



Modelamento teórico em dispositivos optoeletrônicos orgânicos

Theoretical modeling in organic optoelectronic devices

Juscelino Valter Barbosas Júnior¹, Andreia Gerniski Macedo²

RESUMO

Neste trabalho, o tratamento de exposição a vapores de solvente (SVA) foi usado para melhorar as características ópticas e adesão superficial de filmes finos compostos de copolímero e molécula conjugados. As mudanças nas propriedades ópticas foram monitoradas por espectroscopia UV-Vis e elipsometria. Os dados de índice de refração e coeficiente de atenuação são utilizados para simular a distribuição do campo elétrico nos filmes antes e após o SVA. A dissipação de energia foi simulada ao longo da estrutura de dispositivos fotovoltaicos orgânicos contruídos em camadas, considerando a interferência que ocorre em filmes finos sob incidência normal, usando o método de matriz de transferência (TMM). Portanto, o monitoramento por meio da elipsometria e da modelagem TMM contribui para a compreensão do comportamento da onda eletromagnética no interior do dispositivo, fornecendo informações sobre as otimizações adequadas que podem ser realizadas para aumentar a taxa de geração de excitons ($G(x)$) e o parâmetro densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) em dispositivos fotovoltaicos. Esse modelo leva em consideração os valores experimentais de n e k adquiridos do filme D:A para simular a distribuição espacial do campo elétrico e fornecer informações valiosas sobre os parâmetros fotovoltaicos. Os resultados apontaram que os filmes tratados com SVA apresentaram distintas curvas de índice de refração, bem como melhor distribuição do campo elétrico, quando comparados aos filmes sem exposição ao SVA.

PALAVRAS-CHAVE: molécula, polímero, SVA, TMM

ABSTRACT

In this work, a solvent vapor annealing procedure (SVA) was used to improve the optical and surface adhesion features of a conjugated copolymer: molecule film. Changes in optical properties were monitored by UV-Vis spectroscopy and optical ellipsometry. The data of refractive index (n) and attenuation coefficient (k) have been used to simulate the electric field distribution in the as-cast and SVA-treated films. The power dissipation was simulated along the structure of organic photovoltaic devices considering the interference occurring in stacked thin films under normal incidence using the transfer matrix method (TMM). Therefore, the monitoring through ellipsometry and TMM modeling contributes to understanding the behavior of the electromagnetic wave inside the device, providing insights about proper optimizations that can be performed to increase the exciton generation rate ($G(x)$) rate and the short circuit current (J_{sc}) parameter. This model takes into account the experimental values of n and k acquired from the D:A film to simulate the spatial distribution of the electric field and provide valuable information about photovoltaic parameters. The results pointed out that the SVA-treated films presented a distinct refraction index curve, as well as improved electric field distribution when compared with cast films.

KEYWORDS: molecule, polymer, SVA, TMM.

INTRODUÇÃO

Neste estudo, o processo de solvent vapor annealing (SVA) foi utilizado para aprimorar as propriedades ópticas e de aderência superficial de um filme constituído por copolímero e molécula conjugados, visando otimizar a eficiência de conversão de energia em dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs), focando na compreensão da distribuição

¹ Juscelino Valter Barbosas Junior: Bolsista do Fundação Araucária. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: juscelinojr@outlook.com. ID Lattes: 5802245680843850.

² Andreia Gerniski Macedo: Docente do Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: agmacedo@utfpr.edu.br. ID Lattes: 4203846336170641.



da luz nos filmes, para melhorar a taxa de geração de portadores de carga ($G(x)$) e o parâmetro de densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}).

Foram realizadas simulações de dissipação de potência ao longo da estrutura dos OPVs, levando em consideração os dados experimentais obtidos por elipsometria e as interferências que ocorrem em filmes finos empilhados sob incidência normal de luz. Para isso, método da matriz de transferência (TMM) foi empregado durante as análises. A combinação dessas abordagens fornece informações valiosas sobre o impacto do SVA nos parâmetros fotovoltaicos e na distribuição espacial do campo elétrico dentro dos dispositivos.

