

Camila Tonezer

---

O Papel da Energia de Polarização no Transporte de  
Carga em Sistemas Moleculares Orgânicos e um Modelo  
para o Experimento de Fotovoltagem de Superfície

---

Tese apresentada ao Curso de Pós- Graduação em Física  
do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do  
Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau  
de Doutor em Ciências

Orientador: Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire

**Curitiba**

2011




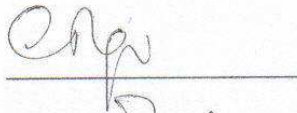

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

TÍTULO: O PAPEL DA ENERGIA DE POLARIZAÇÃO NO TRANSPORTE DE  
CARGA EM SISTEMAS MOLECULARES ORGÂNICOS E UM MODELO PARA O  
EXPERIMENTO DE SPV

CAMILA TONEZER

Em sessão pública iniciada às quatorze horas e minutos desta data, após um Seminário sob o título acima, e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu atribuir ao candidato o conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. JOSÉ ARRUDA DE OLIVEIRA FREIRE (Orientador/Presidente) (UFPR)		<u>A</u>
Prof. MARLUS KOEHLER (UFPR)		<u>A</u>
Prof. KLEBER DAUM MACHADO (UFPR)		<u>A</u>
Prof. LUIS GUILHERME DE CARVALHO REGO (UFSC)		<u>A</u>
Prof. ROBERTO MENDONÇA FARIA (USPSC)		<u>A</u>

Curitiba, 28 de novembro de 2011.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**PARECER**

Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Tese de Doutorado do estudante **Camila Tonzler**, são de parecer favorável e consideram aprovada a redação final da Defesa de Tese cujo título é: **O Papel da Energia de Polarização no Transporte de Carga em Sistemas Moleculares Orgânicos e um Modelo para o Experimento de SPV**.

Curitiba, 28 de novembro de 2011

**Banca Examinadora**

**Assinatura**

**Prof. JOSÉ ARRUDA FREIRE DE OLIVEIRA**  
(Orientador/ Presidente) (UFPR)



**Prof. KLEBER DAUM MACHADO**  
(UFPR)



**Prof. MARLUS KOEHLER**  
(UFPR)



**Prof. ROBERTO MENDONÇA FARIA**  
(USPSC)



**Prof. LUIS GUILHERME DE CARVALHO REGO**  
(UFSC)



Dedico este trabalho aos meus pais Olírio e Florentina Cecília que com muito amor e carinho me guiaram desde os primeiros passos da vida.

# Resumo

Esta tese será apresentada em duas partes: na primeira delas vamos mostrar o estudo da densidade de estados e da correlação energética em dois modelos para sistemas orgânicos desordenados. O transporte de portadores de carga nesses sistemas é caracterizado pela localização dos estados eletrônicos e pela desordem posicional e energética desses estados. A interação dos portadores de carga com os dipolos elétricos induzidos nas moléculas vizinhas, combinada à desordem posicional, dá origem à desordem energética. O primeiro sistema a ser tratado é baseado em uma rede cúbica simples, com adição de um pequeno vetor de deslocamento em cada sítio, sendo que este vetor de deslocamento é distribuído de acordo com uma distribuição Gaussiana. O segundo sistema é baseado em uma distribuição de esferas rígidas, geradas através de uma simulação de Monte Carlo. Nos dois casos, as energias dos sítios são definidas pela interação dos portadores de carga com dipolos elétricos induzidos nas moléculas vizinhas. Também modelamos o experimento de tempo de vôo usando uma equação mestra para obter a mobilidade em um sistema representado por esferas rígidas; com as energias devido à interação das cargas com dipolos elétricos induzidos. Analisamos a dependência da mobilidade com o campo elétrico aplicado.

A segunda parte desta tese abordará o estudo do experimento do transiente de fotovoltagem de superfície em  $\text{TiO}_2$  nanoestruturado contendo moléculas de corantes adsorvidas na superfície. Um modelo usando uma equação mestra foi construído para descrever esse experimento. Este modelo envolve fenômenos de difusão de elétrons, recombinação de elétrons e íons bem como a presença de potencial eletrostático devido aos elétrons e íons.

# Abstract

We will present this work in two parts, in the first one we will show a study of the density of states and the energetic correlation in two models for disordered organic systems. The charge carrier transport in these systems is characterized by localized electronic states and by the positional and energetic disorder of these states. The interaction between the charge carrier and charge-induced dipoles, combined with positional disorder gives the energetic disorder. One model will be based on a regular lattice with Gaussian site displacements. The other one will be based on a hard sphere distribution produced by Monte Carlo simulation. The site energies in both systems is given by the interaction of a charge in the given site with induced dipoles in the neighboring sites. We will also model the time of flight experiment by using a Master equation model to obtain the mobility in a hard-sphere system. This system contains the energies given by charge-induced dipole. We investigate the field-dependence of the mobility.

In the second part of this work, we will present a study of the surface photovoltage experiment in nanostructured  $\text{TiO}_2$ , which contain dye-molecules absorbed in the surface. We constructed a model by using the Master equation to describe this experiment. Our model includes the electron diffusion, ions and electrons recombination and the presence of electrostatic potential due to ions and electrons phenomenon.



# Agradecimentos

Agradeço a todos àqueles que, de alguma forma, direta ou indiretamente contribuíram gentilmente para a realização deste trabalho. Meus sinceros agradecimentos:

Ao prof. Dr. José Arruda Freire, pelos mais de 6 anos de trabalhos, incluindo mestrado e doutorado. Pela paciência, compreensão, dedicação, ensinamentos e orientação.

Ao Dr. Thomas Dittrich, pela orientação e discussões durante o estágio de doutoramento realizado no Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH.

Aos profs. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen, Kleber Daum Machado, Lucimara Stolz Roman, Luis Guilherme de Carvalho Rego, Marlus Koehler, Sergio D'Almeida Sanchez, Roberto Mendonça Faria pelas sugestões e correções dadas à esta tese. Aos meus professores da pós-graduação em Física pelo conhecimento transmitido através das disciplinas ministradas. Ao prof. Dr. Carlos Carvalho, pelo suporte computacional.

Às agências financiadoras: CAPES (43 meses de pesquisa, incluindo estágio no exterior), DAAD pelo estágio no exterior, Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica e ao Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH.

Aos meus colegas da pós-graduação em Física, pelo companheirismo e amizade. Agradecimento especial aos colegas da sala 3.14B. Também meus aos colegas orientados pelo prof. Dr. José Freire, obrigada pelas discussões científicas.

Aos grandes amigos na Alemanha, e aos meus amigos queridos no Brasil, pela amizade incondicional. Vocês foram essenciais durante toda essa jornada.

À minha família, pelo carinho, compreensão, educação e valores passados e também, mesmo com a distância, pelo incentivo e coragem que sempre me deram.

À Deus, pela dádiva da vida.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Moléculas Conjugadas . . . . .	1
1.2	Energia de Polarização . . . . .	4
1.3	Transporte Eletrônico em Sistemas Desordenados . . . . .	6
1.4	Mobilidade dos Portadores de Carga . . . . .	8
1.4.1	Mobilidade como Função do Campo Elétrico . . . . .	9
1.5	Fotovoltagem de Superfície . . . . .	12
1.6	Apresentação . . . . .	16
<b>2</b>	<b>Densidade de Estados de um Sistema Orgânico Desordenado</b>	<b>18</b>
2.1	Energia de Polarização . . . . .	19
2.2	Rede Cúbica Desordenada . . . . .	20
2.3	Distribuição de Esferas Rígidas . . . . .	26
2.4	Conclusões . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Mobilidade de um Sistema Orgânico medido pelo Experimento de Tempo de Vôo e Modelada por uma Equação Mestra</b>	<b>33</b>
3.1	O Experimento de Tempo de Vôo . . . . .	33
3.2	Equação Mestra . . . . .	38
3.2.1	Taxas de transição . . . . .	39
3.3	Equação Mestra para o Tempo de Vôo . . . . .	40
3.4	Mobilidade de um Sistema Orgânico Desordenado . . . . .	44
3.5	Conclusões . . . . .	53



---

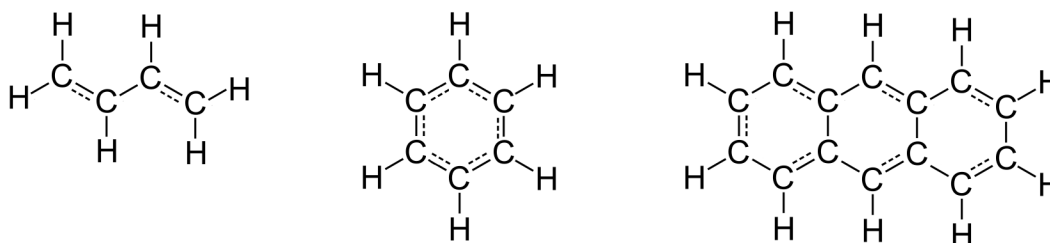
<b>4</b>	<b>Fotovoltagem de Superfície de um Sistema Modelado por uma Equação Mestra</b>	<b>55</b>
4.1	Caracterização do Sistema . . . . .	55
4.2	O Modelo da Equação Mestra para o Transiente de Fotovoltagem de Superfície	60
4.2.1	Taxas de Transição . . . . .	63
4.2.2	O Potencial Eletrostático . . . . .	65
4.2.3	A Equação Mestra . . . . .	66
4.3	Transiente de Fotovoltagem de Superfície para um Sistema de $\text{TiO}_2$ . . . . .	67
4.4	Conclusões . . . . .	74
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>75</b>
5.1	Perspectivas Futuras . . . . .	76
<b>A</b>	<b>Momentos da Distribuição de Energias de Polarização no caso de uma Rede Cúbica Desordenada</b>	<b>77</b>
<b>B</b>	<b>Distribuição de Energias de Polarização no caso de Sítios Uniformemente Desordenados</b>	<b>80</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>84</b>

# Introdução

Neste capítulo apresentaremos uma breve introdução sobre moléculas conjugadas e algumas de suas propriedades. Abordaremos os conceitos de energia de polarização, transporte eletrônico em sistemas orgânicos desordenados, e daremos uma atenção especial à mobilidade dos portadores de carga nesses sistemas. Para finalizar este capítulo, discutiremos o experimento para medidas do transiente de fotovoltagem de superfície em sistemas nanoporosos.

## 1.1 Moléculas Conjugadas

Moléculas conjugadas são sistemas quase planares formados por um número arbitrário de átomos de carbono, onde os átomos se unem uns aos outros através de ligações simples ( $\sigma$ ) e múltiplas ( $\sigma$  e  $\pi$ ) alternadamente. Veja os exemplos mostrados na figura 1.1, onde temos a representação de moléculas conjugadas lineares e cíclicas.



*Fig. 1.1: Exemplos de moléculas conjugadas, onde temos a representação das ligações simples e duplas. Aqui estão representadas as moléculas de buteno, benzeno e antraceno respectivamente. A primeira é uma molécula linear e as duas últimas são moléculas cíclicas.*

Um exemplo bastante simples de molécula conjugada é o buteno ( $C_4H_6$  - molécula representada à esquerda na figura 1.1). Nesta molécula os átomos de carbono ao longo da cadeia se unem por ligações  $\sigma$  usando orbitais híbridos  $sp^2$ , os quais também ligam os átomos de carbono aos átomos de hidrogênio. Adicionalmente, há quatro elétrons  $p_z$  que se juntam aos pares em ligações  $\pi$ , também ao longo da cadeia de carbonos. Entretanto, os dois pares de ligações  $\pi$  não estão separados entre si; cada par liga-se ao outro, de modo a formar uma espécie de canal que serve para deslocalizar os elétrons dos orbitais  $p_z$ , possibilitando que os elétrons se desloquem ao longo da molécula.

Devido ao fato do canal  $\pi$  permitir essa liberdade de deslocamento aos elétrons, as moléculas conjugadas podem facilmente ser eletricamente polarizadas. A fácil polarização é umas das características conferida às moléculas conjugadas em decorrência dos orbitais  $\pi$  deslocalizados. Outra característica é que as ligações  $\pi$  proporcionam à estrutura molecular uma elevada rigidez elástica forçando todos os núcleos a se localizarem sobre o mesmo plano. Por fim, ainda no caso da molécula de buteno, a existência do canal  $\pi$  aumenta a estabilidade molecular, uma vez que a energia associada aos elétrons  $\pi$  dessa molécula é menor do que a energia de dois pares de ligações  $\pi$  independentes.

A ligação  $\pi$  formada pela superposição dos orbitais atômicos  $p_z$  e  $sp^2$  produz uma separação dos níveis de energia, formando na molécula resultante quatro novos orbitais:  $\sigma$  (ligante),  $\sigma^*$  (anti-ligante),  $\pi$  (ligante) e  $\pi^*$  (anti-ligante). Cada nível pode comportar dois elétrons com spins opostos. Assim a configuração mais estável é aquela na qual dois elétrons ocupam cada um dos orbitais menos energéticos,  $\sigma$  e  $\pi$ . Veja figura 1.2.

Podemos ver na figura 1.2 que, a diferença entre os orbitais  $\sigma$  e  $\sigma^*$  é maior do que a diferença entre os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$ , indicando que as ligações  $\pi$  são mais fracas do que as ligações  $\sigma$ , o que torna as primeiras mais fáceis de serem rompidas. A diferença energética entre os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  para o átomo de carbono, por exemplo, normalmente se encontra na região visível do espectro eletromagnético, ou próximo desta. Como a diferença energética dos orbitais  $\sigma$  e  $\sigma^*$  é muito maior, as propriedades ópticas são essencialmente governadas pelos orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$ .

Em sistemas com ligações simples e duplas alternadas o máximo de absorção encontra-se deslocado para maiores comprimentos de onda segundo o número (crescente) de ligações duplas do sistema. Isto resulta do fato de que a diferença entre os níveis energéticos, envolvi-

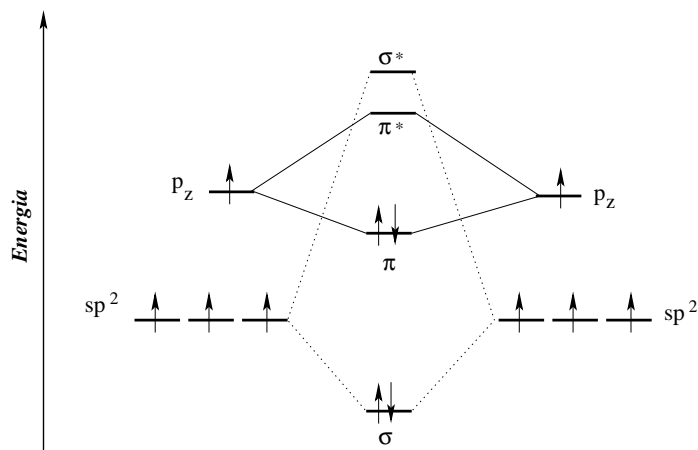


Fig. 1.2: Diagrama de energia de orbitais moleculares em uma ligação dupla entre átomos de carbono. A diferença de energia entre os orbitais moleculares ligante e anti-ligante é menor em uma ligação  $\pi$ . As setas indicam a ocupação eletrônica nos respectivos orbitais.

dos na transição eletrônica, diminuem com o aumento do número de duplas ligações. A forma como esta diferença energética se relaciona com os espectros eletrônicos de sistemas conjugados pode ser interpretada qualitativamente através do modelo de uma partícula (elétron) numa caixa de potencial.

Considerando o sistema conjugado citado anteriormente, o buteno, os elétrons distribuídos nos orbitais moleculares podem viajar livremente ao longo da molécula. Deste modo, os orbitais  $\pi$ , que podem acomodar 2 elétrons, revelam uma similaridade com as funções de onda no modelo da partícula na caixa. O comprimento de conjugação da molécula corresponde ao comprimento da caixa. Veja a figura 1.3 onde cada função de onda pode ser considerada como um orbital molecular, e sua respectiva energia como a energia do orbital.

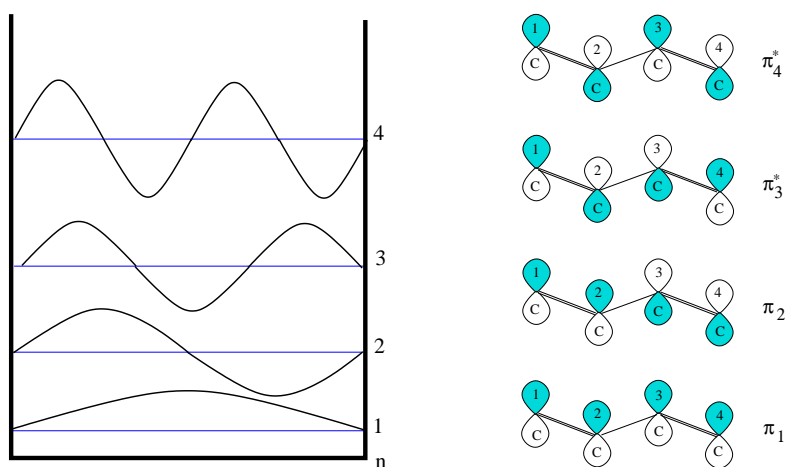


Fig. 1.3: Esta ilustração, à esquerda, compara as funções de onda do modelo de um elétron numa caixa de potencial com os orbitais moleculares de uma molécula de  $C_4H_6$ , à direita. Figura baseada na referência [1].

A forma da função de onda para o elétron numa caixa, em  $n = 1$ , aproxima-se da forma da função de onda do orbital molecular deslocalizado  $\pi$  no estado fundamental do sistema, do mesmo modo como  $n = 2$  está para o orbital  $\pi_2$ ,  $n = 3$  está para  $\pi_3^*$  e  $n = 4$  está para  $\pi_4^*$ .

## 1.2 Energia de Polarização

A localização dos estados eletrônicos, bem como a desordem posicional e energética são os principais aspectos que caracterizam o transporte dos portadores de carga em sistemas orgânicos desordenados. A interação dos portadores de carga com os dipolos elétricos induzidos nas moléculas vizinhas, combinada à desordem posicional, é uma das principais fontes da desordem energética. Outras fontes de desordem energética incluem, por exemplo, a interação dos portadores de carga com dipolos permanentes no caso de materiais polares [2,3], e a dispersão do comprimento de conjugação no caso de polímeros conjugados [4]. Mesmo em cristais moleculares defeitos na posição das moléculas podem levar à localização dos estados eletrônicos.

Quando um cristal molecular ganha ou perde um elétron, a variação da energia medida difere de quando o mesmo processo acontece em uma molécula na fase gasosa. A diferença de energia é a mudança na interação da energia com as moléculas vizinhas no cristal quando a molécula neutra é substituída por um íon molecular - o campo devido à molécula agora carregada polariza as moléculas circunvizinhas. A figura 1.4 representa a física da energia de polarização, ou seja, uma molécula central carregada circundada por várias moléculas vizinhas. As moléculas neutras vizinhas são polarizadas, uma vez que sofrem a ação da molécula carregada.

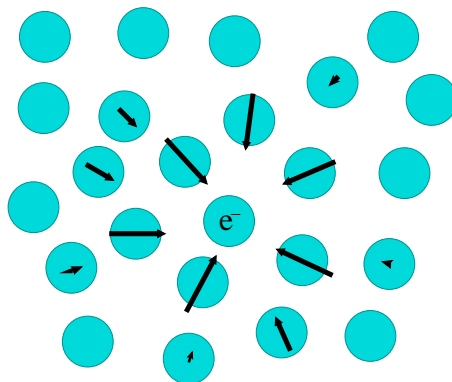


Fig. 1.4: Molécula carregada rodeada por várias moléculas neutras polarizadas.

A interação de um elétron (buraco) localizado em uma molécula de um sólido com as moléculas neutras vizinhas pode ser caracterizada pela energia de polarização do elétron (buraco). Este tipo de interação é o principal fator determinante na localização dos níveis de energia. Em um sólido molecular amorfo há uma distribuição de energias de polarização, pois o ambiente que cada molécula carregada polariza é diferente. A dispersão nas energias de polarização é um dos principais componentes para a densidade de estados (DOS<sup>1</sup>) em sistemas moleculares orgânicos desordenados [5]. Existem várias outras fontes de desordem energética nos sólidos orgânicos amorfos, como por exemplo, a dopagem química não intencional (moléculas do solvente que ficam presas no material), momento de dipolo permanente, entre outras. No entanto, neste trabalho, iremos considerar apenas a desordem oriunda da energia de polarização.

Na figura 1.5, apresentamos um esquema que mostra os níveis de energia de um sólido molecular. A energia de ionização de uma molécula na fase gasosa,  $I_g$  (por exemplo molécula isolada), e a energia de ionização do sólido correspondente,  $I_c$ , são definidas por  $I_c = I_g - P^+$ , sendo  $P^+$  a energia de polarização do buraco no sólido. Similarmente  $A_c = A_g + P^-$ , onde  $A_g$  e  $A_c$  são as afinidades eletrônicas da molécula na fase gasosa e sólida, respectivamente, e  $P^-$  é a energia de polarização do elétron no sólido. Em sólidos moleculares, a largura de banda é de  $4J$ , com  $J$  sendo o elemento de matriz para a troca de carga entre as moléculas vizinhas, que é da ordem de 0,01 eV [6,7]. Este elemento de troca é uma pequena quantidade quando comparada com a energia de polarização,  $P$ , que é da ordem de 1,5 eV [5,8].  $A_c$  e  $I_c$  indicam a posição das bandas de condução e de valência no cristal molecular.  $N(\varepsilon)$  corresponde à DOS como função da energia de polarização e  $\sigma_P$  a variância da energia de polarização no caso do sólido amorfo, sendo esta da ordem de 0,1 eV [5].

