probabilidade da ocorrência de dissociação. Assim, estes éxcitons tendem a decair e se recombinar, prejudicando a eficiência final dos dispositivos.^{21,44,55,56}

Percebeu-se, então, que o modelo de heterojunção poderia ser aprimorado a partir do aumento da interface doador/aceitador. Em 1995, Yu *et al.*⁵⁵ propuseram a heterojunção de volume HjV - de uma blenda composta por MEH-PPV e fulereno.⁵⁵ A HjV (ou *bulk* de heterojunção) é obtida a partir da mistura de soluções contendo doador e aceitador e é frequentemente descrita na literatura como uma “mistura bicontínua e interpenetrante”.^{8,25,48,54,55,57-59} Aumentando-se a interface doador/aceitador, há maior probabilidade de mais éxcitons se difundirem e se dissociarem, resultando em ganhos na eficiência do dispositivo. A Figura 10⁶⁰ mostra o esquema do dispositivo baseado na heterojunção de volume, em que aceitador (em vermelho) e doador (em azul) ficam misturados.

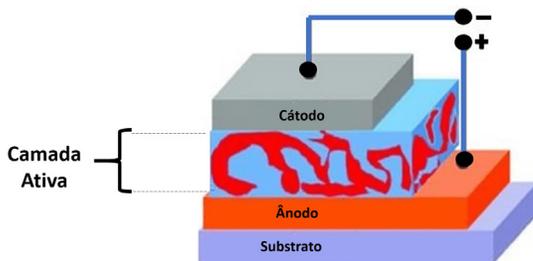


Figura 10 – Esquema de dispositivo no modelo de heterojunção de volume. Material aceitador e doador representados pelas cores vermelha e azul, respectivamente. Adaptado de: ONER, 2017.

O modelo de heterojunção de volume é considerado por muitos pesquisadores como o mais promissor para aplicação em células solares orgânicas. O domínio maior de interface doador/aceitador permite que mais éxcitons acessem essa região e, em seguida, se dissociem em cargas

livres. Conseqüentemente, ocorre um aumento da carga que é coletada pelos eletrodos. Além disso, uma das grandes vantagens é a sua processabilidade que permite a fabricação de filmes uniformes com áreas maiores.^{7,8,57,61-63}

3.4 Morfologia da HjV de P3HT:PCBM

Quanto ao aprimoramento dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos, há duas afirmativas frequentemente encontradas na literatura: a primeira delas é de que o aperfeiçoamento do modelo de heterojunção de volume é o caminho para dispositivos mais eficientes; e a segunda, é que a composição química e o controle sobre a morfologia exercem papel crítico sobre o poder de conversão e a performance geral dos dispositivos.^{7,8,23,24,42,49,64,65}

Conforme detalhado na Seção 3.3, o modelo de heterojunção de volume melhorou a eficiência dos dispositivos a partir do aumento da interface doador/aceitador, o que facilita os processos de difusão e dissociação. No entanto, Dang e colaboradores⁴³ afirmam que neste modelo onde os materiais se encontram tão “incorporados” a nível molecular, ocorre a diminuição dos caminhos para o deslocamento das cargas inibindo seu transporte e impedindo que a eficiência final dos dispositivos seja ainda maior.⁴³ Outro problema que precisa ser evitado é a separação do P3HT e do PCBM em duas fases distintas a tal ponto que o conceito de uma mistura contínua não seja mais aplicável. O controle sobre a morfologia é importante para superar tais problemas e permitir que resultados melhores sejam alcançados.^{7,21}

3.4.1 Doador de elétrons: P3HT

Os politiofenos são uma classe de polímeros conjugados que apresentam grande estabilidade e que podem ser utilizados em condutores elétricos, diodos emissores de luz, sensores, baterias, transistores, células solares, e outros.³⁵ O poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) regioregular tem sido amplamente aplicado em células fotovoltaicas devido a algumas de suas propriedades, como a alta cristalinidade e a alta mobilidade de buracos, variando entre 0,1 e 0,3 cm^2/Vs (não dopado). O P3HT também possui absorção na região de 650 nm (adequada para emissões solares).^{21,66}

Segundo Dang e colaboradores,²¹ o P3HT possui um empacotamento eficiente com melhor sobreposição intra e intermolecular, em comparação com o P3HT regioirregular, que possui uma conformação torcida, o que resulta em conjugação limitada, empacotamento deficiente e baixa cristalinidade.²¹ Quanto à planaridade, há uma divergência entre os estudos publicados: enquanto alguns trabalhos apontam para a sua planaridade em estado sólido, que tende a se modificar em filmes, outros apontam para uma não planaridade em nenhuma dessas condições.⁶⁷⁻⁶⁹ A estrutura do P3HT está representada na Figura 11.

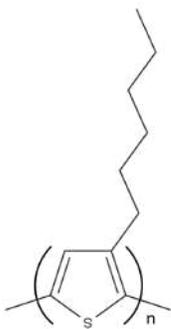


Figura 11 – Estrutura química do P3HT

Assim como outros polímeros das famílias pirrol e fenileno, os tiofenos têm seu estado fundamental não degenerado e podem ter seu *gap* reduzido a partir do aumento do seu caráter quinoidal. O P3HT se en-

quadra nestas características e seu *gap*, que é de 1,9 eV, pode ser reduzido ainda mais.^{8,29} As fortes interações intercadeia são responsáveis por garantir uma maior mobilidade de carga. Além disso, as direções da cadeia principal e a cristalinidade do P3HT também influenciam diretamente nesta propriedade.⁶⁷ Segundo Agbolaghi e Zenoozi,⁶⁷ trabalhos sobre a cristalização do P3HT mostram que o processo é influenciado por vários fatores, como solvente e regioregularidade, e isso resulta em diferentes perfis em termos de mobilidade de carga.⁶⁷

Morfologicamente, o P3HT se organiza em estruturas lamelares microcristalinas.⁶⁷⁻⁶⁹ Outros fatores que podem influenciar nas propriedades do P3HT são o seu peso molecular e a temperatura de processamento dos filmes.^{21,70}

3.4.1.1 P3HT: regioregularidade, peso molecular e orientação das cadeias

Existem três tipos de conformação que os monômeros podem adotar durante a síntese do P3HT, que são: cauda-cauda (T-T, *tail to tail*), cabeça-cabeça (H-H, *head to head*) e cabeça-cauda (H-T, *head to tail*).⁷¹ A regioregularidade (RR) corresponde à proporção de monômeros que adotam a conformação H-T em relação aos que adotam uma das demais configurações.⁷² Conforme mencionado, o P3HT tende a se organizar em estruturas lamelares e Segundo Kim *et al.*,⁷³ o maior número de configurações H-T conduz a um empacotamento em que estas lamelas ficam mais próximas, melhorando as interações intercadeia.⁷³ Em termos de eficiência de conversão, o grau de ordenamento do polímero é um dos aspectos que pode levar a maior ou menor mobilidade de carga.²¹ A Figura 12 mostra as três conformações que podem ser adotadas pelos monômeros.

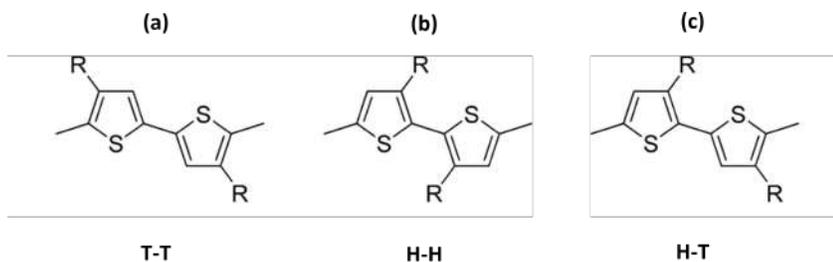


Figura 12 – Conformações que os monômeros podem adotar durante a síntese do P3HT: (a) cauda-cauda (T-T), (b) cabeça-cabeça (H-H) e (c) cabeça-cauda (H-T). Adaptado de: DANG, 2013

Conforme o trabalho de Mazzio *et al.*⁷² as modificações na regio-regularidade, mesmo em pequena escala, resultaram em melhoras nas propriedades de transporte de carga.⁷² Aiyar e colaboradores⁷⁴ também atribuíram a melhora no transporte de carga do P3HT ao aumento da regio-regularidade (RR>98%), que conferiu mais planaridade à cadeia principal.⁷⁴ Kim *et al.*⁷³ encontraram uma relação direta entre o aumento da regio-regularidade e o aumento do coeficiente de absorção, tanto para filmes puros de P3HT quanto para blendas com PCBM, o que foi atribuído às interações interplanares. Eles concluíram que a auto-organização do P3HT é benéfica mesmo na presença do PCBM, uma vez que os parâmetros de J_{sc} e eficiência quântica foram melhores para o maior grau de RR testado (RR=95, 4%).⁷³

Apesar de algumas pesquisas apontarem para a melhora na performance das blendas de P3HT:PCBM a partir do aumento da regio-regularidade do polímero,^{37,73} outros trabalhos indicaram que esta relação se aplicou efetivamente ao filme de polímero puro, mas ao se tratar da heterojunção, uma maior regio-regularidade não foi necessariamente garantia de melhores resultados. Este foi o caso dos resultados obtidos por Woo *et al.*,⁷⁵ em que o grau maior de cristalinidade ocasionou aumento na separação de fase pela segregação do PCBM na H_jV. Resultado semelhante foi reportado por Ebadian e colaboradores.⁷⁶ Além disso, há resultados que mostram blendas de P3HT:PCBM mais estáveis termicamente a partir de um polímero com grau de RR menor.⁷⁷

Hoth *et al.*⁷⁸ testaram diferentes métodos de obtenção do filme e concluíram que o maior grau de RR conduziu à melhor performance de dispositivos obtidos pela técnica do *spin coating*, mas, para a técnica de *inkjet printed* (que é um método de obtenção de filmes por “impressão”) à temperatura ambiente, os melhores resultados foram obtidos a partir de P3HT de menor regioregularidade.⁷⁸ Dang conclui que polímeros de alto grau de regioregularidade inicialmente conduzem à maior eficiência de conversão, no entanto, polímeros de baixa regioregularidade possuem mais estabilidade térmica, implicando em melhor performance ao longo do tempo.²¹

Outro aspecto importante a ser considerado no P3HT é o seu peso molecular (ou massa molecular relativa) - M_w (do inglês, *Molecular Weight*), que pode alterar o nível de absorção e o transporte de carga, influenciando na conformação e no empacotamento da cadeia principal, modificando a morfologia de modo geral.^{79–82} Um estudo feito por Kline *et al.*⁸³ apontou para esta correlação: a mobilidade de carga em transistores de efeito de campo aumentou de $1,7 \times 10^{-6}$ para $9,4 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ao aumentarem a massa molecular relativa de 3,2 para 36,5 kD.⁸³

Com relação às blendas de P3HT:PCBM em CSOs, Schilinsky *et al.*⁷⁰ afirmam que a baixa massa molecular relativa ($M_w < 10 \text{ kDa}$) do P3HT reduz a mobilidade de buracos em virtude de um menor ordenamento do empilhamento π - π .⁷⁰

Na literatura é possível encontrar resultados que divergem quanto a massa molecular relativa ideal para uma melhor performance dos dispositivos, mas valores que variam entre 13 e 34 kDa são frequentemente encontrados. Zen *et al.*⁸⁴ afirmam que as cadeias do P3HT de maior peso molecular tendem a adotar uma conformação mais planar, que melhora as interações intercadeia; por outro lado, Ballantyne e colaboradores?? afirmam que valores muito elevados de peso molecular podem ocasionar torção das cadeias poliméricas, decrescendo a sobreposição dos segmentos conjugados e diminuindo o transporte de carga.^{54,84,85}

Ma *et al.*⁸⁶ obtiveram as HJV utilizando uma combinação de polímeros de alta e baixa massa molecular relativa, cuja melhor performance

correspondeu aos pesos moleculares de 62, 5 *kDa* e 13 *kDa*. Eles definiram a morfologia ideal como “regiões altamente cristalinas formadas por P3HT de baixa massa molecular relativa, embebidas numa matriz de P3HT de alta massa molecular relativa” (MA, 2007, p. 1780).⁸⁶ Esses resultados levam à conclusão de que a alta massa molecular relativa favorece a performance até certo ponto, dependendo das condições em que o filme é processado. Mas que a alta massa molecular relativa também pode resultar num “emaranhamento”, uma distorção da cadeia polimérica, o que diminui a eficiência.²¹ Além disso, outras variáveis como a regioregularidade e a temperatura devem ser consideradas.

Dang *et al.*²¹ sugerem que a massa molecular relativa e a regioregularidade influenciam na orientação das cadeias poliméricas em relação ao substrato, e conseqüentemente, na mobilidade de carga.²¹ Dá-se o nome de “*face-on*” à orientação paralela das cadeias principais em relação ao substrato, na qual há um empilhamento $\pi - \pi$ perpendicular e “*edge-on*” à orientação em que as cadeias principais ficam perpendiculares em relação ao substrato, com um empilhamento $\pi - \pi$ paralelo, como mostra a Figura 13 elaborada por Salleo.^{87,88} Dang e colaboradores²¹ afirmam que polímeros de alto grau de regioregularidade e baixa massa molecular relativa tendem a adotar a orientação *edge-on* quando suas soluções são depositadas por *spin coating*; por outro lado, os polímeros de baixa regioregularidade e alta massa molecular relativa tendem a adotar a orientação *face-on*.²¹

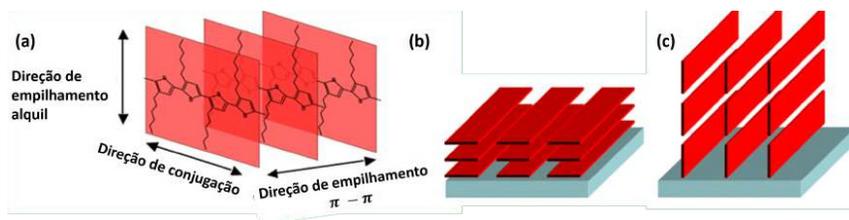


Figura 13 – Representação esquemática dos arranjos e orientações das cadeias poliméricas. (a) arranjo preferencial das cadeias adjacentes de P3HT; (b) orientação “*face-on*” do P3HT em relação ao substrato (c) orientação “*edge-on*” do P3HT em relação ao substrato. Adaptado de: SALLEO, 2007

Estas configurações foram reportadas por Sirringhaus e colaboradores,⁸⁹ ao estudarem filmes finos de P3HT para aplicação em transistores de efeito de campo (OFETs). Eles identificaram que, dependendo das condições de processamento, as estruturas lamelares do polímero podem adotar estas duas orientações distintas e verificaram uma mobilidade de carga maior para a orientação *edge-on*.⁸⁹ Segundo Salleo⁸⁸ o transporte de carga é mais rápido na direção da conjugação e, quando há o empacotamento, o ordenamento preferencial supramolecular leva a um empilhamento cofacial dos orbitais π . A transferência de carga entre as cadeias é facilitada por esta sobreposição, promovendo uma boa mobilidade em duas direções ortogonais.^{21,88}

Há uma divergência na literatura quanto a qual orientação conduz a melhores resultados em termos de transferência de carga. Alguns autores afirmam que a orientação *edge-on* é melhor pelo grau de cristalinidade e organização. A evaporação lenta, com a lenta formação do filme, conduz a um ordenamento mais cristalino, e sob essas condições, o P3HT adota a preferencialmente a configuração *edge-on*. A taxa de evaporação, por sua vez, depende da técnica aplicada: o *spin casting* leva a uma rápida evaporação inibindo a auto-organização, enquanto outras técnicas como o “*drop casting*” (técnica de gotejamento) conduzem a uma evaporação mais lenta. De modo geral, o maior grau de cristalinidade e de ordenamento conferem maior mobilidade de carga ao filme.^{21,74,87,88,90}

No entanto, Müller⁹¹ afirma que devido à anisotropia na condutividade, que é bastante alta ao longo das cadeias principais, o transporte de carga é melhor para a conformação das cadeias paralelas à superfície do substrato, ou seja, orientação *face-on*. Outros autores concordam que esta orientação favorece o transporte de carga na direção vertical entre os eletrodos. Agbolaghi e Zenoozi⁶⁷ ponderam a este respeito, afirmando que em OFETs o transporte de carga é paralelo à superfície, de modo que a melhor orientação seria a *edge-on*; nas CSOs, por outro lado, o transporte de carga é paralelo ao substrato e, por isso, a orientação do tipo *face-on* favorece a sua performance.^{25,45,67,91}

3.4.2 Aceitador de elétrons: PCBM

Os fulerenos são alótropos de carbono com formato esférico, cilíndrico e outros, com aplicações em diversos campos, como medicina, nanociência e supercondutividade. A Figura 14⁹² mostra a estrutura do PCBM.

A primeira molécula de fulereno foi reportada em 1985: a partir da vaporização do grafite por irradiação de *laser*, Kroto e equipe⁹³ relataram a produção de um *cluster* estável constituído de 60 átomos de carbono - o C_{60} , de formato icosaédrico com anéis pentagonais e hexagonais. É um material não linear que apresenta propriedades óticas interessantes, e que, nas devidas condições, pode apresentar supercondutividade. Uma das limitações é o fato de ser insolúvel ou moderadamente solúvel em muitos solventes.^{93,94} O 6,6-fenil C61 éster metílico de ácido butírico, ou PCBM, é um derivado do fulereno que tem sido muito investigado para aplicação em células solares orgânicas para compor a heterojunção de volume como material aceitador, que apresenta melhor solubilidade que o C_{60} .⁹⁵ O interesse por este composto para utilização em dispositivos fotovoltaicos tem resultado em inúmeras pesquisas, desde que a primeira evidência de transferência eletrônica fotoinduzida a partir do estado excitado de um polímero semiconductor foi reportada, em 1992. O PCBM atende às condições necessárias para a atuação como aceitador em dispositivos fotovoltaicos descritas na Seção 3.3. Dentre as limitações na sua aplicação está a alta tendência de cristalização e formação de agregados, os chamados *clusters*, resultando em baixas homogeneidade e qualidade ótica.^{55,94,96}

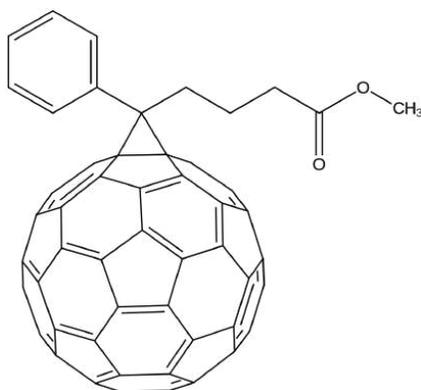


Figura 14 – Estrutura química do PCBM. Extraído de: RAMANITRA, 2016

3.4.2.1 PCBM: proporção e limite de miscibilidade

A proporção de PCBM na blenda é outro aspecto importante, do qual a microestrutura é dependente. A concentração do material aceitador deve auxiliar a difusão, mas sem dificultar o transporte de carga até os eletrodos. De modo geral, a proporção ideal de PCBM vai depender das características do polímero, tais como massa molecular relativa e regioregularidade e também do solvente utilizado.²¹ Nicolet *et al.*⁹⁷ concluíram, a partir de um diagrama de fases, que a massa molecular relativa ideal está relacionada à formação de composições eutéticas, de tal forma que quanto maior a massa molecular relativa do polímero, maior deve ser a proporção de PCBM. Chiu *et al.*⁹⁸ mostraram, a partir de difração de raios X, que a cristalinidade do P3HT diminui conforme o aumento da concentração de PCBM, e que a alta concentração do material aceitador provoca a sua segregação.^{97,98}

O espectro de absorção também é influenciado pela concentração de cada material: Dang e colaboradores²¹ afirmam que a absorção na região de 450 a 600 nm diminui drasticamente conforme a concentração de PCBM aumenta, levando à necessidade do aumento da espessura da ca-

mada ativa para uma taxa de absorção equivalente.^{21,22} Destaca-se que o PCE depende desta espessura, cujos valores mais frequentemente reportados na literatura ficam entre 50 e 200 nm.^{42,99-101} Chen *et al.*¹⁰² encontraram o maior PCE (3, 66%) para blendas P3HT:PCBM na proporção 1:1. A densidade da corrente de curto circuito e o fator de preenchimento *FF* foram de 9, 53mAcm⁻² e 64%, respectivamente. Bons resultados foram alcançados para modelos que variaram a proporção P3HT:PCBM de 1:0,8 a 1:1.^{21,42,102} Müller *et al.*¹⁰³ estabeleceram o ponto eutético numa composição de 1:0,35, para um P3HT de baixa massa molecular relativa (22 kDa), e alta regioregularidade (RR=96%).¹⁰³

O limite de miscibilidade do PCBM^{64,104,105} no P3HT é estimado entre 10 e 25% em massa. Yin *et al.*¹⁰⁶ reportaram que abaixo desse limite a blenda apresenta domínios de polímero cristalino embebidos na mistura amorfa P3HT:PCBM; para as amostras com 50% do volume de PCBM em P3HT, eles observaram a existência de pelo menos três fases, sendo P3HT cristalino, PCBM cristalino, e matriz amorfa de P3HT:PCBM. Collins *et al.*¹⁰⁷ também concluíram que acima do limite de miscibilidade, a microestrutura apresentará as três fases a partir do surgimento dos domínios de PCBM cristalino.^{106,107}

3.4.3 O efeito do solvente

O solvente utilizado na produção do filme exerce grande influência na microestrutura da blenda, na sua cristalinidade, e, conseqüentemente, na eficiência do dispositivo, uma vez que a H_jV é sensível a fatores como qualidade do solvente, taxa de evaporação, temperatura e método de mistura.^{21,48,65,108} Isso acontece porque a morfologia de H_jV considerada ideal contém domínios que são menores que o comprimento de difusão dos éxcitons para que haja sucesso na difusão e dissociação (ver Seção 3.3). Chang e colaboradores⁴⁹ afirmam que a formação destes domínios ocorre pela separação de fase entre doador/aceitador, à medida que o solvente seca.⁴⁹

Alguns dos solventes mais empregados nas pesquisas para a obtenção de blendas de P3HT:PCBM são o clorofórmio, clorobenzeno e o 1,2-diclorobenzeno.^{43,65,87} por favorecerem um empacotamento cristalino da estrutura, permitindo uma boa formação do filme com as escalas de domínios desejáveis à morfologia adequada. O 1,2-diclorobenzeno (orto-diclorobenzeno, o-DCB), que é o mais utilizado, é um composto orgânico derivado do benzeno que contém dois átomos de cloro adjacentes, é incolor e possui boa solubilidade na maioria dos solventes orgânicos. Segundo Gorshelev, suas temperaturas de fusão e ebulição são, respectivamente, 17° C e 180° C, com densidade de 1,30 g/cm³. É um solvente polar, com momento dipolo de 2,26 D. Pode apresentar uma fase vítrea após um superaquecimento, embora cristalice sob congelamento lento.¹⁰⁹ O pequeno número de solventes utilizados se deve, sobretudo, à baixa solubilidade dos derivados do fulereno em muitos solventes. Solventes como tetrahidrofurano, tolueno e xileno também têm sido testados, mas a eficiência dos dispositivos tem se mostrado inferior devido à menor solubilidade.^{21,110–112} A Figura 15 mostra a estrutura química de alguns destes solventes.

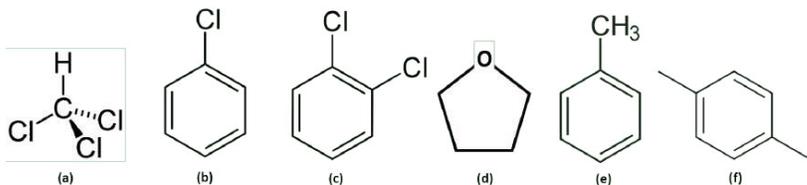


Figura 15 – Solventes utilizados para a fabricação de CSOs de P3HT:PCBM. (a) Clorofórmio, (b) clorobenzeno, (c) 1,2-diclorobenzeno, (d) tetrahidrofurano, (e) tolueno e (f) p-xileno

Yang e colaboradores¹¹³ observaram agregados de PCBM até sete vezes maiores em amostras feitas a partir do tolueno do que naquelas fabricadas com clorobenzeno.¹¹³ Shaheen *et al.*¹¹⁴ encontraram resultado semelhante ao analisar blendas preparadas a partir destes solventes, e verificaram uma estrutura muito mais homogênea e suave a partir do clorobenzeno.¹¹⁴ Xie *et al.*⁶⁵ fizeram uma análise por AFM de blendas fabricadas a partir do clorobenzeno, 1,2-diclorobenzeno e 1,3-dicloro-

benzeno, e verificaram que os filmes fabricados com 1,2-diclorobenzeno apresentaram nanocristalitos mais dispersos e homogêneos que os *nano-clusters* obtidos a partir dos demais. Concluíram, também, que as amostras de 1,2-diclorobenzeno e 1,3-diclorobenzeno exibiram maior grau de ordem e cristalinidade, com maior eficiência nos espectros de absorção do que aqueles produzidos a partir de clorobenzeno.⁶⁵

3.4.3.1 Ponto de ebulição do solvente e solventes aditivos

O ponto de ebulição é uma das características que deve ser levada em conta na escolha do solvente. A rápida ou lenta evaporação está relacionada ao grau de organização do polímero, sendo que a evaporação mais rápida resulta em menor cristalização, e conseqüente perda na mobilidade de carga. Chu *et al.*⁹⁹ demonstraram que o ponto de ebulição do solvente influencia na orientação adotada pelo P3HT, ao observarem a configuração *edge-on* para HjVs obtidas a partir do 1,2-diclorobenzeno, e *face-on* para HjVs obtidas a partir do clorobenzeno, que possui ponto de ebulição menor. Além do ponto de ebulição, as técnicas de deposição também afetam na duração do processo de secagem; o *spin coating*, por exemplo, favorece a evaporação mais rápida.^{21,25,49,87,99} Havendo tempo necessário para a cristalização do P3HT, seja utilizando técnicas de evaporação mais lentas, seja utilizando um solvente de alto ponto de ebulição, a mobilidade de carga tende a melhorar. Isso se deve às interações intercadeia mais fortes e separação de fase mais ordenada do P3HT.^{21,42,111}

O solvente residual, que fica retido no filme após o processo de secagem, é outro fator que pode alterar o desempenho dos dispositivos optoeletrônicos. Ele pode levar a uma maior mobilidade difusiva do PCBM dentro da matriz polimérica, levando ao aumento dos seus aglomerados, e do grau de separação de fase.^{49,91,101} Uma investigação utilizando AFM e absorção óptica (UV-vis) em blendas P3HT:PCBM obtidas a partir sol-

ventes com pontos de ebulição distintos levaram à conclusão de que os solventes com alto ponto de ebulição conferiram maior organização das cadeias de P3HT (presumidamente pela lenta evaporação). No entanto, as blendas obtidas a partir de solventes com ponto de ebulição acima de 200° C apresentaram dificuldade na remoção do solvente residual e houve perda na eficiência.⁴³

Um método que tem sido empregado com a finalidade de melhorar a morfologia das HjVs é a utilização de solventes “aditivos”. Alcanoditióis, por exemplo, são solventes que interagem melhor com o PCBM, levando o P3HT a se organizar em domínios ordenados enquanto PCBM permanece mais tempo em solução, evitando a sua agregação em excesso. Lee e colaboradores¹¹⁵ mostraram que é possível controlar a morfologia da blenda utilizando o caráter seletivo de solubilidade do PCBM, desde que esse aditivo possua ponto de ebulição superior ao solvente principal.¹¹⁵ Chang *et al.*⁴⁹ testaram três aditivos a fim de determinar se a difusão do PCBM aumentaria ou diminuiria e concluíram que o uso de nitrobenzeno suprimiu a formação dos aglomerados de PCBM, enquanto o di-iodo-octano e o cloronaftaleno promoveram tal processo. Os autores atribuíram este resultado ao fato de o nitrobenzeno ser um solvente pobre tanto para o P3HT quanto para o PCBM, de forma que o P3HT se auto organizou em estruturas alinhadas e a difusão do PCBM foi inibida por esta matriz, impedindo a formação de agregados.⁴⁹

3.4.4 O efeito da temperatura

Pesquisas têm analisado o efeito do aquecimento, conhecido como *annealing* térmico, nas camadas ativas. Como será discutido a seguir, muitos reportam que com essa técnica foi observado o aumento da eficiência de conversão, e boa parte dos pesquisadores atribuem tal melhoria a uma maior cristalização do P3HT, com cadeias mais ordenadas, o que conduz à maior mobilidade de carga e absorção.