MÉTODO TEÓRICO TMM

Neste estudo, o modelo matemático desenvolvido por PETERSSON et al. (1999) foi empregado para entender o efeito do SVA em filmes finos utilizados em OPVs. O modelo utiliza o método da matriz de transferência que considera a interferência da luz em todas as camadas do dispositivo. Isso nos permite obter o perfil do campo elétrico óptico, que está diretamente relacionado à energia dissipada na camada ativa. O modelo considera um dispositivo fotovoltaico com várias camadas e espessuras diferentes, usando o índice de refração complexo dos materiais para calcular as matrizes de interface entre as camadas, descrevendo a reflexão e a transmissão de ondas eletromagnéticas nas interfaces.

$$I_{pq} = \frac{1}{t_{pq}} \begin{bmatrix} 1 & r_{pq} \\ r_{pq} & 1 \end{bmatrix}, \quad (1)$$

Onde r_{pq} e t_{pq} são os coeficientes de reflexão e transmissão, respectivamente, nas interfaces pq , onde:

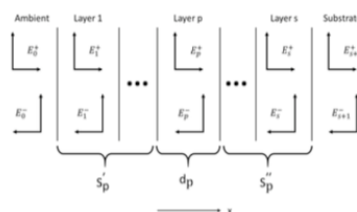
$$r_{pq} = \frac{\tilde{n}_p - \tilde{n}_q}{\tilde{n}_p + \tilde{n}_q}, \quad (2)$$

$$t_{pq} = \frac{2\tilde{n}_p}{\tilde{n}_p + \tilde{n}_q}, \quad (3)$$

Onde \tilde{n} é o índice de refração complexo descrito como a soma das partes real (n) e imaginária (k). A parte imaginária refere-se ao coeficiente de extinção que indica a quantidade de luz que um material absorve para um determinado comprimento de onda:

$$\tilde{n} = n + ik, \quad (4)$$

Figura 1 - Representação esquemática de camadas empilhadas com composição e espessura variáveis.



Fonte: E.H. dos Santos Rosa et al. (2021)

Também há uma mudança de fase, descrita pela matriz de fase depois que a luz passa pelo dispositivo:



$$L_p = \begin{bmatrix} e^{-i\xi_p d_p} & 0 \\ 0 & e^{i\xi_p d_p} \end{bmatrix}, \quad (5)$$

Onde d_p é a espessura da camada, $\xi_p d_p$ representa a mudança de fase da onda. Com a matriz de interface e a matriz de fase de todas as camadas, é possível descrever a matriz de dispersão:

$$S = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} = \left(\prod_{v=1}^m I_{(v-1)v} L_v \right) \cdot i_{m(m+1)}, \quad (6)$$

A matriz de dispersão é usada no método da matriz de transferência, relacionando as ondas eletromagnéticas de propagação e contra propagação nas camadas, conforme descrito pela Eq. 7:

$$\begin{bmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{bmatrix} = S \begin{bmatrix} E_{m+1}^+ \\ E_{m-1}^- \end{bmatrix}, \quad (7)$$

O campo elétrico em cada posição (x) do dispositivo pode ser descrito em dois componentes, sendo um o campo elétrico que se propaga na direção positiva de x e o outro na direção negativa:

$$E_p(x) = E_p^+(x) + E_p^-(x), \quad (8)$$

O modelo óptico apresenta o cálculo da energia dissipada (Q) em função da posição x , o que é de interesse, já que a quantidade de excitação criados depende da energia absorvida pelo material. Q é dado por:

$$Q_p(x, y) = \frac{1}{2} c \epsilon_0 \alpha_p \eta_p |E_p(x)|^2, \quad (9)$$

Onde c é a velocidade da luz, ϵ_0 é permissividade, α_p é o coeficiente de absorção, η_p é o índice de refração e $E_p(x)$ o campo elétrico na posição x . A energia dissipada (Q) é usada para calcular a taxa de geração de excitação em função da posição e do comprimento de onda $G_p(x, \lambda)$, (Khanam e Foo, 2019):

$$G_p(x) = \frac{\lambda Q_p(x, \lambda)}{hc}, \quad (10)$$

Onde h é a constante de Planck. Obtemos a taxa total de geração de excitação somando G_p para todo o comprimento de onda, (Khanam e Foo, 2019):

$$G_p(x) = \sum_{\lambda_0}^{\lambda_z} G_p(x, y), \quad (11)$$

Assumindo 100% de *internal quantum efficiency* (IQE), ou seja, todos os fótons absorvidos pela camada ativa geram elétrons na divisão,

$$J_{sc} = e \int_0^t G_p(x) dx, \quad (12)$$

Onde e é a carga elementar e t é a espessura da camada ativa. Para calcular a eficiência de conversão de energia (η), são necessários os seguintes parâmetros: Intensidade de luz (I_0), *Filling factor* (FF) e *Open circuit voltage* (V_{oc}). Usamos o espectro de padronização AM 1.5 para a intensidade da luz, onde $I_0 = 100 \text{ mW/cm}^2$.