Sistemas orgânicos no estado amorfo possuem os estados eletrônicos espacialmente localizados, esse fato apresenta um impacto no transporte dos portadores de carga nestes sistemas, que será discutido na seção 1.3. Na figura 1.6 apresentamos uma ilustração da morfologia de cadeias poliméricas e os estados eletrônicos localizados nestes. O transporte dos portadores de carga ocorre entre estes estados por hopping<sup>2</sup> ativado termicamente.

---

<sup>1</sup>Density of States.

<sup>2</sup>Esta palavra é oriunda da língua inglesa e significa pulo; neste contexto, os portadores de carga pulam de um sítio a outro. Por questões usuais da área de pesquisa em materiais orgânicos, esta palavra não será traduzida nesta tese.

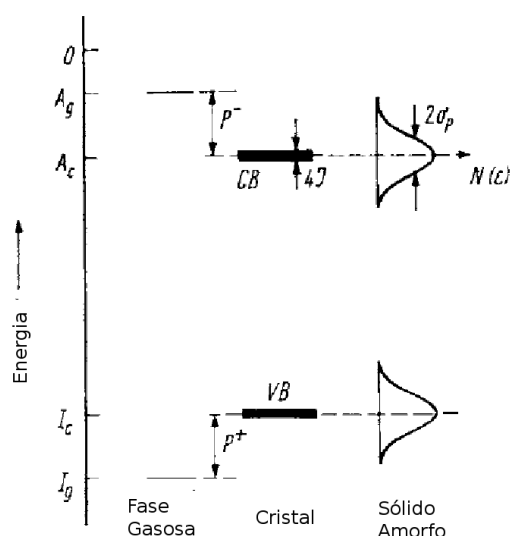


Fig. 1.5: Espectro dos níveis de energia de um sólido molecular. Figura tirada da referência [8]



Fig. 1.6: A ilustração desta figura mostra os estados eletrônicos localizados em um polímero. Os polímeros são representados pelas linhas e os estados pelas regiões hachuradas em meio às linhas. Nas regiões mais organizadas os estados eletrônicos são maiores. Há estados nas partes não torcidas da cadeia, mas existem estados eletrônicos ao longo da cadeia polimérica também. O transporte ocorre por hopping ativado termicamente entre os estados eletrônicos localizados, e está indicado pelas setas. Esta figura foi retirada da referência [9].

### 1.3 Transporte Eletrônico em Sistemas Desordenados

O desempenho dos dispositivos orgânicos pode ser afetado por vários fatores, sendo um dos mais relevantes a mobilidade dos portadores de carga. Nesta seção serão abordados alguns aspectos do transporte eletrônico em sistemas orgânicos desordenados.

O processo de transporte dos portadores de carga em sistemas orgânicos desordenados ocorre entre os estados localizados por um mecanismo de tunelamento quântico assistido por fônons, conhecido como hopping ativado termicamente [10]. O elétron situado em um dado



estado eletrônico localizado pode absorver ou emitir um fônon e saltar para outro estado eletrônico qualquer com uma energia diferente da energia do estado inicial.

O estudo teórico do transporte por hopping em sistemas espacialmente e energeticamente desordenados teve um marco importante com o modelo da rede de resistores aleatória de Miller e Abrahams [11] em 1960.

Nos anos 70, devido ao grande interesse em semicondutores dopados, sólidos amorfos e sistemas orgânicos, foram realizados estudos analíticos desse modelo usando duas teorias que tiveram grande importância na época, a teoria da percolação e a aproximação do meio efetivo [10, 12].

A Aproximação de Meio Efetivo teve origem no trabalho de Bruggeman em 1935 [13]. Na década de 70, essa aproximação foi pela primeira vez aplicada à rede de resistores aleatória por Kirkpatrick [14, 15]. Nesta aproximação de Meio Efetivo, a rede de resistores aleatória é representada por uma rede homogênea e o valor da resistência homogênea é ajustada para reproduzir o comportamento da rede aleatória.

A teoria da percolação foi estudada formalmente pela primeira vez pelos matemáticos Broadbend e Hammersley [16] em 1957, quando introduziram o modelo de uma rede para estudar a propagação de um fluido em meios desordenados. Ziman em 1968 [17], Ambegaokar et al. [18] e Shklovskii et al. [19] em 1971 e Pollak [20] em 1972, aplicaram a teoria da percolação ao modelo da rede de resistores aleatórios de Miller e Abrahams.

O estudo do transporte eletrônico em sistemas orgânicos desordenados teve um marco importante no trabalho realizado por BäSSLer, em 1981 [8]. Nesse trabalho, BäSSLer desenvolveu o chamado Modelo de Desordem Gaussiana (GDM<sup>3</sup>). Esse modelo surgiu como um modelo básico para sistemas em que o mecanismo de condução é dado por hopping ativado termicamente e em que há presença de desordem energética e posicional. Esse modelo é essencialmente o modelo da rede de resistores aleatórios com a hipótese adicional de que a desordem energética e a desordem posicional são governadas por distribuições Gaussianas (por esse motivo o nome do modelo). No GDM originalmente proposto [8, 21], é usada uma rede cúbica de sítios (que representam os estados eletrônicos localizados no sistema orgânico), sendo que a desordem posicional é modelada associando um raio de Bohr efetivo aleatório (com distribuição Gaussiana) a cada sítio. A energia dos sítios é também aleatória e com

---

<sup>3</sup>Gaussian Disorder Model.

distribuição Gaussiana. O transporte de carga entre os sítios se dá por hopping ativado termicamente. Tradicionalmente se usa a taxa de Miller-Abrahams<sup>4</sup> ou a taxa de Marcus<sup>5</sup> para descrever os saltos entre os estados eletrônicos localizados.

Nos primeiros trabalhos realizados com o GDM, o comportamento Gaussiano da densidade de estados em sistemas moleculares desordenados foi justificado como sendo devido à interação da carga em uma dada molécula com os dipolos elétricos induzidos nas moléculas vizinhas [5,8]. Na década de 90, quando o GDM foi aplicado a outros sistemas orgânicos, tais como polímeros dopados molecularmente e polímeros conjugados, foi necessário considerar outras fontes de desordem energética como, por exemplo, a dispersão no comprimento de conjugação em polímeros conjugados [4] e a interação de carga com dipolos permanentes em materiais polares [3, 24–26].

Apesar de explicar satisfatoriamente alguns aspectos da mobilidade observada em polímeros conjugados, o GDM apresenta algumas falhas no que diz respeito ao comportamento da mobilidade a campos intermediários (em maiores detalhes na seção 1.4), pois a faixa em que a mobilidade apresenta a dependência de Poole-Frenkel (PF) é muito estreita se comparada aos resultados experimentais. Esse comportamento da mobilidade com a exponencial da raiz do campo elétrico é um dos poucos comportamentos universais observados em sistemas orgânicos. A capacidade do elétron entrar na banda de condução quando sujeito a altos campos elétricos é descrita pelo efeito PF [27], e leva a uma mobilidade,  $\mu$ , dependente do campo elétrico,  $E$ , na forma  $\mu \sim \exp[\sqrt{E/E_0}]$  ( $E_0$  depende de propriedades do sistema). Em sistemas orgânicos se observa a mesma dependência mas a causa física do fenômeno é diferente.

## 1.4 Mobilidade dos Portadores de Carga

A mobilidade dos portadores de carga é um importante parâmetro para determinar a eficiência de dispositivos optoeletrônicos, sendo que a mobilidade é definida através da razão entre a velocidade média dos portadores de carga,  $v$ , e o módulo do campo elétrico aplicado

---

<sup>4</sup>A taxa de Miller-Abrahams [11] é uma taxa característica baseada em mecanismos de tunelamento assistido por fônons com a suposição de que o acoplamento elétron-vibração é fraco.

<sup>5</sup>A taxa de Marcus [22,23], também conhecida como taxa de polaron pequeno, é uma taxa utilizada para descrever processos assistidos por fônons onde o acoplamento elétron-fônon é forte.

no sistema,  $E$ ,

$$\mu = \frac{\langle v \rangle}{E}. \quad (1.1)$$

As propriedades de transporte em materiais orgânicos são usualmente caracterizadas através da mobilidade dos portadores, sendo que esta é influenciada por muitos fatores, incluindo empacotamento molecular [28], presença de impurezas [29], campo elétrico aplicado [30, 31], temperatura [30, 32, 33], densidade dos portadores de carga [34, 35] e pressão [36].

A mobilidade dos portadores de carga também pode ser determinada através da condutividade elétrica,  $\sigma$ , sendo dada por:  $\mu = \sigma/en$ , onde  $e$  corresponde à carga do elétron e  $n$  à densidade dos portadores de carga. As duas quantidades das quais a condutividade depende são independentes:  $n$  pode ser controlado, por exemplo, pela fotogeração, dopagem, acúmulo ou injeção de cargas; enquanto a mobilidade é uma quantidade que envolve propriedades de desordem e morfologia dos materiais.

### 1.4.1 Mobilidade como Função do Campo Elétrico

Um ponto importante que ainda não está bem explicado na literatura é o que diz respeito ao comportamento da mobilidade de sistemas orgânicos desordenados com o campo elétrico aplicado. Esse comportamento apresenta-se na forma de uma exponencial da raiz quadrada do campo e é conhecido como dependência de PF. Esta dependência é observada em sistemas de moléculas pequenas [37–39], polímeros conjugados [40, 41] e polímeros dopados molecularmente [42, 43].

Na figura 1.7 apresentamos alguns resultados experimentais para medidas da mobilidade, para os três tipos de sistemas mencionados acima. O principal ponto a ser observado nos gráficos apresentados na figura 1.7 é que, independentemente do sistema medido, a mobilidade apresenta o comportamento de PF,  $\mu \sim \exp[\sqrt{E}]$ , bastante claro e este se estende por uma considerável faixa de campo elétrico em todos os casos mostrados. Estes diferentes sistemas têm em comum a presença de estados eletrônicos localizados e o fato do transporte de carga ocorrer por hopping ativado termicamente entre estes estados localizados.

Na tentativa de explicar essa dependência da mobilidade com o campo elétrico observada experimentalmente, na figura 1.8 apresentamos dois resultados teóricos tirados da literatura [44, 45], em que foi utilizado o modelo de desordem Gaussiana na forma original na tentativa de descrever esses sistemas.

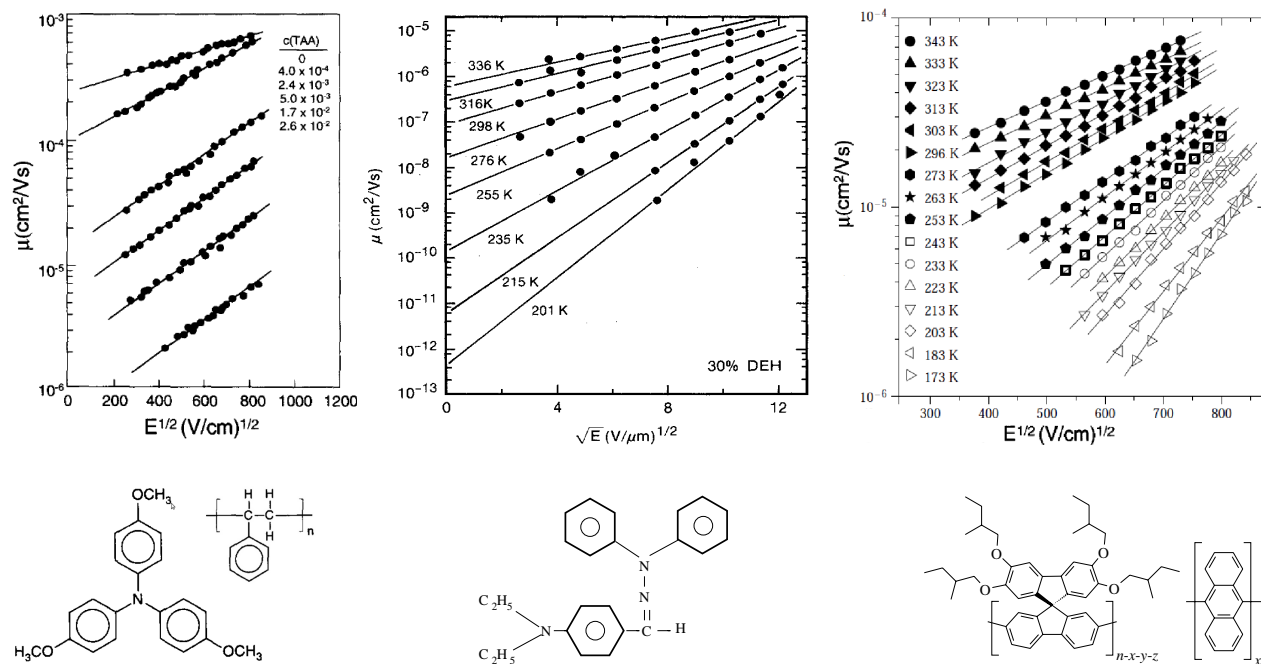


Fig. 1.7: Gráficos experimentais da mobilidade em escala logarítmica versus raiz do campo elétrico para diferentes valores de temperatura. O primeiro gráfico corresponde ao polímero TAA ( 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidione) dopado com poliestireno [43], o segundo ao sistema molecular DEH ( p-diethylaminobenzaldehyde diphenyl- hydrazone) [37] e o terceiro a um polímero conjugado [41].

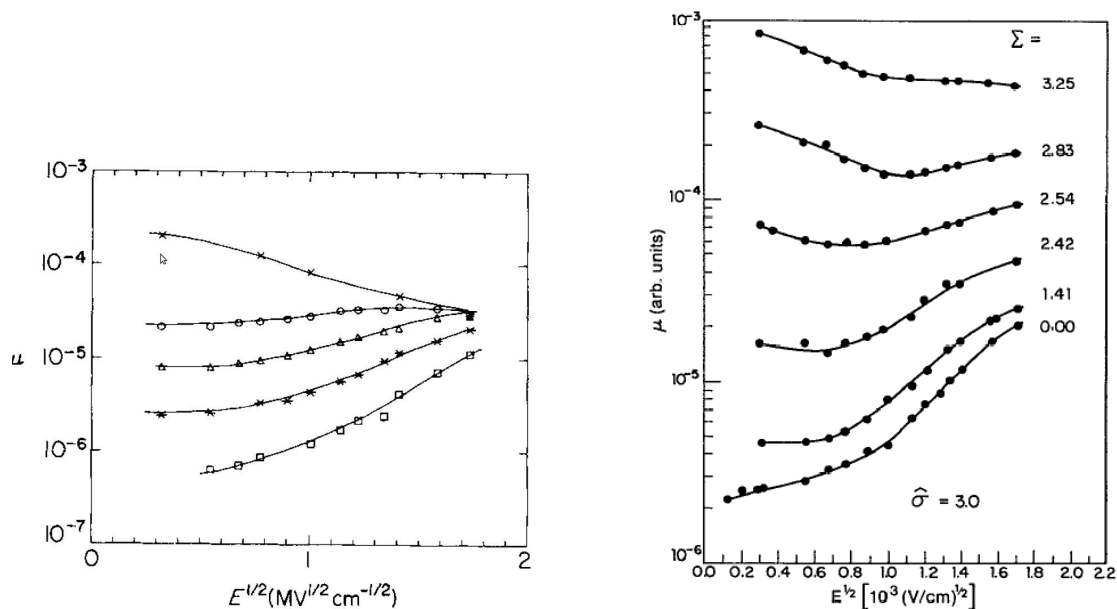


Fig. 1.8: Resultado de simulações numéricas para a dependência da mobilidade com raiz do campo elétrico para diferentes valores de desordem. Figuras tiradas das referências [44, 45] respectivamente. Os pontos são resultados das simulações numéricas e as curvas são guias para os olhos.

Comparando os gráficos das figuras 1.7 e 1.8 podemos ver claramente que o GDM original não produz o comportamento de PF como o observado experimentalmente, pois a dependência de  $\mu$  com a exponencial de  $\sqrt{E}$  é restrita a uma pequena faixa de valores de campo. Devido ao fato do GDM original não reproduzir o comportamento PF sobre uma faixa razoável de campo, iniciou-se então uma busca pelos fenômenos físicos que estavam faltando no modelo.

Em 1995, Gartstein e Conwell [46] desenvolveram um modelo numérico em que sugeriram que a inclusão de correlação<sup>6</sup> na distribuição das energias dos sítios no GDM aumentava a faixa de campos no qual o comportamento de PF era observado. Com um modelo onde a distribuição energética tinha uma correlação de curto alcance, eles mostraram que a faixa de campos em que se observava a dependência de PF era muito similar à observada experimentalmente, porém a origem física desta correlação na energia não ficou evidente. Em 2008, durante o meu trabalho de mestrado [47], realizamos um estudo baseado no trabalho de Gartstein e Conwell. Neste estudo, analisamos a mobilidade dos portadores de carga através de um modelo para sólidos orgânicos desordenados com energias definidas por uma distribuição Gaussiana e também verificamos que a inclusão da correlação de curto alcance na distribuição das energias dos sítios no GDM aumentava a faixa de campos no qual o comportamento de PF é observado. Ainda nesse trabalho conseguimos estabelecer uma dependência do parâmetro adimensional de PF (coeficiente angular presente na dependência da mobilidade com a exponencial da raiz do campo elétrico) com o comprimento de correlação na energia.

Em 1996, Dunlap et al. [48] desenvolveram um modelo para o transporte de carga em um sistema orgânico desordenado levando em conta a interação das cargas com dipolos elétricos permanentes orientados aleatoriamente. Neste trabalho, foi mostrado que a interação das cargas com dipolos permanentes produz uma correlação na energia que decai com o inverso da distância entre os sítios. Ainda neste trabalho, foi mostrado analiticamente que, em uma dimensão, a correlação de longo alcance produz a dependência de PF esperada. Em 1998 isso foi confirmado numericamente em um sistema tridimensional [49, 50]. Estes trabalhos apontaram uma causa física por trás da dependência de PF em materiais polares.

---

<sup>6</sup>Correlação na distribuição das energias significa que a energia de cada sítio depende da energia dos sítios vizinhos.

Em 2000, Rakhmanova e Conwell [51], através de simulações de Monte Carlo incluindo a correlação na energia, apontaram que a presença de ordem morfológica de curto alcance em sistemas desordenados pode criar correlação de curto alcance nas energias dos estados eletrônicos. Neste mesmo ano, um argumento semelhante foi usado por Yu et al. [52]. Neste trabalho, os autores descrevem um modelo para o transporte em filmes de polímeros conjugados em que os níveis de energia dos estados localizados são modificados pelas flutuações térmicas da geometria molecular. Estas flutuações térmicas, combinadas com forças restauradoras, produzem correlação na distribuição das energias que decai com  $\exp(-\alpha/R)/R$ , onde  $R$  é a distância entre os sítios e  $\alpha$  é o parâmetro dependente destas forças.

Com esses trabalhos, ficou claro que a correlação na distribuição das energias era o ingrediente que faltava no GDM original para fazer com que o modelo produza a mobilidade com a dependência de PF vista nos resultados experimentais. Também foi possível compreender que tanto a correlação de longo alcance [48, 49] quanto a correlação de curto alcance [46, 47] produzem a dependência de PF na mobilidade.

A partir do nosso trabalho realizado em 2008 surgiu a ideia de verificar se a origem física da presença de correlação de curto alcance nestes sistemas seria consequência da distribuição de energias de polarização. A tese que vai ser sustentada nesse trabalho, através dos capítulos 2 e 3, é a de que a desordem energética oriunda da distribuição de energias de polarização em um sistema orgânico desordenado introduz naturalmente uma correlação de curto alcance e que essa correlação de curto alcance produz uma mobilidade com dependência de PF.

## 1.5 Fotovoltagem de Superfície

Nesta seção abordaremos um método de caracterização de materiais conhecido como fotovoltagem de superfície (SPV<sup>7</sup>). No capítulo 4 apresentaremos um modelo baseado em uma equação mestra para o experimento do transiente de SPV em TiO<sub>2</sub> nanoestruturado.

A técnica de SPV é um método de medida de fotovoltagem que não envolve contato do eletrodo com a amostra em análise. O fato de não haver contato evita que qualquer tipo de dano possa ocorrer à amostra [53], o que faz com que esta técnica seja extremamente atrativa

---

<sup>7</sup>Surface Photovoltage.

para caracterização de materiais, incluindo semicondutores inorgânicos e dielétricos [54], semicondutores porosos [55] e semicondutores orgânicos [56, 57].