O efeito da temperatura no filme dependerá de fatores como: condições de fabricação, solvente, massa molecular relativa do polímero, temperatura empregada, duração do tratamento, eletrodos utilizados, regioregularidade do polímero etc., de tal forma que é necessário estabelecer os critérios adequados para uma melhor performance dos dispositivos.^{25,53,66,99,102,111,116} Hiorns,⁸⁰ por exemplo, afirma que temperaturas ótimas de *annealing* aumentam conforme a massa molecular relativa do polímero aumenta.⁸⁰ Segundo Dang *et al.*,²¹ o *annealing* provoca melhoras mais expressivas nos filmes em que os componentes são menos cristalinos, com influência menor em filmes cujos componentes já possuem alto grau de cristalinidade.²¹

O tratamento térmico feito após a deposição tem sido utilizado para melhorar a morfologia da HjV e aumentar a eficiência quântica do dispositivo.⁴⁹ Essa melhora pode ser atribuída ao aumento do contato entre camada ativa e eletrodo, e à diminuição da barreira potencial entre eles,²¹ e também à eliminação do solvente residual que, como visto na seção anterior, prejudica a performance dos dispositivos.⁷⁵ Em síntese, o *annealing* térmico permite a separação de fase dos dois componentes fazendo com que o P3HT forme domínios cristalinos dentro da camada ativa. Marsh e colaboradores⁵³ submeteram blendas de P3HT:PCBM à temperatura de 140° C por 5 minutos, e verificaram que o tempo de transferência de carga aumentou significativamente a partir de domínios ordenados do P3HT. Com isso, foi observado que a melhora na eficiência resultou da supressão da recombinação de carga nas morfologias mais “rugosas”, com o surgimento de morfologias mais cristalinas após o tratamento térmico.⁵³

No entanto, altas temperaturas ou tratamentos prolongados induzem à formação de grandes cristalitos ou agregados de PCBM e isso pode ser prejudicial para o transporte de carga. Em polímeros de baixa regioregularidade, por exemplo, podem surgir “agulhas” cristalinas de PCBM e consequente diminuição da área interfacial, efeito observado por Woo *et al.*⁷⁵ e também por Chen *et al.*¹⁰² Segundo Dang,²¹ a dissociação dos éxcitons e a performance do dispositivo tendem a diminuir com uma

separação de fase excessiva e, por isso, a camada ativa deve ser controlada pelo próprio ajuste da temperatura ou da duração do processo de tratamento térmico.^{21,49,66,75,102}

Oklobia⁶⁶ submeteu blendas de P3HT:PCBM com diferentes proporções à temperaturas que variaram de 50° C a 175° C, e a maior eficiência de conversão alcançada correspondeu ao modelo de maior concentração de PCBM, submetido à maior temperatura. No entanto, houve uma pequena diminuição no espectro de absorção do PCBM em virtude da formação dos cristais em formas de “agulhas”.⁶⁶ Chang e colaboradores⁴⁹ também testaram o efeito do *annealing* a 150° C e observaram aglomerações que tendiam a aumentar de acordo com o aumento da duração do tratamento, concluindo que o *annealing* prolongado faz com que o PCBM se difunda em aglomerados crescentes pela sua alta mobilidade na matriz polimérica sob a temperatura em questão.⁴⁹ Dang *et al.*⁴³ submeteram dispositivos fabricados a partir de solventes com diferentes pontos de ebulição ao tratamento térmico à 175° C por 5 minutos. Foi observada uma melhora no espectro de absorção para os filmes, com exceção daqueles preparados a partir de solventes cujo ponto de ebulição é superior à temperatura empregada, demonstrando que a escolha da temperatura de tratamento térmico depende, entre outros fatores, do solvente empregado.⁴³

A temperatura influencia positivamente na eficiência dos dispositivos, respeitadas as condições de processamento adequadas a cada modelo, que vão depender dos fatores mencionados, como, massa molecular relativa, solvente empregado, proporção de PCBM etc. É importante salientar que a maioria dos experimentos reportados na literatura apontam que o maior benefício do tratamento térmico é a obtenção da fase polimérica mais cristalina, mais ordenada, com uma separação de fase mais bem definida, o que facilita o transporte de carga.^{21,49,53} Assim sendo, para polímeros com maior grau de regioregularidade, que já apresentam maior cristalinidade, o tratamento térmico pode não ser tão expressivo na formação de camadas ativas morfológicamente mais eficientes. Outra questão que deve ser considerada é que os tratamentos prolongados ou

à temperaturas muito elevadas, provocam o efeito contrário ao desejado, com o excesso de segregação, e formação de aglomerados muito grandes de PCBM, e até mesmo, a degradação do polímero. A temperatura do tratamento térmico deve se limitar entre a temperatura de transição vítrea e de fusão do P3HT, que segundo Zhao varia entre 12° C e 178° C, respectivamente.^{42,117}

3.4.5 Controle sobre a morfologia

A morfologia ideal das HJVs para atuarem como camada ativa em CSOs deve apresentar boa separação de fases, maior ordenamento do polímero, domínios cristalinos bem definidos, espessura ideal, interface que favoreça o processo de difusão, etc. Como foi discutido anteriormente, a escolha do solvente e a aplicação de tratamento térmico são algumas das formas utilizadas, até o momento, que conduziram a melhores resultados, além do uso de solventes aditivos.

A respeito das técnicas de controle da morfologia, após submeter blendas P3HT:PCBM fabricadas com 1,2-diclorobenzeno a 120° C por 60 minutos, Yang⁵¹ afirmou que “o tratamento térmico produz e estabiliza uma rede interpenetrante em nanoescala com um ordenamento cristalino para ambos os componentes: o P3HT forma longos e finos nanofios condutores em um filme PCBM nanocristalino bastante homogêneo” (YANG, 2005, p. 579). Segundo Yang,⁵¹ o *annealing* térmico controla a organização dos componentes na camada ativa levando a uma morfologia em que P3HT e PCBM têm uma área interfacial maior com fotogeração e transporte de carga facilitados.⁵¹ Outras duas técnicas reportadas na literatura que podem modificar a morfologia da blenda e conduzir a maior eficiência, são o resfriamento lento após o *annealing*, e um tratamento a partir da incidência de microondas, que teria efeito semelhante ao *annealing* térmico. Esta última técnica é mais adequada para a produção em larga escala.²¹

Além do tratamento térmico, ou *thermal annealing* em inglês, existe um tratamento que é executado à temperatura ambiente e que consiste em retardar o processo de secagem, expondo a solução de P3HT:PCBM ao vapor do solvente por mais tempo. Essa técnica é conhecida no inglês como *solvent annealing*, que traduzido seria “recozimento do solvente”. Este método foi utilizado para blendas de P3HT:PCBM pela primeira vez por Li *et al.*¹¹⁸ Berger⁴² define este procedimento como um método para controlar a taxa de crescimento da camada ativa. Segundo o mesmo, retardar a taxa de evaporação permitindo a formação lenta do filme conduz a morfologias mais ordenadas e com maior mobilidade de carga.⁴² Dang²¹ afirma que manter filmes preparados em contato relativamente longo com solvente ou seu vapor é uma maneira eficiente de manipular a morfologia das camadas ativas. Esse procedimento pode produzir filmes altamente ordenados pela evaporação lenta do solvente num recipiente parcialmente fechado.²¹

Chu *et al.*⁹⁹ obtiveram amostras de H_jVs de P3HT:PCBM a partir de dois solventes com diferentes pontos de ebulição, que foram submetidas a diferentes frequências de rotação no *spin casting*.⁹⁹ A melhor morfologia correspondeu à amostra feita com o solvente de maior ponto de ebulição, e exposta ao solvente por mais tempo (menor frequência de rotação). Assim, a formação mais lenta do filme conduziu à maior cristalinidade, com maior grau de ordenamento. Chen e colaboradores¹⁰² relataram ter obtido uma morfologia termodinamicamente mais estável em blendas fabricadas a partir do 1,2-diclorobenzeno (alto ponto de ebulição) à temperatura ambiente a partir do retardamento da secagem.¹⁰² A escolha de solventes com maior ponto de ebulição aliada ao “retardamento” da evaporação (*solvent annealing*) conduzem a filmes mais eficientes.

A Figura 16 mostra um panorama de técnicas que podem ser empregadas e parâmetros que podem ser alterados como forma de controlar a morfologia das blendas de P3HT:PCBM, proposto por Dang e equipe.²¹

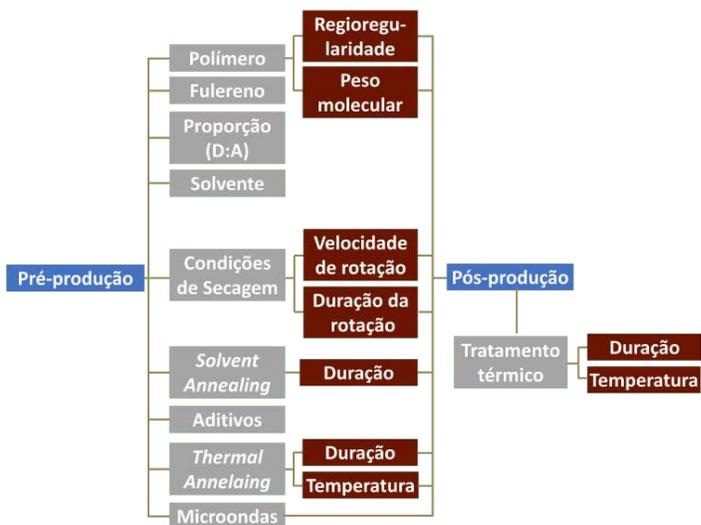


Figura 16 – Panorama de técnicas e parâmetros ajustáveis para auxiliar no controle da morfologia de blendas de P3HT:PCBM. “D:A” - ‘doador/aceitador’. Adaptado de: DANG, 2013

Diante da influência exercida pela morfologia da camada ativa na eficiência final dos dispositivos fotovoltaicos, técnicas de SPM (do inglês *Scanning Probe Microscopy*) têm sido usadas para avaliar a natureza da mistura; para estudar a morfologia 3D e a cristalinidade têm-se aplicado técnicas como tomografia eletrônica, espalhamento de nêutrons, elipsometria, espalhamento de raios-X, etc. No entanto, a natureza amorfa dos materiais utilizados dificulta a obtenção de dados efetivos, de forma que morfologia continua mal compreendida.^{23,24}

Uma das técnicas para a caracterização dessas morfologias é o fator de estrutura, sobretudo o SAXS (*X-ray Solution Scattering*), que consiste no espalhamento de raios-X a baixos ângulos, em que o sinal do espalhamento vem da diferença na média de densidade de elétrons entre os componentes. Isso torna a técnica adequada para a análise da separação de fase dessas H_jV's, por exemplo.¹¹⁹ Além da análise de separação de fases P3HT/PCBM, o SAXS tem sido empregado para avaliar a miscibilidade do PCBM na matriz polimérica, o tipo de empilhamento do P3HT, o tamanho dos cristais do polímero, o espaçamento de sua estrutura lamelar e o efeito do tratamento térmico.

Kohn *et al.*¹²⁰ investigaram a miscibilidade e a agregação do PCBM na matriz polimérica de P3HT regioregular e regioaleatório. Eles caracterizaram a estrutura como “domínios lamelares amorfos e cristalinos periódicos”. Concluíram que o P3HT se cristaliza formando domínios lamelares de cerca de 10 nm de largura, separados por regiões amorfas. Segundo os autores, o PCBM se “dissolve” nessas regiões interlamelares amorfas até certo limite, a partir do qual formam-se agregados. Utilizando frações de PCBM que variaram de 0 a 2, observaram que acima de uma fração de 0,08 a intensidade do pico no experimento diminui significativamente e começa a desaparecer em função da miscibilidade do PCBM nos domínios poliméricos e consequente diminuição do contraste nas densidades eletrônicas. A partir de uma fração 0,25, no entanto, o pico reaparece em função da formação de agregados de PCBM.¹²⁰

A partir do fator de estrutura, vários grupos caracterizaram picos referentes ao P3HT nas regiões que variam de $q = 3 \text{ nm}^{-1}$ a $q = 4,5 \text{ nm}^{-1}$, e de $q = 15 \text{ nm}^{-1}$ a $q = 16,5 \text{ nm}^{-1}$. Esses intervalos foram associados ao espaçamento entre planos lamelares e ao empilhamento $\pi - \pi$, respectivamente.¹²¹⁻¹²⁵ Canetti *et al.*¹²³ utilizaram o SAXS como uma das técnicas na caracterização do P3HT, que apontou para a existência de uma periodicidade a partir do surgimento de um pico, e estimaram a cristalinidade das amostras em torno de 19%.¹²³ Parnell e colaboradores¹¹⁹ também utilizaram o SAXS para caracterizar as blendas de P3HT:PCBM fabricadas à temperatura ambiente e submetidas a tratamento térmico. Através da técnica eles mensuraram o grau de separação de fases que foi reduzido pelo *annealing* térmico a partir do aumento da difusão do PCBM.¹¹⁹ Chiu e colaboradores¹²⁶ analisaram amostras de filmes de P3HT:PCBM após *annealing* de 150° C e encontraram um pico intenso no experimento de SAXS. O tamanho dos cristais de P3HT aumentou de 9,6 nm para 18,0 nm após 15 minutos de tratamento térmico a 100° C. Guo e colaboradores observaram um aumento no espaçamento lamelar após o tratamento térmico, de 1,55 nm para 1,59 nm. Além disso, encontraram um pico em $q = 16,5 \text{ nm}^{-1}$ (0,38 nm), que corresponde ao empilhamento $\pi - \pi$.

Para o PCBM, o sinal referente às interações π surge em $q = 14 \text{ nm}^{-1}$ ($0,45 \text{ nm}$).

Ramani e Alam¹²⁵ empregaram o SAXS para estudar transformações estruturais em blendas de P3HT:PCBM e P3OT:PCBM em função da utilização de solventes aditivos. Para o filme puro de P3HT, eles encontraram um espaçamento entre os planos lamelares nos cristais do polímero de cerca de $1,63 \text{ nm}$. A presença do PCBM provocou um leve aumento nesse valor para $1,66 \text{ nm}$ e causou a diminuição significativa da intensidade do pico (esperado em função da diminuição no contraste). Os autores atribuíram este aumento à “intercalação” do PCBM ao longo das fronteiras do P3HT cristalino, aliada a um alongamento dos grupos laterais.¹²⁵ Resultados semelhantes foram encontrados por Verploegen e Huang, que encontram um aumento no espaçamento entre planos lamelares de $0, 18$ e $0, 4 \text{ nm}$, respectivamente.^{127,128}

Com os trabalhos apresentados, fica clara a importância de se compreender melhor a morfologia das blendas P3HT:PCBM e as interações dela decorrentes, a fim de obter um maior controle sobre essa estrutura. Chang destaca essa necessidade ao afirmar que “o desafio para melhorar o PCE é otimizar a área interfacial doador/aceitador e melhorar a mobilidade de carga dentro da camada ativa a partir do aumento da ordem e da cristalinidade” (CHANG, 2011, P. 1779). De fato, considerando a natureza amorfa do P3HT, controlar a morfologia se torna um desafio e tal controle será mais efetivo na medida em que os fenômenos termodinâmicos e as interações que regem a formação destes filmes forem elucidados.

3.5 Métodos

Com o avanço tecnológico, tornou-se possível simular a dinâmica de sistemas moleculares de muitos átomos, devido ao aumento do “poder” computacional. Em geral, os sistemas moleculares apresentam pouca homogeneidade, tornando difícil o tratamento analítico. Guns-

teren e Berendsen resumem os possíveis tratamentos para os diferentes sistemas moleculares: sistemas em fase gasosa, são considerados simples e, quando permitem uma aproximação a partir da mecânica estatística, tornam-se triviais; sistemas cristalinos permitem uma redução do número de partículas baseada na simetria, tornando possível uma abordagem utilizando mecânica quântica ou clássica; no entanto, quando se trata de sistemas amorfos como líquidos, macromoléculas, soluções, etc., a redução para poucos graus de liberdade não é possível, sendo, necessariamente, um problema de muitas partículas.^{26,129}

3.5.1 AM1 - Austin Model 1

O AM1 é um método semi-empírico desenvolvido a partir do MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*), incorporando a ele a função de repulsão “core-core” (CRF - *Core Repulsion Function*). O método MNDO, por sua vez, é um método autoconsistente utilizado para a obtenção de geometrias moleculares, baseado no NDDO (*Neglect of Diatomic Overlap*), onde as integrais de repulsão, dependentes da sobreposição de densidade de cargas de orbitais atômicos em átomos distintos, são consideradas nulas. As geometrias obtidas a partir do método AM1 apresentam maior concordância com dados experimentais do que as obtidas a partir do MNDO.^{130,131}

3.5.2 Dinâmica molecular

A DM é uma importante metodologia para estudar as propriedades termodinâmicas em nível atômico.^{26,129}

Baseada na mecânica clássica, na DM, a integração das equações de movimento de Newton para todos os átomos gera um conjunto de configurações em função do tempo, de tal forma que a partir do movimento

dos átomos, torna-se possível a observação da evolução da trajetória deste sistema. Em outras palavras, conhecendo-se o potencial de interação das partículas e suas coordenadas iniciais, é possível prever a trajetória de tais partículas. Esse potencial de interações é descrito no chamado campo de força, que deve ser preciso o suficiente para que as interações sejam corretamente reproduzidas.^{26,132} O campo de força é escolhido conforme o modelo do sistema, propriedades e o nível de precisão nos quais se está interessado. Alguns campos de força típicos utilizados para sistemas biomoleculares são AMBER, CHARMM, CHARMM, ECEPP, ENCAD, GROMOS e OPLS, que diferem entre si quanto a filosofia empregada na determinação de parâmetros.^{26,133,134}

O modelo a ser construído para as simulações deve representar adequadamente as interações, a partir de uma amostragem suficiente para a ocorrência dos eventos, e deve ser grande o suficiente para que tenha propriedades de um sistema macroscópico. Assim, além de grandezas estáticas, grandezas dinâmicas tornam-se também acessíveis e parâmetros macroscópicos como pressão, energia interna, volume, temperatura, entropia, dentre outras propriedades, são calculados a partir de parâmetros microscópicos. As vantagens da DM incluem a possibilidade de monitorar quantidades inacessíveis ao experimento e de reproduzir condições extremas de pressão e temperatura, por exemplo. A comparação dos resultados das simulações com experimentos reais deve ser feita sempre que possível, para a validação do modelo.^{26,129,132}

3.5.2.1 *Campo de Força*

Em um campo de força típico, a energia potencial é escrita como a soma das várias contribuições decorrentes das interações atômicas, que se dividem em físicas (V^{fis}) e especiais (V^{esp}), conforme a Equação 3.5:¹³⁴

$$V(r; s) = V^{\text{fis}}(r; s) + V^{\text{esp}}(r; s) \quad (3.5)$$

Em que r são as coordenadas atômicas e s os parâmetros do campo de força. As interações ditas especiais, se referem a especificidades definidas para a simulação de um determinado sistema, como por exemplo, alguma restrição; as interações físicas (Equação 3.6) são definidas pelas contribuições das interações ligadas (V^{lig}) e não ligadas (V^{nlig}):^{129,134}

$$V^{\text{fis}}(r; s) = V^{\text{lig}}(r; s) + V^{\text{nlig}}(r; s) \quad (3.6)$$

O potencial das interações ligadas (Equação 3.7) é a soma sobre todas as interações devidas às ligações entre os átomos: ligação covalente (estiramento de ligação), V^{cov} ; dobramento angular (ângulo formado entre três átomos), V^{ang} ; diedros impróprios, $V^{\text{d.imp.}}$, que são aqueles que não podem fazer rotações de 360° , e diedros próprios, V^{diedros} .^{26,134,135} O somatório das interações ligadas está representado na Equação 3.7:

$$V^{\text{lig}} = V^{\text{cov}} + V^{\text{ang}} + V^{\text{d.imp.}} + V^{\text{diedros}} \quad (3.7)$$

Em que o somatório entre as ligações covalentes é dado por:

$$V^{\text{cov}} = \sum \frac{1}{2} K [l - l_0]^2 \quad (3.8)$$

Este é um potencial harmônico, em que l é o comprimento das ligações e l_0 é o comprimento de ligação de energia mínima. Em todas as equações das interações ligadas, K é uma constante que varia de acordo com o tipo particular de ligação.¹²⁹

Analogamente, as interações em razão dos ângulos de ligação (entre 3 átomos) e as interações de ângulos diedros classificados como impróprios também são calculadas a partir de termos harmônicos, descritos pelos seguintes somatórios, respectivamente:¹²⁹

$$V^{\text{ang}} = \sum \frac{1}{2} K [\theta - \theta_0]^2 \quad (3.9)$$

No qual θ se refere ao ângulo formado entre três átomos, e:

$$V^{\text{d.imp.}} = \sum \frac{1}{2} k_{\xi} [\xi - \xi_0]^2 \quad (3.10)$$

Em que ξ se refere ao ângulo diedro. Um exemplo de diedro impróprio são os ângulos dentro de anéis aromáticos, cujo movimento é apenas harmônico.¹²⁹

O último somatório, utilizado para descrever as interações de ângulos diedros classificados como próprios, é um termo senoidal, em que n é o número de máximos ou mínimos de energia em uma rotação completa, ϕ são os ângulos diedros e δ os ângulos de fase.⁹

$$V^{\text{diedros}} = \sum k_{\phi} [1 + \cos(n\phi - \delta)] \quad (3.11)$$

Todas estas interações estão representadas na Figura 17:

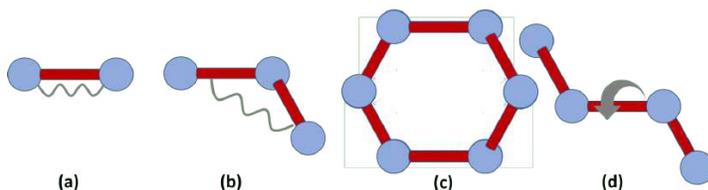


Figura 17 – Representação esquemática das interações ligadas entre os átomos. (a) Ligações covalentes, (b) angulares, (c) diedros impróprios, (d) diedros. Os átomos estão representados na cor azul, as ligações em vermelho e a natureza das interações (harmônicas ou rotacionais) está representada na cor cinza

As interações não ligadas (V^{NL}) são as interações do tipo van der Waals (V^{LJ}) e de Coulomb (V^{C}), conforme Equação 3.12. Elas são calculadas sobre os pares de átomos com exceção daqueles cuja interação é considerada nas interações ligadas. Além disso, é feita uma aproximação a partir de uma lista de vizinhos, que é atualizada a cada N passos. A partir desta lista, são consideradas interações entre pares de átomos que se encontram até determinada distância, denominada raio de corte R_c .²⁶

$$V^{NL} = V^{LJ} + V^C \quad (3.12)$$

As interações não ligadas de van der Waals são calculadas utilizando-se o somatório do potencial de Lennard-Jones para cada par de átomos i e j , localizados em r_i e r_j , sendo $r_{ij} = r_i - r_j$, dado em módulo. O somatório destas interações está representado na Equação 3.13:

$$V^{LJ} = \sum_{\text{pares } (i,j)} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.13)$$

Em que ε_{ij} se refere à profundidade do potencial entre as barreiras (atrativa e repulsiva), e a distância interatômica para o potencial zero é dado por σ_{ij} .⁹ O potencial de Lennard Jones está representado na Figura 18.¹³⁶ O eixo y corresponde aos valores de energia potencial, e o eixo x corresponde à distância existente entre o par de átomos. À esquerda do ponto de equilíbrio (de maior estabilidade energética), o regime da interação é repulsivo. À direita deste ponto, o regime vai se tornando atrativo à medida em que a distância (r) entre os átomos aumenta.