O fator de preenchimento (FF) é a razão entre a potência máxima que o dispositivo e a potência nominal. A tensão do circuito aberto (V_{oc}) está relacionada aos materiais doadores e aceitadores da camada ativa (Ameri et al., 2009):

$$V_{oc} = \frac{1}{e} (\text{HOMO}_{\text{donor}} - \text{LUMO}_{\text{acceptor}}) - 0,3, \quad (13)$$

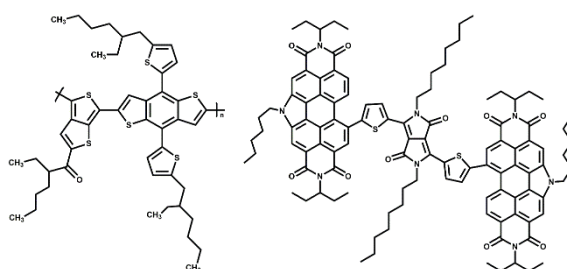
Usando todos os parâmetros mencionados, a eficiência de conversão de energia é dada por:

$$\eta = FF \frac{V_{oc} J_{sc}}{I_0}, \quad (14)$$

EXPERIMENTAL:

Poly[[4,8-bis[5-(2-ethylhexyl)-2-thienyl]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][2-(2-ethyl-1-oxohexyl)thieno[3,4-b]thiophenediyl]] (PBDTTT-CT, Aldrich) e perylene diimide flanked diketopyrrolopyrrole (PDI-DPP-PDI, Aldrich), solvente clorobenzeno (CB) foram utilizados sem purificação. As estruturas químicas do polímero PBDTTT-CT e da molécula PDI-DPP-PDI são mostrados na Figura 2.

Figura 2 – Estrutura química do polímero PBDTTT-CT e da molécula PDI-DPP-PDI



Fonte: Próprio autor (2023).

Métodos de produção de filmes finos:

Para a produção dos filmes fino, vidro foi utilizado como substrato, sendo previamente limpo com lavagem sequencial em água ultrapura, Extran®, acetona e álcool isopropílico sob agitação ultrassônica. Os filmes de PBDTTT-CT (5 mg/mL em CB), PDI-DPP-PDI (5 mg/mL em CB) e PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI (1:2, 20 mg/mL em CB) foram depositados por spin coating a 1000 rpm por 60 s em ar. A espessura resultante foi da ordem de 80 nm.

SVA:

Sequencialmente, os filmes de PBDTTT-CT, PDI-DPP-PDI e PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI receberam o tratamento SVA, por no máximo 10 minutos. Durante o SVA, o filme é colocado sobre um suporte para evitar o contato com o solvente líquido, dentro de uma placa de Petri fechada (volume de $\sim 0,01 \text{ m}^3$) contendo 100 μL de clorobenzeno no fundo do recipiente. Esses procedimentos foram realizados em ar à temperatura ambiente.

Medidas no AFM.

Imagens de topografia e fase foram adquiridas usando um AFM Shimadzu SPM-9700-HT localizado no laboratório Multiusuário LAMAQ da UTFPR, Figura 13, operando em modo dinâmico usando uma ponta de Silício com frequência de 285 kHz e constante de força 42 N/m (NCR-10 Nano World). As curvas de força foram obtidas em modo contato utilizando ponta de SiN com frequência de 13 kHz e constante de força 0.2 N/m (CONT-10 Nano World). Medições adicionais de topografia, espessura e rugosidade foram realizadas usando um perfilador óptico de superfície 3D (Taylor Hobson) e um perfilômetro Dektak.

Espectroscopia UV-Vis.

Os espectros de absorção/transmitância UV-vis foram obtidos usando um espectrofotômetro FEMTO 800 XI e Shimadzu UV-3600.

Medidas de elipsometria:

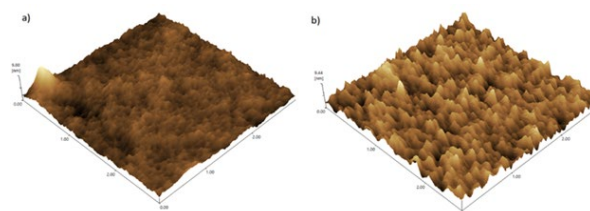
Os dados de n e k foram obtidos em um elipsometro marca J. A. Woollam M-2000 na UFMG, pelo prof. Juan Gonzalez.

Resultados e Discussões

Para investigar os impactos do tratamento SVA na morfologia e resposta óptica dos filmes de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI, inicialmente foram feitas análises de AFM e espectroscopia UV-Vis.

Após a aplicação do tratamento SVA há aumento de rugosidade dos filmes, correlacionada à maior cristalinidade e possível formação de pequenos agregados na camada ativa, figura 3.

