

## Estudo teórico das propriedades eletrônicas de polímeros orgânicos

## Theoretical study of the electronic properties of organic polymers

### RESUMO

Caio Junji Kawata Koyama  
[caiofoyama@alunos.utfpr.edu.br](mailto:caiofoyama@alunos.utfpr.edu.br)

Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná, Toledo,  
Paraná, Brasil

Ernesto Osvaldo Wrasse  
[ewrasse@utfpr.edu.br](mailto:ewrasse@utfpr.edu.br)

Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná, Toledo,  
Paraná, Brasil

Marcelo Fernandes  
[marcelofd@utfpr.edu.br](mailto:marcelofd@utfpr.edu.br)

Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná, Toledo,  
Paraná, Brasil

Douglas José Coutinho  
[douglasjcoutinho@gmail.com](mailto:douglasjcoutinho@gmail.com)

Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná, Toledo,  
Paraná, Brasil

A necessidade de aumentar a matriz energética e ao mesmo tempo preservar o meio ambiente, tem levado à uma pesquisa cada vez maior de fontes de energia menos poluentes e renováveis. Uma alternativa é a energia fotovoltaica, onde a energia solar é convertida em energia elétrica, Apesar de ser bem difundida no mundo inteiro, um dos problemas para uma aplicação em maior escala é a eficiência das células solares. No caso das células de silício, a eficiência já atingiu o limite máximo, de forma que é necessário encontrar novos materiais que possam suprir essa demanda de maneira eficiente e ao mesmo tempo sem poluir o meio ambiente. Recentemente, os polímeros orgânicos têm se mostrado promissores para essa aplicação, visto que apresentam alta eficiência na conversão de energia solar em energia elétrica, e não agredem o meio ambiente. Neste trabalho, propomos um estudo teórico baseado na Teoria do Funcional da Densidade das propriedades estruturais e eletrônicas de uma série de polímeros orgânicos. Nossos resultados mostram que as cadeias laterais dos polímeros influenciam muito pouco no gap de energia, de forma que as propriedades eletrônicas dependem principalmente da cadeia principal. Para o PCDTBT, o aumento do número de monômeros reduz o gap, mas com apenas 3 monômeros o gap é praticamente constante. Dessa forma, mostramos que o custo computacional pode ser reduzido mantendo uma boa descrição das propriedades eletrônicas, o que é fundamental para futuras investigações sobre a interação desses polímeros com impurezas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Células solares. Polímeros orgânicos. Teoria do Funcional da Densidade.

### ABSTRACT

**Recebido:** 19 ago. 2020.

**Aprovado:** 01 out. 2020.

**Direito autoral:** Este trabalho está licenciado sob os termos

The need to increase the energetic matrix and at same time preserve the environment, has led to an increasing search of less polluting and renewable energy sources. An alternative is the solar photovoltaic energy, where solar energy is converted into electric energy. Despite being widespread throughout the world, one of the problems for a large scale application is the solar cells efficiency. In the case of silicon cells, efficiency has



da Licença Creative Commons-  
Atribuição 4.0 Internacional.



already reached its maximum limit, so it is necessary to find new materials that can supply this demand efficiently and at the same time without polluting the environment. Recently, organic polymers have shown promise for this application, since they are highly efficient in converting solar energy into electrical energy, and do not harm the environment. In this work, we propose a theoretical study based on the Density Functional Theory of the structural and electronic properties of a series of organic polymers. Our results show that the side chains of polymers have very little influence on the energy gap, so that the electronic properties depend mainly on the main chain. For the PCDTBT, the increase in the number of monomers reduces the gap, but with only 3 monomers the gap is practically constant. Thus, we show that the computational cost can be reduced by maintaining a good description of the electronic properties, which is essential for future investigations on the interaction of these polymers with impurities.

**KEYWORDS:** Solar cells. Organic polymers. Density Functional Theory.

## INTRODUÇÃO

Com o decorrer do avanço tecnológico, vemos com mais frequência a utilização de semicondutores orgânicos, como em OLEDs e em placas solares. Assim, utilizando métodos de simulação computacional baseados na Teoria do Funcional da Densidade, estudamos as propriedades eletrônicas de alguns tipos de semicondutores orgânicos existentes.

Estudamos, inicialmente, os seguintes polímeros orgânicos doadores: PCDTBT, PCPDTBT, PTB7 e PTB7-Th. Esses polímeros são utilizados na produção de materiais orgânicos fotovoltaicos, sendo promissores para a obtenção de células solares de alta eficiência. Apesar da mesma funcionalidade, cada material possui características eletrônicas que os diferem entre si, como o gap de energia, por exemplo. O gap de energia é definido como a diferença de energia entre o último orbital ocupado (HOMO) e o primeiro orbital não ocupado (LUMO). O objetivo do nosso trabalho é investigar as propriedades eletrônicas desses polímeros orgânicos, analisando como o gap de energia varia com o aumento do número de unidades poliméricas, bem como os efeitos da cadeia lateral.