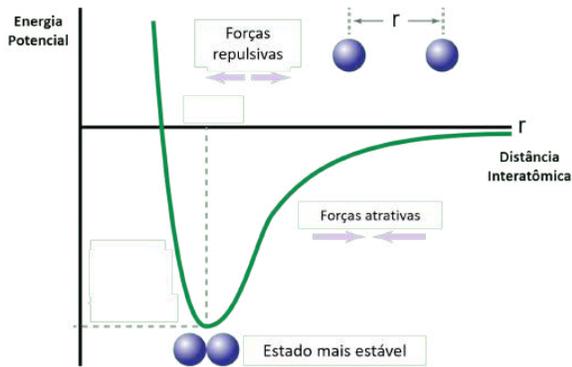


Figura 18 – Representação do Potencial de Lennard Jones, com a energia potencial (eixo y) em função da distância interatômica (eixo x) e os regimes atrativo e repulsivo. Adaptado de: CHIQUITO, 1999

As interações eletrostáticas (V^C) são calculadas a partir do somatório de potenciais de Coulomb, conforme a Equação 3.14:

$$V^C = \sum_{\text{pares}(i,j)} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{ij}} \quad (3.14)$$

Em que q_i e q_j são as cargas dos átomos, ϵ_0 e ϵ_r são as constantes de permissividade no vácuo e dielétrica, respectivamente.⁹

Cada campo de força tem suas especificidades, com detalhes relativos ao tipo de sistema a ser investigado, de modo que mais termos podem ser incluídos ao potencial. O campo de força GROMOS, do inglês, *Groningen Molecular Simulation*, começou a ser desenvolvido em 1990 na Universidade de Groningen. Sua filosofia se baseia no equilíbrio entre precisão na descrição das interações e uma forma funcional simples, sendo esta última uma característica capaz de diminuir o número de parâmetros exigidos, diminuindo assim o custo computacional. Um exemplo de aproximação feita pelo GROMOS, com a finalidade de reduzir o custo computacional, é o tratamento de átomos de carbono alifáticos como um único átomo.^{26,133,134} Quanto às interações eletrostáticas, o GROMOS considera três contribuições. A primeira calcula a interação Coulombiana entre dois átomos, para todos os pares a serem considerados. A segunda, considera a contribuição de um campo de reação, ou seja, calcula a contribuição da interação entre determinado átomo e o campo induzido de um meio dielétrico contínuo devido à presença de outro átomo, até certa distância. Já a última contribuição, considera o campo induzido independente de distância.^{26,134}

3.5.2.2 Condições Periódicas de Contorno

As condições periódicas de contorno servem para simular um sistema infinito, não confinado. Uma caixa “central” que representa o sistema a ser simulado é cercada por infinitas cópias dela mesma. Desta

forma, quando uma partícula deixa a caixa, ela é simultaneamente substituída por outra partícula que vem na mesma direção e com velocidade idêntica. A Figura 19¹³⁷ ilustra estas condições.

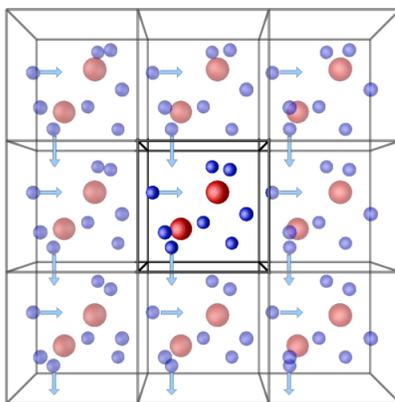


Figura 19 – Esquema das condições periódicas de contorno. A caixa central em cores destacadas representa o sistema simulado. Ao redor desta caixa existem infinitas cópias dela que tornam o sistema macroscópico. As setas indicam partículas deixando a caixa e sendo simultaneamente substituídas por outras na mesma direção e sentido, e com a mesma velocidade. Extraído de: ISAACS, 2019

3.5.2.3 *Ensembles Canônicos*

Na simulação com dinâmica molecular, enquanto as equações de Newton são resolvidas e integradas, um conjunto de configurações é mantido constante. Essas configurações representam o estado e as propriedades do sistema macroscópico e recebem o nome de “conjunto” (do inglês, *ensemble*). Estes *ensembles* servem para controlar separadamente a temperatura, a pressão e o volume, enquanto o número de partículas é mantido constante. No *ensemble* NVT o número de partículas, o volume e a temperatura são mantidos inalterados; no *ensemble* NPT, também conhecido como isotérmico-isobárico, o número de partículas, a pressão e a temperatura é que são mantidas constantes.^{138,139}

3.5.2.4 A DM como ferramenta na investigação de blendas de P3HT:PCBM para aplicação em CSOs

A simulação computacional sob a ótica da mecânica clássica - a dinâmica molecular - pode ser capaz de trazer algumas das respostas necessárias ao aprimoramento da camada ativa das células solares orgânicas. Estudos utilizando simulações de dinâmica molecular têm sido reportados, sobretudo pela abordagem de *coarse-grain* - CG.^{23,64,140-144} Essa abordagem é uma aproximação em que átomos não são representados individualmente; os graus de liberdade são reduzidos e “pseudo-átomos” ou “grãos” passam a representar grupos de átomos. Desta forma, o custo computacional é reduzido e escalas de tempo maiores se tornam possíveis.^{23,145} A Figura 20¹⁴⁵ mostra o esquema da molécula lipídica fosfatidilcolina em representação atomística, com todos os átomos, e a representação pela aproximação de *coarse grain*.

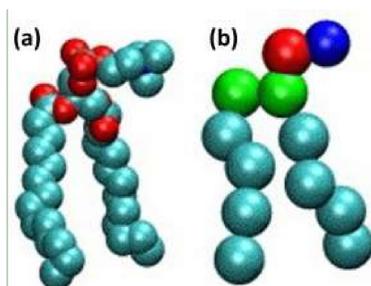


Figura 20 – Molécula lipídica fosfatidilcolina. (a) Representação atomística (b) Representação pela aproximação de *coarse-grain*. Em b, as cores representam diferentes grupos de átomos: verde - partículas polares e apolares; ciano - partículas hidrofóbicas; vermelho/azul - partículas carregadas negativa e positivamente; Adaptado de: BOND, 2007

Negi *et al.*¹⁴⁰ utilizaram a abordagem de CG para investigar o processo de secagem do filme a partir de três solventes, o clorofórmio, o clorobenzeno e o 1,2-diclorobenzeno, tendo encontrado uma área interfacial menor para o clorofórmio que para os demais solventes.¹⁴⁰ A

partir de CG, Lee e Pao¹⁴¹ investigaram o tolueno, o bromobenzeno e o diclorobenzeno do ponto de vista de maior ou menor solubilidade, e concluíram que o tolueno, por ser um solvente pobre para o P3HT e para o PCBM, conduz à formação de agregados muito densos que resultam em filmes de baixa qualidade.¹⁴¹

Guilbert e colaboradores⁶⁴ analisaram a morfologia da HjV e afirmaram que o P3HT tende a se “enrolar” em torno do PCBM. Eles concluíram também que acima do limite de miscibilidade do PCBM no P3HT, a estrutura é caracterizada pela existência de três fases, sendo P3HT cristalino, mistura amorfa de P3HT e PCBM, e o PCBM cristalino. Essa conclusão está em concordância com os trabalhos de Yin *et al.* e Collins *et al.*,^{104,106} citados na Seção 3.4.2.1. ^{64,104,106} D’avino *et al.*¹⁴⁶ concluíram que o PCBM afeta a ordem conformacional das cadeias de P3HT, e a partir da análise da distribuição dos ângulos diedros, encontraram uma alta desordem torcional.¹⁴⁶

Carrillo *et al.*¹⁴⁴ concluíram que o comprimento da cadeia de P3HT influencia nos domínios existentes na estrutura. Para cadeias menores, eles encontraram uma morfologia contendo domínios alternados de P3HT e PCBM, enquanto que para cadeias maiores, foi observada uma morfologia de fase segregada, contendo domínios de P3HT e PCBM distribuídos aleatoriamente.¹⁴⁴ Contudo, Huang *et al.*¹⁴³ observaram a formação de agregados de PCBM com uma separação de fase em concordância com resultados experimentais.¹⁴³

O efeito do tratamento térmico na morfologia das blendas P3HT:PCBM também tem sido investigado a partir de simulações de dinâmica molecular. Alessandri e colaboradores,²³ submetem seu sistema a um *annealing* que variou de 225° C a 425° C e observaram que as cadeias de P3HT tornaram-se mais ordenadas, havendo, portanto, aumento da cristalinidade do polímero. A partir do emprego de polímeros com diferentes pesos moleculares, concluíram que quanto menor a massa molecular relativa, mais sensível às condições de processamento a camada ativa será.²³ Lee *et al.*¹⁴² observaram uma estrutura fibrilar do P3HT em

blendas sob tratamento térmico e afirmaram que a proporção de 1:1 da blenda é a que conduz à maior área interfacial.¹⁴²

CAPÍTULO 4

METODOLOGIA

Nesta pesquisa, empregou-se a DM sistematicamente para modelar e caracterizar a microestrutura de blendas compostas por P3HT e PCBM no modelo de heterojunção de volume. O procedimento utilizado proporciona a caracterização, no nível molecular, das interações entre as moléculas de P3HT, PCBM e do solvente, permitindo a investigação dos fenômenos termodinâmicos e mecânicos que regem a solvatação e a formação do filme. Como não há consenso sobre um procedimento padrão para a simulação de filmes amorfos, foi proposta a reprodução os procedimentos experimentais. Dessa forma, a remoção do solvente foi feita em etapas, gradualmente, como uma forma de simular a secagem dos filmes durante a sua fabricação.^{9,23,141}

As simulações foram feitas empregando-se o campo de força GRO-MOS 54A7,¹³³ que está implementado no programa utilizado, o GRO-MACS.¹⁴⁷⁻¹⁵⁰ Em todos os experimentos foram aplicadas as condições periódicas de contorno isotropicamente. Os sistemas foram mantidos sob pressão e temperatura constantes, de 1 *bar* e 300 *K*, respectivamente, em todas as etapas de remoção e produção, simulando condições ambientes de fabricação dos filmes. O algoritmo STEEP¹⁵⁰⁻¹⁵² foi empregado no processo de minimização da energia e o tratamento das interações eletrostáticas de longo alcance foi feito pelo método de PME^{153,154} (do inglês, *Particle-mesh Ewald*), a partir de um raio de corte definido em 1,2 *nm*.

Foram simulados três sistemas, sendo, (i) um filme de P3HT, (ii) um filme de PCBM e (iii) a H_jV de P3HT:PCBM. O solvente utilizado para a obtenção dos filmes foi o 1,2- diclorobenzeno (o-DCB), com massa molecular relativa de 146,9 *Da*, enquanto que a massa molecular relativa do PCBM é 910,9 *Da*.

4.1 Molécula de P3HT

O P3HT empregado nas simulações possui massa molecular relativa de 2495,3 Da e é constituído por quinze unidades monoméricas; além disso, seu grau de regioregularidade é de 100%. Três moléculas de P3HT foram otimizadas utilizando o método semi-empírico *Austin Model 1*, o AM1.¹⁵⁵

Foram estudadas configurações iniciais distintas quanto a taticidade durante a minimização da energia; essas configurações iniciais são apresentadas na Figura 21: em (a) testou-se o modelo sindiotático, em (b) uma configuração em que a direção das cadeias laterais foi alternada a cada duas unidades monoméricas e em (c), a configuração atática, tendo sido a molécula resultante desta otimização a utilizada para compor os sistemas nas simulações de dinâmica molecular.

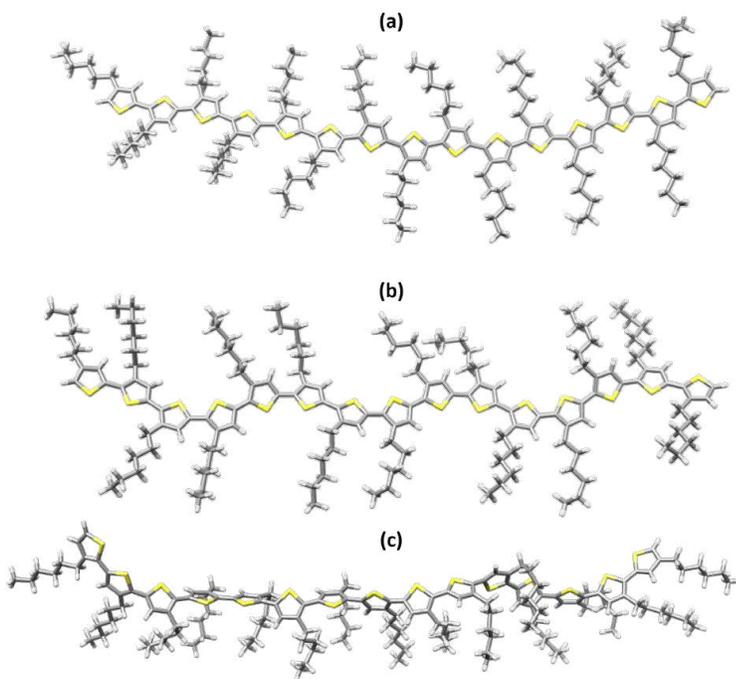


Figura 21 – Conformações iniciais impostas a fim de verificar a configuração adotada após a otimização pelo método semi-empírico AM1. (a) Sindiotática; (b) direção das cadeias laterais alternada a cada dois monômeros; (c) atática.

4.2 Sistemas iniciais

Os modelos foram construídos a partir da inserção aleatória das moléculas em caixas. Isso faz com que todas as moléculas tenham probabilidades iguais de ocupar qualquer posição na caixa. Para a construção dos sistemas de P3HT e de PCBM, iniciou-se pela introdução das moléculas maiores, os semicondutores, seguida da adição das moléculas de solvente, que são menores e preencheram os espaços vazios. Após a inclusão das moléculas de solvente, os modelos foram compactados para garantir a existência de sistemas em fase condensada.

O primeiro sistema, P3HT:o-DCB, foi composto por 100 moléculas de P3HT e 2000 moléculas de o-DCB; o segundo, PCBM:o-DCB, foi obtido a partir de 75 moléculas de PCBM e 2000 moléculas de o-DCB; a HjV (P3HT:PCBM:o-DCB) foi formada a partir da junção destas duas misturas, conforme indicado na Tabela 1, que mostra a composição de cada sistema e o volume da caixa compactada.

Tabela 1 – Descrição dos sistemas e dimensões das caixas

Sistema	Proporção ¹	Número de Átomos	Volume da Caixa (nm ³)
(P3HT:o-DCB)	1:1,18	61700	646,59
(PCBM:o-DCB)	1:4,3	30600	486,51
(P3HT:PCBM:o-DCB)	1:0,27:2,36	92300	2,00x10 ³

¹Proporção calculada com base na massa molecular relativa.

O processo de minimização da energia foi executado logo após a construção de cada modelo. Essa etapa tem a finalidade de reduzir ou eliminar o contato entre os átomos próximos.⁹ As estruturas obtidas nesse estágio foram submetidas ao *ensemble* NPT, e as resultantes desta equilibrção, por sua vez, foram submetidas ao NVT. A duração da aplicação destes *ensembles* e a quantidade de passos foram condicionadas à consecução do equilíbrio, com o tempo de integração variando entre 0,5 e 1 fs.

O termostato e o barostato utilizados nas equilibrações foram o Berendsen. Estando os sistemas energeticamente equilibrados, estes foram submetidos à produção em NPT por 5 ns. Para as produções, o termostato *V-rescale* e barostato Parrinello-Rahman foram utilizados por serem mais acurados. A Figura 22 ilustra os procedimentos realizados para a obtenção dos sistemas iniciais. Após a produção, iniciou-se o processo de remoção do solvente.

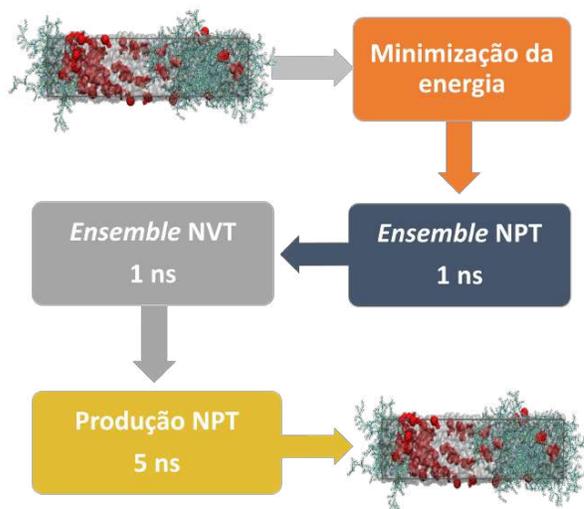


Figura 22 – Protocolo de simulação: após a compactação das caixas, a primeira etapa consistiu da minimização da energia, seguida das equilibrações em NPT e NVT durante 1,0 ns. Uma vez equilibradas, as misturas foram submetidas à produção ao longo de 5,0 ns para a obtenção dos sistemas iniciais.

4.3 Efeito do solvente

Conforme discorrido na Seção 3.4.3, as interações intra e intermoleculares que ocorrem durante a evaporação do solvente são determinantes para a morfologia final do filme. Assim, com a finalidade de simular este processo, a secagem foi feita gradualmente, por etapas. Em cada etapa foi removido um total de 400 moléculas de solvente, selecionando-se sempre as mais energéticas.

Os procedimentos para a completa eliminação do solvente foram realizados de forma cíclica, aplicando-se a mesma metodologia em todos os sistemas, conforme a Figura 23. A primeira remoção foi feita a partir das estruturas resultantes das produções de cada sistema inicial. As estruturas obtidas nas remoções foram submetidas aos ensembles NVT e NPT por 1,0 *ns* para que o sistema se mantivesse em equilíbrio, e, após a equilibrção energética, foi efetuado o processo de produção empregando-se o ensemble NPT por 5,0 *ns*. Em seguida, todos os procedimentos anteriores foram repetidos, a partir da estrutura final de cada produção, até a completa remoção do solvente. Nos sistemas P3HT:o-DCB e PCBM:o-DCB a remoção totalizou 5 etapas, e na HjV (P3HT:PCBM:o-DCB), 10 etapas. A fase seguinte consistiu da produção em NPT com duração de 50,0 *ns* para os filmes de PCBM e P3HT, e de 100,0 *ns* para a blenda P3HT:PCBM. A Figura 23 ilustra os procedimentos realizados durante a remoção do solvente até a formação dos três filmes.

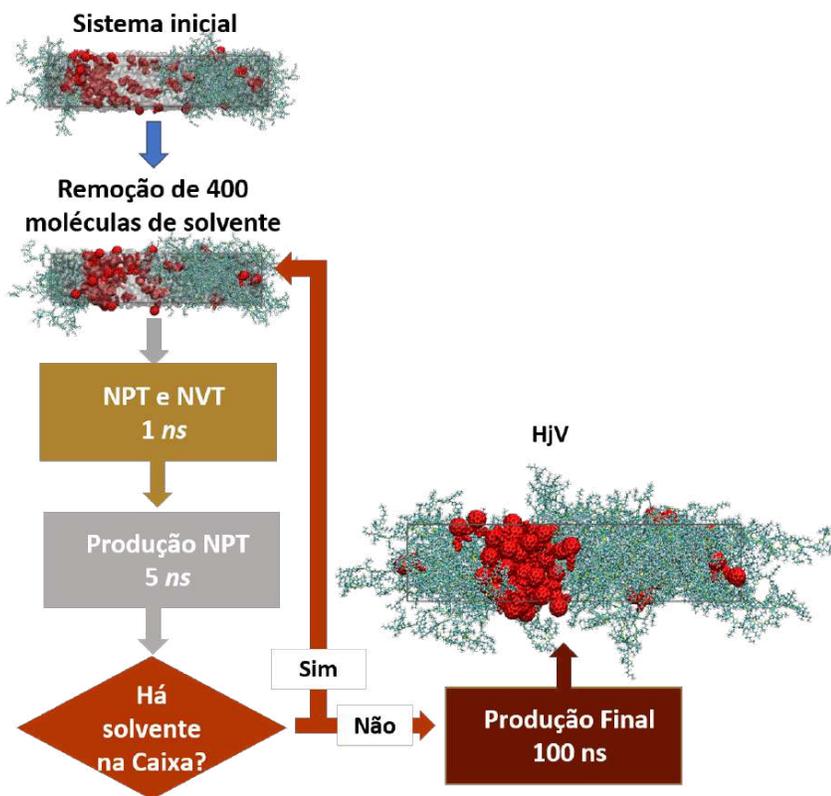


Figura 23 – Protocolo de simulação: procedimentos realizados para a obtenção dos filmes, com a remoção do solvente feita em etapas para a simulação do processo de evaporação. Partindo-se dos sistemas iniciais, foram removidas 400 moléculas de solvente a cada etapa e as estruturas resultantes de cada remoção foram submetidas às equilibrações NPT e NVT, seguidas da produção de 5 ns em NPT. Havendo solvente na caixa, todos os procedimentos anteriores foram repetidos até a completa eliminação das moléculas de o-DCB. Após o término da remoção, foram feitas as produções finais para a obtenção dos filmes.

Com a finalidade de averiguar os efeitos do solvente sobre as cadeias de P3HT, foi investigado um sistema com apenas as 100 moléculas do polímero. Essas moléculas foram inseridas aleatoriamente na caixa, que foi, então, compactada. Em seguida, foi efetuada a minimização da energia segundo os mesmos critérios apresentados na Seção 4.2. Posteriormente, foi simulada uma produção com duração de 50,0 ns no *ensemble* NPT.

4.3.1 Solvente residual

Conforme discutido na Seção 3.4.3.1, uma parte do solvente permanece retida nos filmes, o chamado solvente residual. A utilização de solventes com pontos de ebulição mais altos pode levar a uma maior quantidade desse resíduo nos dispositivos, dada a dificuldade da completa evaporação; de modo geral, a aplicação de tratamento térmico minimiza a quantidade de solvente que permanecerá retida nos filmes. A fim de verificar se a presença deste solvente no filme influencia em sua morfologia, simulou-se uma caixa com 5% de o-DCB para a heterojunção de P3HT:PCBM, o que corresponde a 200 moléculas. Essa caixa foi obtida a partir da remoção de 200 moléculas (ao invés de 400) na última etapa de remoção da H_jV.

4.4 Efeito da temperatura

Conforme discutido nas Seções 3.4.4 e 3.4.5, o tratamento térmico tem sido utilizado na fabricação dos filmes de P3HT:PCBM visando a obtenção da melhor eficiência dos dispositivos. Desta forma, a fim de investigar as modificações sofridas pela microestrutura das blendas em função da temperatura, a heterojunção de volume foi submetida ao tratamento térmico.

O sistema inicial foi utilizado como ponto de partida e este foi aquecido até 423 K. Em seguida, os *ensembles* NVT e NPT foram aplicados até a obtenção do equilíbrio termodinâmico. Posteriormente, foi feito o processo de remoção do solvente seguindo os mesmos critérios utilizados para o sistema a 300 K, de modo que as remoções foram feitas em igual número de etapas, utilizando-se os *ensembles* canônicos NPT e NVT para a equilibração, seguida de produção em NPT.

A temperatura de 423 K foi escolhida por estar próxima do ponto de fusão do P3HT e ser a média utilizada por vários autores experimentais

(ver Seção 3.4.4). A temperatura foi mantida em torno da mudança de fase do P3HT durante as etapas de remoção até a formação dos filmes e os demais parâmetros permaneceram inalterados. Após a completa remoção do solvente, foi simulada uma produção de 100,0 ns em NPT, também a 423 K. Em seguida, a HJV foi resfriada retornando à temperatura ambiente. A Figura 24 ilustra os procedimentos realizados durante o tratamento térmico.

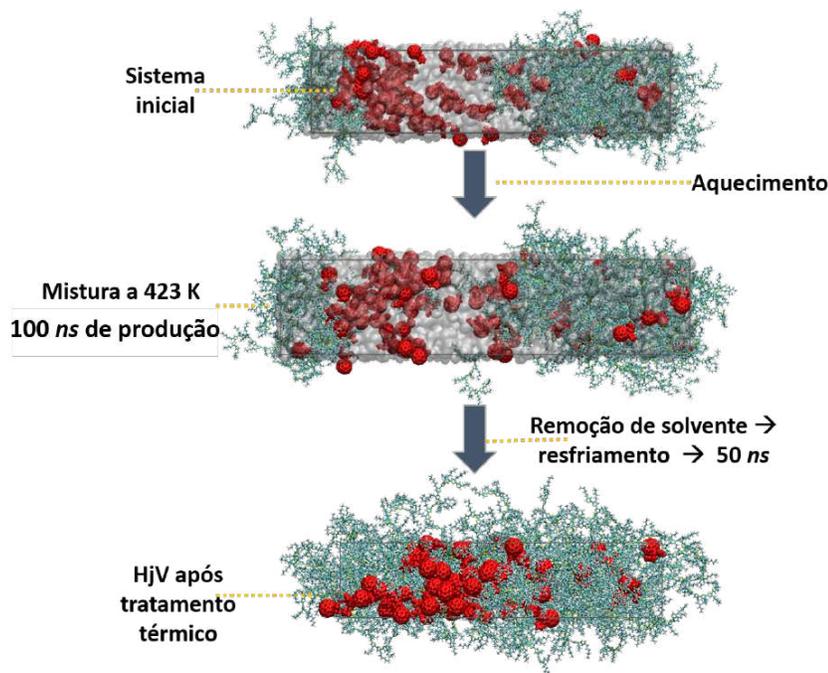


Figura 24 – Protocolo utilizado para tratamento térmico. Os sistemas iniciais foram aquecidos até 423 K; a etapa seguinte consistiu da produção de 100,0 ns. Finalmente, o sistema foi resfriado, retornando à temperatura ambiente. Cores: azul, P3HT; vermelho, PCBM; branco, o-DCB.