No experimento do transiente de SPV, a amostra é iluminada por um pulso de luz monocromática de alta intensidade de modo que pares elétron-buraco são fotocriados na amostra. Caso a amostra induza espontaneamente a separação dos portadores, como ocorre no caso da amostra conter uma interface entre materiais aceitadores e doadores de elétrons por exemplo, corantes adsorvidos na superfície de um cristal de  $\text{TiO}_2$ , surge uma tensão através da amostra que é medida pelo circuito externo. A dependência temporal da tensão informa sobre a dinâmica do par elétron-buraco, desde a sua dissociação ( $t = 0$ ), passando pelo transporte dos elétrons e buracos dissociados através do material até a sua posterior recombinação ( $t \rightarrow \infty$ ).

Os níveis de energia na interface corante/ $\text{TiO}_2$  caracterizam o  $\text{TiO}_2$  como um bom aceitador de elétrons, uma vez que escolhe-se utilizar uma molécula de corante a qual possui o nível LUMO<sup>8</sup> que cai exatamente dentro da banda de condução do  $\text{TiO}_2$ , de modo que a injeção de elétrons no  $\text{TiO}_2$  seja muito rápida, na escala de fentosegundos ( $10^{-15}$  s). Veja a ilustração 1.9, após a amostra ser iluminada os elétrons no nível HOMO<sup>9</sup> do corante se deslocam para o LUMO. O nível LUMO do corante corresponde à banda de condução (BC) do  $\text{TiO}_2$ , de modo que o elétron difunde quanticamente para dentro do  $\text{TiO}_2$ .

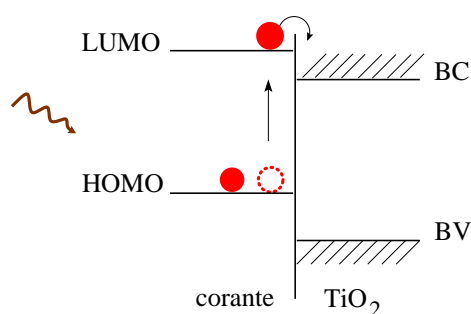


Fig. 1.9: Ilustração da injeção de elétrons do corante para o  $\text{TiO}_2$ .

Para o experimento do transiente de SPV têm-se um aparato (exatamente como no caso da célula de Grätzel, porém sem o eletrólito) que consiste de um eletrodo semitransparente evaporado em quartzo, mica e amostra (ver esquema da figura 1.10). O quartzo, além de servir como suporte para o eletrodo semitransparente, atua também como um ho-

<sup>8</sup>Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

<sup>9</sup>Highest Occupied Molecular Orbital.



mogeneizador da luz que é incidida, a fim de evitar desvios de capacitância em áreas não iluminadas, as quais diminuem o sinal da fotovoltagem. A mica age como um isolante, impedindo que as cargas caminhem para o eletrodo. A amostra tem que ser suficientemente grande de modo que a difusão de elétrons não ocorra por toda extensão desta, e assim possam voltar e recombinar com os íons nas moléculas de corante.

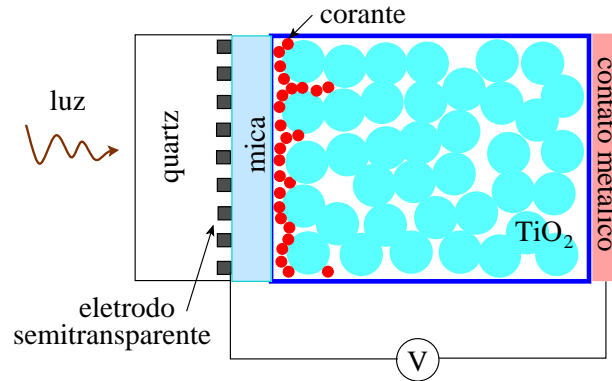


Fig. 1.10: Ilustração do aparato para medidas de SPV. A amostra é iluminada por um pulso de luz de modo que pares elétron-buraco são criados na amostra e a tensão  $V$  é medida (ordem de mV).

Uma das muitas variáveis da técnica é o estudo da evolução temporal do sinal de SPV depois que a amostra foi iluminada pelo pulso de luz, o assim chamado transiente de SPV. A evolução temporal do sinal de SPV permite investigar os processos de difusão e recombinação dos portadores de carga na amostra [53–55, 58–60], bem como processos de separação de carga espacial em distâncias muito pequenas, da ordem de nanômetros [60]. Através da análise da evolução temporal do sinal de SPV é possível distinguir os regimes de difusão e recombinação até mesmo em escalas muito pequenas de tempo (da ordem de  $10^{-8}$  -  $10^{-6}$  s).

A separação de cargas em distâncias muito curtas tem um papel muito importante em sistemas biológicos e moleculares, assim como em dispositivos eletrônicos e fotovoltaicos. O transiente de SPV surge quando portadores de carga foto gerados são separados no espaço [53]. O sinal de SPV depende da densidade de cargas ( $Q$ ), do comprimento de separação de cargas  $d_s$  (considerando a distância entre os centros das cargas negativas e positivas) e da constante dielétrica ( $\epsilon\epsilon_0$ , sendo  $\epsilon$  a constante dielétrica relativa e  $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-14}$  F/cm). O SPV é equivalente ao potencial de um capacitor de placas paralelas por unidade de área carregado [61], dado por:

$$SPV = Q \frac{1}{\epsilon\epsilon_0} d_s, \quad (1.2)$$

sendo que  $Q$  é obtido pela integração dos portadores de carga fotogerados de mesmo sinal sobre a espessura da amostra investigada. Levando em conta a configuração de um capacitor de placas paralelas (para o experimento do transiente de SPV), a separação, de apenas 1 nm, entre as cargas positivas e negativas com densidade de  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  conduzirá a uma diferença de potencial da ordem de 5 mV, o qual pode ser facilmente medido pelo método do transiente.

Nos últimos anos, usando a técnica de SPV, têm-se investigado a separação de cargas em camadas ultrafinas de oxido-metálico [58], separação de carga por injeção de elétrons ou buracos por meio de moléculas de corante dentro de estruturas de  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{CuSCN}$  [57] e processos de recombinação em camadas ultrafinas [59].

A fim de investigar alguns fenômenos observados com esta técnica em amostras contendo moléculas de corantes adsorvidas na superfície de  $\text{TiO}_2$  nanoestruturado, em 2003 Benkstein et al. [62] mostraram que a geometria da rede influencia fortemente na dinâmica do transporte de elétrons nestes sistemas contendo  $\text{TiO}_2$ . Neste trabalho, os autores mostraram que através da teoria da percolação é possível prever a dependência do coeficiente de difusão com a porosidade do filme, por uma lei de potência, em relação ao coeficiente de porosidade crítico.

Em 2006, Mora-Sero et al. [63] realizaram simulações numéricas baseadas no método de caminhada aleatória em tempo contínuo (CTRW<sup>10</sup>) para descrever a difusão anômala em camadas de  $\text{TiO}_2$  nanoporoso. Neste trabalho, os autores incluíram um termo que limitava a difusão dos elétrons na amostra, chamado comprimento de blindagem. A difusão era apenas considerada por este comprimento, ou seja, quando o elétron difundia no sistema além deste comprimento, sendo este comprimento muito menor do que o tamanho da amostra, o elétron não contribuía mais para o sinal da fotovoltagem. Os autores mostraram que através do método de CTRW é possível obter uma descrição completa do transporte de elétrons bem como a recombinação por meio da desordem energética em sistemas com camadas ultrafinas.

Em 2007 Anta et al. [64] utilizaram o método de simulações numéricas de caminhada aleatória (RWNS<sup>11</sup>), método esse baseado no CTRW, para investigar a dinâmica da separação de cargas em um sistema cúbico de armadilhas igualmente espaçadas, representando

---

<sup>10</sup>Continuous Time Random Walk.

<sup>11</sup>Random Walk Numerical Simulation.

um sistema de  $\text{TiO}_2$  nanoestruturado sensibilizado com molécula de corante  $\text{N3}^{12}$ . Neste trabalho, os autores observaram uma forte evidência de que o aprisionamento de elétrons é governado pela dinâmica de injeção de cargas e mostraram que o método é capaz de descrever o transiente de SPV para longas escalas de tempo. Com isso, obtêm-se um acesso direto aos parâmetros que influenciam a separação de cargas e o transporte destas, sendo esses parâmetros, a temperatura, o comprimento de blindagem<sup>13</sup> e a separação entre armadilhas. Este método também usa um parâmetro de origem física não muito clara, o comprimento de blindagem.

Os dois modelos das referências [63] e [64] não incluem um ingrediente fundamental que é a interação eletrostática elétron-elétron e elétron-buraco.

Outra técnica também utilizada para medidas da dinâmica de cargas em materiais nanoestruturados é a espectroscopia “optical-pump terahertz-probes” (OPTP). Esta técnica investiga a dinâmica da condutividade fotoinduzida no material como função do atraso da frequência com relação ao pulso de excitação [65].

A tese que vai ser sustentada nesse trabalho, através do capítulo 4, é a de que a presença dos fenômenos de difusão de elétrons, recombinação de elétrons e íons, bem como a interação eletrostática elétron-elétron e elétron-buraco são suficientes para descrever a dependência temporal do sinal de SPV em um sistema composto por moléculas de corante adsorvidas na superfície de  $\text{TiO}_2$  nanoporoso.

## 1.6 Apresentação

Nesta tese, vamos apresentar, no capítulo 2, a densidade de estados e a correlação na distribuição das energias em dois modelos de sistemas moleculares desordenados [66]. Nos dois casos, as energias dos estados eletrônicos serão definidas pela interação dos portadores de carga com dipolos elétricos induzidos nas moléculas vizinhas. No capítulo 3, iremos descrever o experimento de tempo de vôo e o modelo da equação mestra para o mesmo. Ainda neste capítulo, calcularemos a mobilidade dos portadores de carga considerando um dos dois

---

<sup>12</sup> $\text{N3}$  é o nome comum dado a molécula cis-bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)-bis(isothiocyanato)-ruthenium(II).

<sup>13</sup>Comprimento de blindagem é um fenômeno em que considera-se que a partir do momento em que o elétron difunde no material além desse comprimento, o elétron deixa de contribuir para o sinal de SPV.

---

modelos que serão descritos no capítulo 2. No capítulo 4, vamos apresentar estudo realizado durante o estágio de doutoramento, no período de 01 de abril a 30 de setembro de 2011, em Berlim, Alemanha, em colaboração com o grupo de pesquisa do Dr. Thomas Dittrich no Instituto de Pesquisa Helmholtz Berlim de Energia e Materiais (HZB - Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH). O estudo realizado foi sobre o desenvolvimento de um modelo, utilizando uma equação mestra, para descrever o experimento do transiente de fotovoltagem de superfície em amostras contendo moléculas de corante adsorvidas na superfície de  $\text{TiO}_2$  nanoestruturado. No capítulo 5, apresentaremos as conclusões gerais desenvolvidas durante o doutorado e perspectivas futuras.

# Densidade de Estados de um Sistema Orgânico Desordenado

Neste capítulo<sup>1</sup> iremos descrever um modelo para a densidade de estados (DOS) em sistemas moleculares orgânicos desordenados, sendo que as energias dos estados moleculares orgânicos são unicamente devida à interação das cargas nas moléculas com os dipolos elétricos induzidos em torno dessas moléculas. A energia de polarização é um efeito fisicamente comum em todos os sistemas orgânicos, reconhecido desde o início no modelo de desordem Gaussiana (GDM) [5, 8]. Para estudar um sistema molecular desordenado, consideramos dois diferentes sistemas de desordem posicional, sendo que cada molécula é representada por um sítio. Em um destes sistemas, as posições dos sítios serão consideradas como sendo as posições em uma rede cúbica simples com um vetor deslocamento aleatório aplicado a cada um dos sítios, de modo a tornar as posições desordenadas. No outro sistema, as posições terão uma distribuição de esferas rígidas. Queremos aqui investigar algumas questões relativas à DOS devida à interação de carga-dipolos induzidos, sendo elas: (i) até que nível de desordem a DOS mantém o comportamento Gaussiano e o que ocorre quando o nível de desordem aumenta? (ii) pode a interação de carga-dipolos induzidos dar origem a uma DOS correlacionada, como acontece com a interação carga-dipolos permanentes em materiais polares [48]? (iii) se a interação de carga-dipolos induzidos produz a DOS correlacionada, como essa correlação cai com a distância entre os sítios?

---

<sup>1</sup>O trabalho apresentado neste capítulo foi publicado no *J. Chem. Phys.*, 100:(134901) 1-7, 2009 [66].

## 2.1 Energia de Polarização

Em nossos modelos, quando um dado sítio está ocupado por uma carga, esta polariza os sítios vizinhos e a energia de polarização desses é adicionada à energia do sítio carregado, como mostra o esquema da figura 2.1.

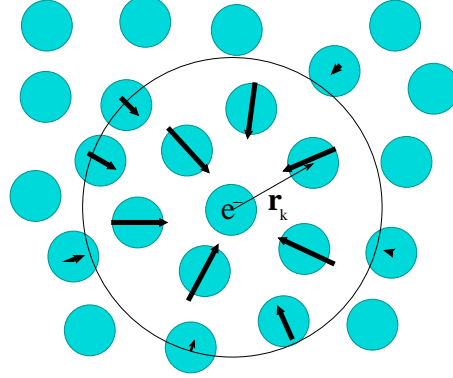


Fig. 2.1: Molécula carregada rodeada por várias moléculas neutras polarizadas. Nesta mesma figura mostramos uma representação do vetor posição  $\mathbf{r}_k$  em relação a origem na molécula carregada,  $k$ .

Com esses sítios, pretendemos representar moléculas cujo nível molecular relevante tem energia  $\varepsilon_{mol}$  e cuja polarizabilidade,  $\alpha$ , é tomada como sendo isotrópica. Sabemos que as propriedades físicas da molécula dependem da direção em que esta é considerada, e neste caso a molécula possui um tensor de polarizabilidade não isotrópico, porém nesse nosso modelo será considerado a situação mais simples possível.

A energia de polarização pode ser determinada resolvendo o campo elétrico em cada sítio vizinho ao sítio carregado. O campo elétrico no sítio  $k$ ,  $\mathbf{E}_k$ , devido à carga na origem,  $e$ , e aos dipolos induzidos,  $\mathbf{p}_n$ , nas moléculas neutras vizinhas, é dado por [67]:

$$\mathbf{E}_k = \frac{e\mathbf{r}_k}{r_k^3} + \sum_{n \neq k} \frac{3(\mathbf{p}_n \cdot \mathbf{r}_{kn})\mathbf{r}_{kn} - \mathbf{p}_n r_{kn}^2}{r_{kn}^5}, \quad (2.1)$$

onde  $\mathbf{r}_{kn} = \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_n$  é a distância entre a molécula carregada, situado no sítio  $k$ , e sua vizinha situada no sítio  $n$ . O segundo termo da equação (2.1) é devido ao campo de dipolos induzidos nas moléculas vizinhas devido à molécula carregada.

Para o conjunto de  $N$  moléculas situadas a uma distância  $R$  da origem o primeiro termo contribui com  $eN/R^2$  enquanto o segundo termo é menor que  $eN\alpha/(R^2 a^3)$ , onde  $a$  é a distância média entre vizinhos imediatos e está relacionado à densidade,  $\rho$ , por  $a = \rho^{-1/3}$ . Para o campo elétrico no sítio  $k$ , vamos considerar apenas a menor ordem em  $\alpha\rho$ , deste

modo, usaremos apenas:

$$\mathbf{E}_k = \frac{e\mathbf{r}_k}{r_k^3} . \quad (2.2)$$

A energia de polarização de um dado sítio  $n$  pode ser definida por  $\varepsilon_n = -1/2 \sum_{k \neq n} \mathbf{E}_k \cdot \mathbf{p}_k$ . Usando  $\mathbf{p}_k = \alpha \mathbf{E}_k$ , temos que:

$$\varepsilon_n = -\frac{\alpha e^2}{2} \sum_{k \neq n} \frac{1}{r_{kn}^4} , \quad (2.3)$$

medida com relação ao nível molecular  $\varepsilon_{mol}$ . Como justificativa para essa aproximação, observamos que para os cristais moleculares de antraceno e de naftaleno [68–70] tem-se  $\rho\alpha = 0,091$  e  $0,108$  respectivamente.

A seguir serão analisados dois diferentes modelos que descrevem sistemas molecularmente desordenados, sendo que estes serão distinguidos devido as suas particularidades na geração da distribuição aleatória de sítios. Em ambos modelos, a energia dos sítios será feita conforme descrita na expressão (2.3). Independentemente do modelo a ser usado para gerar a distribuição dos sítios, a escala natural de energia de polarização é:

$$\varepsilon_0 = \frac{\alpha e^2 \rho^{4/3}}{2} , \quad (2.4)$$

e a escala natural de comprimento é  $\rho^{-1/3}$ . Para os cristais moleculares citados anteriormente, essa energia natural é  $\varepsilon_0 = 0,126$  eV para o naftaleno e  $\varepsilon_0 = 0,115$  eV para o antraceno.

## 2.2 Rede Cúbica Desordenada

Nesta seção o primeiro modelo de sistema desordenado será estudado. Este modelo será baseado em uma rede cúbica com parâmetro de rede  $a = \rho^{-1/3}$ .

Neste modelo consideramos inicialmente uma rede cúbica simples; no entanto, em cada sítio, adicionamos um vetor de deslocamento aleatório, de modo que o  $n$ -ésimo sítio teria sua posição dada por  $\mathbf{r}_n = \mathbf{R}_n + \mathbf{u}_n$ , sendo  $\mathbf{R}_n$  a posição na rede cúbica simples e  $\mathbf{u}_n$  o vetor deslocamento, veja ilustração na figura 2.2.

A distribuição do vetor deslocamento foi considerada como sendo Gaussiana correlacionada com média zero. A correlação pode ser vista como uma tentativa rudimentar para modelar a presença de agregados, muito comuns em sistemas orgânicos desordenados, mantendo a homogeneidade espacial. Mais especificamente, assumimos os dois primeiros



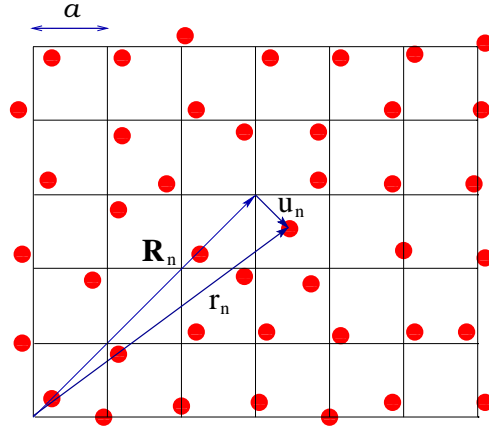


Fig. 2.2: Ilustração bidimensional da rede cúbica desordenada.

momentos da distribuição como sendo:

$$\langle u_{n\rho} \rangle = 0 \quad , \quad (2.5)$$

$$\langle u_{n\rho} u_{k\beta} \rangle = \frac{\sigma^2}{3} \delta_{\rho,\beta} g_{nk} \quad , \quad (2.6)$$

onde  $u_{n\rho}$  é a componente cartesiana  $\rho$  do vetor de deslocamento do  $n$ -ésimo sítio,  $\sigma^2 = \langle \mathbf{u}_n^2 \rangle$  é o parâmetro de desordem,  $\delta_{\rho,\beta}$  é a delta de Kronecker e  $g_{nk}$  é uma função adimensional do vetor  $\mathbf{R}_{nk} = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_k$  que mede a correlação no vetor deslocamento dos sítios  $n$  e  $k$ ; por simplicidade, usaremos

$$g_{nk} = e^{-R_{nk}/\xi} \quad , \quad (2.7)$$

sendo  $\xi$  o comprimento de correlação.

A distribuição de sítios é caracterizada somente por dois parâmetros adimensionais:  $\sigma/a$  e  $\xi/a$ , onde  $\sigma$  corresponde à variância do vetor deslocamento  $\mathbf{u}_n$ . No limite de baixa desordem  $\sigma/a \ll 1$ , podemos calcular analiticamente os dois primeiros momentos da DOS, ver desenvolvimento detalhado no apêndice A.

$$\langle \varepsilon \rangle \sim -\frac{\alpha e^2}{2} \left[ \sum_{n \neq k} \frac{1}{R_{nk}^4} + 4\sigma^2 \sum_{n \neq k} \frac{(1 - g_{nk})}{R_{nk}^6} \right] \quad , \quad (2.8)$$

$$\langle \varepsilon_k \varepsilon_{k'} \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2 \sim \frac{4\alpha^2 e^4 \sigma^2}{3} \sum_{n \neq k} \sum_{n' \neq k'} \frac{\mathbf{R}_{nk} \cdot \mathbf{R}_{n'k'}}{R_{nk}^6 R_{n'k'}^6} (g_{nn'} + g_{kk'} - g_{nk'} - g_{kn'}) \quad . \quad (2.9)$$

Observe que a média não depende de  $k$ , já que os sítios na rede cúbica simples são todos equivalentes.