O PCDTBT tem como característica baixos valores de gap, cerca de 2,2 eV, maior absorção de comprimentos de onda, estabilidade em condições ambiente e facilidade de manuseio. Sua eficiência na conversão de energia, com o aceitador PC<sub>70</sub>BM, é em torno de 6%.<sup>1</sup> O PCPDTBT é um polímero semiconductor com gap pequeno, em torno de 1,5 eV, e que consegue absorver comprimentos de onda de espectros de luz até parte da região do infravermelho. Geralmente é utilizado em dispositivos fotovoltaicos.<sup>8</sup> O PTB7, que, possui gap pequeno, por volta de 1,6 eV, e sua absorção abrange comprimentos de onda próximos ao infravermelho. Além disso, ele é muito solúvel e de fácil preparação, permitindo maior variedade de técnicas de manipulação, como revestimento por spray. Ele é utilizado também em dispositivos fotovoltaicos, chegando até 9% de eficiência.<sup>7</sup> O PTB7-Th, que possui gap pequeno também, cerca de 1,6 eV, eficiência superior ao PTB7, além de maior estabilidade, podendo ser manipulado em condições ambiente, e sua vida útil de 10 anos. Sua eficiência, segundo a literatura, alcança mais de 9%.<sup>12</sup>

Conforme será descrito no capítulo de resultados, testamos vários modelos para simular os polímeros orgânicos. Neste relatório vamos discutir apenas os que se apresentaram mais estáveis. visto que essas configurações devem ser observadas experimentalmente.

## MATERIAIS E MÉTODOS

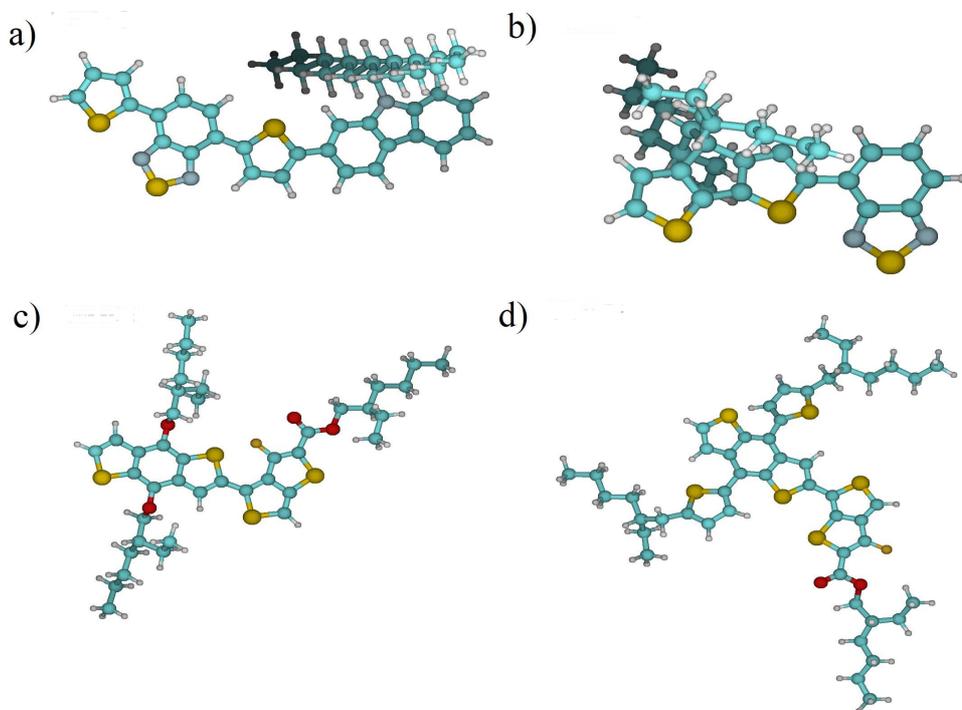
Neste trabalho, descrevemos as propriedades estruturais e eletrônicas de polímeros orgânicos utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês Density Functional Theory),<sup>2,3</sup> implementada no código computacional SIESTA.<sup>9</sup> Para minimizar os custos computacionais, e sem perda de informação, apenas os elétrons de valência são descritos. A interação dos elétrons de valência com o caroço iônico, formado pelo núcleo e os elétrons mais próximos a ele, é descrita por pseudopotenciais de Troullier-Martins.<sup>11</sup> Os termos de troca e de correlação são descritos por funcionais do tipo GGA, segundo a parametrização de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE).<sup>5</sup> Em todos os cálculos, nenhuma restrição foi imposta para

a otimização dos átomos, bem como para a orientação dos spins dos elétrons de valência.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, analisamos diferentes configurações para os quatro polímeros, procurando assim pelos isômeros mais estáveis. Vamos discutir apenas as configurações mais estáveis para cada polímero, visto que estes devem ser observados experimentalmente. Na Figura 1 apresentamos a geometria das configurações mais estáveis, obtidas a partir das nossas simulações.

Figura 1 - Monômeros mais estáveis dos materiais: a) PCDTBT; b) PCPDTBT; c) PTB7; d) PTB7-Th.



Fonte: Autoria própria.

Analisamos as propriedades eletrônicas de cada material, sendo os valores de gap apresentados na Tabela 1. Para todos os materiais, consideramos um monômero como apresentado na Figura 1, sendo as propriedades eletrônicas obtidas após a otimização de todos os átomos presentes no modelo.