De acordo com a literatura experimental, a taxa de resfriamento empregada pode influenciar na cristalização do P3HT e modificar a morfologia dos filmes. Não há, no entanto, uma discussão aprofundada a este respeito.^{21,120} Com a finalidade de verificar a influência da taxa de resfriamento, foram estudados dois modelos diferentes: no primeiro deles, a temperatura foi imediatamente reduzida para 300K, e no segundo, a

temperatura foi reduzida a uma taxa de 25 K, totalizando 5 estágios (no último, a redução foi de 23 K). A cada ciclo, os sistemas foram equilibrados por 1,0 ns nos *ensembles* NPT e NVT, seguidos de produção em NPT por 5 ns. Uma vez resfriados, os sistemas foram submetidos à produção por 50,0 ns.

A caixa contendo os 5% de solvente residual também foi simulada sob tratamento térmico, segundo a mesma metodologia. Após uma produção de 100,0 ns a 423 K, o filme foi resfriado à temperatura de 300 K instantaneamente, tendo sido efetuadas as equilibrações em NPT e NVT, seguidas da produção de 50,0 ns em temperatura ambiente.

4.5 Análises

As energias dos sistemas foram avaliadas em cada fase das simulações para a verificação do equilíbrio termodinâmico. Para a investigação estrutural e morfológica dos filmes, analisou-se o perfil das cadeias de P3HT e suas características nos domínios próximos da interface P3HT:PCBM.

4.5.1 *End-to-end*

A distância *end-to-end*, que traduzido do inglês seria a distância de “ponta a ponta”, é a distância média quadrática entre os extremos da cadeia principal.^{156,157} Esta é uma medida importante na caracterização conformacional e espacial das cadeias poliméricas, e seu cálculo é feito medindo-se a distância entre o primeiro e o último átomos de carbono da cadeia principal. A distância *end-to-end* foi calculada para todos os sistemas de P3HT.

4.5.2 Ângulos diedros

Conforme discutido no capítulo de revisão, segundo a literatura, há divergências quanto a conformação do P3HT ser planar. A planaridade foi estudada a partir da distribuição dos ângulos diedros entre os anéis de P3HT em todas as condições testadas.

Os ângulos diedros são definidos como o ângulo formado pelo encontro de dois semiplanos (constituídos por quatro ligações) originados na mesma reta.^{9,158} A planaridade da cadeia polimérica é evidenciada pela maior distribuição destes ângulos médios, em torno de 0° ou 180°, e tal planaridade tende a beneficiar o transporte de carga em razão da melhor interação entre as ligações π .⁶⁷⁻⁶⁹

4.5.3 Raio de giro

A cadeia polimérica é um conjunto de elementos de massa, e tais elementos se localizam a determinada distância do centro de gravidade. O raio de giro corresponde ao quadrado da distância média do centro de massa. Esta é uma medida relevante na análise estrutural dos polímeros, que permite a avaliação da compactação das cadeias. O cálculo é feito segundo a Equação 4.1:^{9,157} em que r_i é a distância do centro de gravidade do átomo i , e m é a massa de cada um deles.

$$R_g^2 = \frac{\sum_i m r_i^2}{\sum_i m} \quad (4.1)$$

4.5.4 Fator de estrutura

O fator de estrutura é importante na análise de macromoléculas em solução em termos de enovelamento, agregação, conformação e organização destes sistemas. Uma das ferramentas para a análise do fator de estrutura é o SAXS (ver Seção 3.4.5), em que o sinal do espalhamento vem da diferença na média de densidade de elétrons, $\Delta\rho(r)$, entre as moléculas de soluto, $\rho(r)$, e de solvente, ρ_s , conforme a Equação 4.2:^{159,160}

$$\Delta\rho(r) = \rho(r) - \rho_s \quad (4.2)$$

Essa técnica tem sido empregada experimentalmente para a caracterização das blendas de P3HT:PCBM, uma vez que existe um contraste significativo entre as densidades eletrônicas do P3HT e do PCBM, de modo que quanto mais “misturados” estiverem os materiais, menor será a intensidade do sinal em função da diminuição do contraste. Isso torna a técnica adequada para a análise da separação de fase dessas H_jV's, por exemplo.¹¹⁹ Os picos resultantes do espalhamento são associados a distâncias, a partir da razão exibida na Equação 4.5.4:¹¹⁹

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (4.3)$$

Existem alguns algoritmos que permitem a realização deste experimento computacionalmente, sendo que o GROMACS utiliza o método denominado Cromer.^{150,161–163}

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo prévio de diferentes conformações do P3HT com mecânica quântica mostrou que, independente da configuração inicial, as estruturas tendem à conformação sindiotática, ou seja, os grupos laterais se encontram dispostos de maneira alternada com relação à cadeia principal. Em termos de planaridade, os resultados são semelhantes: a média dos ângulos diedros diferiu entre os modelos em apenas 5° , variando entre 33° e 38° . Conforme discutido no Capítulo 4, foram testadas três configurações iniciais: sindiotática, com a direção dos grupos laterais alternada a cada dois monômeros e atática. As distâncias *end-to-end* para cada uma dessas conformações foram, respectivamente, $5,22 \text{ nm}$, $5,25 \text{ nm}$ e $5,47 \text{ nm}$. O fato de todas as moléculas apresentarem sindiotaticidade, planaridade e distâncias *end-to-end* semelhantes, indica que essa é a configuração mais estável, ou seja, a que possui menor energia. A Figura 25(a), (b) e (c) mostra as três moléculas após a otimização com o método AM1; a molécula utilizada nas simulações com DM foi a terceira.

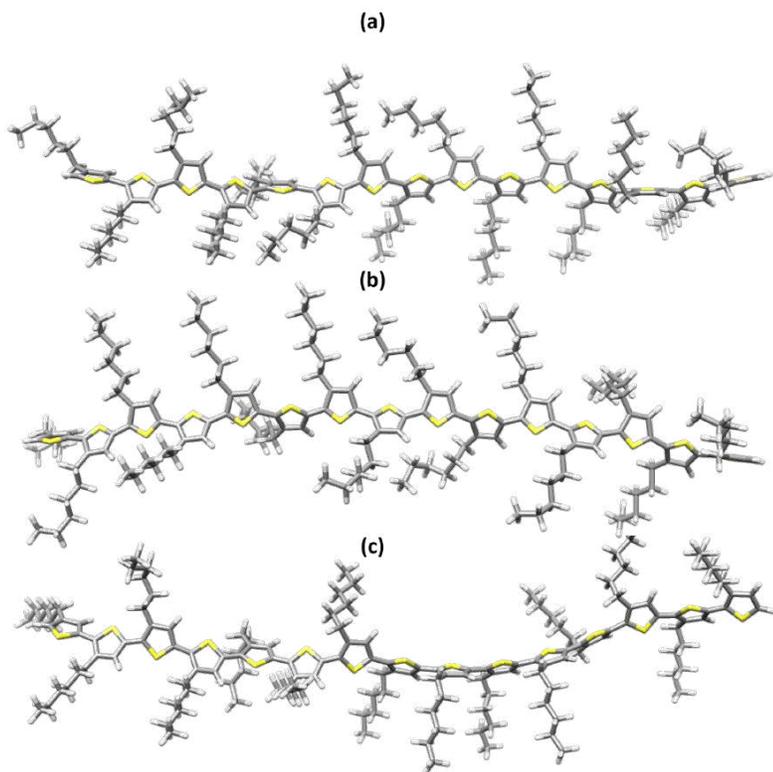


Figura 25 – Moléculas de P3HT otimizadas com o método semi-empírico AM1. Configurações estudadas: (a) sindiotática; (b) com grupos laterais alternados a cada dois monômeros; (c) atática. Cores: cinza, carbono; branco, hidrogênio; amarelo, enxofre.

5.1 Sistemas iniciais

A ausência de vazios nos sistemas iniciais obtidos após produção de 5,0 ns mostra que a metodologia empregada garantiu a existência de misturas em fase condensada. Os sistemas de P3HT:o-DCB e PCBM:o-DCB, Figura 26(a) e (b), mostram que o P3HT se encontra mais uniformemente distribuído ao longo da caixa do que o PCBM, que se aglomera na região central. Isso indica que o P3HT é mais solúvel em o-DCB do que o PCBM. Já para o sistema da mistura P3HT:PCBM:o-DCB, Figura

26(c), observa-se a formação de domínios distintos, sendo uma região da caixa rica em PCBM, outra em P3HT e uma região central menos homogênea com a presença mais equilibrada de ambos os componentes.

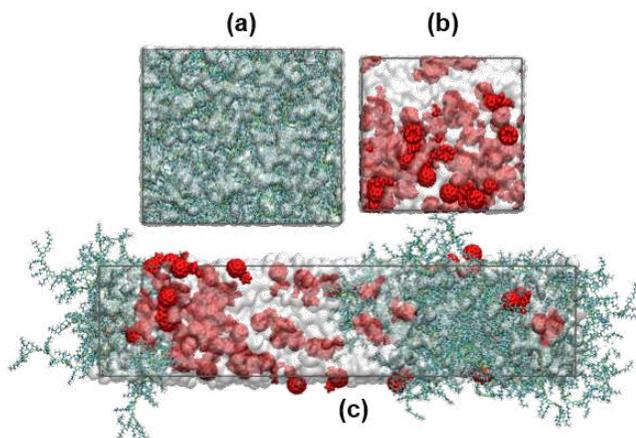


Figura 26 – Sistemas iniciais após a produção de 5,0 ns. (a) P3HT:o-DCB; (b) PCBM:o-DCB; (c) P3HT:PCBM:o-DCB. Cores das moléculas: azul, P3HT; vermelho, PCBM, cinza, o-DCB.

A análise energética, Figura 27(a) e (b), mostra que, embora existam domínios distintos e formação de aglomerados nos sistemas, estes se encontram equilibrados no intervalo de tempo simulado. Observou-se que no sistema de P3HT:o-DCB as interações entre os componentes são menos repulsivas que as demais, confirmando que o P3HT tem mais afinidade com o solvente do que o PCBM. O sistema que apresentou a maior densidade foi o de PCBM, o que condiz com a tendência de agregação verificada. A densidade para os três sistemas está representada na Figura 27(c).

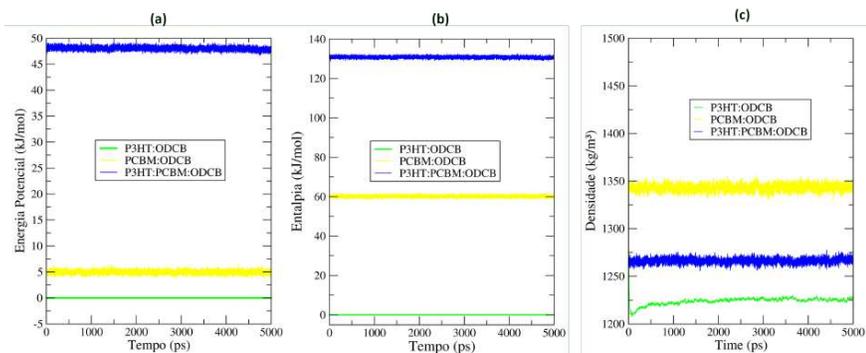


Figura 27 – Representação das energias e densidade em função do tempo dos sistemas antes da remoção do solvente: (a) Energia Potencial, (b) entalpia e (c) densidade. Cores: verde - P3HT:o-DCB; amarelo - PCBM:o-DCB e azul - P3HT:PCBM:o-DCB.

5.2 Remoção do solvente e formação dos filmes a 300 K

Com a eliminação do solvente, a maior redução no volume da caixa foi observada para o sistema PCBM:o-DCB, que apresentou cerca de 17% do volume inicial. Os volumes dos modelos em equilíbrio para os sistemas de P3HT, PCBM e H₂V foram, respectivamente, 350, 85 e 445 nm³.

A metodologia empregada na remoção do solvente se mostrou adequada na medida em que os sistemas se mantiveram energeticamente equilibrados durante as etapas, e não foram observados vazios nos filmes formados. A tendência verificada para as misturas iniciais se manteve, de modo que os componentes se apresentaram mais homoganeamente distribuídos no sistema de P3HT:o-DCB, Figura 28, do que no sistema de PCBM:o-DCB, Figura 29. No caso da mistura de P3HT:PCBM:o-DCB, Figura 30, constatou-se uma tendência de agregação do PCBM, que se aglomerou em determinada região da caixa. As moléculas de o-DCB remanescentes após cada etapa de remoção se concentraram em torno desta área, apontando para a possibilidade de que o solvente é o meio pelo qual os semicondutores se difundem pela caixa.

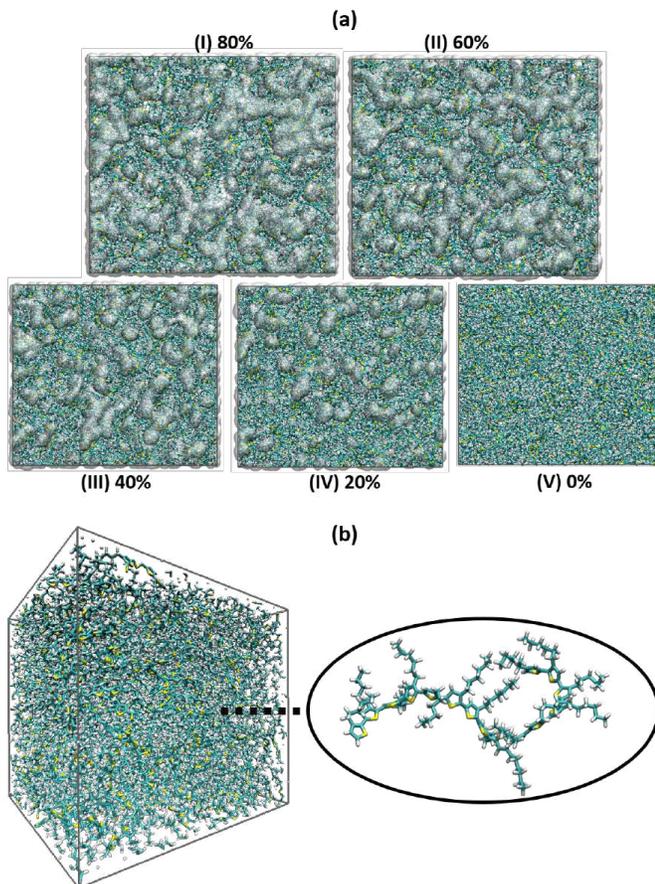


Figura 28 – (a) Etapas de remoção do solvente para o sistema P3HT:o-DCB. As porcentagens indicam a quantidade de solvente restante na caixa após cada etapa de remoção. I) 80% (56900 átomos); II) 60% (52100 átomos); III) 40% (47300 átomos) IV) 20% (42500 átomos) V) 0% - filme (37700 átomos). Cores das moléculas: azul, P3HT; cinza, o-DCB (b) Filme com molécula 56 de P3HT em destaque para melhor visualização. Cores dos átomos: azul, carbono; branco, hidrogênio; amarelo, enxofre.

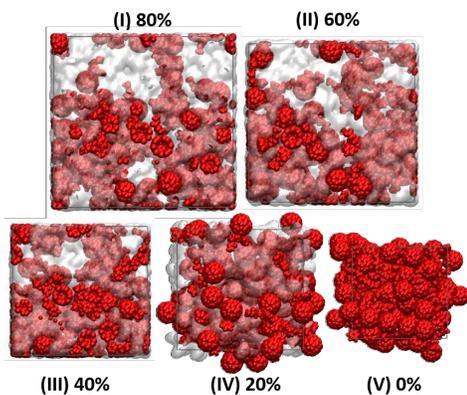


Figura 29 – Etapas de remoção do solvente para o sistema PCBM:o-DCB. As porcentagens indicam a quantidade de solvente restante na caixa após cada etapa de remoção. I) 80% (25800 átomos); II) 60% (21000 átomos); III) 40% (16200 átomos) IV) 20% (11400 átomos) V) 0% - filme (6600 átomos). Cores: vermelho, PCBM e cinza, o-DCB.

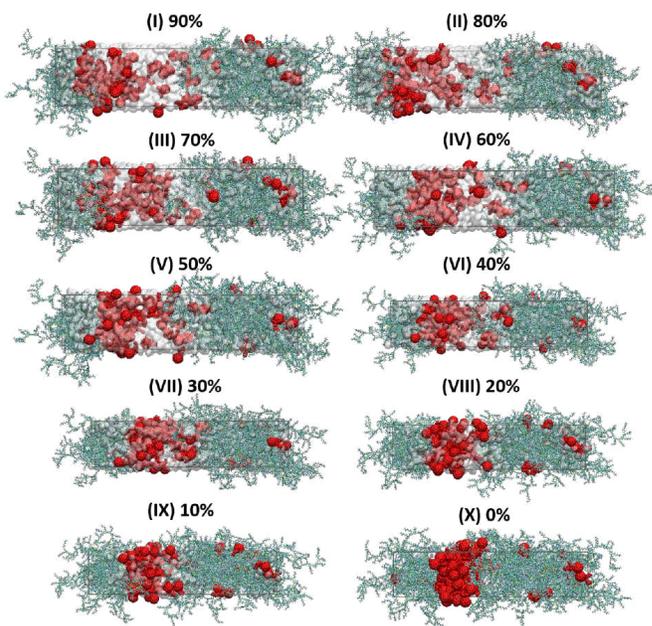


Figura 30 – Etapas de remoção do solvente do sistema P3HT:PCBM:o-DCB. As porcentagens indicam a quantidade de solvente restante em cada etapa. I) 90% (87500 átomos); II) 80% (82700 átomos); III) 70% (77900 átomos); IV) 60% (73100 átomos); V) 50% (68300 átomos); VI) 40% (63500 átomos); VII) 30% (58700 átomos); VIII) 20% (53900 átomos); IX) 10% (49100 átomos); X) 0% - filme (44300 átomos). Cores: azul - moléculas de P3HT, vermelho - moléculas de PCBM e cinza - moléculas de o-DCB.

Os sistemas se mantiveram em equilíbrio durante as produções de 5,0 ns, em todas as etapas. Para as três misturas, a energia potencial diminuiu conforme as moléculas de solvente foram removidas, Figura 31, indicando o processo de formação do filme e aumento da estabilidade

do sistema. O padrão se manteve em relação ao observado nos sistemas iniciais, de modo que as interações entre as moléculas de P3HT e o-DCB são menos energéticas, dada a melhor solubilidade. A formação do filme de P3HT foi o processo mais espontâneo entre os três, e, portanto, o mais favorecido.

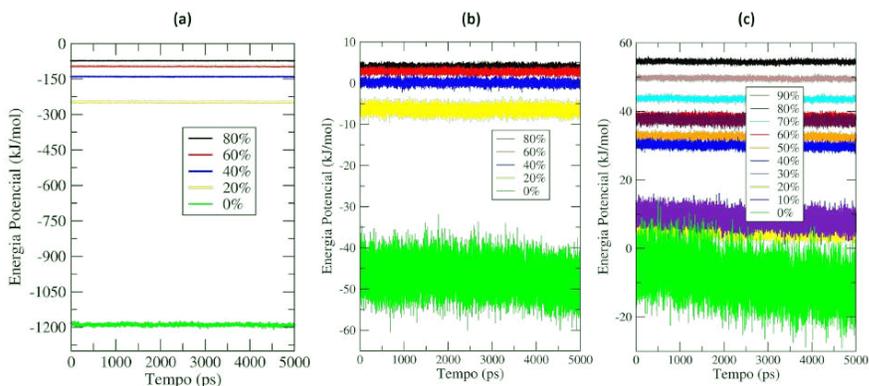


Figura 31 – Evolução da energia potencial nos sistemas durante o processo de remoção do solvente. (a) P3HT:o-DCB (b) PCBM:o-DCB (c) HjV. As porcentagens nas legendas indicam a quantidade de solvente restante na caixa após cada etapa de remoção.

A entalpia, no entanto, aumenta durante a evaporação do solvente em todos os sistemas, resultando em uma variação de entalpia padrão (ΔH^0) positiva, Figura 32. Esse comportamento aponta para uma formação do filme entrópica em um processo endotérmico.

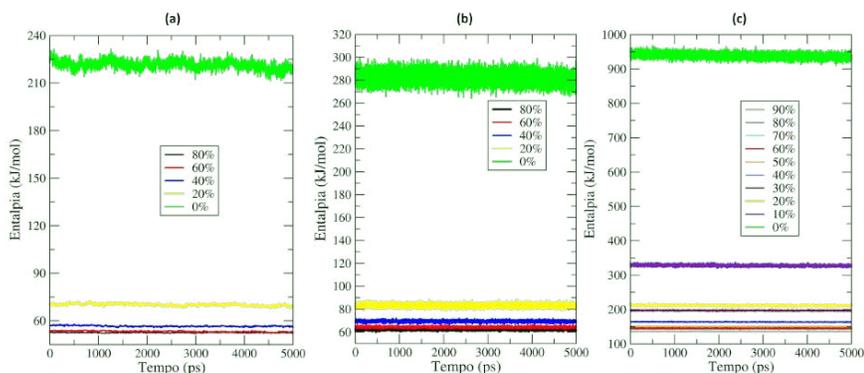


Figura 32 – Evolução da entalpia nos sistemas durante o processo de remoção do solvente. (a) P3HT:o-DCB (b) PCBM:o-DCB (c) HjV. As porcentagens indicam a quantidade de solvente restante nos sistemas após cada etapa de remoção.

5.2.1 Distância end-to-end e ângulos diedros

A distância média entre o primeiro e o último monômero das cadeias principais do P3HT foi calculada para cada etapa de remoção do solvente e após a formação do filme, na mistura de P3HT e em presença de PCBM. Para a molécula inicial, a distância entre os átomos C1 e C144 foi de 5,47 nm, como pode ser observado na Figura 33.

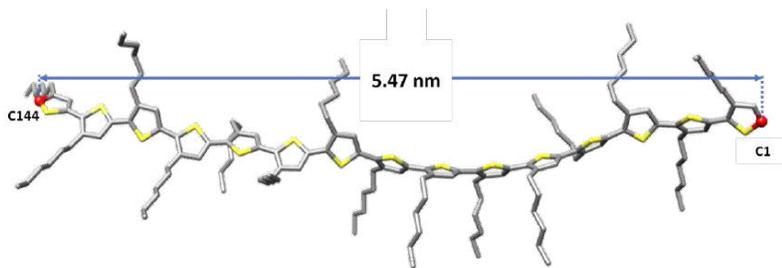


Figura 33 – Arranjo conformacional do P3HT e distância end-to-end da cadeia principal utilizada para compor os sistemas. Os átomos de Carbono destacados na cor vermelha são o primeiro e o último da cadeia principal, C1 e C144.

Em ambos os sistemas, verificou-se um encurtamento significativo das cadeias poliméricas. Para o sistema de P3HT, a redução na distância

end-to-end na última etapa de remoção do solvente correspondeu a $\approx 56\%$ em relação à molécula inicial, com um valor médio de $2,40 \text{ nm}$,

Figura 34(a). Para o sistema de P3HT:PCBM, a distância média foi de $2,62 \text{ nm}$ após a completa eliminação das moléculas de diclorobenzeno. Isso representou um encurtamento de $\approx 52\%$, Figura 34(b).

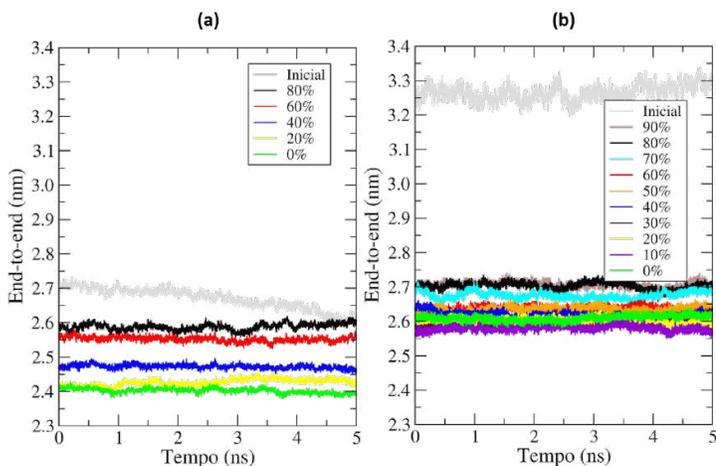


Figura 34 – Variação da distância (“*end-to-end*”) em função do tempo, ao longo das etapas de remoção do solvente. (a) P3HT:o-DCB (b) P3HT:PCBM:o-DCB. As porcentagens indicam a quantidade de solvente restante na caixa após cada etapa de remoção.

Em ambos os gráficos, portanto, observa-se a tendência de encurtamento para o P3HT. Conforme discutido na Seção 3.5.2.4, Gilbert *et al.*⁶⁴ também observaram esse comportamento de encurtamento para o P3HT em suas simulações. Analisando a Figura 34, no entanto, em presença de PCBM essa tendência parece ser minimizada, uma vez que houve uma diferença de cerca de $2,2 \text{ \AA}$. Essa variação pode ser considerada pequena, mas que pode ser significativa considerando-se que o comprimento médio de uma ligação química C – C e da instabilidade de Peierls⁶ são, aproximadamente, $1,5 \text{ \AA}$ e $0,1 \text{ \AA}$, respectivamente. Além disso, os gráficos representam apenas uma média sobre todas as moléculas do sistema durante a trajetória da simulação; em uma análise qualitativa, esse comportamento aponta para uma tendência.

Uma vez observado que as interações com as moléculas de PCBM não são as responsáveis pelo encurtamento da distância *end-to-end* das cadeias principais de P3HT, pelo contrário, elas o minimizam, as possibilidades são que tal comportamento se deva: (i) às interações intermoleculares P3HT e solvente; ou (ii) às interações inter e intramoleculares das moléculas de P3HT. Analisando a evolução da distância *end-to-end* durante a remoção do solvente, Figura 34(a) e (b), a hipótese mais provável é a segunda, uma vez que na medida em que o solvente é removido, a distância *end-to-end* diminui nos dois sistemas. A simulação de 50,0 ns do sistema contendo apenas as moléculas do polímero confirmou isso, tendo sido observado um encurtamento de $\approx 64\%$ (3,5 nm) em relação à molécula inicial, Figura 35. Para o sistema de P3HT puro, a diminuição da distância *end-to-end* foi 16% maior em relação às moléculas do filme de P3HT, e 24% maior em relação às moléculas do filme de P3HT:PCBM, o que leva a concluir que essa diminuição se deveu às interações com o próprio P3HT. A presença do PCBM e do solvente minimizaram o encurtamento sofrido pelo polímero, resultando, portanto, em cadeias mais estendidas.