O primeiro termo da expressão (2.8) é o principal efeito da polarização no nível molecular de uma molécula isolada, isto está presente até mesmo em uma rede ordenada ( $\sigma = 0$ ). O segundo termo desta mesma expressão dá uma pequena correção na energia média devida à desordem posicional. A expressão (2.9) dá a correlação de energia quando  $k \neq k'$  e a variância energética quando  $k = k'$ , ambas são consequências diretas da desordem posicional e não estão presentes em uma rede ordenada.

Para complementar o tratamento analítico acima, em que nos restringimos ao caso de baixa desordem no sistema, realizamos um experimento numérico em que a rede desordenada foi construída adicionando um vetor deslocamento distribuído de forma Gaussiana, conforme as expressões (2.5) e (2.6), em uma rede cúbica de sítios. Por simplicidades, restringimos esse vetor deslocamento ao caso descorrelacionado<sup>2</sup>,  $\xi = 0$ . Consideramos uma rede de 27.000 sítios, suficiente para produzir uma estatística confiável. Após construído o sistema calculamos a energia dos sítios de acordo com a equação (2.3), e em seguida por meio de um histograma, construído a partir das energias obtidas, extraímos a DOS destes resultados.

Na figura 2.3 apresentamos os resultados encontrados para a DOS em três sistemas com diferentes graus de desordem. Nessa figura, a DOS é apresentada em unidades de  $\varepsilon_0 = e^2\alpha/2a^4$ .

Os resultados apresentados na figura 2.3 mostram claramente que ocorre um desvio no comportamento Gaussiano da DOS com o aumento da desordem posicional. Conforme podemos observar nessa figura o caso que melhor descreveu o comportamento Gaussiano foi o sistema de mais baixa desordem,  $\sigma/a = 0,1$ . O ajuste Gaussiano, mostrado pela linha sólida na figura 2.3 (a), tem uma média energética de  $15,54\varepsilon_0$  e uma variância energética de  $0,43\varepsilon_0^2$ . Com as expressões analíticas (2.8) e (2.9) obtivemos  $15,53\varepsilon_0$  e  $0,34\varepsilon_0^2$  respectivamente. O aumento da desordem posicional faz com que alguns poucos sítios tenham vizinhos muito próximos, fazendo com que esses sítios tenham uma energia muito negativa, e com isso uma cauda em baixas energias começa a aparecer na DOS.

De fato, a DOS para o caso de grande desordem,  $\sigma/a = 1$ , mostrado na figura 2.3 (c) aproxima-se da DOS para uma rede uniformemente desordenada. Isto deve-se ao fato de que, no caso de grande desordem, o parâmetro relacionado ao vetor deslocamento distribui

---

<sup>2</sup>A distribuição descorrelacionada de sítios significa que a posição de cada um destes é independente da posição de seus vizinhos.

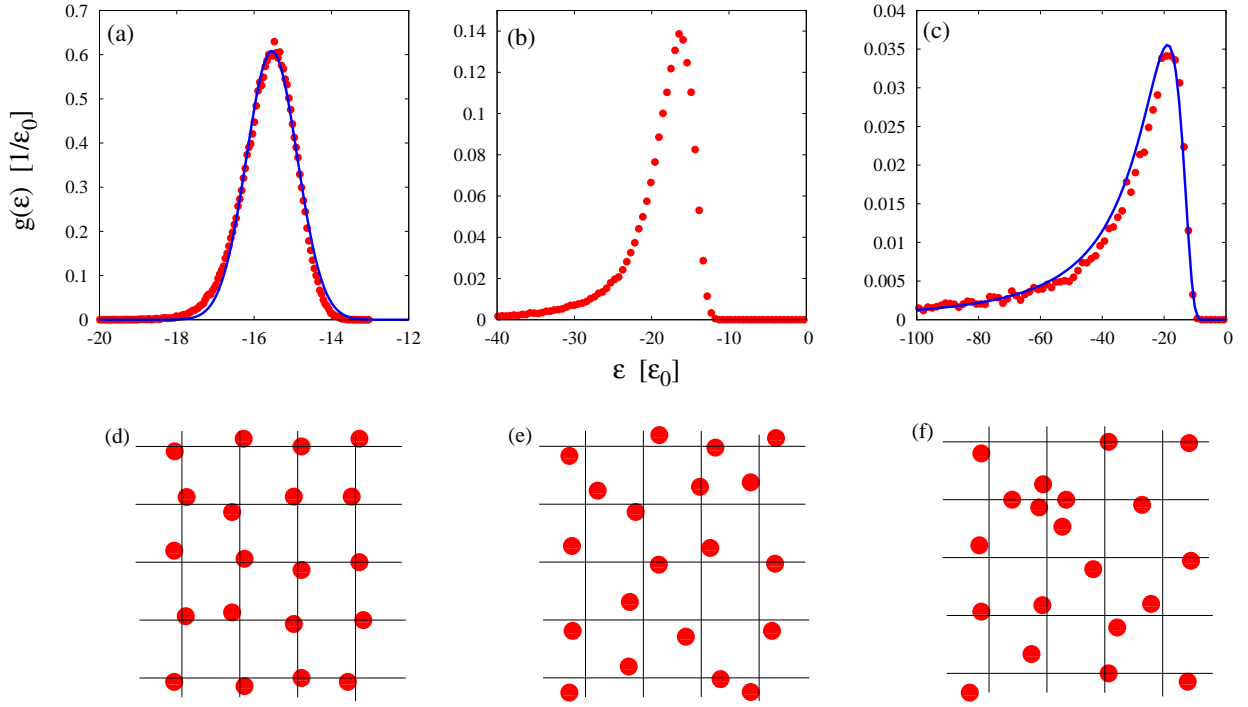


Fig. 2.3: DOS para uma rede cúbica simples desordenada, (a) sistema de baixa desordem,  $\sigma/a = 0,1$  juntamente com ajuste Gaussiano (linha sólida); (b) sistema de desordem intermediária,  $\sigma/a = 0,3$ ; (c) sistema com alta desordem,  $\sigma/a = 1$ , a linha sólida corresponde à DOS em um sistema com sítios uniformemente desordenados [veja equação (2.10)]. A energia dos sítios é dada pela interação carga-dipolos induzidos. As figuras das redes são uma representação bidimensional de como os sítios são deslocados no sistema de acordo com o valor de  $\sigma/a$ , que correspondem: (d)  $\sigma/a = 0,1$ , (e)  $\sigma/a = 0,3$  e (f)  $\sigma/a = 1$ .

posicionalmente os sítios de forma bastante aleatória (enquanto no caso de baixa desordem o sistema mantém a forma de uma rede regular) o que faz com os sítios estejam uniformemente desordenados. Essa distribuição, de grande desordem, faz com que a grande maioria dos sítios fiquem mais distribuídos, enquanto alguns poucos sítios fiquem mais próximos uns dos outros. Como a energia de um dado sítio depende do inverso da distância de seus vizinhos à quarta potência, esses sítios que encontram-se mais próximos terão uma energia muito menor que os demais, o que faz com que apareça uma cauda da DOS, conforme visto nesta figura. A expressão (2.10) define a linha sólida dessa figura que corresponde à aproximação para a DOS em um sistema de sítios uniformemente desordenados.

$$g(\varepsilon) \sim \frac{1}{\varepsilon_0} \sqrt{\frac{2\pi^3 \Gamma(1/4)^4 \varepsilon_0^5}{|\varepsilon|^5}} \exp \left[ -\frac{\pi^4 \Gamma(1/4)^4 \varepsilon_0^3}{3|\varepsilon|^3} \right] \Theta(-\varepsilon) \quad , \quad (2.10)$$

sendo que  $\Theta(-\varepsilon)$  é a função de Heaviside<sup>3</sup> que garante que  $\varepsilon$  não seja positivo. A obtenção dessa expressão pode ser vista no apêndice B.

A distribuição de energias de polarização na rede cúbica desordenada apresenta correlação mesmo quando a distribuição das posições é descorrelacionada ( $\xi = 0$  e  $g_{nk} = \delta_{nk}$  na equação (2.7)). A variação da correlação nas energias com relação à distância entre os sítios, é apresentada nas figuras 2.4, 2.5 e 2.6, onde a variação da correlação é definida como sendo  $G(r) = \langle \varepsilon(r)\varepsilon(0) \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2$  dividida pela variância energética  $G(0)$ <sup>4</sup> em função da separação entre os sítios, em unidades de  $a = \rho^{-1/3}$ . As medidas de correlação, eixo horizontal, são tomadas apenas para pontos referentes a distâncias entre vizinhos de uma rede cúbica regular; isso se deve ao fato de que a energia de cada sítio está associada a um ponto na rede cúbica.

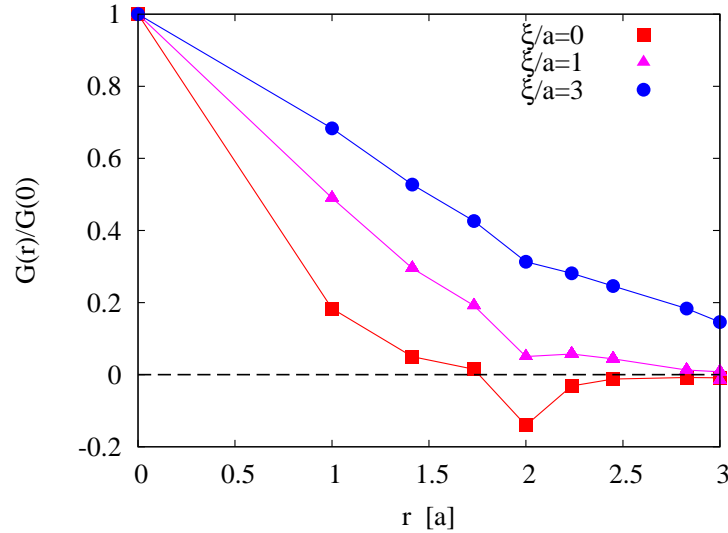


Fig. 2.4: A correlação energética como função da separação entre os sítios para um único valor de vetor deslocamento médio,  $\sigma/a = 0,1$  com diferentes valores do comprimento de correlação posicional,  $\xi/a$ .

No gráfico 2.4, apresentamos a comparação da correlação, obtida a partir da expressão analítica (2.9), para um mesmo valor de  $\sigma/a = 0,1$  para os casos em que  $\xi/a = 0, 1$  e 3. Salientamos aqui que os dados obtidos na figura 2.3 são com sítios posicionalmente

<sup>3</sup>

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & (x > 0) \\ 0 & (x < 0) \end{cases}$$

<sup>4</sup>A variação da correlação é dividida pela variância energética, de modo a normalizar  $G(r)$ , pois estamos aqui interessados em ver o comportamento da variação da correlação em função da distância.

descorrelacionados,  $\xi/a = 0$ . Neste gráfico fica evidente que a interação carga-dipolos induzidos em uma rede desordenada, produz correlação energética de curto alcance (mesmo quando  $\xi/a = 0$ ) e que a correlação energética aumenta com o aumento do comprimento de correlação do vetor deslocamento.

Na figura 2.5 são apresentados resultados em que o comprimento de correlação posicional é mantido fixo enquanto analisamos diferentes valores de desordem energética (diferentes valores para a variância do vetor deslocamento,  $\sigma/a$ ). Nesta figura é possível ver que a correlação energética dividida pela variância energética não varia significativamente com o aumento de correlação na distribuição das energias.

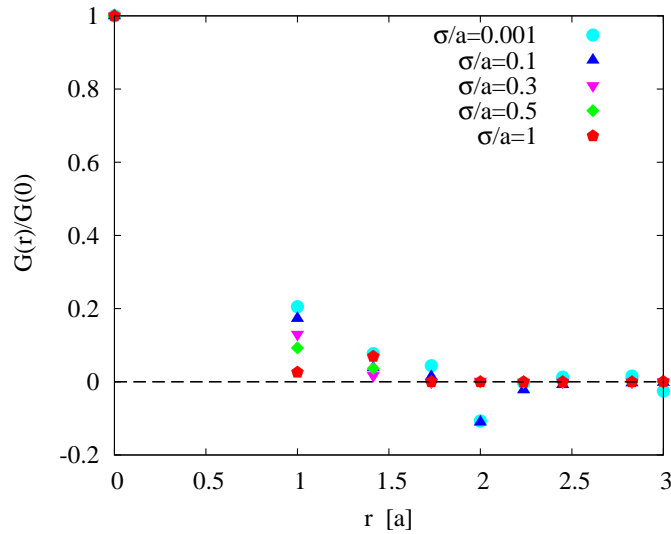


Fig. 2.5: A correlação energética como função da separação entre os sítios para  $\xi/a = 0$ , obtida a partir da expressão (2.9), para diferentes valores do vetor deslocamento médio,  $\sigma/a$ .  $G(r)$  normalizado não depende significativamente de  $\sigma/a$ .

É importante evidenciar que mesmo sem a presença de correlação na distribuição posicional dos sítios há presença de correlação energética de curto alcance no sistema. Esse fato marca que a correlação de curto alcance na distribuição das energias pode ser devida à interação das cargas com os dipolos induzidos.

Para finalizar a discussão dos resultados apresentados nesta seção, comparamos a correlação obtida a partir do resultado analítico da expressão (2.9) com a correlação obtida numericamente para o caso da rede desordenada sem correlação posicional,  $\xi/a = 0$ , e com desordem energética igual à  $\sigma/a = 0, 1$ , ver figura 2.6. Neste gráfico podemos observar que a correlação energética dividida pela variância energética como função da separação entre os sítios apresenta uma ótima concordância entre o resultado analítico e numérico.

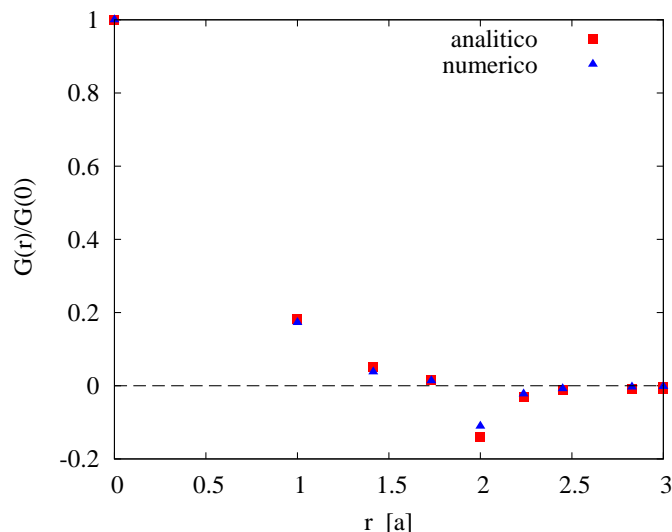


Fig. 2.6: A correlação energética como função da separação entre os sítios. Este gráfico mostra comparação numérica e analítica da correlação energética para uma rede desordenada, com  $\sigma/a = 0,1$  e  $\xi/a = 0$ . O resultado analítico foi obtido a partir da expressão (2.9).

## 2.3 Distribuição de Esferas Rígidas

Nesta seção, analisaremos a densidade de estados e a correlação energética em um modelo de um sistema molecular desordenado, considerando uma distribuição randômica de esferas rígidas geradas pelo programa de Monte Carlo Reverso (RMCA<sup>5</sup>), versão 3 [71]. O caso a ser tratado nesta seção, não existe vetor de deslocamento,  $\sigma/a$ , nem comprimento de correlação,  $\xi/a$ , pois a distribuição posicional das moléculas é determinada a partir do RMCA. As moléculas nesse modelo são identificadas como os centros das esferas rígidas e a energia de cada molécula é dada pela equação (2.3). Neste programa, usamos os seguintes parâmetros para gerar uma distribuição de esferas rígidas:  $N$ , o número de esferas,  $\rho$ , a densidade de esferas e  $d$ , o diâmetro das esferas. A fração de empacotamento das esferas, definida como  $\rho d^3$ , é o único parâmetro relevante do modelo, no sentido de que a DOS em unidades naturais somente depende desse parâmetro adimensional. O maior valor possível da fração de empacotamento é 1,408, que corresponde à esferas se tocando umas as outras

<sup>5</sup>Reverse Monte Carlo Algorithm. Neste programa os dados de entrada são o número total de esferas e a densidade de esferas. O programa fornece uma distribuição inicial de pontos e na sequência deve-se fornecer ao programa o diâmetro das esferas de modo que o programa irá rearranjar a distribuição inicial de acordo com o diâmetro fornecido. Na sequência utiliza-se um executável para termalizar o sistema de modo a ter uma distribuição desordenada de esferas.

em uma rede bem organizada [72], neste caso estamos nos referindo a uma rede de face centrada. Assim como no caso da rede cúbica desordenada, a DOS foi obtida a partir do histograma da distribuição energética e a correlação energética foi calculada como função da separação entre os sítios.

Analiticamente, o primeiro e o segundo momentos da distribuição de energias podem ser escritos como:

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{\alpha e^2}{2N} \int \frac{n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}^4} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad , \quad (2.11)$$

$$\langle \varepsilon \rangle^2 = \frac{\alpha^2 e^4}{4N} \left[ \int \frac{n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}^8} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int \frac{n_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{r_{12}^4 r_{13}^4} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \right] \quad , \quad (2.12)$$

sendo  $n_k(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k)$  a  $k$ -ésima distribuição de probabilidade reduzida e  $N$  é o número total de sítios. As distribuições de probabilidades reduzidas das esferas rígidas são conhecidas analiticamente somente no limite de baixo empacotamento,  $\rho d^3 \ll 1$ , onde podemos usar a seguinte aproximação para os  $n_k$ 's [73]:

$$n_k(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k) = \rho^k \prod_{\text{Pares}} \Theta(r_{ij} - d) [1 + \mathcal{O}(\rho d^3)] \quad , \quad (2.13)$$

onde  $\Theta$  é igual a 0 (1) se o seu argumento for negativo (positivo). Neste limite, as expressões (2.11) e (2.12) corretas na ordem mais baixa em  $\rho d^3$ , tornam-se:

$$\langle \varepsilon \rangle \sim -\frac{2\pi\alpha e^2 \rho}{d} \quad , \quad (2.14)$$

$$\langle \varepsilon^2 \rangle \sim \frac{\pi\alpha^2 e^4 \rho}{5d^5} \quad . \quad (2.15)$$

Uma vez que a polarizabilidade molecular,  $\alpha$ , aproximadamente escala com o volume molecular, aqui representado por  $d^3$ , podemos perceber que o limite de baixo empacotamento,  $\rho d^3 \ll 1$  é coerente com limite  $\rho\alpha \ll 1$  assumido quando escrevemos a energia devida à carga-dipolos induzidos na forma (2.3).

No limite de pequeno empacotamento, a distribuição de esferas rígidas assemelha-se ao sistema uniformemente desordenado. Isso se deve ao fato de que a limitação imposta através da impenetrabilidade destas (que define a distância mínima entre os centros das esferas) é somente sentida quando a distância média entre as esferas,  $\rho^{-1/3}$ , torna-se comparável ao diâmetro da esfera,  $d$ . Isto é, quando temos um grande empacotamento, as esferas estão muito próximas umas das outras o que torna o sistema mais “ordenado”, ou seja, o número de vizinhos entre as esferas será praticamente constante. Já na situação de pequeno



empacotamento, temos as esferas bem distribuídas, enquanto algumas têm um número maior de vizinhas o que torna a distribuição semelhante ao sistema uniformemente desordenado.

Os resultados numéricos para a DOS, para três sistemas com diferentes distribuições de esferas rígidas, contendo 27.000 esferas cada, são apresentados na figura 2.7.