Tabela 1 – Valores calculados de gap para os polímeros estudados.

Material	PCDTBT	PCPDTBT	PTB7	PTB7-Th
Gap (eV)	1,69	1,63	1,61	1,61

Fonte: Autoria própria.

Analisando os resultados da Tabela 1, podemos observar que os resultados estão próximos à literatura, que são de dados experimentais, conforme descrito no capítulo da introdução. Assim, nossos dados condizem com a DFT, já que

subestimam os resultados experimentais. Porém, devemos lembrar que os resultados experimentais tratam de um polímero e nossos resultados tratam de monômeros. Por isso, analisamos como o gap de energia se comporta com o aumento de monômeros do PCDTBT, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores calculados de gap de energia em função do número de monômeros para o polímero PCDTBT.

Nº de monômeros	1	2	3
Gap (eV)	1,69	1,11	1,08

Fonte: Autoria própria.

A partir desses resultados, podemos observar que ao aumentarmos o número de monômeros, a energia de gap tende a diminuir e estabilizar-se após determinado número de monômeros. Conforme mostrado na Tabela 2, podemos observar que a energia de gap estabiliza-se com 3 monômeros, ou seja, ao adicionarmos mais monômeros, o gap praticamente não variará, assim teremos as mesmas propriedades eletrônicas do polímero. Dessa forma, se quisermos analisar os efeitos de impurezas nesse material, o uso de 3 monômeros é suficiente para essa análise.

A seguir observamos o efeito das cadeias laterais no gap. Para isso, utilizamos as entradas das contas mais estáveis e trocamos as cadeias laterais por CH<sub>3</sub>, porém mantemos os tiofenos e oxigênios. Conforme apresentado na Tabela 3, o efeito da cadeia lateral no gap é pequeno, especialmente para o PTB7-Th. Para os demais materiais, o maior efeito observado é de 20% para o PTB7.

Tabela 3 – Valores calculados de gap para os polímeros estudados, sem a presença da cadeia lateral.

Material	PCDTBT	PCPDTBT	PTB7	PTB7-Th
Gap (eV)	1,39	1,48	1,28	1,62

Fonte: Autoria própria.

Então, a partir dos resultados da Tabela 3, podemos observar que a cadeia lateral possui pouca influência no gap. Porém, ao fazermos a redução da cadeia lateral, obtemos um “custo computacional” menor, já que o número de átomos de cada conta é reduzido, fazendo com que as contas saiam em menor tempo.

## CONCLUSÕES

Nossos resultados mostram que a metodologia empregada descreve de maneira satisfatória as propriedades eletrônicas de polímeros orgânicos. Para o PCDTBT, mostramos que o gap de energia diminui com o aumento do número de monômeros, o que é esperado devido aos efeitos de confinamento quântico. Também verificamos que o efeito da cadeia lateral no gap é pequeno, sempre menor que 20%.

Na sequência do projeto, queremos analisar o efeito da cadeia lateral nas propriedades eletrônicas de todos os materiais, incluindo a variação com o número de monômeros. Esses resultados são importantes para diminuir os custos

computacionais na análise desses materiais, especialmente para estudar o efeito de impurezas.

### REFERÊNCIAS

ALBRECHT, Steve et al. Fluorinated copolymer PCPDTBT with enhanced open-circuit voltage and reduced recombination for highly efficient polymer solar cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 36, p. 14932-14944, 2012.

HOHENBERG, Pierre; KOHN, Walter. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**. v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.

KOHN, Walter; SHAM, Lu Jeu. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.

LIAO, Sih-Hao et al. Fullerene derivative-doped zinc oxide nanofilm as the cathode of inverted polymer solar cells with low-bandgap polymer (PTB7-Th) for high performance. **Advanced materials**, v. 25, n. 34, p. 4766-4771, 2013.

PERDEW, John P.; BURKE, Kieron; ERNZERHOF, Matthias. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.

RATCLIFF, Erin L. et al. Energy level alignment in PCDTBT: PC70BM solar cells: Solution processed NiOx for improved hole collection and efficiency. **Organic electronics**, v. 13, n. 5, p. 744-749, 2012.

SHI, Yueqin et al. Alternative alcohol-soluble conjugated small molecule electrolytes for high-efficiency inverted polymer solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v. 17, n. 5, p. 3637-3646, 2015.

SOCI, Cesare et al. Photoconductivity of a low bandgap conjugated polymer. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 4, p. 632-636, 2007.

SOLER, José M. et al. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 11, p. 2745, 2002.

STANIEC, Paul A. et al. The nanoscale morphology of a PCDTBT: PCBM photovoltaic blend. **Advanced Energy Materials**, v. 1, n. 4, p. 499-504, 2011.

TROULLIER, Norman; MARTINS, José Luís. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical review B**, v. 43, n. 3, p. 1993, 1991.

XU, Weidong; GAO, Feng. The progress and prospects of non-fullerene acceptors in ternary blend organic solar cells. **Materials Horizons**, v. 5, n. 2, p. 206-221, 2018.