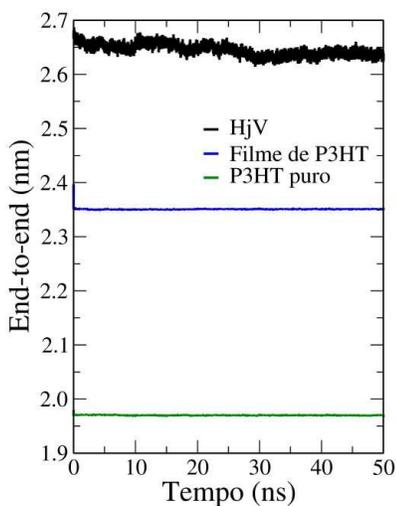


Figura 35 – Distância *end-to-end* ao longo da produção de 50,0 ns para a HjV, o filme de P3HT e o sistema contendo apenas moléculas de P3HT. Cores: preto, HjV; azul, filme de P3HT; verde, P3HT puro.

De fato, as moléculas de solvente mantiveram as cadeias de P3HT mais “abertas”, e na medida em que este foi removido, as moléculas de P3HT interagiram mais entre si. Um maior empilhamento co-facial π - π das cadeias de P3HT poderia ser mais favorável energeticamente. Conforme visto na Seção 3.4.1.1, a transferência de carga entre cadeias também é facilitada em função deste maior empilhamento.^{21,88} No entanto, os grupos laterais alquila (não-polares) atuaram como “separadores” entre as cadeias principais e impediram a maior interação intermolecular. Ao buscar uma configuração mais estável, portanto, as cadeias se enovelaram para que pudessem interagir melhor entre si.

A média dos ângulos diedros da molécula de P3HT inicial foi de aproximadamente 40°. Após as simulações de DM, verificou-se que o polímero não é totalmente planar em nenhuma das situações analisadas. Conforme discutido na Seção 3.4.1, alguns autores chegaram à conclusões semelhantes com relação à planaridade do P3HT.^{68,69} Em todos os sistemas aqui estudados, a configuração mais estável para o P3HT é aquela em que a maior probabilidade de ângulos diedros ocorre em torno de 30° e, embora haja uma população considerável a 0°, ela não é máxima em nenhuma circunstância. Contudo, a 30°, a menor probabilidade é encontrada para a heterojunção de volume, o que leva à conclusão de que as interações com as moléculas de PCBM contribuem para o aumento do grau de planaridade. Essas informações podem ser verificadas na Figura 36, que mostra a distribuição dos ângulos diedros das cadeias poliméricas no filme de P3HT, na heterojunção de volume e no sistema de P3HT puro após as produções.

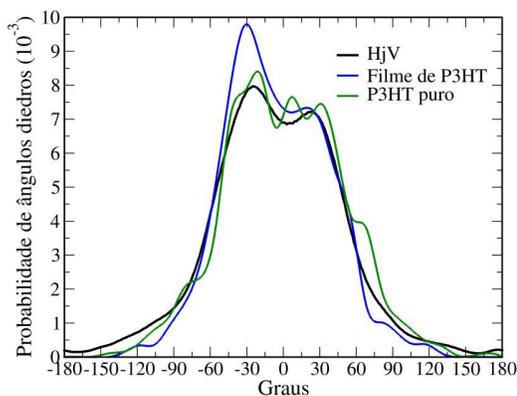


Figura 36 – Probabilidade de ângulos diedros para a HJV, para o filme de P3HT e para o sistema de P3HT puro. Cores: preto, HJV; azul, filme de P3HT; verde, P3HT puro.

Levando-se em conta os resultados de distância *end-to-end* e distribuição de ângulos diedros, entende-se que as torções e o encurtamento relativo das moléculas do polímero decorrem das interações próprias do P3HT, sendo amenizadas pelas interações com as moléculas de solvente e de PCBM, que conferiram maior planaridade aos oligômeros.

5.2.2 Densidade, domínios de distribuição e fator de estrutura

A Figura 37 mostra a variação da densidade dos sistemas ao longo do processo de secagem. É possível observar tendência semelhante nos sistemas de P3HT:o-DCB e de P3HT:PCBM:o-DCB, em que a densidade diminui conforme o solvente é removido, apresentando o menor valor para o filme formado. A redução da densidade em ambos os sistemas é de cerca de 9%. Já o sistema PCBM:o-DCB apresenta um comportamento oposto, em que a densidade aumenta a cada etapa da remoção do solvente, com o maior valor para o filme formado; o aumento é de cerca de 12%. A partir destes resultados, pode-se inferir que o PCBM possui empacotamento mais denso, o que pode estar relacionado ao seu formato esférico. Destaca-se que a HJV apresentou valores de densidade

muito próximos nas etapas de remoção, sobretudo nas primeiras. Das quantidades de 90 a 50% de solvente restantes na caixa, a variação da densidade foi, em média, de $0,02 \text{ g/cm}^3$.

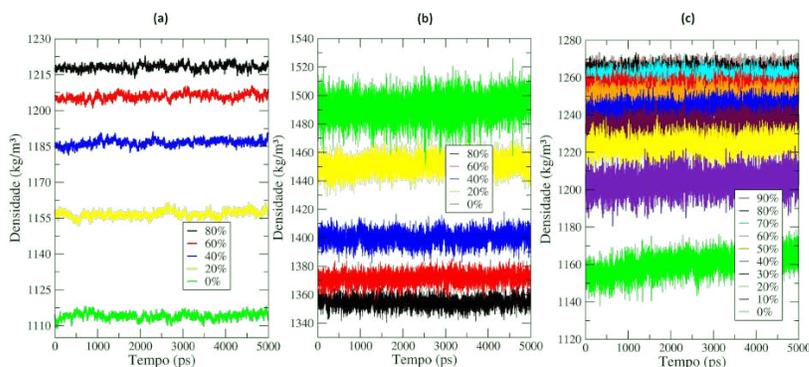


Figura 37 – Densidade dos sistemas durante o processo de remoção do solvente. (a) P3HT:o-DCB (b) PCBM:o-DCB (c) P3HT:PCBM:o-DCB. As porcentagens mostradas nas legendas indicam a quantidade de solvente restante na caixa após cada etapa de remoção.

Para a heterojunção de volume, observou-se a formação de um aglomerado de PCBM e esse comportamento está em concordância com o que é frequentemente descrito em estudos experimentais.^{42,49,65,91,101} Conforme discutido na Seção 3.3 do Capítulo 3, a existência de agregados exerce influência na eficiência de conversão dos dispositivos, uma vez que os domínios de separação de fase precisam ser inferiores ao comprimento de difusão do éxciton para que haja uma condição favorável aos processos de difusão e dissociação de cargas.^{48,50-54} Alguns autores afirmam que esse comprimento é limitado em $10,0 \text{ nm}$,^{21,49} mas valores de cerca de $20,0 \text{ nm}$ também são encontrados na literatura.⁴² A extensão do aglomerado no filme obtido após os $100,0 \text{ ns}$ foi de cerca de $4,0 \text{ nm}$ e, considerando as condições periódicas de contorno, ele ocorreria a cada 12 nm do comprimento do filme. Essas informações podem ser verificadas na Figura 38, que mostra a densidade do PCBM, do P3HT e do filme ao longo do comprimento da caixa após a completa secagem do solvente.

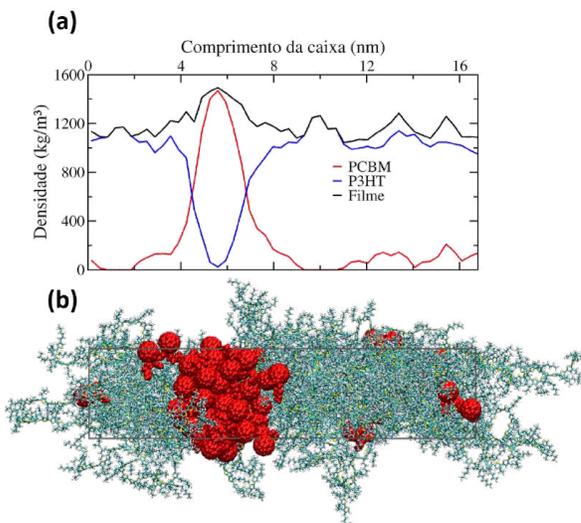


Figura 38 - Distribuição dos domínios. (a) Perfil da densidade ao longo do comprimento da caixa (b) heterojunção de volume. Cores: vermelho, PCBM; azul, P3HT.

A partir da relação entre a distribuição das densidades ao longo da caixa e a proporção em massa de PCBM utilizada, é possível fazer uma análise a respeito das fases da HjV. O pico principal da densidade do filme, cerca de $1495,0 \text{ kg/m}^3$, é encontrado na região entre $4,0$ e $8,0 \text{ nm}$ do comprimento da caixa, onde ocorre o aglomerado de PCBM. Este valor corresponde à densidade do filme de PCBM resultante do sistema PCBM:o-DCB. Como pode ser observado na Figura38, existem regiões da caixa onde há um domínio do P3HT, e outras em que não há a mesma homogeneidade, com a presença de moléculas de PCBM, como entre $12,0$ e $16,0 \text{ nm}$. Nesta região, a densidade é de cerca de $1150,0 \text{ kg/m}^3$, valor próximo da média para a mistura P3HT:PCBM (ver Figura 37). Esse perfil de distribuição aponta para a possível existência de três fases, sendo P3HT e PCBM cristalinos, e mistura amorfa de ambos. Essa distribuição de domínios já foi reportada previamente.^{23,106,107}

A explicação para essa aglomeração das moléculas de PCBM pode se apoiar em alguns fatores. O primeiro deles, relacionado à solubilidade limitada dos fulerenos; além disso, as moléculas de PCBM interagem melhor entre si do que com as moléculas de P3HT, e esta seria, portanto,

a configuração de menor energia. Há ainda um terceiro fator, relacionado à miscibilidade limitada do PCBM em P3HT, estimada em cerca de 25%.^{64,104,105} Utilizando uma concentração de PCBM acima desse limite, ocorre a formação de agregados, conforme apresentado na Seção 3.4. A proporção em massa de PCBM empregada na composição da heterojunção de volume, que foi de cerca de 27%, está ligeiramente acima de tal limite, o que explicaria a existência desses três domínios.

O fator de estrutura é uma ferramenta útil para esse tipo de caracterização. A Figura 39 mostra o fator de estrutura para os filmes de P3HT e PCBM, o sistema de P3HT puro, a H_jV e para cada um dos componentes na blenda. A Tabela 2 mostra os valores de q referentes aos picos encontrados e suas respectivas distâncias associadas; os valores de q são dados em nm^{-1} e as distâncias em nm .

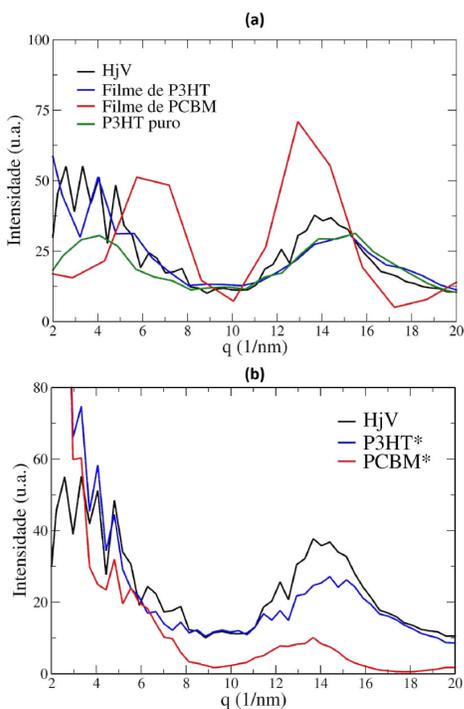


Figura 39 – Fator de estrutura. (a) Curvas para a H_jV (preto), o filme de P3HT (azul), o filme de PCBM (vermelho) e para o sistema de P3HT puro (verde); (b) curvas a H_jV (preto) e para cada componente da blenda individualmente (P3HT* em azul e PCBM* em vermelho).

Tabela 2 – Fator de estrutura: valores de q e suas respectivas distâncias associadas.

Sistema	q_1	d_1	q_2	d_2
P3HT puro	4,07	1,54	15,49	0,41
Filme de P3HT	4,02	1,56	15,27	0,41
Filme de PCBM	5,75	1,09	12,97	0,48
HjV	3,69	1,70	14,42	0,44
P3HT*	3,69	1,70	15,07	0,42
PCBM*	-	-	13,67	0,46

¹*Componentes individuais na HjV.

Comparando-se a curva do sistema de P3HT puro com a do filme de P3HT obtido da mistura em o-DCB é possível inferir a respeito do efeito provocado pelo solvente na estrutura das cadeias poliméricas. A curva do P3HT puro não apresenta picos, ao invés disso, são exibidas duas bandas com máximos em $q_1 = 4,07 \text{ nm}^{-1}$ e $q_2 = 15,49 \text{ nm}^{-1}$, correspondendo às distâncias associadas de $1,54 \text{ nm}$ e $0,41 \text{ nm}$, respectivamente. No filme de P3HT, distâncias semelhantes são encontradas ($d_1 = 1,56 \text{ nm}$ e $d_2 = 0,41$), de modo que os valores de q se deslocam ligeiramente para a esquerda. Em q_2 as curvas se sobrepõe em formato de banda; em q_1 , no entanto, surge um pico. Essas distâncias correspondem ao espaçamento entre os planos lamelares e ao empilhamento π - π , respectivamente.¹²¹⁻¹²⁵

O fato de não haver picos para o sistema de P3HT puro sugere uma estrutura amorfa; o surgimento do pico para o filme de P3HT, no entanto, aponta para a existência de uma organização estrutural não observada no sistema de P3HT puro. As interações com as moléculas de solvente, portanto, provocaram um aumento no espaçamento lamelar, além de conferirem certo ordenamento. A partir desses resultados, pode-se inferir que há uma mudança na organização do polímero como consequência de suas interações com o diclorobenzeno, que aumentaram seu grau de estruturação. Conforme discutido na Seção 3.4.1.1, o maior grau de organização da matriz polimérica tende a ser benéfico ao processo de transporte de carga.

A curva referente à H_jV apresentou duas distâncias similares às encontradas no P3HT puro e no filme de P3HT, relacionadas à periodicidade lamelar e ao empilhamento π - π . Em $q_2 = 14,42 \text{ nm}^{-1}$, houve uma sobreposição parcial das bandas, que é associada à distância de $d_2 = 0,44 \text{ nm}$, pouco maior que a de $0,41 \text{ nm}$ observada nos outros sistemas de P3HT. Em q_1 , é possível verificar a existência de vários picos que se sobrepõe à banda exibida para o sistema de P3HT puro e ao pico encontrado no filme de P3HT, com valor médio de $3,69 \text{ nm}^{-1}$. Isso indica o aumento no grau de organização a partir das interações com as moléculas de PCBM, uma vez que picos bem definidos se relacionam à existência de uma estruturação. Essa alteração no ordenamento a partir das interações com o PCBM também foi reportada por Ramani e Alam¹²⁵. Em ambos os picos, houve um deslocamento para distâncias maiores; esse aumento no espaçamento do P3HT em função da sua mistura com o PCBM já foi reportado por outros^{125,127,128} e é caracterizado por um maior “estiramento” das cadeias e pela presença intercalada do PCBM em torno das fronteiras dos domínios cristalinos de P3HT. Esse resultado corrobora, também, com o que foi discutido na Seção 5.2.1, em que observaram-se cadeias mais estendidas.

O mesmo valor de q_1 encontrado na H_jV é visto para o P3HT* na mistura (Figura 39(b)) e está relacionado ao espaçamento lamelar, sendo $0,14 \text{ nm}$ maior do que o observado para o filme de P3HT, o que confirma a alteração na estrutura da matriz polimérica em função da mistura com o PCBM. Distância similar à de $0,44 \text{ nm}$, que se refere ao q_2 da curva da H_jV, é vista para o P3HT* na mistura, no valor de $d_2 = 0,42$, relacionada ao empilhamento π - π , conforme mencionado. A ocorrência de bandas e picos associados ao P3HT se relaciona à existência de regiões amorfas e domínios semicristalinos, conforme constatado pelos autores mencionados nesta seção e na Seção 3.4.5. Além disso, o sinal observado para o PCBM* na blenda, região de $q = 13,67 \text{ nm}^{-1}$, indica a formação de cristais. Esses resultados aliados aos apresentados na distribuição de domínios e densidades, confirmam a existência das três fases, sendo, regiões semicristalinas de P3HT e de PCBM, e a mistura amorfa de ambos.

Analisando o fator de estrutura para o filme de PCBM, é possível observar a existência de dois valores de q que podem ser associados à distâncias. Em $q_1 = 5,75 \text{ nm}^{-1}$ existe um pico que corresponde à distância de $d_1 = 1,09 \text{ nm}$. Em $q_2 = 12,97 \text{ nm}^{-1}$, o pico se associa à distância de $d_2 = 0,48 \text{ nm}$. A Figura 40 apresenta uma proposição da distância d_1 , com base na medida intramolecular encontrada no filme de PCBM. De acordo com a literatura, para o PCBM, as distâncias associadas a picos que se localizam em intervalos de q que variam de 12 a 15 nm^{-1} , como no caso de q_2 , se relacionam à formação de cristais.^{124,164}

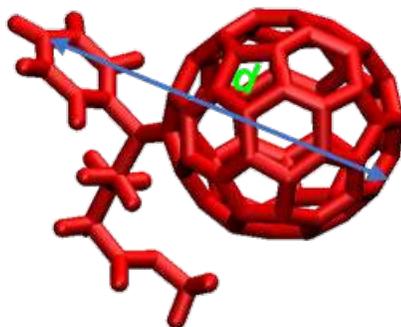


Figura 40 – Molécula de PCBM indicando a distância associada ao pico q_1 do fator de estrutura para o filme de PCBM (ver Figura 39e Tabela2). A distância se aproxima das encontradas em moléculas do referido filme, medidas manualmente em *software*.

A partir da análise dos dados de distância *end-to-end*, distribuição de ângulos diedros, domínios de densidade e fator de estrutura, foi observado a H_jV é constituída por três fases, a partir do surgimento de um domínio cristalino de PCBM. O P3HT apresenta uma tendência de encurtamento, o que, aliado ao fato de não ser majoritariamente planar, contribui para o aumento do grau de desordem dentro do filme. A partir das interações com o solvente, e, sobretudo, com o PCBM, no entanto, tais tendências são minimizadas. Foi observada uma diminuição no encurtamento e um pequeno aumento na planaridade para as cadeias poliméricas.

Análises do fator de estrutura confirmaram as mudanças estruturais no P3HT em função da mistura com o solvente e com o PCBM, e pi-

cos mais intensos foram observados, indicando para o aumento no grau de cristalinidade. Deste modo, além de atuar como receptor de elétrons na dissociação dos éxcitons formados a partir da absorção de fótons, o PCBM também tem um papel importante na morfologia da camada ativa, na medida em que contribui para o aumento do grau de estruturação das cadeias poliméricas. O maior grau de ordenamento é desejável, tanto para a melhora na absorção, quanto para o transporte de carga até os eletrodos. O solvente também possui papel decisivo na morfologia da heterojunção de volume; além de possibilitar a mistura dos componentes, ele atua como o meio pelo qual as moléculas dos semicondutores se difundem.

5.3 Efeito da temperatura

Para o sistema sob temperatura elevada, a energia potencial aumentou a cada etapa de remoção do solvente, uma tendência oposta ao que foi observado à temperatura ambiente. A temperatura afastou as moléculas do seu estado de equilíbrio elevando a energia do sistema, o que tem boa concordância com o comportamento “energia *versus* distância interatômica”. Essas informações podem ser verificadas a partir das curvas de energia potencial durante as etapas de remoção do solvente, Figura 41. A Figura 42 mostra uma evolução da energia potencial para o sistema a 300 K e a 423 K em função da quantidade de solvente; os valores de energia correspondem às médias sobre as trajetórias das simulações. Nesse gráfico, é possível verificar melhor o comportamento distinto entre ambos. Até a quantidade de 30% de solvente, são pequenas as variações da energia nos dois sistemas; a partir daí, ela diminui para o sistema a 300 K e sobe abruptamente para a mistura a 423 K.

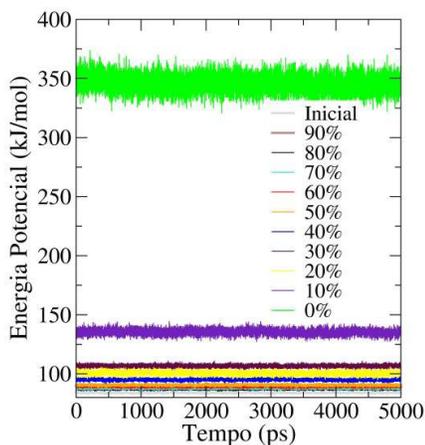


Figura 41 –Evolução da energia potencial durante o processo de remoção do solvente a 423 K. As porcentagens na legenda indicam a quantidade de solvente restante na caixa após cada etapa de remoção.

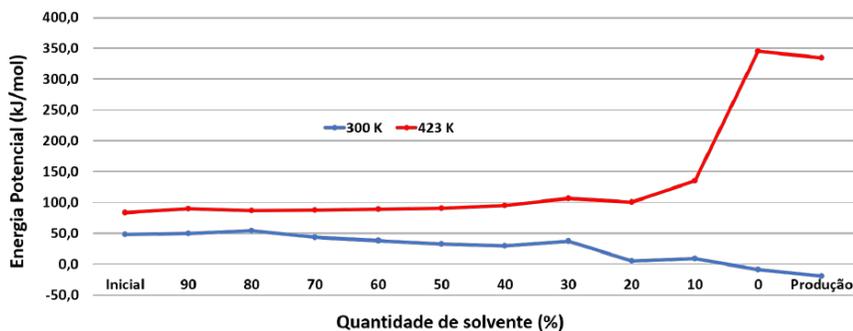


Figura 42 – Evolução da energia potencial em função da quantidade de solvente restante na caixa, em %. Cores: vermelho, sistema a 423 K; azul, sistema a 300 K.

Após a completa remoção do solvente, uma produção de 100,0 ns foi simulada a 423 K, antes que o sistema fosse novamente resfriado. A energia potencial durante essa produção está representada na Figura 43, juntamente com a curva obtida à temperatura ambiente, para comparação. Analisando este gráfico, nota-se que o sistema se encontra energeticamente equilibrado, embora as interações permaneçam repulsivas:

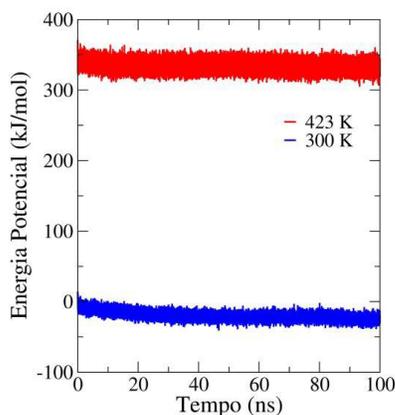


Figura 43 – Energia potencial ao longo da produção de 100,0 ns para os sistemas à temperatura ambiente e sob tratamento térmico. Cores: azul, HJV a 300 K; vermelho, HJV a 423 K.

Sob tratamento térmico, a formação do filme é entrópica e endotérmica, uma vez que à medida em que o solvente é removido, a entalpia aumenta, resultando em uma variação de ΔH° positiva, assim como observado à temperatura ambiente. Em comparação com os valores

observados sem o tratamento térmico, houve um aumento significativo da entalpia, de modo que a entropia teve influência ainda maior no processo de formação do filme. Este é um comportamento esperado, dada a elevação da temperatura e consequente aumento da desordem no sistema. A variação da entalpia em função do tempo ao longo do processo de evaporação do solvente para o sistema P3HT:PCBM:o-DCB a 423 K é exibida na Figura 44.

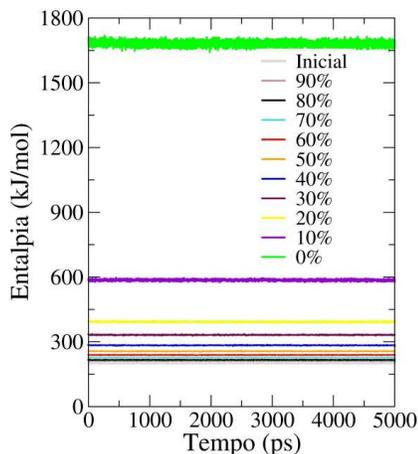


Figura 44 – Evolução da entalpia no sistema a 423 K durante o processo de remoção do solvente. As porcentagens na legenda indicam a quantidade de solvente restante na caixa após cada etapa de remoção.

5.3.1 Distância end-to-end e ângulos diedros

Na etapa inicial (com todas as moléculas de solvente), o encurtamento das cadeias de P3HT a 423K foi consideravelmente maior do que à temperatura ambiente. Nas demais etapas, o comportamento observado em ambos é semelhante, de modo que a distância *end-to-end* diminui a cada etapa de remoção do solvente e os valores são bem próximos. Na última etapa a 300 K, no entanto, houve um aumento de 0,6 Å na média da distância, enquanto que, a 423 K, o sistema mantém a tendência de encurtamento. Ao fim da remoção, as médias são semelhantes para as duas temperaturas. Observa-se, porém, uma maior variação ao longo do período de simulação para o sistema a 423 K, comportamento condizente com o aumento da agitação e velocidade das partículas. A distância média final após a produção de 100,0 ns é 1 Å maior para a molécula a 300 K. A variação da distância *end-to-end* para as misturas de P3HT:PCBM à temperatura ambiente e sob tratamento térmico durante

a remoção do solvente e ao longo da produção dos filmes está representada nas Figuras 45 e 46.