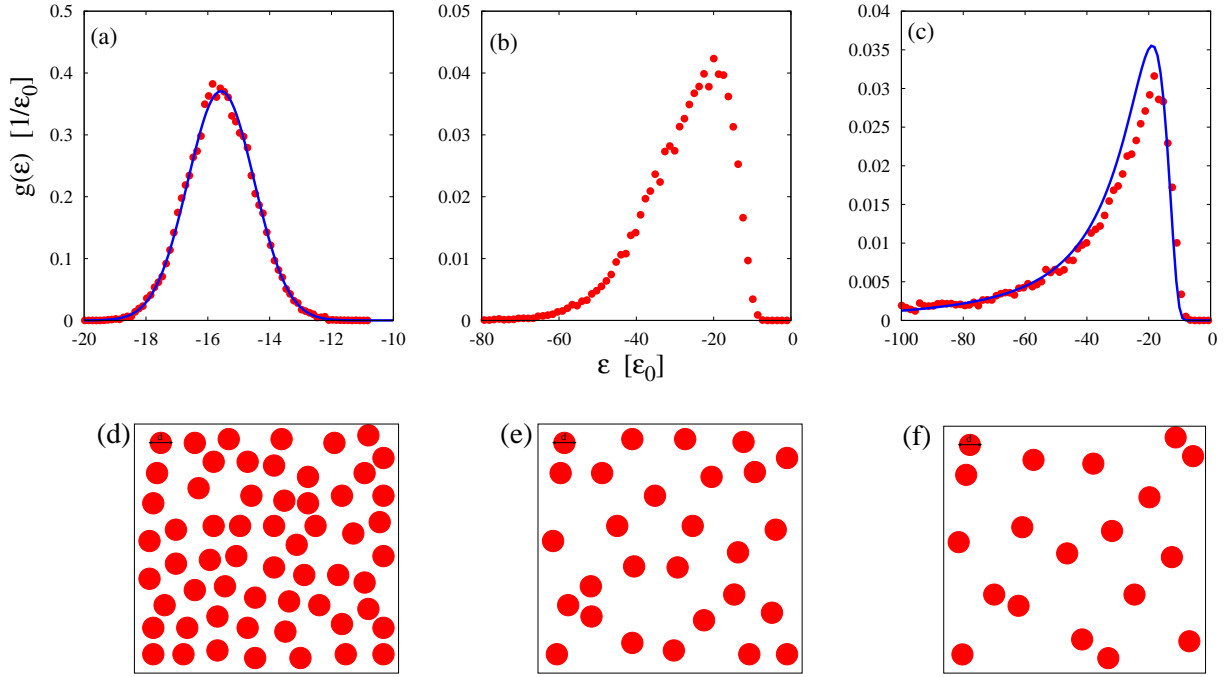


Fig. 2.7: DOS para uma distribuição de esferas rígidas, (a) sistema de grande empacotamento,  $\rho d^3 = 0,8$ , com ajuste Gaussiano (linha sólida); (b) sistema de empacotamento intermediário,  $\rho d^3 = 0,1$ ; (c) sistema de baixo empacotamento,  $\rho d^3 = 0,00125$ , a linha sólida corresponde a DOS em um sistema com sítios uniformemente desordenados [veja equação (2.10)]. A energia dos sítios é dada pela interação carga-dipolos induzidos. As figuras (d), (e) e (f) são uma representação bidimensional das três situações de empacotamento para as esferas rígidas sendo, respectivamente, grande empacotamento, empacotamento intermediário e pequeno empacotamento. O diâmetro das esferas e a densidade de esferas são os dois únicos parâmetros que determinam a distribuição de sítios.

Na figura 2.7 (a), que corresponde ao maior empacotamento das esferas -  $\rho d^3 = 0,8$ , a linha sólida mostra o ajuste Gaussiano da DOS numérica. O ajuste produz uma média energética de  $15,57 \epsilon_0$  e uma variância energética,  $\langle \epsilon^2 \rangle - \langle \epsilon \rangle^2$ , de  $1,16 \epsilon_0^2$ . Comparando com um material real, por exemplo, no caso do antraceno tem-se  $\alpha = 24,5 \text{ \AA}^3$  e  $a = 11,2 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon_0 = 0.115 \text{ eV}$  e  $\sigma = 0,124 \text{ eV}$ . A partir das expressões (2.14) e (2.15) temos  $13,54 \epsilon_0$  para a média e uma variância negativa. O sinal negativo da variância, no caso do grande empacotamento, indica que (2.14) e (2.15) não podem ser usadas nesse caso. Também fica

evidente nas figuras que a DOS desvia significativamente do comportamento Gaussiano com a diminuição do empacotamento. De fato, conforme o empacotamento diminui, veja figura 2.7 (c), a DOS aproxima-se da DOS de um sistema uniformemente desordenado, conforme mostrado pela linha sólida (veja equação (2.10)), exatamente como acontece no caso da rede cúbica desordenada no limite de grande desordem posicional, descrito na seção anterior, veja figura 2.3 (c).

Para o menor empacotamento,  $\rho d^3 = 0,00125$ , na figura 2.7 (c), a energia média e a variância energética calculadas numericamente, são respectivamente  $1,18 \times 10^2 \varepsilon_0$  e  $1,96 \times 10^5 \varepsilon_0^2$ , e as expressões (2.14) e (2.15) predizem  $1,17 \times 10^2 \varepsilon_0$  e  $1,73 \times 10^5 \varepsilon_0^2$ . Deste modo, para o pequeno empacotamento, (2.14) e (2.15) são praticamente exatas; a pequena discrepância é devida ao fato do sistema considerado ser finito ( $N = 27.000$  esferas).

Para poder analisar a correlação energética dividida pela variância energética como função da posição dos sítios, consideramos que todos que os sítios situados dentro de uma distância  $dr$  de uma esfera de raio  $R$ , seriam os vizinhos do sítio no qual a esfera era centrada, veja ilustração na figura 2.8. O raio da esfera de busca de vizinhos,  $R$ , foi variado com o mesmo valor do raio das esferas rígidas.

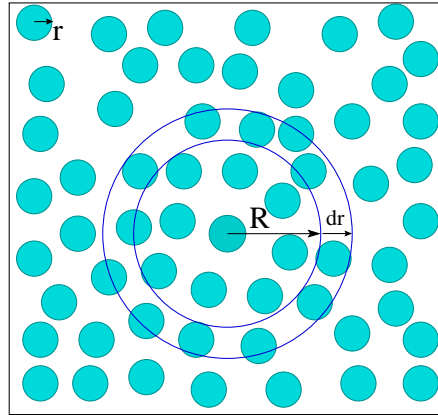


Fig. 2.8: Ilustração bidimensional da análise para determinar quais seriam os sítios vizinhos de um determinado sítio, sendo seus vizinhos situados dentro de uma distância  $dr$  de uma esfera de raio  $R$  centrada no sítio em questão.

Apresentamos na figura 2.9 a correlação energética como função da distância entre os sítios, em unidades de  $a = \rho^{-1/3}$ , para duas frações de empacotamento,  $\rho d^3 = 0,8$  e  $0,1$ . A presença de correlação de curto alcance, cujo alcance aumenta com a fração de empacotamento  $\rho d^3$ , é evidente nesta figura.

Também é possível observar o grande valor da correlação no caso de esferas se tocando,

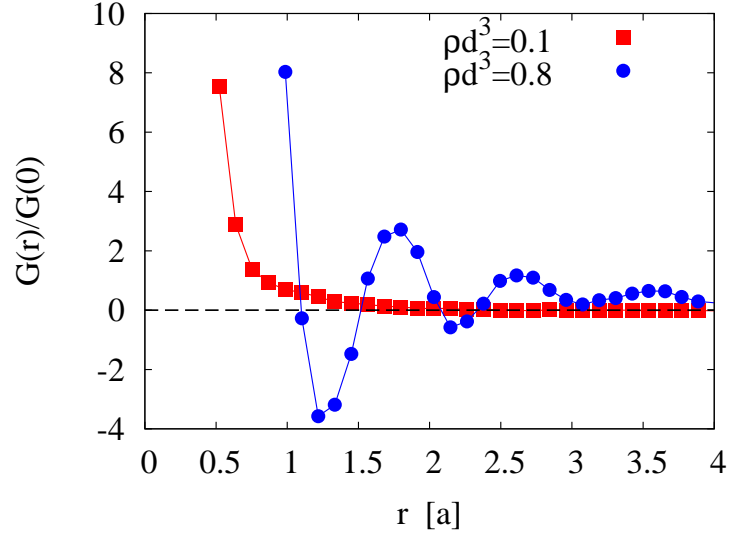


Fig. 2.9: A correlação energética como função da separação entre os sítios. Os quadrados correspondem ao caso de empacotamento intermediário,  $\rho d^3 = 0,1$  (distância de maior aproximação  $d/a = 0,464$ ) e o círculos correspondem ao caso de grande empacotamento,  $\rho d^3 = 0,8$  (distância de maior aproximação  $d/a = 0,928$ ).

$G(d/a)$ , o qual é em torno de oito vezes maior do que a variância energética,  $G(0)$ . A presença de picos remanescentes na função da distribuição radial das esferas rígidas, para o caso de grande empacotamento -  $\rho d^3 = 0,8$ , é também evidente.

## 2.4 Conclusões

Os principais resultados deste capítulo são os seguintes: (i) Em um sistema cúbico desordenado, a DOS muda do comportamento Gaussiano para um comportamento característico de um sistema de sítios uniformemente desordenados com o aumento do parâmetro  $\sigma/a$ , conforme visto na figura 2.3. Também no caso das esferas rígidas, esse mesmo comportamento acontece conforme o parâmetro de empacotamento ( $\rho d^3$ ) diminui, como visto na figura 2.7; (ii) os dois modelos discutidos neste capítulo mostram correlação energética de curto alcance. No caso do modelo da rede cúbica desordenada, o comprimento de correlação energética aumenta com o comprimento de correlação na distribuição dos vetores deslocamento. Para curta distância,  $G \sim 0,2 G(0)$ , como visto na figura 2.4. No caso do modelo de esferas rígidas, o comprimento de correlação energética aumenta com o fator de empacotamento e para curtas distâncias,  $G \sim 8 G(0)$ , visto na figura 2.9.

Os modelos usados para descrever os sistemas desordenados neste capítulo são mais adequados para descrever sistemas de pequenas moléculas, onde as ideias de quasi-cris-

talidade e da impenetrabilidade molecular são mais relevantes. No caso de polímeros dopados molecularmente onde as moléculas responsáveis pelo transporte por hopping estão cercadas pela matriz polimérica e estão mais afastadas umas das outras faz com que a ideia de quasi-cristalinidade e impenetrabilidade molecular tenha pouca relevância; neste caso os modelos que selecionam aleatoriamente uma certa fração de sítios em uma rede regular [42,74] parecem ser mais adequados.

Para sistemas moleculares fracamente desordenados, os parâmetros de desordem posicional,  $\sigma$ , e de correlação posicional,  $\xi$ , no modelo do sistema cúbico desordenado podem ser identificados, respectivamente, como um desvio da cristalinidade perfeita e do tamanho típico de agregados em um sistema real. Com o aumento da desordem, o modelo da rede torna-se limitado; isto se deve ao fato de que o modelo não impede que os sítios fiquem muito próximos, ou ocupem a mesma posição espacial na rede. Para sistemas fortemente desordenados, o modelo das esferas rígidas se torna mais eficiente uma vez que este problema é evitado.

Embora os modelos de desordem considerados nesse capítulo sejam pouco sofisticados na representação de sistemas moleculares desordenados, algumas conclusões podem ser aplicadas à materiais reais.

A primeira conclusão é que em um sistema quasi-cristalino, a DOS devida à energia de polarização deve ser próxima à Gaussiana, veja figura 2.3 (a) e 2.7 (a). Podemos concluir isso uma vez que nossos resultados indicaram uma forma não-Gaussiana, com uma cauda a baixas energias, somente no caso de sistemas onde o agrupamento de moléculas era diluído, ou seja, no caso de alto grau de desordem posicional e pequena fração de empacotamento, ver figura 2.3 (c) e 2.7 (c) - improvável de ser encontrado em um sistema real. Deste modo nossos resultados mostram a justificativa para usar a DOS Gaussiana em sistemas moleculares orgânicos.

A segunda conclusão é que a correlação energética de curto alcance deve estar presente em qualquer sistema molecular (independente da DOS ser ou não Gaussiana). Isto se deve ao fato de que a causa física por trás da correlação energética de curto alcance é a semelhança da energia de polarização de moléculas vizinhas, um aspecto físico presente em qualquer sistema molecular desordenado, do mesmo modo que a correlação energética de longo alcance deve estar presente em qualquer material polar [48].

---

Com base neste estudo realizado vamos analisar, no capítulo 3, a relação do campo elétrico com a mobilidade dos portadores de carga em um sistema definido por uma rede de esferas rígidas, com grande empacotamento, com a energia dos sítios devida à interação carga-dipolo induzidos. Escolhemos esta representação para o nosso sistema, pois como vimos neste capítulo, a morfologia representada pelas esferas rígidas com uma grande fração de empacotamento apresenta uma DOS Gaussiana com uma presença significativa de correlação energética de curto alcance.

# Mobilidade de um Sistema Orgânico medido pelo Experimento de Tempo de Vôo e Modelada por uma Equação Mestra

Este capítulo<sup>1</sup> será dividido em quatro partes, sendo que: *(i)* descreveremos o experimento de tempo de vôo (TOF<sup>2</sup>), técnica utilizada para medir a mobilidade dos portadores de cargas em sistemas orgânicos; *(ii)* descreveremos o que é uma equação mestra; *(iii)* descreveremos o modelo da equação mestra para o experimento de TOF e, finalmente, *(iv)* aplicaremos o modelo da equação mestra em um sistema de esferas rígidas (discutido no capítulo 2), onde investigaremos a dependência da mobilidade com o campo elétrico.

## 3.1 O Experimento de Tempo de Vôo

Nesta seção, vamos descrever o experimento de TOF [76, 77]. Veremos como podemos extrair, através desse experimento, a mobilidade dos portadores de carga em materiais orgânicos.

O experimento de TOF [78–80] é uma técnica canônica utilizada para determinar

---

<sup>1</sup>O trabalho apresentado neste capítulo foi publicado no *J. Chem. Phys.*, 133:(214101) 1-4, 2010 [75].

<sup>2</sup>Time of Flight.

a mobilidade dos portadores fotoexcitados em muitos materiais como, por exemplo, em sistemas orgânicos [81–86] e em sistemas inorgânicos como o Si e o Ge amorfos [87–90].

Para o experimento de TOF primeiramente monta-se um aparato em que uma fina camada de um material com alguns micrômetros de espessura é colocada entre dois eletrodos. A este conjunto costuma-se atribuir o nome de sanduíche, veja ilustração do aparato apresentada na figura 3.1.

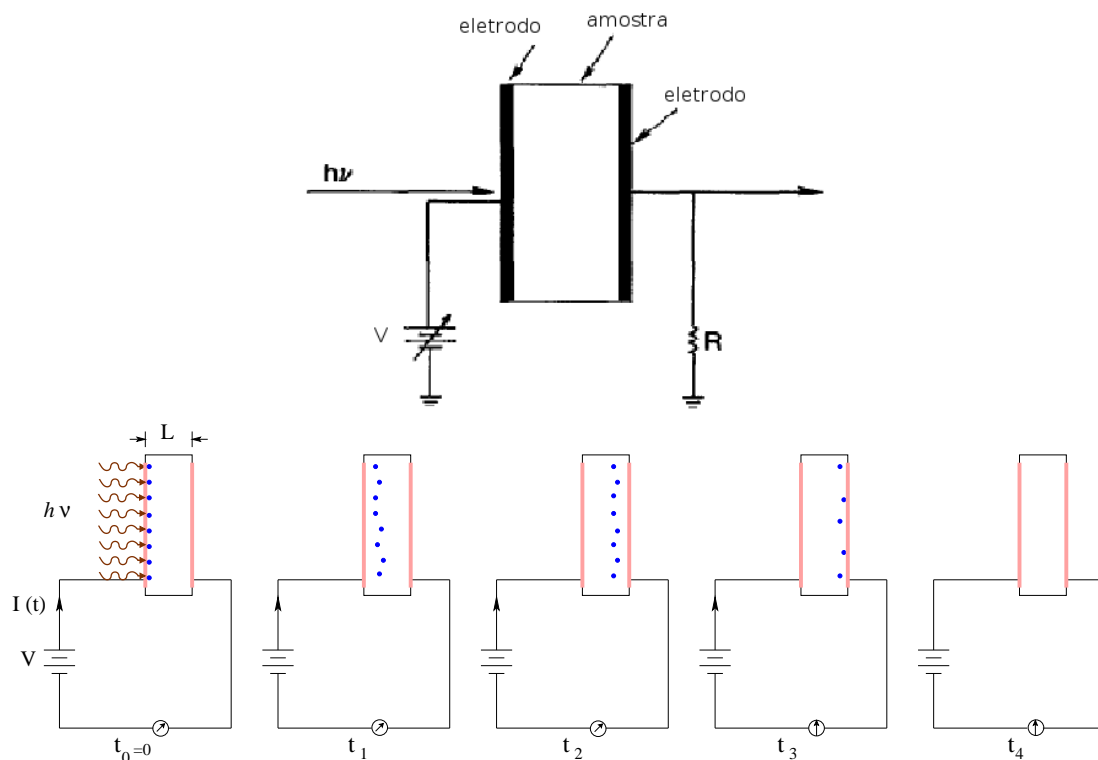


Fig. 3.1: A primeira figura representa o esquema utilizado no experimento de TOF, onde o pulso de laser ( $h\nu$ ) incide sobre um dos eletrodos. Os portadores de carga cruzam a amostra, induzindo uma corrente  $I(t)$  no circuito externo. A segunda figura representa o movimento dos portadores de carga na amostra em diferentes instantes de tempo. Estas figuras foram extraídas das referências [45] e [78], respectivamente.

Um circuito é conectado aos eletrodos<sup>3</sup> e este sanduíche é submetido a um alto campo elétrico<sup>4</sup> produzido através de uma tensão. Um pulso de luz (geralmente produzido por um laser) incide sobre o eletrodo semitransparente e, dependendo do comprimento de onda,  $\lambda$ , do laser, portadores de carga são criados na vizinhança desse eletrodo. Sob influência do campo elétrico externo, estes portadores de carga cruzam a amostra e são coletados no

<sup>3</sup>O material destes eletrodos deve ser tal que impossibilite injeção de portadores de carga.

<sup>4</sup>O campo não pode ser tão grande a ponto de permitir injeção de carga pelos eletrodos, pois isso produziria uma “corrente escura” que se sobreporia à fotocorrente que se quer medir.

eletrodo oposto. O coeficiente de absorção óptico do material deve ser grande o bastante para assegurar que toda a luz seja absorvida a uma distância do eletrodo iluminado muito menor que a espessura da amostra,  $L$ .

No caso de uma tensão positiva (do eletrodo escuro com relação ao que está sendo iluminado) aplicada, quando incidimos o pulso de laser no cátodo (eletrodo semitransparente), o par elétron-buraco criado através da luz absorvida é rapidamente separado pelo campo elétrico. Os buracos são imediatamente coletados pelo cátodo, enquanto os elétrons atravessam a amostra e são absorvidos no ânodo [78], veja ilustração na figura 3.2.

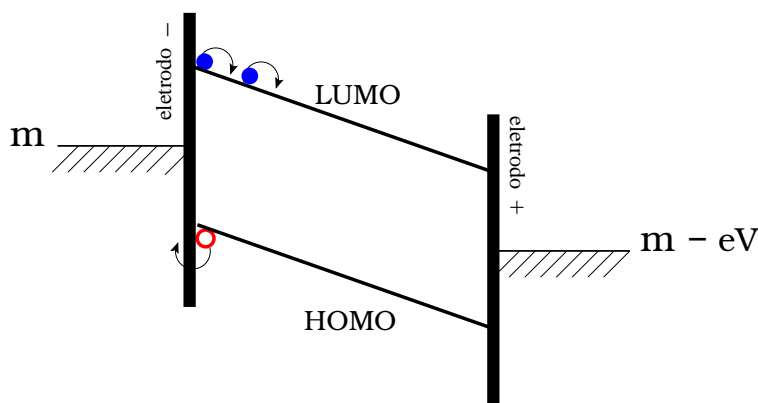


Fig. 3.2: Representação da experiência de TOF na situação onde se mede o transporte de elétrons. Os elétrons são representados pelos círculos cheios e o buraco é representado pelo círculo vazio.  $m$  é o potencial químico e  $eV$  representa a energia.

No caso de uma tensão negativa aplicada, ocorrerá um processo muito semelhante: os elétrons serão coletados no eletrodo (ânodo) enquanto os buracos atravessarão a amostra para serem absorvidos pelo cátodo.

Os potenciais químicos ( $m$ ) dos eletrodos devem situar-se no gap de energia do material e deve haver uma barreira apreciável para o cátodo injetar elétrons e para o ânodo injetar buracos, de modo que, no caso ideal, o cátodo não injeta elétrons e não oferece barreira para coletar buracos, da mesma forma que o ânodo não injeta buracos e coleta os elétrons sem dificuldade.

Com o movimento dos portadores de carga surge uma corrente que é medida no circuito externo. Essa corrente se manifesta no interior do material como uma corrente física (os portadores se movendo) e uma corrente de deslocamento. A corrente de deslocamento é devida à variação temporal do campo no interior da amostra. Supomos que o campo e a densidade de corrente não variam na direção perpendicular e sim apenas na direção  $x$  que



é paralela ao comprimento  $L$  da amostra, ou seja,  $\vec{E} = E(x, t)\hat{i}$  e  $\vec{j} = j(x, t)\hat{i}$ . Deste modo, temos as seguintes contribuições para a corrente no circuito externo:

$$I(t) = A \left[ j(x, t) + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial D}{\partial t} \right] , \quad (3.1)$$

sendo  $A$  a seção reta da amostra. O primeiro termo da expressão (3.1) é referente à corrente física, ou seja, a corrente de condução. Como podemos observar nesta equação, a corrente de condução tem dependência com a posição  $x$  e o tempo  $t$ , porém a corrente  $I(t)$  depende apenas do tempo; isso acontece porque a dependência com  $x$  da corrente de condução é exatamente cancelada pela dependência com  $x$  da corrente de deslocamento total.