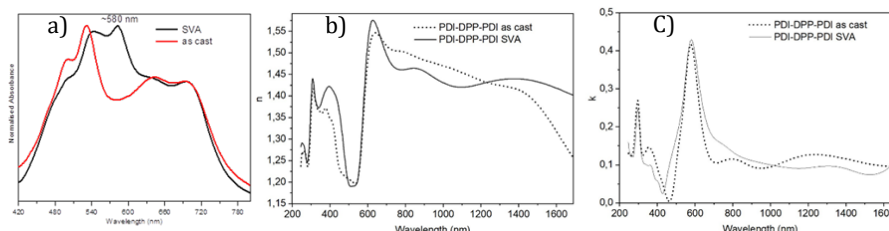
Figura 3 - Imagens de altura em 3D adquiridas do PBDTTT-CT:PDI-DPP-DPI a) como molde e b) tratado com SVA.



Fonte: Próprio autor (2023).

Considerando a aplicação desses materiais como Doador: Aceitador (D:A) na camada ativa de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos (OPVs), a complementaridade dos espectros de absorvância no filme de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI é uma característica de suma importância, conforme evidenciado na Figura 4a. Essa complementaridade desempenha um papel crucial ao ampliar a coleta de fótons em uma ampla faixa do espectro solar, abrangendo a região de 400 nm a 800 nm. Notavelmente, esse espectro de absorvância é composto por bandas de absorção sobrepostas com máximos em 500 nm e 532 nm, resultantes das transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ das moléculas de PDI-DPP-PDI. As bandas largas com máximos em aproximadamente 650 nm e 700 nm são atribuídas ao copolímero. No espectro de absorvância adquirido do filme tratado com SVA, observa-se um aumento na intensidade de uma banda em torno de 580 nm, sugerindo efeito de transferência de carga do polímero para a molécula (Casagrande et al., 2023). As figuras 4b e 4c, mostram as curvas dos índices n e k obtidos por elipsometria.

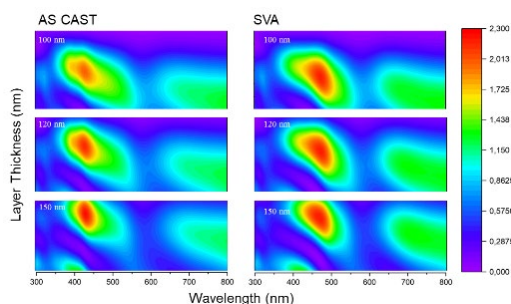
Figura 4 – Espectros a) absorvância, b) n e c) k adquiridos de filmes PBDTTT:CT:PDI-DPP-PDI



Fonte: Próprio autor (2023).

A figura 5 apresenta a intensidade da distribuição do campo elétrico para cada comprimento de onda, obtida para filmes preparados pelo método 'cast' e tratados com SVA, com diferentes espessuras da camada ativa, pelo método TMM. Há aumento da intensidade do campo elétrico após o SVA.

Figura 5 - Intensidade da distribuição do campo elétrico versus comprimento de onda, com espessura variável.



Fonte: Próprio autor (2023).

Conclusão

Os resultados obtidos ao longo desta pesquisa evidenciam que o tratamento com SVA exerce uma influência notável no desempenho do PBDTTT:CT:PDI-DPP-DPI, seja como aceitador de elétrons ou como camada ativa em OPVs. Tal influência é claramente manifestada através de mudanças significativas na morfologia do material, uma notável melhoria na adesão à superfície e alterações substanciais na distribuição do campo eletromagnético dentro do dispositivo. O aumento da adesão superficial e as mudanças morfológicas e eletromagnéticas corroboram para a otimização da eficiência dos dispositivos baseados neste material. Dessa maneira, o tratamento com SVA se destaca como uma estratégia promissora para avançar a eficiência de dispositivos de filme fino PBDTTT:CT:PDI-DPP-DPI, abrindo portas para investigações futuras que possam explorar ainda mais esta técnica e suas implicações práticas e teóricas no campo de OPVs.

Agradecimentos

Prof. Juan Gonzalez da UFMG, INCT-EO, CNPq, CAPES e Fundação Araucária

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

- DOS SANTOS ROSA, E. H.; KOWALSKI, E. L.; RIBEIRO BARROZO TOLEDO, L. F. Simulation of organic solar cells's power conversion efficiency. **Solar Energy**, v. 221, p. 483–487, 1 jun. 2021.
- Khanam, J.J., Foo, S.Y., 2019. Modeling of high-efficiency multi-junction polymer and hybrid solar cells to absorb infrared light. **Polymers** 11, 383.
- PETTERSSON, L. A. A. et al. Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films.pdf. **Additional information on J. Appl. Phys**, v. 86, p. 114509, 1999.
- TAINÃ REGES CASAGRANDE; JUSCELINO VALTER BARBOSAS JÚNIOR; JAQUELINE CRISTINE DESORDI; et al. Effect of solvent vapor annealing on optical properties and surface adhesion of conjugated D:A thin films. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 25, n. 37, p. 25280–25288, 2023. Royal Society of Chemistry. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2023/CP/D3CP02937A>>. Acesso em: 16/10/2023.