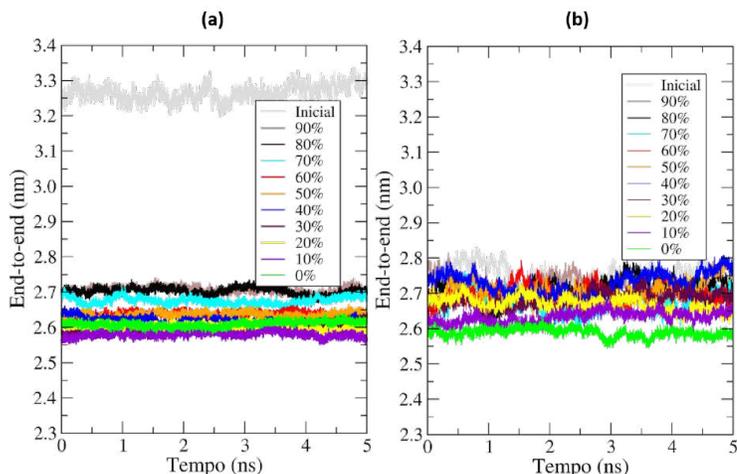


Figura 45 – Distância *end-to-end* ao longo das etapas de remoção do solvente para as misturas de P3HT:PCBM. (a) a 300 K; (b) a 423 K.

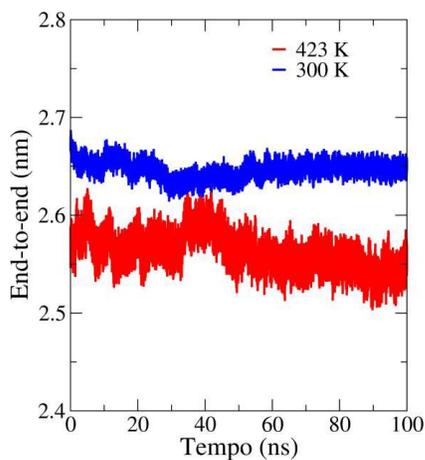


Figura 46 – Distância *end-to-end* ao longo da produção dos filmes de P3HT:PCBM. A *HjV* a 300 K é representada pela curva em azul e a *HjV* a 423 K é representada pela curva em vermelho.

Com relação aos ângulos diedros, existe uma alta população a 0° para o sistema a 423 K, mas, assim como nos outros sistemas, o pico máximo é observado na região de 30° . A maior torção foi observada

para o sistema sob temperatura elevada, em que o pico apresentou maior intensidade. A 423 K, o P3HT se encontra próximo de sua mudança de fase, com maior energia interna para mudanças conformacionais, o que permite maiores graus de torção. A distribuição dos ângulos diedros das cadeias principais de P3HT na HjV a 300 K e a 423 K está representada na Figura 47.

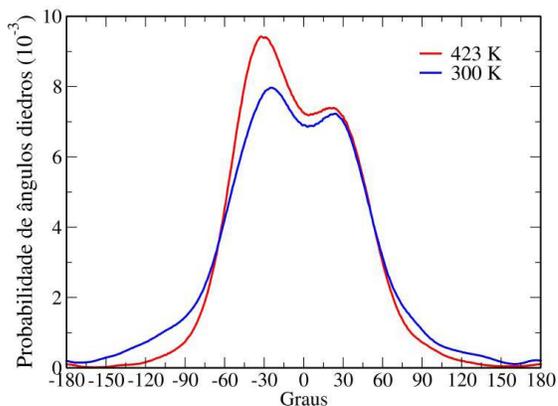


Figura 47 – Probabilidade de ângulos diedros na HjV a 300 K (em azul) e a 423 K (em vermelho).

5.3.2 Densidade, domínios de distribuição e fator de estrutura

A temperatura elevada promoveu uma expansão de 16,98 nm para 17,25 nm na espessura do filme. Assim como observado à temperatura ambiente, também houve a formação de um aglomerado de PCBM na região entre 4,0 e 8,0 nm, porém, em menor intensidade. Isso pode ser verificado na Figura 48(a) e (b) que mostra a comparação entre a distribuição dos domínios de densidade ao longo do comprimento da caixa para a HjV a 300 K e a 423 K, respectivamente. Enquanto a 300 K o PCBM apresenta uma densidade de aproximadamente 1500 Kg/m^3 na região do *cluster*, a 423 K, esse valor é de cerca de 950 Kg/m^3 , de modo que, à temperatura elevada, o PCBM se distribuiu melhor nas demais regiões

da caixa, formando agregados menores, como pode ser observado nas regiões entre 0 e 4,0 nm e entre 8,0 e 16,0 nm do comprimento da caixa.

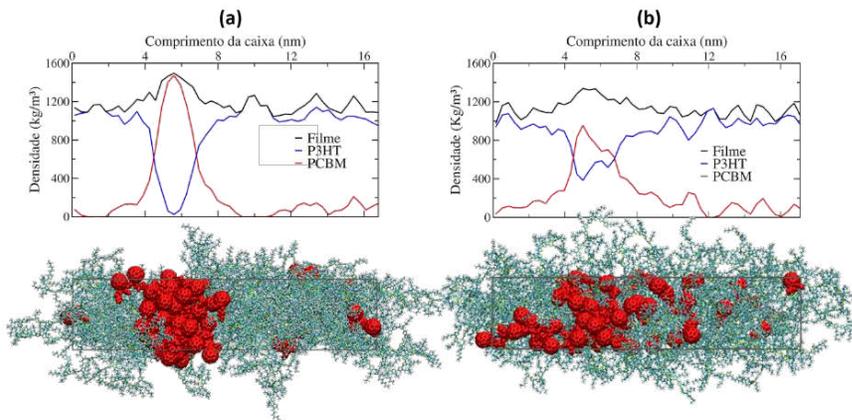


Figura 48 – Distribuição dos domínios de densidade da heterojunção de volume. (a) a 300 K; (b) a 423 K. O PCBM é representado em vermelho, o P3HT em azul e o filme em preto.

A 300 K, a densidade de P3HT na região do agregado de PCBM é praticamente nula. A 423 K, no entanto, o P3HT se difunde nessa região, apresentando densidade de até 600 Kg/m^3 . Isso pode ser melhor observado a partir da Figura 49, que mostra o PCBM e o P3HT separadamente, à temperatura ambiente e sob tratamento térmico, nas etapas inicial, com 50% de solvente e após a formação dos filmes. Os componentes à temperatura ambiente são representados na cor azul e, em vermelho, são exibidos os componentes a 423 K.

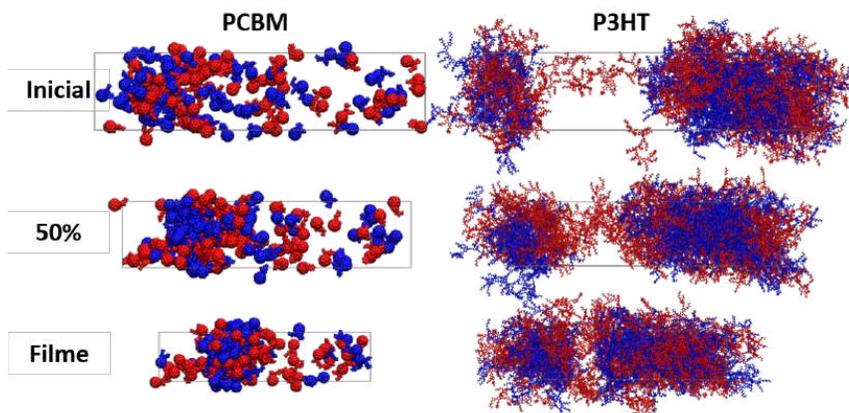


Figura 49 – Evolução da morfologia durante a remoção de solvente à temperatura ambiente e sob tratamento térmico. O PCBM é exibido à esquerda, e o P3HT à direita. Cores: azul, 300 K; vermelho, 423 K.

Na Figura 49, observa-se que o PCBM se distribui de modo mais eficiente a 423 K. No entanto, o que mais se destaca é a difusão do polímero pela caixa sob tratamento térmico. Na região correspondente ao agregado de PCBM, só é possível observar moléculas de P3HT a 423 K, de modo que, sob temperatura elevada, as cadeias poliméricas conseguiram penetrar-se em meio ao aglomerado de PCBM. A temperatura em torno do limite de fusão do P3HT aumentou a labilidade dessas cadeias, de tal forma que elas se espalharam melhor.

Na temperatura testada nessa pesquisa, observou-se uma separação de fases mais adequada aos mecanismos de transporte de carga, levando-se em consideração o comprimento de difusão dos éxcitons. Conforme discutido na Seção 3.4.4, alguns autores relatam o aumento da segregação a partir do tratamento térmico. De fato, observou-se um aumento do número de aglomerados de PCBM nas demais regiões, mas, para a concentração de PCBM utilizada, não foram observados graus elevados de segregação. Esse problema também se correlaciona à temperatura empregada e à duração do tratamento.

O fator de estrutura apontou para o aumento do grau de ordenamento em razão da elevação da temperatura, efeito também reportado

por outros autores.^{121,123,124} A 423 K, dois picos são observados em $q_1 = 3,27 \text{ nm}^{-1}$ e $q_2 = 14,16 \text{ nm}^{-1}$, correspondendo às distâncias de $1,92 \text{ nm}$ e $0,44 \text{ nm}$, respectivamente. Tais distâncias se assemelham às observadas a 300 K, listadas na Tabela 2, relacionadas ao espaçamento entre os planos lamelares e ao empilhamento π - π . Em q_1 observou-se um único pico, com intensidade maior e que se sobrepôs à sucessão de picos observados para a HJV à temperatura ambiente. Houve, também, o aumento de $0,22 \text{ nm}$ no espaçamento lamelar a partir da elevação da temperatura. A Figura 50 mostra o resultado do fator de estrutura para a HJV à temperatura ambiente (em azul), também presente na Figura 39, e sob tratamento térmico (em vermelho).

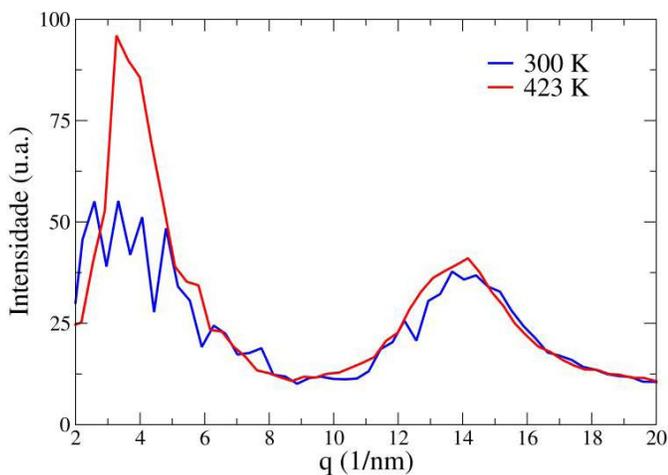


Figura 50 – Fator de estrutura para a HJV a 300 (em azul) e a 423 (em vermelho).

5.3.3 Resfriamento

Após o resfriamento pelos dois métodos testados (em uma única etapa e a uma taxa de 25 K), a energia potencial diminuiu consideravelmente, atingindo valores inferiores, até mesmo, ao filme obtido à temperatura ambiente. Quantitativamente, a energia potencial para o filme

resfriado rápida ou lentamente são praticamente equivalentes, o que era esperado, por se tratar de uma função de estado. Após o resfriamento, as interações tornam-se atrativas e os sistemas são mais estáveis do que o aquele que não foi submetido a tratamento térmico. Essas interações mais favoráveis se devem a um conjunto de fatores relacionados à conformação das cadeias e a outros aspectos morfológicos que serão discutidos a partir dos resultados apresentados do decorrer desta seção. As curvas de energia potencial em função do tempo ao longo da produção de 50,0 ns para todos os sistemas estão representadas na Figura 51.

A distância *end-to-end*, Figura 52(a), diferiu em 1 Å para as duas formas de resfriamento, tendo sido observado o encurtamento maior para o sistema resfriado rapidamente. Ao comparar essa distância com a observada a 423 K, a diferença fica em 1, 3 Å, e, em 2, 3 Å em comparação à distância observada para o sistema que não passou por tratamento térmico. As cadeias se apresentam mais estendidas, portanto, quando não são submetidas ao aquecimento. Sob temperatura elevada, observa-se uma tendência de encurtamento maior, que prossegue mesmo após o resfriamento. Ao retornar para a temperatura ambiente de modo gradativo, percebe-se um encurtamento inferior ao observado quando se resfria a estrutura bruscamente.

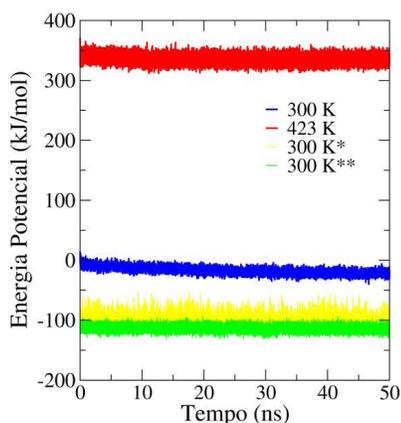


Figura 51 – Energia potencial em função do tempo ao longo da produção de 50,0 ns para os sistemas resfriados em uma única etapa* (em amarelo) e a uma taxa de 25** (em verde). As curvas para o filme durante o tratamento térmico (em vermelho) e obtido à temperatura ambiente (em azul) também são representadas para a comparação.

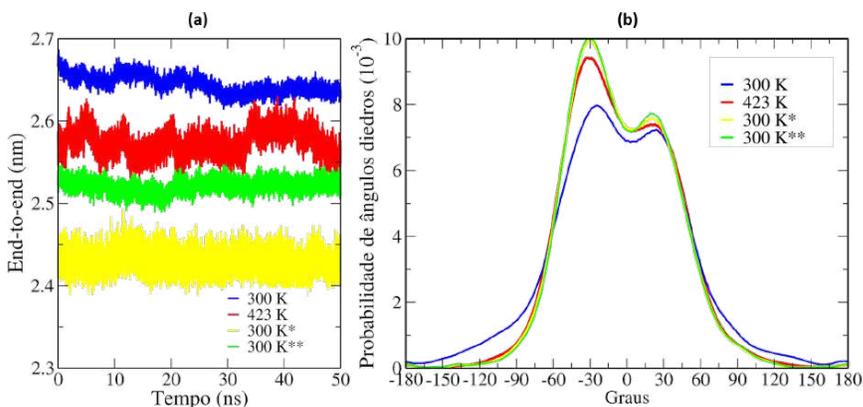


Figura 52 – Conformação dos oligômeros para os modelos testados: (a) Distância *end-to-end*; (b) probabilidade de ângulos diedros. Cores: azul, HjV obtida a temperatura ambiente; vermelho, HjV sob tratamento térmico; amarelo, HjV resfriada imediatamente*; verde, HjV resfriada a uma taxa de 25 K**.

Tais resultados devem ser avaliados de modo qualitativo por expressarem uma tendência sobre a média de todas as cadeias poliméricas, visto que, quantitativamente, a diferença é mínima e se limita a 2, 5 Å. Há que se considerar, porém, que tal diferença representa cerca de 5% do comprimento da molécula inicial utilizada para compor os sistemas, e que, mesmo para o modelo que apresentou o menor encurtamento (sem tratamento térmico), observou-se uma diminuição de mais 50% na distância *end-to-end*. As moléculas utilizadas experimentalmente possuem um número maior de unidades monoméricas, de modo que tal redução pode vir a representar alterações significativas na morfologia.

Com relação à distribuição dos ângulos diedros, os resultados se assemelham para todos os sistemas estudados. Dessa forma, embora haja uma população considerável a 0°, as cadeias não são majoritariamente planares em nenhuma das situações, e os picos de maior probabilidade se localizam em torno de 30°. O pico para o sistema que não foi submetido a tratamento térmico apresenta intensidade inferior, e, portanto, menor grau de torção; entre os dois modelos de resfriamento testados não foram observadas diferenças, mas, ambos apresentaram um grau superior de torção com relação à estrutura a 423 K. Deste modo, pode-se

concluir que, apesar de as diferenças terem sido pequenas, o tratamento térmico e o posterior resfriamento ocasionaram maior torção dos ângulos diedros do P3HT.

A Figura 53 mostra os domínios de densidade ao longo da caixa para os sistemas resfriados imediatamente e por etapas (curvas representadas com o sinal de *) (b), em comparação com as curvas obtidas a 423 K (a). Após a redução da temperatura para 300 K os domínios não apresentaram mudanças significativas e as curvas para os dois métodos de resfriamento se sobrepuseram.

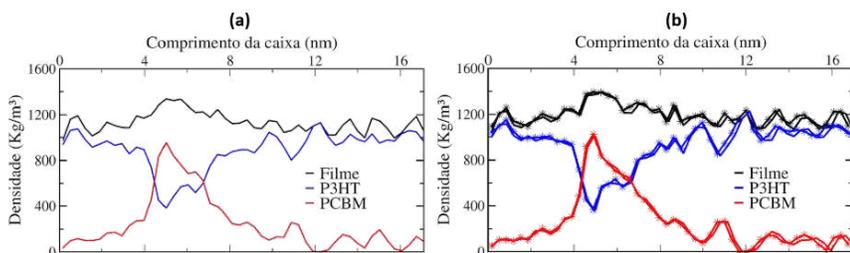


Figura 53 – Distribuição dos domínios de densidade da heterojunção de volume. (a) a 423 K; (b) a 300 K, após o resfriamento executado rápida e lentamente. As curvas referentes ao resfriamento executado a uma taxa de 25 K estão representadas com o símbolo (*).

O fator de estrutura para o sistema resfriado apontou para um espaçamento lamelar coincidente com o observado para o filme de P3HT ($q_1 = 4,02 \text{ nm}^{-1}$; $d_1 = 1,56 \text{ nm}$), ou seja, houve uma diminuição com relação à HJV a 423 K e sem tratamento térmico. Assim como constatado para o filme a 423 K, no entanto, após o resfriamento, o pico relacionado a este espaçamento permanece mais intenso do que o pico encontrado no filme à temperatura ambiente, confirmando o aumento no grau de estruturação e ordenamento a partir da elevação da temperatura. A distância correspondente ao empilhamento $\pi - \pi$ não diferiu da observada a 423 K, ($q_2 = 14,16 \text{ nm}^{-1}$; $d_2 = 0,44 \text{ nm}$). Esses resultados são exibidos na Figura 54, em que estão os perfis do fator de estrutura para os quatro modelos: antes do tratamento térmico, a 423 K e após o resfriamento nas duas condições testadas. Para os filmes resfriados rápida ou lentamente, as curvas do espalhamento se sobrepuseram apresentando os mesmos picos.

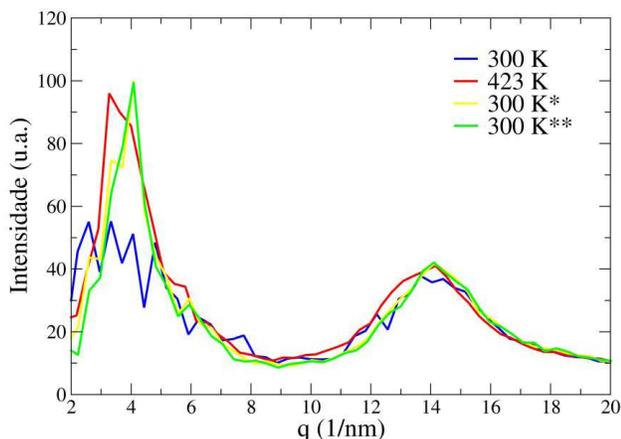


Figura 54 – Fator de estrutura para a heterojunção obtida à temperatura ambiente, durante o tratamento térmico e após os resfriamentos. Cores: azul, HjV obtida à temperatura ambiente; vermelho - HjV a 423 K; amarelo, HjV resfriada imediatamente*; verde, HjV resfriada a uma taxa de 25 K**.

1.1 Solvente residual

A média da distância *end-to-end* para a HjV com solvente residual ao fim da produção de 50,0 ns, Figura 55(a), foi próxima à observada para a HjV a 0% de solvente, ficando em 2,61 nm, uma diferença de 0,4 Å. Do mesmo modo, as curvas de distribuição de ângulos diedros para as duas HjV's são semelhantes, apresentando picos em torno de 30°, Figura 55(b). A torção observada para o sistema com 5% de solvente, no entanto, é um pouco maior, uma vez que possui picos mais intensos do que para a HjV sem o solvente residual. Embora tenha sido observado um aumento no encurtamento e na torção em presença de solvente residual, a diferença foi mínima, de modo que a existência de 5% de solvente retidos no filme não provocou alterações significativas na estrutura do P3HT à temperatura ambiente.

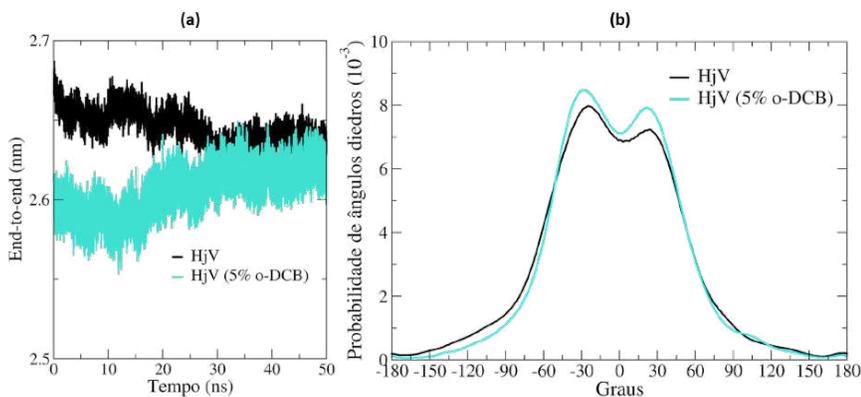


Figura 55 – Conformação dos oligômeros: influência do solvente residual.
 (a) Distância *end-to-end*; (b) probabilidade de ângulos diedros. Cores: preto, H_jV sem solvente residual; ciano, H_jV com 5% de solvente residual.

Comparando-se os domínios de densidade ao longo da caixa para a H_jV com e sem solvente residual, Figura 56, observa-se que o PCBM se distribui melhor pela caixa que contém as moléculas de o-DCB. Na região do aglomerado de PCBM (entre 4,0 e 8,0 nm), a sua densidade é de, aproximadamente, 1160 Kg/m³, uma redução de cerca de 23% com relação à densidade do PCBM na mesma região a 0% de solvente. Nas regiões entre 10,0 e 16,0 nm ocorre um aumento na densidade de PCBM. Essa maior distribuição se deve ao aumento da mobilidade difusiva do PCBM na matriz polimérica, um dos efeitos do solvente residual, conforme visto na Seção 3.4.3.1.^{49,91,101,121}

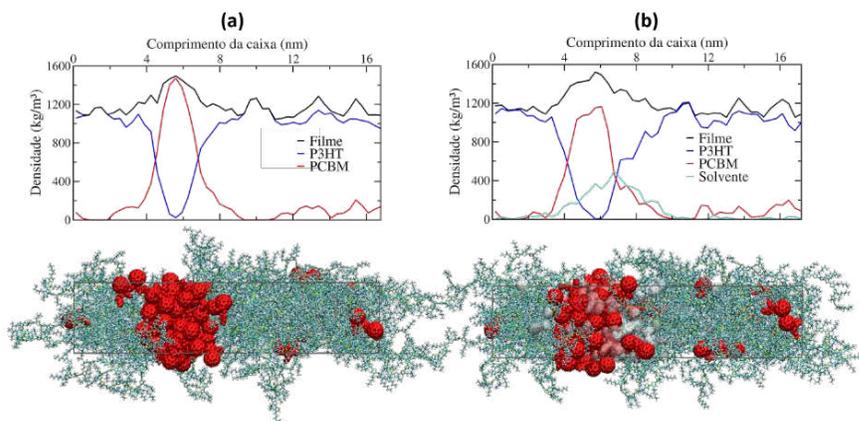


Figura 56 – Efeito do solvente residual: distribuição dos domínios de densidade ao longo do comprimento da caixa. (a) 0% de solvente; (b) 5% de solvente residual. Cores: azul, P3HT; vermelho, PCBM; branco, solvente.

A densidade de solvente é expressiva na região do aglomerado de PCBM e quase nula nas demais regiões; o pico máximo foi observado na região interfacial PCBM/P3HT, o que corrobora com a hipótese de que o solvente atua como o meio pelo qual os semicondutores se difundem. A Figura 57 mostra a microestrutura obtida à temperatura ambiente após a produção de 50,0 ns com a presença do solvente residual.

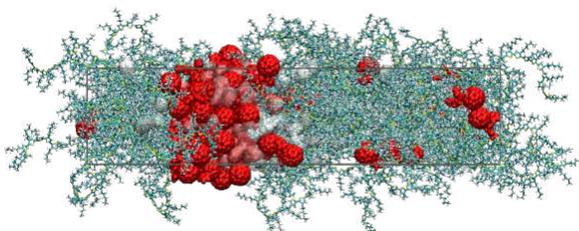


Figura 57 – Morfologia da HJV obtida à temperatura ambiente com a existência de solvente residual após 50,0 ns de produção. Cores: azul, P3HT; vermelho, PCBM; branco, o-DCB.

A diferença na morfologia para 0 e 5% de solvente pode ser observada pelo fator de estrutura, Figura 58. O pico encontrado na região do empilhamento $\pi - \pi$ coincide com o observado para a HJV sem solvente residual, correspondendo à distância de 0,44 nm, de modo que o solvente residual não alterou esse espaçamento à temperatura ambiente. A pe-

riedicidade lamelar, no entanto, foi de 1,56 nm, uma diminuição de 0,14 nm. Além disso, o pico é menos intenso, o que sugere uma diminuição no grau de organização em função da presença do solvente

residual. O resultado também é consistente com a presença de outro componente e a conseqüente redução no contraste de densidade eletrônica (ver Seção 3.4.5). Essa diminuição no ordenamento confere com o pequeno aumento no grau de torção e encurtamento observado para a heterojunção com o solvente residual.