Integrando a equação (3.1) ao longo da espessura  $L$  da amostra, obtemos:

$$I(t)L = A \left[ \int_0^L j(x, t) dx + \frac{\epsilon}{4\pi} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^L E(x, t) dx \right] , \quad (3.2)$$

onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica e  $E(x, t)$  é o campo elétrico total no interior do material. Da segunda integral apresentada ao lado direito da expressão (3.2) obtém-se a diferença de potencial suposta constante. Desta forma, a corrente de deslocamento não contribui para a fotocorrente  $I(t)$  e, assim, a relação entre  $I(t)$  e a densidade de corrente dentro do material é

$$I(t) = \frac{A}{L} \int_0^L j(x, t) dx , \quad (3.3)$$

ou seja, o sinal  $I(t)$  é medido enquanto houver portadores movendo-se no interior da amostra.

Em um sistema ordenado, os portadores de carga se movem como um pacote de forma Gaussiana, como mostrado na figura 3.3 (a) e isso produz o sinal  $I(t)$  mostrado na figura 3.4 (a). Os tempos  $t_1, \dots, t_4$  nestas duas figuras correspondem aos mesmos instantes de tempo e estão também mostrados na figura 3.1.

Como mostrado nas figuras 3.3 e 3.4, nos instantes  $t_1$  e  $t_2$ , enquanto os portadores ainda estão no interior da amostra, o sinal  $I(t)$  apresenta um platô bem definido.

No momento em que os portadores atingem o eletrodo oposto esta corrente começa a diminuir, isso define o tempo de trânsito,  $\langle t \rangle$ , tempo de chegada do centro do pacote dos portadores. Durante o movimento do pacote, a difusão se sobrepõe ao deslocamento induzido pelo campo elétrico e o pacote de portadores progressivamente se alarga em torno de sua posição média durante seu movimento. No sinal  $I(t)$ , a extensão da região de corrente constante é proporcional ao tempo de trânsito, enquanto a “região de transição” é proporcional à largura do pacote em  $t = \langle t \rangle$ , que por sua vez é proporcional a  $\sqrt{\langle t \rangle}$  [80].

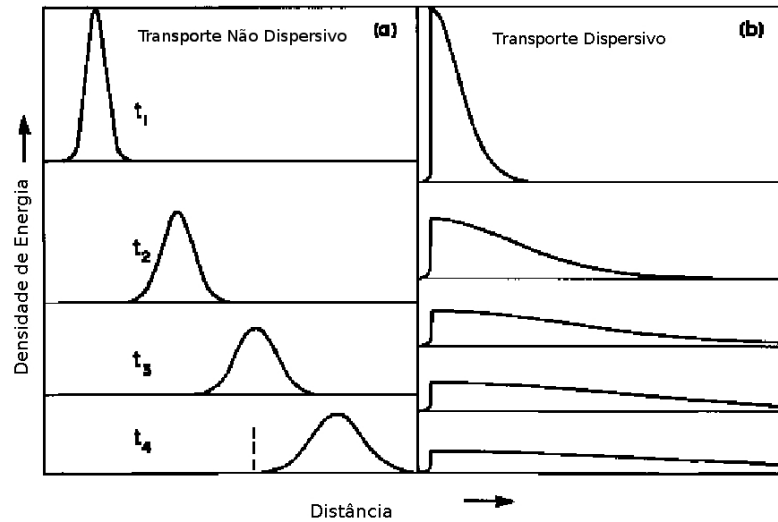


Fig. 3.3: Evolução com o tempo da densidade dos portadores de carga, perfil do pulso de carga no transporte não-dispersivo e dispersivo. O tracejado na figura (a) em  $t_4$  corresponde a posição do eletrodo coletor. Os instantes de tempo  $t_1, \dots, t_4$  são os mesmos das figuras 3.1. Figura tirada da referência [78].

Em contrapartida ao transporte não dispersivo, no qual o tempo de trânsito é bem definido, tem-se o transporte dispersivo apresentado nas figuras 3.3 (b) e 3.4 (b), sendo que este tipo de transporte é observado em sistemas desordenados. Nestes sistemas, a corrente diminui continuamente e não se observa o platô característico do transporte não dispersivo, portanto não há como identificar facilmente na curva  $I(t)$  o tempo de trânsito [79, 91]. Na figura 3.3 (b), a densidade de cargas não tem uma forma Gaussiana, a posição média do pacote é uma função sublinear do tempo e dá origem ao traço da corrente mostrado na figura 3.4 (b). Para determinar o tempo de trânsito através do transporte dispersivo em

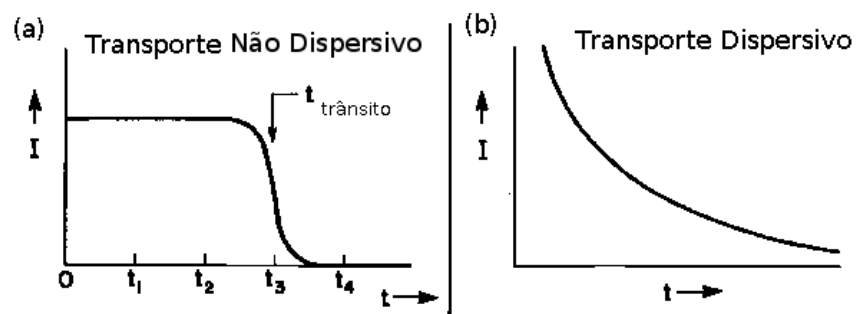


Fig. 3.4: (a) Transporte não dispersivo - Traço típico de corrente medida em materiais onde a mobilidade é bem definida. (b) Transporte dispersivo - Tempo de trânsito difícil de ser determinado. Os instantes de tempo desta figura correspondem aos mesmos instantes de tempo das figuras 3.1 e 3.3. Figura tirada da referência [78].

medidas experimentais, o que usualmente é feito é analisar o gráfico  $I(t)$  versus  $t$  em escala logarítmica ( $\ln I$  versus  $\ln t$ ), e o tempo de trânsito é então considerado como o ponto em que ocorre a mudança na lei de potência da dependência da corrente com o tempo (veja figura 3.5).

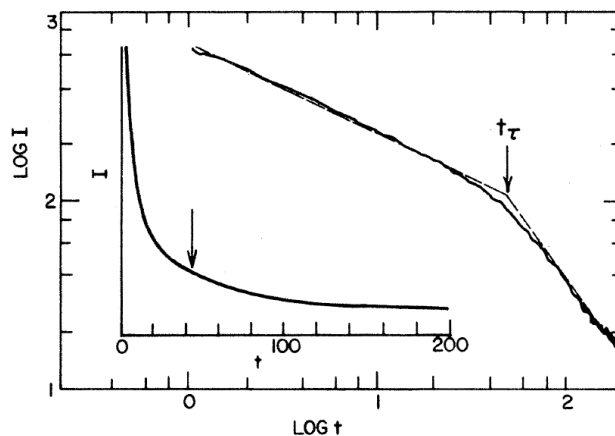


Fig. 3.5: Esta ilustração mostra como é determinado o tempo de trânsito quando o transporte é dispersivo. Na figura principal, as retas que ajustam a curva mostram duas leis de potência e o ponto em que ocorre esta mudança é então definido como o tempo de transito,  $t_\tau$ . O inset nesta figura ilustra o gráfico em escala linear, mesmo caso da figura 3.4 (b). Figura tirada da referência [92].

Para medidas da mobilidade dos portadores de carga em materiais orgânicos esta é estimada através de:

$$\mu = \frac{\langle v \rangle}{E} = \frac{L}{E \langle t \rangle} \quad , \quad (3.4)$$

sendo  $\langle v \rangle$  a velocidade média dos portadores de carga,  $E$  o campo elétrico,  $L$  a distância entre os dois eletrodos,  $\langle t \rangle$  o tempo médio de trânsito.

## 3.2 Equação Mestra

A equação mestra<sup>5</sup> trata da evolução temporal da probabilidade de uma variável estocástica assumir qualquer um dos seus valores possíveis. A forma da equação mestra, no

<sup>5</sup>O nome “equação mestra” foi utilizado pela primeira vez no artigo de A. Nordsieck, W.E. Lamb e G.E. Uhlenbeck. “On the theory of cosmic-ray showers I the furry model and the fluctuation problem.” *Physica* **7**, 344 (1940).

caso de uma variável estocástica contínua  $y$  é:

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = \int \{W(y, y')P(y', t) - W(y', y)P(y, t)\} dy' . \quad (3.5)$$

Esta equação nos dá a evolução temporal em tempo contínuo da densidade de probabilidade  $P(y, t)$  da variável estocástica  $y$  e  $W(y, y')$  é a taxa de transição do valor  $y'$  para o valor  $y$  da variável estocástica.

Caso a variável estocástica forme um grupo discreto de estados com índice  $n$ , então a equação (3.5) se reduz para:

$$\frac{dP_n(t)}{dt} = \sum_{n'} \{W_{nn'}P_{n'}(t) - W_{n'n}P_n(t)\} . \quad (3.6)$$

Na expressão (3.6),  $P_n$  é a probabilidade do sistema se encontrar no estado  $n$  e  $W_{nn'}$  é a taxa de transição para que o sistema saia do estado  $n'$  e vá para o estado  $n$  [93]. Em outras palavras, o primeiro termo da equação é o ganho da probabilidade do estado  $n$  devido à transição dos outros estados  $n'$ , e o segundo termo é a perda de probabilidade devido à transição de  $n$  para outros estados.

### 3.2.1 Taxas de transição

A equação mestra pode ser utilizada para descrever o problema de transporte eletrônico por hopping. Quando esta é aplicada, as taxas de transição são normalmente calculadas de modelos microscópicos a partir da Regra de Ouro de Fermi<sup>6</sup>.

Em um processo em que ocorre a transição de um estado  $A$ , de energia  $u_A$ , para um estado  $B$ , de energia  $u_B$ , e vice-versa, existe uma relação entre as taxas desses dois processos dada por:

$$W_{B \rightarrow A} = W_{A \rightarrow B} e^{(u_B - u_A)/kT} , \quad (3.7)$$

ou seja, as taxas não são independentes, mas obedecem ao princípio do balanço detalhado. A equação do balanço detalhado garante que na situação de equilíbrio não há fluxo líquido de partículas entre os estados.

Tipicamente, as taxas de transição possuem um comportamento exponencial que decai com a distância entre os estados localizados [45, 94–96]. A seguir apresentaremos

---

<sup>6</sup>A transição eletrônica não é meramente do estado eletrônico, mas também do estado vibracional dos íons que constituem as moléculas.

um tipo de taxa de transição frequentemente encontrada na literatura em modelos para o transporte de carga em sistemas orgânicos, a taxa de Miller-Abrahams.

### Taxa de Miller-Abrahams

A taxa de Miller-Abrahams [11] é uma taxa típica em mecanismos de hopping ativado termicamente onde o acoplamento elétron-vibração é pequeno. Essa taxa tem a seguinte forma:

$$W_{i,j} = w_0 \exp(-2\lambda R_{ij}) \min\{1, \exp[(u_i - u_j)/kT]\} , \quad (3.8)$$

onde  $w_0$  é uma taxa intrínseca da ordem de frequência típica de um fônon,  $\lambda$  representa o inverso de raio de Bohr associado com a cauda dos estados eletrônicos localizados,  $R_{ij}$  corresponde à distância entre os sítios e  $u_i(u_j)$  representa a energia eletrônica do sítio  $i(j)$ . O pré-fator,  $w_0 \exp(-2\lambda R_{ij})$  representa o módulo ao quadrado da integral de transferência eletrônica. Assim temos que o sistema procura a condição mais favorável para que ocorra a transferência de cargas, ou seja, o sistema procura condições ótimas de energia,  $u_i - u_j$ , e de distâncias entre os sítios,  $R_{ij}$ .

## 3.3 Equação Mestra para o Tempo de Vôo

Nesta seção vamos descrever como construir um modelo para o experimento de TOF usando uma equação mestra. Mostraremos também como resolver o problema matemático resultante usando cálculo numérico.

A equação mestra pode ser usada para descrever o experimento de TOF em materiais orgânicos. Neste caso, para descrever estes materiais, podemos utilizar um arranjo simples representado por uma rede de sítios não necessariamente regular, com cada sítio representando um estado eletrônico localizado; este estado pode ser pensado como um nível discreto de energia: o nível HOMO ou nível LUMO do material orgânico.

A equação mestra para a ocupação eletrônica do  $i$ -ésimo sítio pode ser escrita como:

$$\frac{dP_i}{dt} = \sum_j [W_{ij}P_j(t) - W_{ji}P_i(t)] , \quad (3.9)$$

onde  $W_{ij}$  é probabilidade de transição do sítio  $j$  para o sítio  $i$  e  $P_i$  é a probabilidade de ocupação do sítio  $i$ . Assim, a probabilidade de encontrar o valor  $i$  ocupado cresce devido às transições dos outros estados para  $i$  e decresce devido às transições de  $i$  para os outros sítios.

Para obter uma expressão para a mobilidade dos portadores, consideramos uma rede de sítios desordenada, determinada pelo arranjo de esferas rígidas discutido anteriormente no capítulo 2 (os "sítios" são identificados como os centros das esferas). Adotamos para o nosso sistema condições de contorno periódicas nas direções perpendiculares ao campo. Consideramos apenas um tipo de portador, ignorando a reabsorção no eletrodo iluminado do outro tipo de portador. Nesta rede assumimos como condição de contorno que os eletrodos não injetam portadores para dentro do material, que o eletrodo na vizinhança do qual os portadores são criados também não recebe esses portadores e que o eletrodo coletor recebe portadores dos sítios imediatamente vizinhos com uma taxa constante  $w_a$ , veja ilustração na figura 3.6. Na literatura, o coeficiente de absorção de materiais como o silício amorfo é de  $9,09 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , com comprimento de onda de 550 nm e espessura da amostra de  $4 \mu\text{m}$  [97]. Com essa informação vemos a limitação do nosso modelo, já que a faixa da amostra que é iluminada vai além do primeiro plano, uma vez que essa faixa corresponde ao inverso do coeficiente de absorção. No nosso modelo, em que consideramos apenas o primeiro plano sendo iluminado corresponde a apenas  $1/30 L$  da amostra.

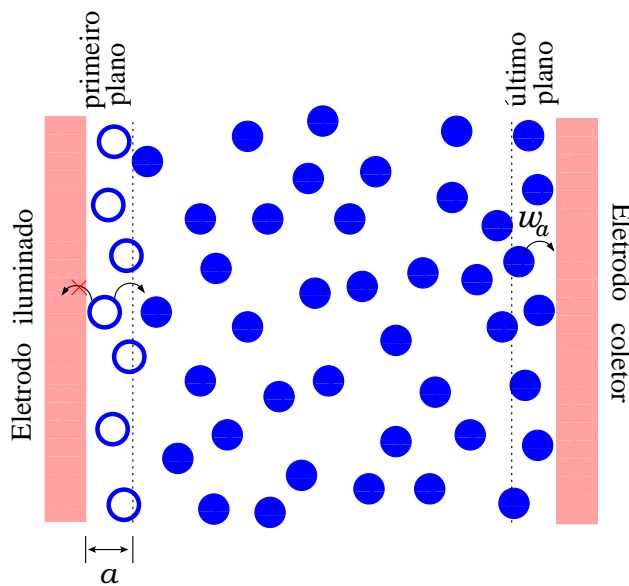


Fig. 3.6: Ilustração da distribuição desordenada de sítios indicando a vizinhança imediata aos dois eletrodos. Na condição inicial consideramos que todos os sítios situados até uma distância  $a$  do eletrodo injetor (círculos vazios) estão ocupados. Também consideramos no modelo que os portadores de carga não pulam para o eletrodo injetor e os portadores localizados no último plano pulam para o eletrodo coletor a uma taxa da hopping igual a  $w_a$ .

A equação (3.9) pode ser escrita compactamente como:

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \mathbf{M} \cdot \vec{P}(t) , \quad (3.10)$$

onde  $\vec{P}(t)$  é uma matriz coluna cujos elementos são  $P_j(t)$ , com  $j = 1, 2, \dots, N$  e  $\mathbf{M}$  é uma matriz quadrada,  $N \times N$ , que contém as taxas de hopping sendo escrita da seguinte forma:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} -\sum_i W_{i1} & W_{12} & W_{13} & W_{14} & \dots \\ W_{21} & -\sum_i W_{i2} & W_{23} & W_{24} & \dots \\ W_{31} & W_{32} & -\sum_i W_{i3} & W_{34} & \dots \\ W_{41} & W_{42} & W_{43} & -\sum_i W_{i4} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

sendo que as colunas correspondem ao sítio onde o elétron estava enquanto as linhas correspondem aos sítios para onde o elétron está indo, ou seja, como  $W_{ij}$  corresponde a taxa de hopping do sítio  $j$  para o sítio  $i$  essa taxa aparecerá na coluna  $j$  e na linha  $i$ .

A solução formal da equação (3.10) é dada por:

$$\vec{P}(t) = \exp[\mathbf{M}t] \cdot \vec{P}(0) , \quad (3.11)$$

onde escolhe-se como condição inicial na qual todos os sítios na vizinhança imediata do eletrodo iluminado estão ocupados (ver figura 3.6). Isso é uma aproximação, uma vez que, como mencionado anteriormente, nos sistemas físicos reais os portadores são criados até uma dada distância do eletrodo iluminado que correspondente aproximadamente ao valor do inverso do coeficiente de absorção do material.

Com a expressão (3.10) podemos então definir a probabilidade da carga ser coletada no intervalo  $[t, t + dt]$ :

$$dP_{j+1} = \sum_j w_a P_j(t) dt , \quad (3.12)$$

sendo  $w_a$  a taxa de transição da carga situada em um sítio qualquer na vizinhança imediata do eletrodo coletor para o próprio eletrodo coletor (veja representação na figura 3.6) e a soma em  $j$  é sobre todos os sítios vizinhos imediatos do eletrodo coletor.

Sendo assim, o tempo médio de trânsito é:

$$\langle t \rangle = \int_0^\infty w_a t \left( \sum_j P_j(t) \right) dt . \quad (3.13)$$

Usando (3.11) na expressão acima, temos:

$$\langle t \rangle = \sum_j w_a \int_0^\infty t \left[ \exp[\mathbf{M}t] \cdot \vec{P}(0) \right]_j dt, \quad (3.14)$$

resolvendo agora esta expressão como uma integral por partes, temos:

$$\langle t \rangle = \sum_j \left[ t w_a \mathbf{M}^{-1} \exp[\mathbf{M}t] \cdot \vec{P}(0) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty w_a \mathbf{M}^{-1} \exp[\mathbf{M}t] \cdot \vec{P}(0) dt \right]_j. \quad (3.15)$$

Como  $\mathbf{M}$  só tem autovalores negativos, isso implica  $\exp\{\mathbf{M}t\} \rightarrow 0$  quando  $t \rightarrow \infty$ , e garante que o primeiro termo da expressão (3.15) seja nulo. Logo o tempo médio de trânsito fica:

$$\begin{aligned} \langle t \rangle &= - \sum_j w_a \left[ \mathbf{M}^{-2} \exp[\mathbf{M}t] \cdot \vec{P}(0) \Big|_0^\infty \right]_j \\ &= \sum_j w_a \left[ \mathbf{M}^{-2} \cdot \vec{P}(0) \right]_j. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Utilizando a condição inicial definida anteriormente,  $\vec{P}(0) = (1, 1, 1, \dots, 1, 0, 0, 0, \dots, 0)$ , que tem as entradas dos sítios vizinhos imediatos do eletrodo iluminado iguais a 1 e os demais iguais a 0, obtemos:

$$\langle t \rangle = \sum_{j,i} w_a (\mathbf{M}^{-2})_{j,i}, \quad (3.17)$$

onde  $j$  é qualquer sítio vizinho imediato do eletrodo coletor e  $i$  é qualquer sítio vizinho imediato do eletrodo iluminado. Desta forma, o tempo médio de trânsito pode ser obtido diretamente através da matriz  $\mathbf{M}^{-2}$ . Esse é o resultado central no qual as simulações a seguir apresentadas são baseadas.

Para calcular os elementos da matriz  $\mathbf{M}^{-2}$ <sup>7</sup>, sendo que  $\mathbf{M}$  é uma matriz esparsa<sup>8</sup>, usamos um método iterativo (BCGSTAB<sup>9</sup>) do pacote SPARSKIT [100].

A seguir vamos apresentar os resultados obtidos de uma simulação numérica para descrever o modelo do experimento de TOF, em um sistema de esferas rígidas com a energia

<sup>7</sup>Esta representação corresponde ao inverso quadrado da matriz que contém as taxas de hopping. Na prática o programa resolve dois sistemas lineares com a matriz  $\mathbf{M}$ . No primeiro sistema temos  $\mathbf{M} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{b}$ , sendo que  $\mathbf{b}$  é o vetor  $\vec{P}(0)$ . No segundo sistema temos  $\mathbf{M} \cdot \mathbf{y} = \mathbf{x}$ , tendo o vetor  $\mathbf{x}$  sido determinado no primeiro sistema e neste segundo sistema determina-se  $\mathbf{y}$ . Assim o tempo médio de trânsito é dado por  $\langle \tau \rangle = w_a \sum_j y_j$  onde  $j$  é um sítio na vizinhança imediata do eletrodo coletor.

<sup>8</sup>Matriz esparsa é uma matriz onde a grande maioria de seus elementos são nulos [98].

<sup>9</sup>Bi-Conjugate Gradient Stabilized [99].



dos sítios devida à interação das cargas com os dipolos induzidos, utilizando uma equação mestra.

### 3.4 Mobilidade de um Sistema Orgânico Desordenado

Nesta seção é proposta uma aplicação da equação mestra para o TOF em um sistema molecular desordenado, onde a posição dos sítios neste sistema é representada por uma distribuição aleatória de esferas rígidas e as energias são devidas à interação das cargas com os dipolos induzidos (caso estudado no capítulo 2). Investigaremos qual a dependência da mobilidade com o campo elétrico aplicado, o inverso do raio efetivo de Bohr dos estados eletrônicos localizados e com a polarizabilidade adimensional.

A principal motivação para este estudo é verificar se a correlação energética oriunda dos dipolos induzidos é capaz de produzir a dependência da mobilidade com a exponencial da raiz do campo elétrico, conhecida como dependência de Poole-Frenkel (PF), conforme visto na figura 1.7 do capítulo 1 para alguns resultados experimentais, em diferentes sistemas orgânicos.

É importante destacarmos nos gráficos da figura 1.7 que a mobilidade foi obtida para diferentes valores de temperatura, a dependência da mobilidade com a exponencial da raiz do campo elétrico se estende por uma considerável faixa de campo e a inclinação da dependência de PF diminui com o aumento da temperatura.

Em nossa análise numérica, consideramos um modelo de um sistema molecular desordenado, em que as posições dos sítios foram consideradas como sendo o centro de esferas rígidas. Esta distribuição é exatamente a mesma distribuição utilizada para determinar a DOS para o caso de grande empacotamento, com  $\rho = 0,1$  e  $d = 2$  que correspondem à  $\rho d^3 = 0,8$ , mostrado no capítulo 2. Escolhemos analisar este sistema pois, conforme visto naquele capítulo, com este valor para o fator de empacotamento, as energias se distribuem de forma Gaussiana com a presença de correlação de curto alcance (veja as figuras 2.7 (a) e 2.9). Na definição da energia dos sítios, o campo elétrico,  $E$ , está presente por meio da energia potencial eletrostática. Portanto, as energias  $u_i$  da expressão (3.8) contêm uma parte correspondente à energia de polarização no sítio,  $\varepsilon_i$ , e uma parte dependente do campo e da distância  $z_i$  do sítio ao eletrodo iluminado,  $u_i = \varepsilon_i - eEz_i$ , sendo  $e$  a carga do portador e

considerando a direção  $z$  como sendo a direção do campo elétrico  $E$ . Esse campo elétrico corresponde ao campo elétrico externo, uma vez que o campo elétrico interno é muito pequeno tornando-se desprezível quando comparado com aquele.

Definido a morfologia do sistema e, conseqüentemente, as energias devidas a interação das cargas com os dipolos, podemos então determinar a mobilidade deste sistema usando as expressões (3.17) e (3.4).

Na figura 3.7 apresentamos nossos resultados numéricos para o logaritmo da mobilidade em unidades naturais,  $ea^2\omega_0/kT$ , como função da raiz quadrada do campo elétrico adimensional,  $eEa/kT$ . Nesta figura, temos dois parâmetros variáveis, o inverso do raio de Bohr dos estados eletrônicos localizados,  $\lambda a$  ( $\lambda a = 4, \dots, 9$ ), sendo  $\lambda$  é o parâmetro presente na taxa de Miller-Abrahams, veja equação (3.8), e a polarizabilidade adimensional,  $\varepsilon_0/kT = \alpha e^2/2kTa^4$  ( $\varepsilon_0/kT = 4, 4, \dots, 8, 4$ ), onde  $\alpha$  corresponde à polarizabilidade isotrópica das esferas,  $e$  à carga elementar,  $k$  à constante de Boltzmann e  $T$  à temperatura.

Os valores de  $\varepsilon_0/kT$  foram considerados entre 4,4 e 8,4 pois, assumindo valores típicos de materiais com separação inter-molecular típica de  $a = 6 \text{ \AA}$ , temperatura ambiente de  $T = 300 \text{ K}$  e polarizabilidades de  $\alpha = 30 \text{ \AA}^{-3}$ , obtemos  $\varepsilon_0/kT = 6, 4$  [39, 101, 102].

Com relação ao valor  $\lambda a$ , em termos de resultados experimentais, este pode ser determinado em polímeros dopados molecularmente. O valor de  $\lambda$  depende da concentração de moléculas no polímero, uma vez que  $\lambda$  determina como a taxa de hopping varia no sistema. Por exemplo, quando temos um valor para  $a$  medido experimentalmente entre  $6 - 9 \text{ \AA}$  e um  $\lambda = 1, 1 \text{ \AA}^{-1}$  [103] obtemos  $6, 6 \leq \lambda a \leq 9, 9$ . Com isso vemos que os valores utilizados na descrição do nosso modelo então de acordo com resultados experimentais. Valores maiores que 9 para nosso modelo se tornam difíceis de serem implementados pois, um valor de  $\lambda a$  muito grande na taxa de Miller-Abrahams faz com que muitos sítios tenham uma taxa de hopping apreciável apenas com poucos vizinhos próximos. Esses sítios se comportam como armadilhas profundas e a inversão numérica da matriz das taxas se torna difícil nesses casos.

Na figura 3.7 são mostrados seis casos em que variam o valor do inverso do raio efetivo de Bohr,  $\lambda a$ , e para cada um deles temos como variável principal a polarizabilidade adimensional,  $\varepsilon_0/kT$ .

O primeiro fato a ser observado no grupo de gráficos da figura 3.7 é sobre a influência dos diferentes valores de  $\lambda a$  na mobilidade. Observando a escala da mobilidade, vemos

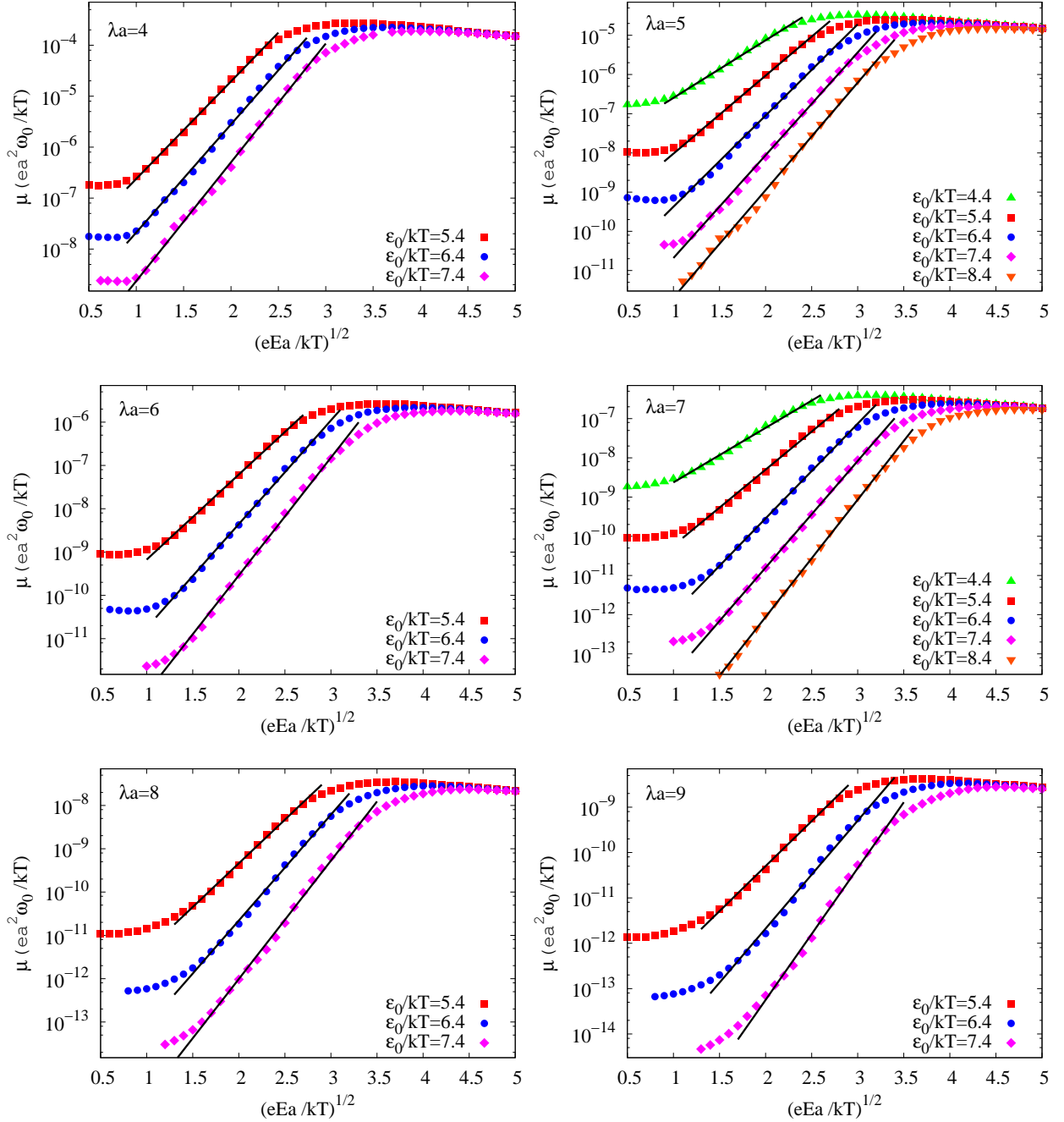


Fig. 3.7: Gráficos da mobilidade em escala logarítmica versus a raiz quadrada do campo elétrico para diferentes valores do inverso do raio efetivo de Bohr,  $\lambda a$  e diferentes valores de polarizabilidade adimensional,  $\epsilon_0/kT$ . As linhas são ajustes lineares que identificam a dependência de Poole-Frenkel.

que quanto maior o valor de  $\lambda a$  utilizado, menor a mobilidade. Porém esses valores de  $\lambda a$  somente transladam as curvas de mobilidade na escala logarítmica vertical, ou seja, sem mudar significativamente o formato das curvas, que só dependem do valor de  $\epsilon_0/kT$  - como pode ser observado na figura 3.8. Isso provavelmente se deve ao fato de que, para os valores de

$\lambda a$  considerados, o regime de hopping sempre acontece entre os sítios vizinhos mais próximos (quanto maior o valor de  $\lambda a$ , menor é o raio para o qual irá ocorrer a interação/hopping entre os sítios) e diferentes valores de  $\lambda a$  somente renormalizam a frequência de tentativa,  $\omega_0$ , na taxa de hopping entre sítios vizinhos, como mostra a equação (3.8). Menores valores de  $\lambda a$  poderiam a princípio alterar a dependência da mobilidade com o campo ao introduzir caminhos de transporte novos em relação aos casos com  $\lambda a$  grandes.

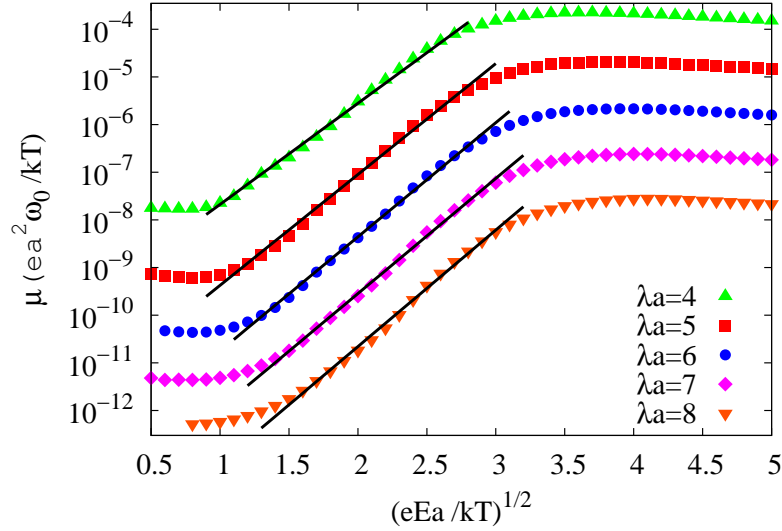


Fig. 3.8: Gráfico da mobilidade em escala logarítmica versus a raiz do campo elétrico para  $\varepsilon_0/kT = 6,4$  com diferentes valores de  $\lambda a$ , destacando o deslocamento vertical das curvas, porém sem mudança significativa na forma destas.

O segundo fato a ser observado nos gráficos em questão é que a mobilidade diminui com o aumento de  $\varepsilon_0/kT$ , isto é, a simples manifestação da diminuição da temperatura no sistema onde o transporte acontece por hopping ativado termicamente. Em outras palavras, isso ocorre devido ao fato de que a polarizabilidade adimensional é uma medida da dispersão energética,  $\varepsilon_0$ , em unidades de  $kT$ . Ou seja, quanto maior  $\varepsilon_0/kT$ , mais efetivamente desordenado é o sistema. No que diz respeito à temperatura, observando os gráficos experimentais apresentados na figura 1.7, podemos ver que nossos resultados estão de acordo qualitativo com a experiência [37, 41, 43]. O aumento da mobilidade com o aumento da temperatura na figura 1.7 corresponde ao aumento da mobilidade com a diminuição de  $\varepsilon_0/kT$  na figura 3.7. E ainda em acordo com os gráficos experimentais, vemos que a inclinação das curvas da mobilidade diminui com a temperatura.

O terceiro fato a ser destacado aqui é o comportamento da mobilidade a altos campos, em torno de  $(eEa/kT)^{1/2} = 4$ . Neste limite, a mobilidade tende a um regime  $1/E$ ,

independente do valor de  $\lambda a$  ou  $\varepsilon_0/kT$ . Esse comportamento é uma consequência da taxa de Miller-Abrahams descrita na equação (3.8). Conforme o campo vai aumentando, a desordem energética torna-se irrelevante se comparada à queda da energia potencial eletrostática entre os sítios vizinhos. Isso faz com que, na direção do campo, todos os sítios tenham a energia inferior à do sítio precedente. Pela forma da taxa de hopping, o tempo de trânsito na direção do campo tende a  $N_i/\omega_0$ , sendo que  $N_i$  é o número de sítios na direção do campo elétrico. Quando o tempo de trânsito torna-se independente do valor de  $E$ , a mobilidade tende a  $1/E$  (veja equação (3.4)).

O principal ponto a ser observado na figura 3.7 é a influência de  $\varepsilon_0/kT$  no comportamento da mobilidade a campos intermediários, ponto este em que procura-se investigar a presença ou não da dependência de PF.

Para investigar a presença dessa dependência nos resultados mostrados na figura 3.7, realizamos um ajuste linear na região de campos intermediários. Esse ajuste foi obtido calculando, nesses resultados,  $d \ln(\mu)/d\sqrt{\Delta}$  versus  $\sqrt{\Delta}$ , sendo  $\Delta = eEa/kT$ . Tomando o valor máximo da derivada como sendo  $\gamma$  da dependência de PF, temos:

$$\mu(E, T) = \exp[\gamma\sqrt{eEa/kT}] , \quad (3.18)$$

sendo que o parâmetro  $\gamma$  corresponde ao coeficiente angular de cada uma das retas nos gráficos apresentados na figura 3.7. O ajuste linear é mostrado na figura 3.7 e, neste, fica evidente a presença da dependência PF. Isto fica claro, por exemplo, no caso de  $\lambda a = 7$  e  $\varepsilon_0/kT = 8,4$ , numa faixa de  $1,5 < \sqrt{\Delta} < 3,6$  aproximadamente. Por comparação com o trabalho realizado por Novikov et al. em 1998 [49], em que os autores incluem a dispersão na energia dos sítios devida à interação da carga com dipolos permanentes ao modelo de desordem Gaussiana (GDM), para diferentes distribuições de dipolos, e comparam com o GDM original. Neste trabalho de Novikov, a dependência de PF foi obtida em uma faixa de  $0,2 < \sqrt{eEa/\sigma} < 1,0$ ; traduzindo nosso resultado para comparar com esse trabalho, e obtivemos a dependência de PF numa faixa entre  $0,5 < \sqrt{eEa/\sigma} < 1,1$ , sendo  $\sigma$  o parâmetro de desordem,  $\sigma = \sqrt{1,16} \varepsilon_0$ , medido a partir da desordem energética, conforme discutido no capítulo 2. Na figura 3.9 podemos visualizar melhor esta comparação.

Para obter a dependência do parâmetro de PF,  $\gamma$ , definido na expressão (3.18), como função de  $\varepsilon_0/kT$ , utilizamos os dados apresentados na figura 3.7 para  $\lambda a = 7$ . Essa de-

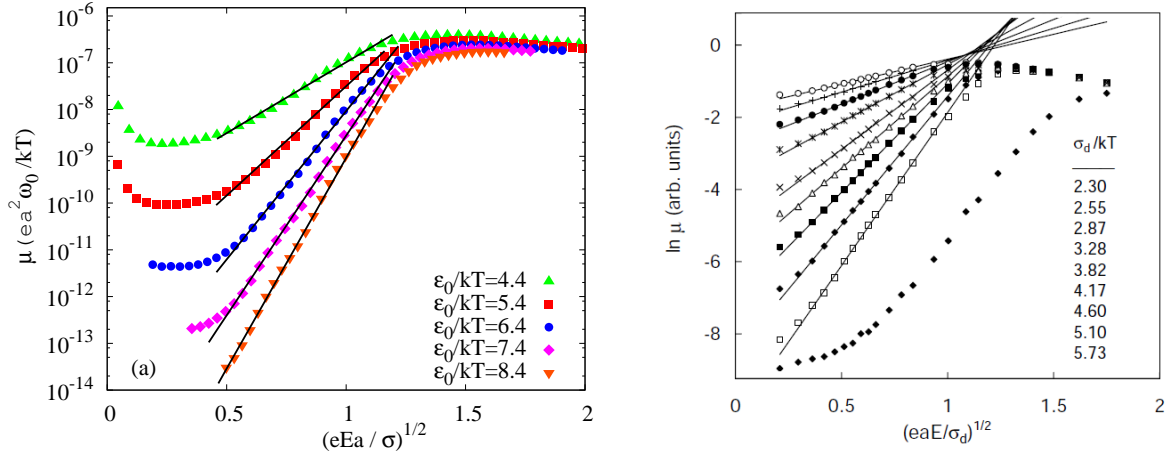


Fig. 3.9: O gráfico da esquerda reproduz o caso para  $\lambda a = 7$ , com escala horizontal traduzida para  $\sqrt{eEa}/\sigma$  com  $\sigma = \sqrt{1,16} \varepsilon_0$ , da figura 3.7. O gráfico da direita mostra o resultado obtido por Novikov et al. [49] em um modelo que considera modelo da desordem Gaussiana com energia dos sítios devido à interação da carga com dipolos permanentes.

pendência é apresentada na figura 3.10<sup>10</sup>. Pelo argumento precedente, baseado na figura 3.8, essa dependência de  $\gamma$  com  $\varepsilon_0/kT$  não é afetada por  $\lambda a$ .

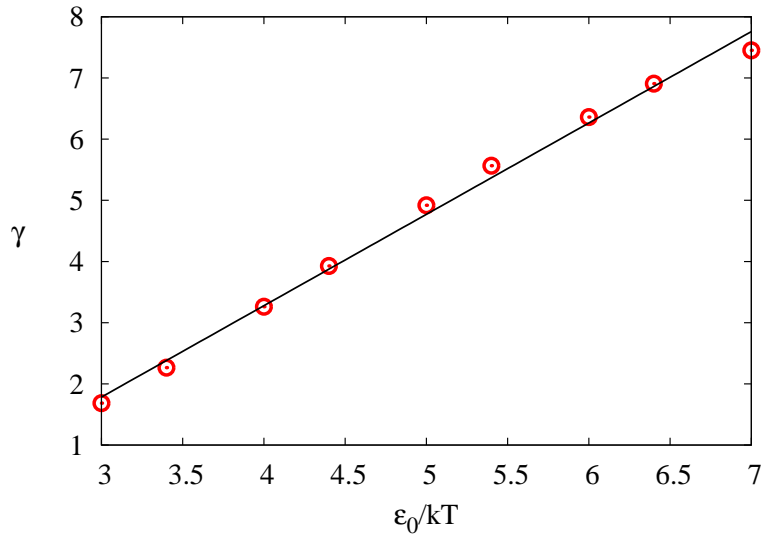


Fig. 3.10: Gráfico do coeficiente angular da expressão (3.18),  $\gamma$ , versus a polarizabilidade adimensional,  $\varepsilon_0/kT$ . Estes pontos são referentes aos dados apresentados na figura 3.7 para  $\lambda a = 7$ .