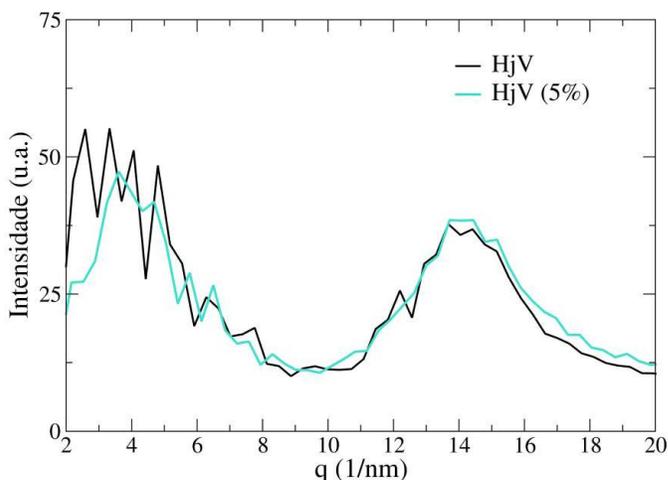


Figura 58 – Fator de estrutura para a heterojunção obtida à temperatura ambiente com o solvente residual. A curva para a HJV a 0% de solvente também é exibida para a comparação. Cores: preto, HJV com 0% de solvente; ciano HJV com 5% de solvente residual.

Em termos de difusão do éxciton, a presença do solvente residual seria benéfica, uma vez que houve uma melhor distribuição das moléculas receptoras e conseqüente diminuição do tamanho dos domínios. Em termos de transporte de carga, no entanto, o solvente residual poderia ser um fator negativo dada a diminuição do grau de organização da matriz polimérica. De modo geral, houve uma diminuição da cristalinidade. Como visto na Seção 3.4.3.1, como forma de solucionar tal problema, pesquisadores experimentais utilizam solventes aditivos, que são pequenas quantidades de um segundo solvente (como alcanoditióis), com ponto de ebulição mais alto, que interaja melhor com as moléculas

de PCBM e proporcione maior organização às moléculas doadoras. Além disso, as moléculas receptoras permanecem mais tempo em solução evitando a agregação excessiva.

5.4.1 Solvente residual e tratamento térmico

Após o resfriamento, as cadeias apresentaram-se levemente mais estendidas para o sistema com o solvente remanescente, com uma diferença de cerca de 0, 5 Å, como pode ser observado na Figura 59(a). Ainda assim, a diferença para os sistemas que não foram submetidos a tratamento térmico é de cerca de 0, 20 nm, de modo que a temperatura provoca um encurtamento maior às cadeias. O contraste na distribuição dos ângulos diedros foi mais significativo: para o sistema resfriado com as moléculas de solvente residual, os picos surgiram entre 17 e 28° com a mesma intensidade que para o filme sem solvente. Mas, a probabilidade da ocorrência de ângulos a 0° aumentou consideravelmente em comparação a todos os demais modelos. Deste modo, embora o tratamento térmico tenha aumentado o encurtamento médio e a torção do P3HT, a existência do solvente residual melhora a sua conformação em termos de planaridade, em comparação com os sistemas resfriados sem moléculas de solvente.

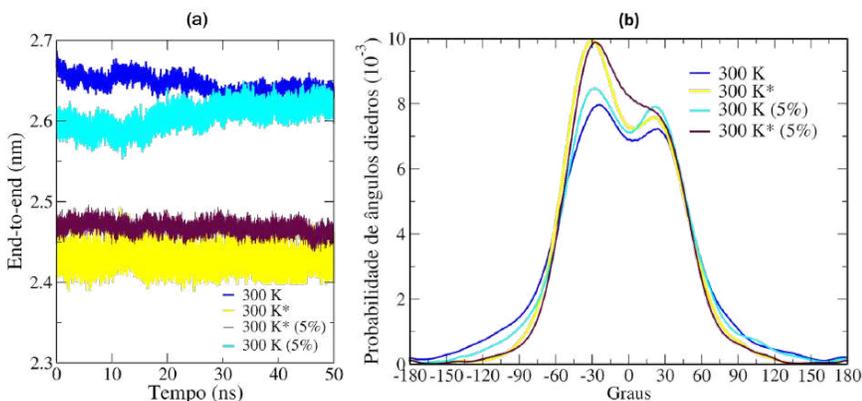


Figura 59 – Conformação dos oligômeros: solvente residual e tratamento térmico. (a) Distância *end-to-end*; (b) probabilidade de ângulos diedros. Os sistemas que passaram por tratamento térmico estão representados pelo símbolo *.

Como pode ser observado na Figura 60, após o tratamento térmico, as moléculas de o-DCB apresentam uma distribuição uniforme de densidade ao longo do filme nas regiões interfaciais PCBM/P3HT, diferente do observado antes do aquecimento, em que houve um acúmulo de solvente na interface do *cluster* de PCBM com o P3HT. Neste modelo, os componentes se encontram melhor distribuídos tanto pela ação do tratamento térmico, quanto pelo aumento da mobilidade difusiva decorrente da presença do solvente.

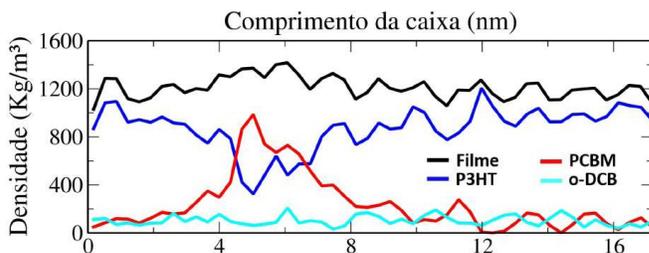


Figura 60 – Distribuição dos domínios de densidade ao longo do comprimento da caixa: efeito do solvente residual e do tratamento térmico. Cores: preto, H₂v; vermelho, PCBM; azul, P3HT; ciano, o-DCB.

De modo geral, todos os componentes se encontram melhor distribuídos para o sistema submetido ao tratamento térmico e com a existência de 5% de o-DCB, como pode ser observado na Figura 61, que

mostra a morfologia obtida nessas condições. Tal fato pode ser explicado a partir da temperatura empregada: a 423 K, o polímero se encontra próximo de sua temperatura de fusão, quase em seu estado líquido, o que aumentou sua labilidade e permitiu que ele se

difundisse entre as moléculas de PCBM; essa temperatura também está próxima do ponto de ebulição do o-DCB (cerca de 453 K), de modo que as moléculas apresentaram maior grau de liberdade e se distribuíram melhor pelo filme. Uma vez que o solvente atua como meio para a movimentação das moléculas, o resultado foi a melhor distribuição relativa dos componentes.

Após o resfriamento, a estrutura se manteve sem alterações significativas.

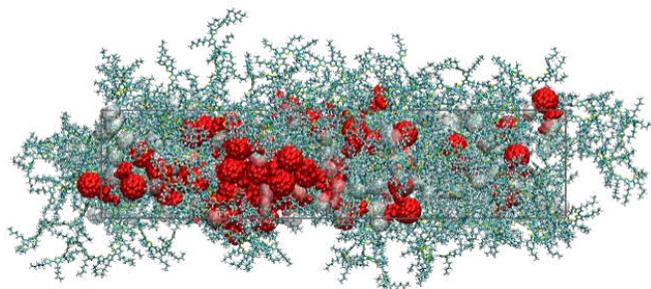


Figura 61 – Heterojunção de volume de P3HT:PCBM após resfriamento com 5% de solvente residual. O polímero é representado em azul, o PCBM em vermelho e o solvente na cor branca.

Comparando-se o fator de estrutura para os modelos de HjV, Figura 62, foram observados picos em $q = 3,56 \text{ nm}^{-1}$ e $q = 14,09 \text{ nm}^{-1}$, relativos às distâncias de 1,76 nm e 0,45 nm, respectivamente, para o modelo resfriado com o solvente residual. Os picos deslocaram-se para valores menores de q , se comparados a todos os modelos à temperatura ambiente. Esse resultado mostra que a existência do solvente residual, aliada ao tratamento térmico, aumentou os espaçamentos observados para as cadeias poliméricas. O pico relativo ao espaçamento lamelar é intenso, sugerindo maior grau de cristalização dos oligômeros. Ruderer *et al.*¹²¹ testaram os efeitos do tratamento térmico e do solvente residual,

e concluíram que, além do aumento da mobilidade difusiva do PCBM, também houve aumento na porção de cristais de P3HT.

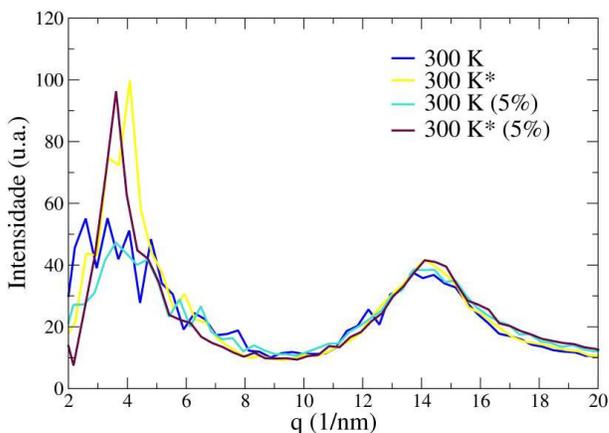


Figura 62 – Fator de estrutura para a heterojunção de volume obtida após tratamento térmico, com solvente residual. As curvas das demais HJV's a 300 K são apresentadas para comparação. Os sistemas que passaram por tratamento térmico estão representados pelo símbolo *.

5.4.2 Raio de giro

A Figura 63 mostra a comparação entre os resultados para o raio de giro do P3HT nos quatro modelos de heterojunção: à temperatura ambiente, à temperatura ambiente com presença de solvente residual, submetida a tratamento térmico e com o tratamento térmico em presença de solvente residual. Observa-se que os resultados para todos os modelos têm perfis similares relativos à compacidade. Além disso, nota-se que há interações anisotrópicas, uma vez que as cadeias adotam a direção do plano YZ como preferencial.

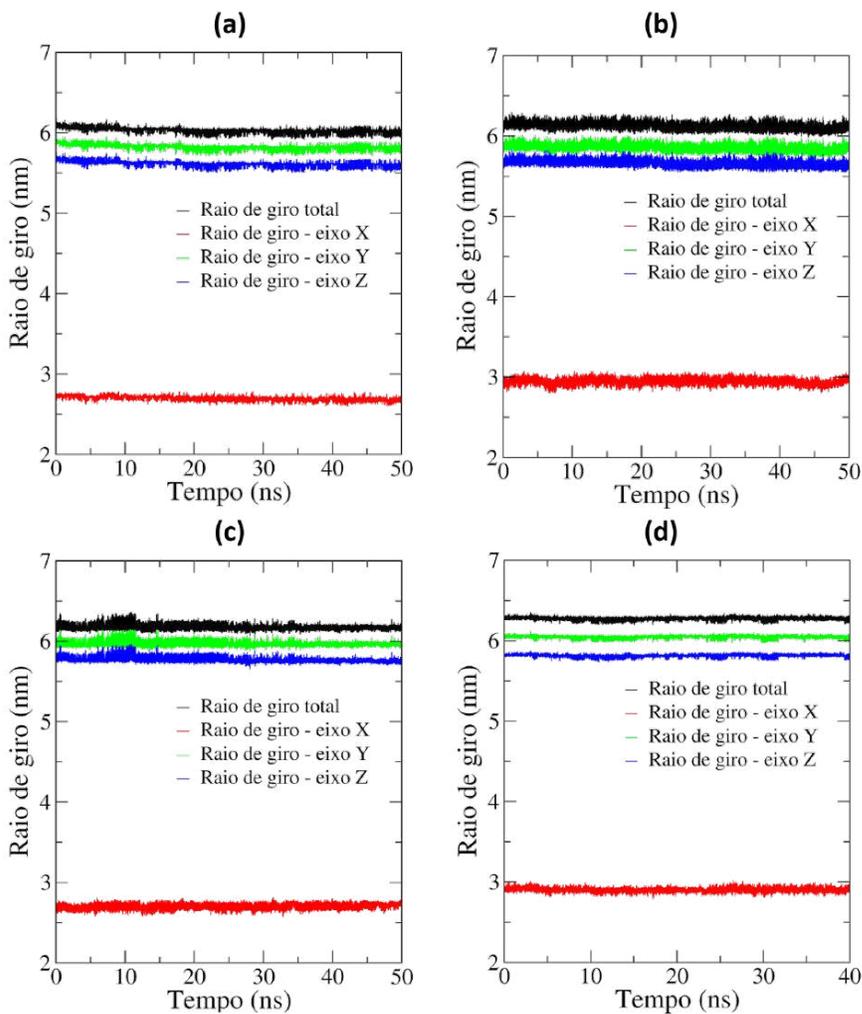


Figura 63 – Raio de giro do P3HT calculado para os quatro modelos de H_jV: (a) H_jV obtida à temperatura ambiente; (b) H_jV após resfriamento; (c) H_jV com solvente residual obtida à temperatura ambiente; (d) H_jV após resfriamento, com solvente residual.

5.5 Morfologia segundo o domínio de separação de fases: modelos estudados

As morfologias encontradas apresentaram três domínios distintos, com regiões semicristalinas de P3HT e PCBM, e regiões de mistura amorfa de ambos. As Figuras 64 e 65 são um panorama que reúne as quatro heterojunções simuladas nessa pesquisa. Entre os quatro modelos de filme, o último, com solvente residual obtido após tratamento térmico, apresenta a morfologia mais adequada aos processos de fotogeração de cargas tanto do ponto de vista de separação de fases, como do grau de organização. A existência do solvente residual permitiu a maior mobilidade dos componentes levando a uma distribuição mais homogênea dos domínios, efeito maximizado pela elevação da temperatura, que como visto, proporcionou maior labilidade às cadeias poliméricas e permitiu que estas se penetrassem no domínio, antes, exclusivo de PCBM.

Com os semicondutores melhor distribuídos na blenda, os processos de difusão e dissociação dos éxcitons são facilitados, considerando o seu pequeno comprimento de difusão e curto tempo de vida. O maior grau de periodicidade e cristalinidade são vistos na literatura como fatores benéficos ao transporte de carga. Portanto, acredita-se que a maior estruturação observada após o tratamento térmico e com o solvente residual seria favorável neste aspecto, embora não tenham sido feitos estudos do comportamento eletrônico nesta pesquisa. Apesar de o tratamento térmico ter provocado um aumento no encurtamento das cadeias e no seu grau de torção com relação ao filme obtido à temperatura ambiente, as diferenças foram mínimas quando comparadas aos demais sistemas. Além disso, a existência do solvente residual elevou o grau de planaridade ao aumentar a probabilidade de diedros a 0° .

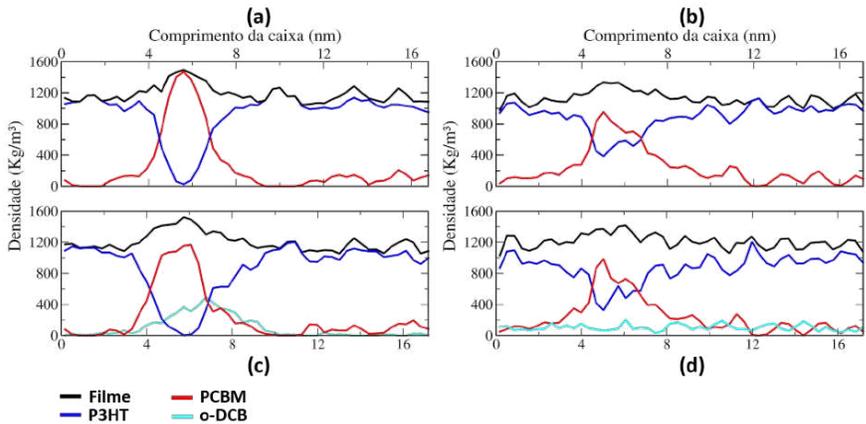


Figura 64 – Comparação da distribuição dos domínios de densidade da HJV e seus componentes ao longo da caixa em função da temperatura e do solvente residual: (a) HJV obtida à temperatura ambiente; (b) HJV após resfriamento; (c) HJV com solvente residual obtida à temperatura ambiente; (d) HJV após resfriamento, com solvente residual. Cores: preto, HJV; azul, P3HT; vermelho, PCBM; ciano, o-DCB.

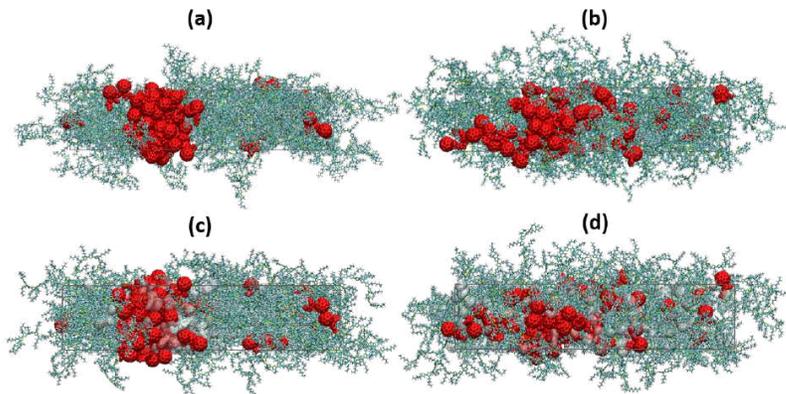


Figura 65 – Modelos de heterojunção de volume: (a) HJV obtida à temperatura ambiente; (b) HJV após resfriamento; (c) HJV com solvente residual obtida à temperatura ambiente; (d) HJV após resfriamento, com solvente residual. Cores: azul, P3HT; vermelho, PCBM; branco, o-DCB.

CONCLUSÃO

Nesta pesquisa foi investigada a microestrutura da blenda de P3HT:PCBM via caracterização morfológica utilizando simulação de dinâmica molecular, em que procedimentos experimentais foram mimetizados. Além das análises preliminares que incluíram a simulação dos filmes de P3HT e de PCBM, e de um sistema de P3HT puro, quatro modelos de heterojunção foram obtidos para o estudo dos efeitos da temperatura e do solvente residual. Estes modelos foram: as H_jV's simuladas à temperatura ambiente com e sem o solvente residual, e as H_jV's submetidas ao tratamento térmico com e sem o solvente residual.

Constatou-se que o processo de formação dos filmes é entrópico e endotérmico. Foi observado que o P3HT não apresenta uma conformação majoritariamente planar em nenhuma das situações testadas, e que apresenta a tendência de se enovelar para buscar uma configuração energética mais estável, em que seus anéis possam interagir entre si. Isso decorre do fato que os grupos laterais alquila atuam como separadores, dificultando a maior interação intermolecular e favorecendo as forças intramoleculares. O solvente, no entanto, tende a melhorar as interações, tornando as cadeias mais planares em solução. O filme de P3HT apresentou cadeias mais estendidas quando comparadas ao sistema simulado sem solvente, o que confirmou o efeito benéfico das interações com as moléculas de solvente.

Além do solvente, o PCBM também beneficia as conformações adotadas pelo polímero. Foram observados encurtamento e torção inferiores para as cadeias poliméricas após a sua mistura com as moléculas de PCBM. As cadeias de P3HT puderam interagir com as moléculas aceitadoras, atenuando a necessidade de interações intermoleculares para a minimização da energia. Como amplamente apresentado na literatura, o PCBM tende a formar agregados. Essa tendência foi observada nos modelos estudados e foi correlacionada à concentração acima do limite

de miscibilidade, além da solubilidade limitada em o-DCB. Ademais, foi observado que o PCBM também interage melhor entre si de forma que, ao se aglomerar, ocorre uma configuração energética mais estável, o que foi verificado a partir das interações atrativas no filme de PCBM.

O tratamento térmico propiciou a melhor distribuição dos semicondutores no filme. A temperatura em torno do ponto de fusão do P3HT proporcionou maior labilidade estrutural aos oligômeros, que puderam se difundir entre os domínios de PCBM, conferindo maior homogeneidade à blenda. Observou-se maior grau de estruturação da matriz polimérica, com domínios semicristalinos de P3HT. De modo geral, o tratamento térmico se mostrou uma etapa importante para a obtenção de camadas ativas mais eficientes, a partir do aumento da cristalinidade e homogeneidade do filme.

Ao avaliar-se o efeito do solvente residual na microestrutura, notou-se que, à temperatura ambiente, ele não provoca mudanças conformacionais significativas ao P3HT, embora possibilite a distribuição mais eficiente dos semicondutores. Contudo, para o modelo submetido à temperatura elevada, a existência de solvente residual favoreceu o aumento da planaridade das cadeias de P3HT, além de conferir maior grau de cristalinidade à matriz polimérica. Desta forma, do ponto de vista dos processos de difusão do éxciton e transporte de cargas, a heterojunção de volume com o solvente residual submetida ao tratamento térmico seria a mais adequada dentre os modelos estudados, por ser a morfologia que apresentou a melhor distribuição dos semicondutores, além de maiores periodicidade, cristalinidade e estruturação.

TRABALHOS REALIZADOS

Os seguintes trabalhos resultantes desta pesquisa foram apresentados em eventos científicos:

1. NOTELIO, MARLENE; SAVEDRA, Ranylson M. L. ; SIQUEIRA, M. F. Temperature and solvent effects on P3HT:PCBM bulk-heterojunctions: morphological analysis on atomistic molecular dynamics simulations. 2019. Comunicação oral. XVIII Brazilian MRS Meeting.
2. NOTELIO, MARLENE; SAVEDRA, Ranylson M. L. ; SIQUEIRA, M. F. Filmes orgânicos fotovoltaicos: caracterização morfológica de blendas de P3HT:PCBM por simulação com dinâmica molecular. 2019. Pôster. Encontro de Saberes, UFOP.
3. NOTELIO, M.; SIQUEIRA, M. F. ; SAVEDRA, Ranylson M. L. Filmes de PCBM:P3HT - análise estrutural e morfológica em modelos de heterojunção de volume. 2018. Comunicação oral. VII SEFIMAT (FIMAT/UFOP).
4. NOTELIO, M.; SAVEDRA, Ranylson M. L. ; SIQUEIRA, M. F. Solar cell active layer of PCBM:P3HT film: molecular dynamic simulations on interfacial. 2018. Pôster. XVII Brazilian MRS Meeting.
5. NOTELIO, M.; SAVEDRA, Ranylson M. L. ; SIQUEIRA, M. F. Filmes de PCBM:P3HT
6. distribuição dos portadores de carga em modelos de heterojunção de volume. 2018. Pôster. Encontro Mineiro de Física Estatística e Computacional.
7. SAVEDRA, Ranylson M. L. ; NOTELIO, M. ; SIQUEIRA, M. F. Perfil migratório do PCBM em solução de P3HT-diclorobenzeno por dinâmica molecular atomística. 2018. Pôster. VII SEFIMAT (FIMAT/UFOP).

Prêmios:

2019. Bernard Gross Award - Best oral contribution of the Symposium F, XVIII Brazilian MRS Meeting.

REFERÊNCIAS

- 1 CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. et al. *Materials science and engineering: an introduction*. [S.l.]: John Wiley & sons New York, 2007. v. 7.
- 2 REZENDE, S. M. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. 2. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004. v. 1.
- 3 SPERLING, L. H. *Introduction to physical polymer science*. 4. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. v. 1.
- 4 SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(ch) x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, n. 16, p. 578–580, 1977.
- 5 CHIANG, C. K. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical review letters*, APS, v. 39, n. 17, p. 1098, 1977.
- 6 BIANCHI, R. F. *Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2002.
- 7 FACCHETTI, A. π -conjugated polymers for organic electronics and photovoltaic cell applications. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 23, n. 3, p. 733–758, 2010.
- 8 LU, L. et al. Recent advances in bulk heterojunction polymer solar cells. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 115, n. 23, p. 12666–12731, 2015.

9 DIAS, K. d. S. A influência da polaridade do solvente para a formação de filmes de fluoreno-meh-ppv. 2016.

10 MAGALHÃES, C. E. T. d. Correlação entre as propriedades morfológicas e eletrônicas em filmes de meh-ppv em fase condensada. 2016.

11 NATIONS, U. Transforming our world: The 2030 agenda for sustainable development. *Resolution adopted by the General Assembly*, United Nations General Assembly New York, 2015.

12 WAHEED, R. et al. Forest, agriculture, renewable energy, and co2 emission. *Journal of Cleaner Production*, Elsevier, v. 172, p. 4231–4238, 2018.

13 COUNCIL, W. E. World energy resources solar 2016. jan 2019. Disponível em: <<https://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2016/10/World-Energy-Resources-Full-report-2016.10.03.pdf>>.

14 ENERDATA. Global energy statistical yearbook 2018. jan 2019. Disponível em: <<https://yearbook.enerdata.net/renewables/wind-solar-share-electricity-production.html>>.

15 COUNCIL, W. E. World energy issues monitor 2018. jan 2019. Disponível em: <<https://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2018/05/Issues-Monitor-2018-HQ-Final.pdf>>.

16 COUNCIL, W. E. World energy resources solar 2013. jan 2019. Disponível em: <https://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2013/09/Complete_WER_2013_Survey.pdf>.

17 SOLARGIS. 2017 the world bank, solar resource data: Solargis. jan 2019. Disponível em: <<https://solargis.com/maps-and-gis-data/download/world>>.

- 18 SOUZA, J. d. F. P. Transporte de cargas em polímeros semicondutores para aplicação em dispositivos fotovoltaicos. 2014.
- 19 KALTENBRUNNER, M. et al. Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 3, p. 770, 2012.
- 20 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.
- 21 DANG, M. T. et al. Controlling the morphology and performance of bulk heterojunctions in solar cells. lessons learned from the benchmark poly (3-hexylthiophene):[6, 6]-phenyl- c61-butyric acid methyl ester system. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 113, n. 5, p. 3734–3765, 2013.
- 22 DANG, M. T.; HIRSCH, L.; WANTZ, G. P3ht: Pcbm, best seller in polymer photovoltaic research. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 23, n. 31, p. 3597–3602, 2011.
- 23 ALESSANDRI, R. et al. Bulk heterojunction morphologies with atomistic resolution from coarse-grain solvent evaporation simulations. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 139, n. 10, p. 3697–3705, 2017.
- 24 DU, C. et al. Morphology and performance of polymer solar cell characterized by dpd simulation and graph theory. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 5, p. 16854, 2015.
- 25 REINSPACH, J. A. et al. Tuning the morphology of solution-sheared p3ht: Pcbm films. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 8, n. 3, p. 1742–1751, 2016.

- 26 GUNSTEREN, W. F. van; BERENDSEN, H. J. Computer simulation of molecular dynamics: Methodology, applications, and perspectives in chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, Wiley Online Library, v. 29, n. 9, p. 992–1023, 1990.
- 27 ALLINGER, N. L. *Química orgânica*. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1976. v. 1.
- 28 PINTO, M. F. S. *Estudo químico-quântico de propriedades estruturais e eletrônicas de oligofluorenos com potenciais aplicações tecnológicas*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2007.
- 29 RONCALI, J. Conjugated poly (thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 92, n. 4, p. 711–738, 1992.
- 30 ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. *Molecular quantum mechanics*. 4. ed. New York: Oxford university press, 2005. v. 1.
- 31 KARL, N. Charge carrier transport in organic semiconductors. *Synthetic metals*, Elsevier, v. 133, p. 649–657, 2003.
- 32 BENVENHO, A. R. V. Caracterização elétrica e óptica de novos poli (bifenileno-vinileno) se utilização do poli (9, 9-dioctil-1, 4-fluorenileno vinileno) na construção de dispositivos emissores de luz com novas combinações de materiais. 2005.
- 33 LAQUAI, F.; WEGNER, G.; BÄSSLER, H. What determines the mobility of charge carriers in conjugated polymers? *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society, v. 365, n. 1855, p. 1473–1487, 2007.

- 34 COROPCEANU, V. et al. Charge transport in organic semiconductors. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 107, n. 4, p. 926–952, 2007.
- 35 MCCULLOUGH, R. D. The chemistry of conducting polythiophenes. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 10, n. 2, p. 93–116, 1998.
- 36 WANG, H. et al. Structure and morphology control in thin films of conjugated polymers for an improved charge transport. *Polymers*, Multi-disciplinary Digital Publishing Institute, v. 5, n. 4, p. 1272–1324, 2013.
- 37 MAUER, R.; KASTLER, M.; LAQUAI, F. The impact of polymer regio-regularity on charge transport and efficiency of p3ht: Pcbm photovoltaic devices. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 20, n. 13, p. 2085–2092, 2010.
- 38 KREBS, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: a review of printing and coating techniques. *Solar energy materials and solar cells*, Elsevier, v. 93, n. 4, p. 394–412, 2009.
- 39 TANG, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 48, n. 2, p. 183–185, 1986.
- 40 NREL. Computational database for active layer materials for organic photovoltaic solar cells. jan 2019. Disponível em: <<https://www.nrel.gov>>.
- 41 MENG, L. et al. Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 361, n. 6407, p. 1094–1098, 2018.
- 42 BERGER, P.; KIM, M. Polymer solar cells: P3ht: Pcbm and beyond. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, AIP Publishing, v. 10, n. 1, p. 013508, 2018.

- 43 DANG, M. T. et al. Polymeric solar cells based on p3ht: Pcbm: Role of the casting solvent. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier, v. 95, n. 12, p. 3408–3418, 2011.
- 44 SARICIFTCI, N. et al. Semiconducting polymers (as donors) and buckminsterfullerene (as acceptor): photoinduced electron transfer and heterojunction devices. *Synthetic Metals*, Elsevier, v. 59, n. 3, p. 333–352, 1993.
- 45 WU, J. et al. Simultaneous enhancement of three parameters of p3ht-based organic solar cells with one oxygen atom. *Advanced Energy Materials*, Wiley Online Library, p. 1803012, 2018.
- 46 PADINGER, F.; RITTBERGER, R. S.; SARICIFTCI, N. S. Effects of postproduction treatment on plastic solar cells. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 13, n. 1, p. 85–88, 2003.
- 47 SPANGGAARD, H.; KREBS, F. C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier, v. 83, n. 2-3, p. 125–146, 2004.
- 48 PRÖLLER, S. et al. Following the morphology formation in situ in printed active layers for organic solar cells. *Advanced Energy Materials*, Wiley Online Library, v. 6, n. 1, p. 1501580, 2016.
- 49 CHANG, L. et al. Effect of trace solvent on the morphology of p3ht: Pcbm bulk heterojunction solar cells. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 21, n. 10, p. 1779–1787, 2011.
- 50 DANG, M. T.; HIRSCH, L.; WANTZ, G. P3ht: Pcbm, best seller in polymer photovoltaic research. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 23, n. 31, p. 3597–3602, 2011.

- 51 YANG, X. et al. Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells. *Nano letters*, ACS Publications, v. 5, n. 4, p. 579–583, 2005.
- 52 MOULÉ, A. J. Power from plastic. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Elsevier, v. 14, n. 6, p. 123–130, 2010.
- 53 MARSH, R. A. et al. Effect of annealing on p3ht: Pcbm charge transfer and nanoscale morphology probed by ultrafast spectroscopy. *Nano letters*, ACS Publications, v. 10, n. 3, p. 923–930, 2010.
- 54 LIU, F. et al. Molecular weight dependence of the morphology in p3ht: Pcbm solar cells. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 6, n. 22, p. 19876–19887, 2014.
- 55 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.
- 56 NASR, C. et al. Exciton diffusion length in microcrystalline chlorophyll a. *Applied physics letters*, AIP, v. 69, n. 13, p. 1823–1825, 1996.
- 57 BENTEN, H. et al. Recent research progress of polymer donor/polymer acceptor blend solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 15, p. 5340–5365, 2016.
- 58 XIE, Y. et al. Morphology control enables efficient ternary organic solar cells. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 30, n. 38, p. 1803045, 2018.
- 59 LIU, T. et al. Optimized fibril network morphology by precise side-chain engineering to achieve high-performance bulk-heterojunction

organic solar cells. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 30, n. 26, p. 1707353, 2018.

60 ÖNER, . V. Operational stability and degradation of organic solar cells. *Periodicals of Engineering and Natural Sciences (PEN)*, v. 5, n. 2, 2017.

61 LIANG, Y. et al. For the bright future—bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 22, n. 20, p. E135–E138, 2010.

62 VANLAEKE, P. et al. P3ht/pcbm bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics. *Solar energy materials and solar cells*, Elsevier, v. 90, n. 14, p. 2150–2158, 2006.

63 FANG, L. et al. Side-chain engineering of isoindigo-containing conjugated polymers using polystyrene for high-performance bulk heterojunction solar cells. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 25, n. 24, p. 4874–4880, 2013.

64 GUILBERT, A. A. et al. Quantitative analysis of the molecular dynamics of p3ht: Pcbm bulk heterojunction. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 121, n. 38, p. 9073–9080, 2017.

65 XIE, Y. et al. Solvent effect on the morphology of p3ht/pcbm films. v. 7416, p. 74161Q, 2009.

66 OKLOBIA, O.; SHAFI, T. A study of donor/acceptor interfaces in a blend of p3ht/pcbm solar cell: Effects of annealing and pcbm loading on optical and electrical properties. *Solid-State Electronics*, Elsevier, v. 87, p. 64–68, 2013.

- 67 AGBOLAGHI, S.; ZENOOZI, S. A comprehensive review on poly (3-alkylthiophene)-based crystalline structures, protocols and electronic applications. *Organic Electronics*, Elsevier, v. 51, p. 362–403, 2017.
- 68 OLIVEIRA, E. F. de; LAVARDA, F. C. Structure of p3ht in the solid state. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Wiley Online Library, v. 51, n. 18, p. 1350–1354, 2013.
- 69 NETO, N. M. B. et al. Photoinduced self-assembled nanostructures and permanent polaron formation in regioregular poly (3-hexylthiophene). *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 30, n. 16, p. 1705052, 2018.
- 70 SCHILINSKY, P. et al. Influence of the molecular weight of poly (3-hexylthiophene) on the performance of bulk heterojunction solar cells. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 17, n. 8, p. 2175–2180, 2005.
- 71 LOEWE, R. S. et al. Regioregular, head-to-tail coupled poly (3-alkylthiophenes) made easy by the grim method: Investigation of the reaction and the origin of regioselectivity. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 34, n. 13, p. 4324–4333, 2001.
- 72 MAZZIO, K. A. et al. Effect of regioregularity on charge transport and structural and excitonic coherence in poly (3-hexylthiophene) nanowires. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 119, n. 27, p. 14911–14918, 2015.
- 73 KIM, Y. et al. A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene: fullerene solar cells. In: *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*. [S.l.]: World Scientific, 2011. p. 63–69.

74 AIYAR, A. R.; HONG, J.-I.; REICHMANIS, E. Regioregularity and intrachain ordering: impact on the nanostructure and charge transport in two-dimensional assemblies of poly (3-hexylthiophene). *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 24, n. 15, p. 2845–2853, 2012.

75 WOO, C. H. et al. The influence of poly (3-hexylthiophene) regioregularity on fullerene-composite solar cell performance. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 130, n. 48, p. 16324–16329, 2008.

76 EBADIAN, S. et al. Effects of annealing and degradation on regioregular polythiophene- based bulk heterojunction organic photovoltaic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier, v. 94, n. 12, p. 2258–2264, 2010.

77 SIVULA, K. et al. Enhancing the thermal stability of polythiophene: fullerene solar cells by decreasing effective polymer regioregularity. *Journal of the American chemical society*, ACS Publications, v. 128, n. 43, p. 13988–13989, 2006.

78 HOTH, C. N. et al. On the effect of poly (3-hexylthiophene) regioregularity on inkjet printed organic solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 30, p. 5398–5404, 2009.

79 SPOLTORE, D. et al. Effect of molecular weight on morphology and photovoltaic properties in p3ht: Pcbm solar cells. *Organic Electronics*, Elsevier, v. 21, p. 160–170, 2015.

80 HIORNS, R. C. et al. High molecular weights, polydispersities, and annealing temperatures in the optimization of bulk-heterojunction photovoltaic cells based on poly (3-hexylthiophene) or poly (3-butylthiophene). *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 16, n. 17, p. 2263–2273, 2006.

- 81 LI, G. et al. Manipulating regioregular poly (3-hexylthiophene):[6, 6]-phenyl-c 61-butyric acid methyl ester blends—route towards high efficiency polymer solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 30, p. 3126–3140, 2007.
- 82 HOLMES, N. P. et al. The effect of polymer molecular weight on p3ht: Pcbm nanoparticulate organic photovoltaic device performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier, v. 128, p. 369–377, 2014.
- 83 KLINE, R. J. et al. Controlling the field-effect mobility of regioregular polythiophene by changing the molecular weight. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 15, n. 18, p. 1519–1522, 2003.
- 84 ZEN, A. et al. F. jaiser, u. asawapirom, j. p. rabe, u. scherf, and d. neher. *Adv. Funct. Mater*, v. 14, p. 757, 2004.
- 85 BALLANTYNE, A. M. et al. The effect of poly (3-hexylthiophene) molecular weight on charge transport and the performance of polymer: Fullerene solar cells. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 18, n. 16, p. 2373–2380, 2008.
- 86 MA, W. et al. Effect of the molecular weight of poly (3-hexylthiophene) on the morphology and performance of polymer bulk heterojunction solar cells. *Macromolecular rapid communications*, Wiley Online Library, v. 28, n. 17, p. 1776–1780, 2007.
- 87 PATERNÓ, G.; CACIALLI, F.; GARCÍA-SAKAI, V. Structural and dynamical characterization of p3ht/pcbm blends. *Chemical Physics*, Elsevier, v. 427, p. 142–146, 2013.
- 88 SALLEO, A. Charge transport in polymeric transistors. *Materials today*, Elsevier, v. 10, n. 3, p. 38–45, 2007.

- 89 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.
- 90 DELONGCHAMP, D. M. et al. Variations in semiconducting polymer microstructure and hole mobility with spin-coating speed. *Chemistry of materials*, ACS Publications, v. 17, n. 23, p. 5610–5612, 2005.
- 91 MULLER-BUSCHBAUM, P. The active layer morphology of organic solar cells probed with grazing incidence scattering techniques. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 26, n. 46, p. 7692–7709, 2014.
- 92 RAMANITRA, H. H. et al. Increased thermal stabilization of polymer photovoltaic cells with oligomeric pcbm. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 34, p. 8121–8129, 2016.
- 93 KROTO, H. W. et al. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 318, n. 6042, p. 162, 1985.
- 94 PRATO, M. [60] fullerene chemistry for materials science applications. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 7, p. 1097–1109, 1997.
- 95 HUMMELEN, J. C. et al. Preparation and characterization of fulleroid and methanofullerene derivatives. *The Journal of Organic Chemistry*, ACS Publications, v. 60, n. 3, p. 532–538, 1995.
- 96 SARICIFTCI, N. S. et al. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 258, n. 5087, p. 1474–1476, 1992.
- 97 NICOLET, C. et al. Optimization of the bulk heterojunction composition for enhanced photovoltaic properties: correlation between the

molecular weight of the semiconducting polymer and device performance. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 115, n. 44, p. 12717–12727, 2011.

98 CHIU, M.-Y. et al. Morphologies of self-organizing regioregular conjugated polymer/fullerene aggregates in thin film solar cells. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 43, n. 1, p. 428–432, 2009.

99 CHU, C.-W. et al. Control of the nanoscale crystallinity and phase separation in polymer solar cells. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 92, n. 10, p. 86, 2008.

100 CHEN, D. et al. P3ht/pcbm bulk heterojunction organic photovoltaics: correlating efficiency and morphology. *Nano letters*, ACS Publications, v. 11, n. 2, p. 561–567, 2010.

101 TREAT, N. D.; CHABINYC, M. L. Phase separation in bulk heterojunctions of semiconducting polymers and fullerenes for photovoltaics. *Annual review of physical chemistry*, Annual Reviews, v. 65, p. 59–81, 2014.

102 CHEN, F.-C. et al. Morphological study of p3ht: Pcbm blend films prepared through solvent annealing for solar cell applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier, v. 94, n. 12, p. 2426–2430, 2010.

103 MÜLLER, C. et al. Binary organic photovoltaic blends: a simple rationale for optimum compositions. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 20, n. 18, p. 3510–3515, 2008.

104 COLLINS, B. A.; TUMBLESTON, J. R.; ADE, H. Miscibility, crystallinity, and phase development in p3ht/pcbm solar cells: toward an enlightened understanding of device morphology and stability. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, ACS Publications, v. 2, n. 24, p. 3135–3145, 2011.

105 TREAT, N. D. et al. Interdiffusion of pcbm and p3ht reveals miscibility in a photovoltaically active blend. *Advanced Energy Materials*, Wiley Online Library, v. 1, n. 1, p. 82–89, 2011.

106 YIN, W.; DADMUN, M. A new model for the morphology of p3ht/pcbm organic photovoltaics from small-angle neutron scattering: rivers and streams. *ACS nano*, ACS Publications, v. 5, n. 6, p. 4756–4768, 2011.

107 COLLINS, B. A. et al. Molecular miscibility of polymer- fullerene blends. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, ACS Publications, v. 1, n. 21, p. 3160–3166, 2010.

108 YU, J.; ZHENG, Y.; HUANG, J. Towards high performance organic photovoltaic cells: A review of recent development in organic photovoltaics. *Polymers*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 6, n. 9, p. 2473–2509, 2014.

109 GORSHELEV, A. A. et al. Ortho-dichlorobenzene doped with terylene—a highly photo-stable single-molecule system promising for photonics applications. *ChemPhysChem*, Wiley Online Library, v. 11, n. 1, p. 182–187, 2010.

110 ZHANG, S. et al. Green-solvent-processable organic solar cells. *Materials Today*, Elsevier, v. 19, n. 9, p. 533–543, 2016.

111 BAEK, W.-H. et al. Effect of p3ht: Pcbm concentration in solvent on performances of organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier, v. 93, n. 8, p. 1263–1267, 2009.

112 LIN, C.; PAN, W.-C.; TSAI, F.-Y. Optimization of the active-layer morphology with a non-halogenic solvent for bulk-heterojunction polymer solar cells. *Synthetic Metals*, Elsevier, v. 160, n. 23-24, p. 2643–2647, 2010.

- 113 YANG, X. et al. Morphology and thermal stability of the active layer in poly (p-phenylenevinylene)/methanofullerene plastic photovoltaic devices. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 37, n. 6, p. 2151–2158, 2004.
- 114 SHAHEEN, S. E. et al. 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 78, n. 6, p. 841–843, 2001.
- 115 LEE, J. K. et al. Processing additives for improved efficiency from bulk heterojunction solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 130, n. 11, p. 3619–3623, 2008.
- 116 LI, G. et al. “solvent annealing” effect in polymer solar cells based on poly (3-hexylthiophene) and methanofullerenes. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 17, n. 10, p. 1636–1644, 2007.
- 117 ZHAO, Y. et al. A calorimetric study of the phase transitions in poly (3-hexylthiophene). *Polymer*, Elsevier, v. 36, n. 11, p. 2211–2214, 1995.
- 118 LI, G. et al. Polymer self-organization enhances photovoltaic efficiency. *J. Appl. Phys.*, v. 98, p. 43704, 2005.
- 119 PARNELL, A. J. et al. Nanoscale phase separation of p3ht pcbm thick films as measured by small-angle x-ray scattering. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 44, n. 16, p. 6503–6508, 2011.
- 120 KOHN, P. et al. Crystallization-induced 10-nm structure formation in p3ht/pcbm blends. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 46, n. 10, p. 4002–4013, 2013.
- 121 RUDERER, M. A. et al. Solvent-induced morphology in polymer-based systems for organic photovoltaics. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 21, n. 17, p. 3382–3391, 2011.

122 KIM, H. J. et al. Molecular design of “graft” assembly for ordered microphase separation of p3ht-based rod–coil copolymers. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 46, n. 21, p. 8472–8478, 2013.

123 CANETTI, M. et al. Structural investigation on bulk poly (3-hexylthiophene): Combined saxs, waxd, and afm studies. *European Polymer Journal*, Elsevier, v. 45, n. 9, p. 2572–2579, 2009.

124 GUO, S. et al. Evolution of lateral structures during the functional stack build-up of p3ht: Pcbm-based bulk heterojunction solar cells. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 5, n. 17, p. 8581–8590, 2013.

125 RAMANI, R.; ALAM, S. A comparative study on the influence of alkyl thiols on the structural transformations in p3ht/pcbm and p3ot/pcbm blends. *Polymer*, Elsevier, v. 54, n. 25, p. 6785–6792, 2013.

126 CHIU, M.-Y. et al. Simultaneous use of small-and wide-angle x-ray techniques to analyze nanometerscale phase separation in polymer heterojunction solar cells. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 20, n. 13, p. 2573–2578, 2008.

127 VERPLOEGEN, E. et al. Effects of thermal annealing upon the morphology of polymer–fullerene blends. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 20, n. 20, p. 3519–3529, 2010.

128 HUANG, Y.-C. et al. Small-and wide-angle x-ray scattering characterization of bulk heterojunction polymer solar cells with different fullerene derivatives. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 116, n. 18, p. 10238–10244, 2012.

- 129 BERENDSEN, H. J. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 81, n. 8, p. 3684–3690, 1984.
- 130 LASCHUK, E. F. Novo formalismo semi-empírico para cálculos químico-quânticos. 2005.
- 131 BRITO, C. D. d. et al. Busca conformacional e análise das moléculas de ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico e triacilglicerol por métodos semi-empíricos e ab initio. Universidade Federal de Juiz de Fora, 2015.
- 132 NOSÉ, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular physics*, Taylor & Francis, v. 52, n. 2, p. 255–268, 1984.
- 133 SCHMID, N. et al. Definition and testing of the gromos force-field versions 54a7 and 54b7. *European biophysics journal*, Springer, v. 40, n. 7, p. 843, 2011.
- 134 OOSTENBRINK, C. et al. A biomolecular force field based on the free enthalpy of hydration and solvation: the gromos force-field parameter sets 53a5 and 53a6. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 25, n. 13, p. 1656–1676, 2004.
- 135 NAMBA, A. et al. Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos. *Eclética Química*, Fundação Editora da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho-UNESP, v. 33, n. 4, p. 13–24, 2008.
- 136 CHIQUITO, A. J.; ALMEIDA, N. G. de. O potencial de lennard-jones: Aplicação a moléculas diatômicas. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 21, n. 2, 1999.

137 ISAACS. Model box periodic boundary conditions - p.b.c.s. jan 2019. Disponível em: <<http://isaacs.sourceforge.net/phys/psc.html>>.

138 ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*. [S.l.]: Oxford university press, 2017.

139 SALINAS, S. R. *Introdução a física estatística vol. 09*. [S.l.]: Edusp, 1997.

140 NEGI, V.; LYULIN, A.; BOBBERT, P. Solvent-dependent structure formation in drying p3ht: Pcbm films studied by molecular dynamics simulations. *Macromolecular Theory and Simulations*, Wiley Online Library, v. 25, n. 6, p. 550–558, 2016.

141 LEE, C.-K.; PAO, C.-W. Nanomorphology evolution of p3ht/pcbm blends during solution-processing from coarse-grained molecular simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 118, n. 21, p. 11224–11233, 2014.

142 LEE, C.-K.; PAO, C.-W.; CHU, C.-W. Multiscale molecular simulations of the nanoscale morphologies of p3ht: Pcbm blends for bulk heterojunction organic photovoltaic cells. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 10, p. 4124–4132, 2011.

143 HUANG, D. M.; MOULE, A. J.; FALLER, R. Characterization of polymer–fullerene mixtures for organic photovoltaics by systematically coarse-grained molecular simulations. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 302, n. 1-2, p. 21–25, 2011.

144 CARRILLO, J.-M. Y. et al. New insights into the dynamics and morphology of p3ht: Pcbm active layers in bulk heterojunctions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 15, n. 41, p. 17873–17882, 2013.

- 145 BOND, P. J. et al. Coarse-grained molecular dynamics simulations of membrane proteins and peptides. *Journal of structural biology*, Elsevier, v. 157, n. 3, p. 593–605, 2007.
- 146 D'AVINO, G. et al. Energetics of electron–hole separation at p3ht/pcbm heterojunctions. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 117, n. 25, p. 12981–12990, 2013.
- 147 SPOEL, D. V. D. et al. Gromacs: fast, flexible, and free. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 26, n. 16, p. 1701–1718, 2005.
- 148 BERENDSEN, H. J.; SPOEL, D. van der; DRUNEN, R. van. Gromacs: a message-passing parallel molecular dynamics implementation. *Computer physics communications*, Elsevier, v. 91, n. 1-3, p. 43–56, 1995.
- 149 BEKKER, H. et al. Gromacs: A parallel computer for molecular dynamics simulations. In: *Physics computing*. [S.l.: s.n.], 1993. v. 92, p. 252–256.
- 150 ABRAHAM, M. J. et al. Gromacs: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. *SoftwareX*, Elsevier, v. 1, p. 19–25, 2015.
- 151 GOLDSTEIN, A. A. On steepest descent. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics, Series A: Control*, SIAM, v. 3, n. 1, p. 147–151, 1965.
- 152 BATTITI, R. First-and second-order methods for learning: between steepest descent and newton's method. *Neural computation*, MIT Press, v. 4, n. 2, p. 141–166, 1992.

153 DARDEN, T.; YORK, D.; PEDERSEN, L. Particle mesh ewald: An $n \log(n)$ method for ewald sums in large systems. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 98, n. 12, p. 10089–10092, 1993.

154 HESS, B. et al. Gromacs 4: algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation. *Journal of chemical theory and computation*, ACS Publications, v. 4, n. 3, p. 435–447, 2008.

155 DEWAR, M. J. et al. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. am1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 107, n. 13, p. 3902–3909, 1985.

156 BIANCHI, O. et al. Caracterização viscosimétrica de nanocompósitos híbridos ps/poss. *Polímeros*, SciELO Brasil, v. 22, n. 2, p. 125–133, 2012.

157 PRADO, M.; MAIA, E. Estudo estrutural de polímeros-i-fundamentos teóricos. *Instituto de Química, Universidade de Brasília*.

158 NIČ, M. et al. Iupac compendium of chemical terminology. *IUPAC, Research Triangle Park, NC*, 2009.

159 PUTNAM, C. D. et al. X-ray solution scattering (saxs) combined with crystallography and computation: defining accurate macromolecular structures, conformations and assemblies in solution. *Quarterly reviews of biophysics*, Cambridge University Press, v. 40, n. 3, p. 191–285, 2007.

160 HURA, G. L. et al. Robust, high-throughput solution structural analyses by small angle x-ray scattering (saxs). *Nature methods*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 8, p. 606, 2009.

161 CROMER, D. T.; MANN, J. B. X-ray scattering factors computed from numerical hartree–fock wave functions. *Acta Crystallographica Section*

A: *Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 24, n. 2, p. 321–324, 1968.

162 RAVIKUMAR, K. M.; HUANG, W.; YANG, S. Fast-saxs-pro: a unified approach to computing saxs profiles of dna, rna, protein, and their complexes. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 138, n. 2, p. 01B609, 2013.

163 CHEN, P.-c.; HUB, J. S. Validating solution ensembles from molecular dynamics simulation by wide-angle x-ray scattering data. *Biophysical journal*, Elsevier, v. 107, n. 2, p. 435–447, 2014.

164 WANG, W. et al. Investigation of morphological degradation of p3ht: Pcbm bulk heterojunction films exposed to long-term host solvent vapor. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 10, p. 3743–3753, 2016.

SOBRE A AUTORA

Marlene Notélio de Moraes nasceu em 1991, em Governador Valadares, Minas Gerais. Aos 22 anos formou-se em Engenharia Civil. Já atuou como engenheira no setor privado e público do Espírito Santo, além de lecionar matemática para o ensino médio, pela rede de ensino estadual de Minas Gerais. Em 2019, tornou-se mestre em Ciências com Ênfase em Física de Materiais pela Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Seu interesse por materiais surgiu ainda na graduação, em que desenvolveu sua pesquisa na área de compósitos. No mestrado, seu trabalho consistiu na análise morfológica da microestrutura de blendas de P3HT:PCBM para aplicação em dispositivos fotovoltaicos orgânicos através de simulação computacional de dinâmica molecular. O trabalho obteve destaque por apresentar uma metodologia inovadora, tendo recebido o prêmio Bernhard Gross Award no evento internacional XVIII B-MRS Meeting.

Este livro foi desenvolvido com as fontes
Berkeley Oldstyle e Pill Gothic, conforme
Projeto Gráfico aprovado pela
Diretoria da Editora UFOP.



editora**UFOP**

ISBN 978-65-83410-04-7



9 786583 410047