Em análise ao resultado mostrado na figura 3.10 observamos que o ajuste linear sugere

<sup>10</sup>Para a construção desse gráfico utilizamos valores de  $\varepsilon_0/kT$  somente abaixo de 7,4; pois, para as curvas acima desse valor não foi possível observar o término da faixa em que apresentava o comportamento de PF. Com isso, a determinação do parâmetro  $\gamma$  ficaria afetada, prejudicando uma obtenção correta do valor do mesmo.

a seguinte expressão para a mobilidade no regime de PF:

$$\mu = \mu_0(T) \exp \left[ \left( 1, 6 \frac{\alpha e^2}{2kT a^4} - 2, 9 \right) \sqrt{\frac{eEa}{kT}} \right]. \quad (3.19)$$

Para investigar se o comportamento de PF visto nos gráficos apresentados na figura 3.7 é uma consequência da correlação energética de curto alcance ligada à distribuição das energias de polarização, ou se é simplesmente um artefato da distribuição, consideramos dois sistemas testes com exatamente o mesmo número de sítios do sistema referência, sistema que produziu os resultados nas figuras 3.7 a 3.10, com  $\lambda a = 7$  e  $\varepsilon_0/kT = 8, 4$ . O primeiro sistema teste possui a mesma distribuição de sítios que o sistema referência. Neste sistema teste, assumimos a energia de cada sítio de acordo com uma distribuição Gaussiana descorrelacionada<sup>11</sup> com a mesma média e variância da densidade de estados mostrada na figura 2.7 (a), com  $\varepsilon_0/kT = 8, 4$ . Este sistema possui a mesma desordem posicional e a mesma DOS do sistema de referência; a única diferença é a ausência de correlação na distribuição das energias, que só está presente no sistema de referência. O segundo sistema teste possui a distribuição de uma rede cúbica simples, todos os sítios são igualmente espaçados, com o mesmo número de sítios do sistema referência. Neste, assumimos a energia de cada sítio com a distribuição de acordo com a distribuição Gaussiana descorrelacionada com a mesma média e variância da DOS do primeiro sistema teste e do sistema de referência. Para os dois sistemas teste, as mobilidades foram calculadas com uma média sobre 30 – 40 diferentes realizações para a distribuição Gaussiana de energias. O resultado da dependência da mobilidade com o campo para os dois sistemas teste e para o sistema referência são apresentados na figura 3.11 (a). Observamos que a mobilidade do sistema referência é maior que a mobilidade dos sistemas teste, algo que deve ser devido à correlação energética do sistema de referência.

Observando a forma destas curvas, nada podemos afirmar pois elas aparentam ter um comportamento bastante parecido. Para melhor analisar esse comportamento mostramos na figura 3.11 (b) a derivada logarítmica,  $d(\log \mu)/d(\sqrt{\Delta = eEa/\sigma})$ , em que a faixa de campo da dependência de PF é vista como um platô.

A dependência de PF varia em uma faixa entre  $0, 5 < \sqrt{\Delta = eEa/\sigma} < 1, 1$ . O platô

---

<sup>11</sup>A distribuição Gaussiana descorrelacionada de energia indica que as energias de cada um dos sítios é independente da energia de seus vizinhos

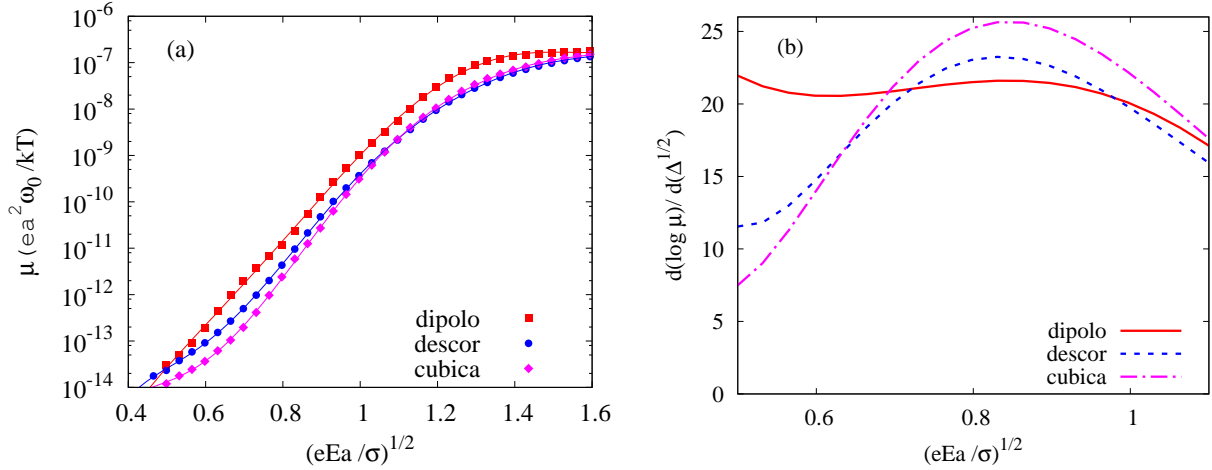


Fig. 3.11: Gráfico (a) mobilidade em escala logarítmica versus a raiz quadrada do campo elétrico adimensional para três diferentes sistemas. Sistema referência (dipolo) com desordem posicional e desordem energética devido ao resultado da distribuição de energias polarizadas. O primeiro sistema (descor) com mesma morfologia do sistema referência. O segundo sistema (cubica) com distribuição morfológica idêntica a uma rede cúbica simples. Em ambos os sistemas teste a energia dos sítios distribuída de acordo com a distribuição Gaussiana de energias de polarização do sistema referência no entanto sem correlação de curto alcance. Gráfico (b) mostra a derivada do logaritmo da mobilidade para os três sistemas. A dependência de PF aparece como um platô e fica evidente somente do sistema referência.

é observado somente na curva que representa o sistema referência. A ausência clara do platô nos sistemas teste indica que a desordem posicional sozinha não é responsável pela dependência de PF, e a presença da correlação de curto alcance na distribuição das energias de polarização é um fator necessário.

A dependência de PF é devida à correlação energética de curto alcance intrínseca para a distribuição de energia de polarização em um sistema espacialmente desordenado. O modelo de desordem energética apresentado neste trabalho é intimamente conectado com a desordem posicional e a dependência de PF é um efeito conjunto destas duas desordens - energética e posicional. A correlação energética é grande para vizinhos próximos, conforme visto no capítulo 2 na figura 2.7 (a), que por sua vez têm taxas de hopping maiores devido ao decaimento exponencial com a distância da taxa.

Após determinada a expressão (3.19), utilizamos esta para comparar com resultados experimentais. Para esta comparação, escolhemos medidas obtidas a partir de um experimento de TOF realizado em  $\text{Alq}_3$ <sup>12</sup>. Veja no gráfico 3.12 os dados obtidos por Fong et al.

<sup>12</sup> $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$  - Tris(8-hidroxyquinolinato)aluminium.



em 2006 [39] juntamente com o ajuste obtido através da expressão (3.19).

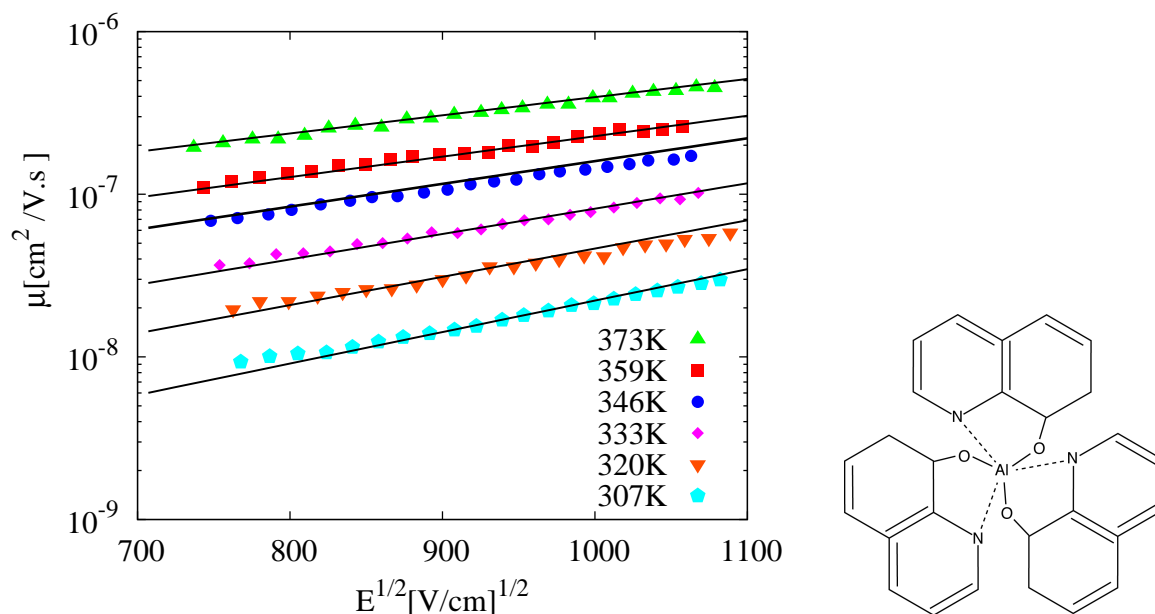


Fig. 3.12: Gráfico experimental da mobilidade de buracos, em escala logarítmica, para uma molécula de  $\text{Alq}_3$  versus raiz do campo elétrico para valores de temperatura entre 373K e 307K com o ajuste obtido a partir da expressão (3.19). Estes dados foram tirados das referências [39]. À direita do gráfico, apresentamos uma ilustração da molécula de  $\text{Alq}_3$  que é a molécula em análise nesse sistema.

Apesar de ajustar satisfatoriamente os dados experimentais, nosso modelo ainda apresenta falhas, pois os valores de  $\alpha$  e  $a$  obtidos do ajuste não condizem com os valores reais da molécula. Neste caso obtivemos através do ajuste valores de  $\alpha = 0,00272 \text{ \AA}^3$  e  $a = 0,576 \text{ \AA}$ , enquanto os valores reais da molécula são aproximadamente  $\alpha = 30 \text{ \AA}^3$  e  $a = 6 \text{ \AA}$  [39], o que comprova que nosso modelo de esferas rígidas polarizáveis não representa corretamente essa molécula. O fato de não ter sido possível ajustar quantitativamente os resultados para a molécula de  $\text{Alq}_3$  pode ser devido ao fato de que o sistema de esferas rígidas não é um bom sistema para representar esta molécula. A molécula de  $\text{Alq}_3$  apresenta uma geometria plácida, enquanto estamos tentando descrevê-la como esferas. Outro motivo pode ser que, apesar de descrever o comportamento de PF, a energia de polarização não seja o principal fator responsável pelo comportamento no  $\text{Alq}_3$ . Porém, este fato não tira a validade do nosso modelo, uma vez que vimos que a energia de polarização pode ser uma das causas físicas por trás da correlação de curto alcance na energia. Também é preciso deixar claro que consideramos uma única distribuição de esferas rígidas para descrever esse modelo, sendo que uma outra distribuição afetaria os resultados obtidos.

A física dessa discrepância pode ser explicada uma vez que  $\alpha = 30 \text{ \AA}^3$  é uma média entre  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$  e  $\alpha_{zz}$  da molécula inteira. Provavelmente no sistema desordenado cada molécula de  $\text{Alq}_3$  contribui com três estados localizados (um em cada quinolina) e, com certeza a polarizabilidade média de cada quinolina é muito menor do que  $30 \text{ \AA}^3$ . Quando as moléculas estão alinhadas face a face, (Pi- stacking) o que entra em jogo é a polarizabilidade transversa do sistema. Outro fato que deve ser levado em conta é que o  $\text{Alq}_3$  é uma molécula polar.

## 3.5 Conclusões

Os principais resultados deste capítulo são os seguintes (*i*) a correlação de curto alcance presente na distribuição de energia de polarização em um meio desordenado é suficiente para produzir a mobilidade com uma clara dependência de PF, conforme visto nos gráficos da figura 3.7; (*ii*) a faixa de campo elétrico onde a dependência de PF está presente é bastante significativa quando comparado com a faixa de campo quando se leva em conta a interação da carga com dipolos permanentes [49] (ver figura 3.9); (*iii*) apesar de nosso modelo para representar um sólido molecular desordenado ser bastante simples, conseguimos extrair uma expressão, (3.19), para a dependência da mobilidade com a polarizabilidade molecular,  $\alpha$ , a separação média entre os sítios,  $a$ , o campo elétrico,  $E$ , e a temperatura,  $T$ .

Nosso modelo representa um avanço com relação aos modelos de hopping até o momento apresentados na literatura por levar em conta a conexão entre desordem posicional e energética. Alguns modelos incluem desordem energética e posicional, porém ambas as distribuições são usualmente tratadas como sendo desconectadas; e como vimos nos nossos resultados, que levam em conta a energia de polarização, deve haver uma conexão entre estas duas desordens.

A aplicabilidade do modelo apresentado neste capítulo em sistemas reais é um tanto crua, porém exemplos de sistemas de hopping com desordem posicional são muito poucos e, portanto, optamos pela simplicidade do modelo. Por outro lado, este modelo, em que consideramos distribuição das energias de polarização, é de grande relevância pois a energia de polarização está presente em todos os sistemas orgânicos desordenados, incluindo sistemas moleculares, polímeros conjugados e polímeros dopados molecularmente. Na maioria dos

---

sistemas, a distribuição de energias polarizadas é apenas uma das muitas fontes de desordem energética. Em sistemas moleculares polares, esta desordem sobrepõe-se à desordem causada pela interação da carga com os dipolos permanentes [48, 49]. Em sistemas de polímeros conjugados, uma desordem adicional está presente devida à distribuição dos comprimentos de conjugação. Em polímeros dopados molecularmente, as moléculas entre as quais ocorre o transporte polariza o polímero inerte. No caso de o polímero ser apolar a energia de polarização seria a principal fonte de desordem energética. Porém há uma importante diferença em relação ao nosso modelo - o transporte nos sítios não coincidiu com a polarização destes.

# Fotovoltagem de Superfície de um Sistema Modelado por uma Equação Mestra

Neste capítulo, apresentaremos o modelo baseado em uma equação mestra para descrever o experimento do transiente de fotovoltagem de superfície (SPV) em  $\text{TiO}_2$  nanoestruturado e os resultados numéricos obtidos a partir deste modelo. Apresentaremos também uma comparação de um resultado numérico com um resultado experimental obtido pelo grupo de pesquisa do Dr. Thomas Dittrich no Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie em Berlim, Alemanha.

## 4.1 Caracterização do Sistema

O  $\text{TiO}_2$  se tornou um dos mais promissores materiais semicondutores utilizados para filmes finos nanoporosos devido ao nível de energia apropriado, capacidade para adsorver moléculas de corantes, baixo custo e fácil preparação. Com isso, as estruturas compostas por nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  tornaram-se alvo de pesquisas, já que este material tornou-se muito importante em recentes desenvolvimentos tecnológicos em grandes áreas como: fotovoltaicos, armazenamento de energia (baterias, supercapacitores), sensoriamento, medicina e biofísica, entre outros.

O  $\text{TiO}_2$  nanoporoso é caracterizado por apresentar uma complicada estrutura de

nanopartículas e uma grande área de superfície interna. Em sistemas fotovoltaicos, as moléculas de corante são adsorvidas à superfície do  $\text{TiO}_2$  de modo a ficar na superfície da rede. A rede de  $\text{TiO}_2$  é um receptor dos elétrons injetados a partir da fotoexcitação da molécula de corante. Ela também fornece os caminhos entre os sítios onde os elétrons foram injetados até o eletrodo onde os elétrons serão coletados. A figura 4.1 mostra uma imagem de um filme de  $\text{TiO}_2$  nanoporoso, obtida por microscopia eletrônica de varredura. O esquema ao lado esquerdo desta mostra como as moléculas de corante são agregadas à rede de  $\text{TiO}_2$ .

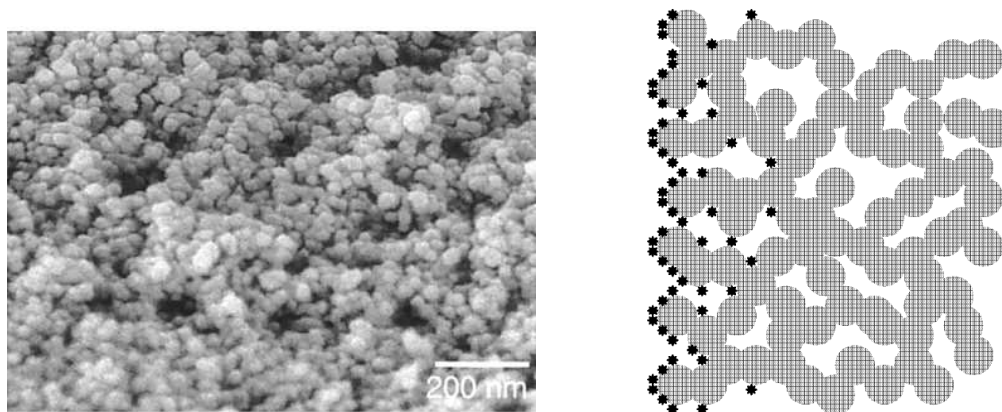


Fig. 4.1: Imagem de um filme de  $\text{TiO}_2$  nanocrystalino feita por microscopia eletrônica de varredura. O esquema à direita mostra como as moléculas de corante (círculos menores) são agregadas às nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (círculos maiores). Figuras retiradas das referências [104] e [64] respectivamente.

De acordo com Lagemaat et al. [105], acredita-se que o transporte dos elétrons através da camada de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  ocorre por difusão ambipolar. Neste caso, o transporte eletrônico é descrito para uma célula fotovoltaica, onde o  $\text{TiO}_2$  está imerso em um eletrólito<sup>1</sup>.

A morfologia do filme de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  influencia fortemente o transporte de elétrons. No  $\text{TiO}_2$  o elétron tem dois tipos de transporte difusivo, um no interior da nanopartícula e outro de uma nanopartícula para outra. O primeiro depende de um coeficiente de difusão que é um valor característico do  $\text{TiO}_2$  e o segundo depende da morfologia (porosidade) do filme. O coeficiente de difusão do  $\text{TiO}_2$  é independente da fase do material

<sup>1</sup>Juntamente com a rede de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , tem-se uma rede “negativa” de poros preenchidos por um solvente orgânico mais eletrólito. As moléculas de corante são agregadas à superfície de  $\text{TiO}_2$  de modo a encontrar-se na interface das duas redes. Os eletrólitos nos poros, o qual normalmente possuem grande força iônica, servem para o transporte de buracos no sistema, enquanto as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  são para o transporte de elétrons.

(anatase ou rutila<sup>2</sup>), do tamanho das nanopartículas (o tamanho médio das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  é em torno de 20 nm) e dos estados eletrônicos na superfície do material. Em um sistema baseado em  $\text{TiO}_2$  nanoporoso, o coeficiente de difusão varia aproximadamente entre  $10^{-4}$  e  $10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  dependendo da intensidade de luz - quanto mais baixa a intensidade de luz, menor será o coeficiente de difusão [106].

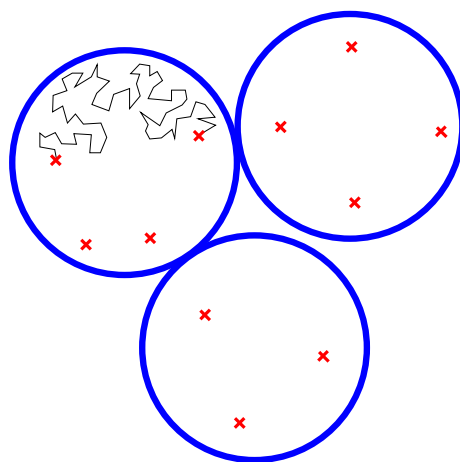


Fig. 4.2: Ilustração do transporte de elétrons por difusão intermeada por armadilhamentos nas nanopartículas. O elétron se move dentro das nanoesferas de  $\text{TiO}_2$  (representadas pelos círculos) por meio de difusão, ele sai esbarrando em defeitos cristalinos do sistema até ser aprisionado por uma nova armadilha. A difusão está representada pelo caminho aleatório e as armadilhas pelo “x”.

A dinâmica de transporte de elétrons em materiais nanoporosos têm um papel crucial tanto para a ciência básica quanto para a perspectiva de aplicações em dispositivos. Nos últimos anos, um grande número de pesquisas têm sido desenvolvidas no estudo de fenômenos de separação, difusão e recombinação de cargas que determinam o processo eletrônico desses materiais, bem como de dispositivos construídos a partir destes [56, 58, 59, 64, 106–110].

A principal motivação para o estudo a ser apresentado neste capítulo é verificar se a presença de fenômenos como a difusão de elétrons, a recombinação de elétrons e íons bem como as interações eletrostáticas são suficientes para descrever a dependência temporal do sinal de SPV em um sistema composto por  $\text{TiO}_2$  nanoporoso. Veja na figura 4.3 um exemplo de resultado experimental, tirados da literatura, para medidas do sinal de SPV em uma estrutura composta de  $\text{TiO}_2$ .

O gráfico na figura 4.3 mostra como a amostra reage ao pulso de luz emitido sob a sua

---

<sup>2</sup>O  $\text{TiO}_2$  ocorre na natureza em diferentes formas minerais, sendo elas: anatase, rutila e brookita. A mais comum destas é a fase rutila a qual também é uma fase de equilíbrio à altas temperaturas.

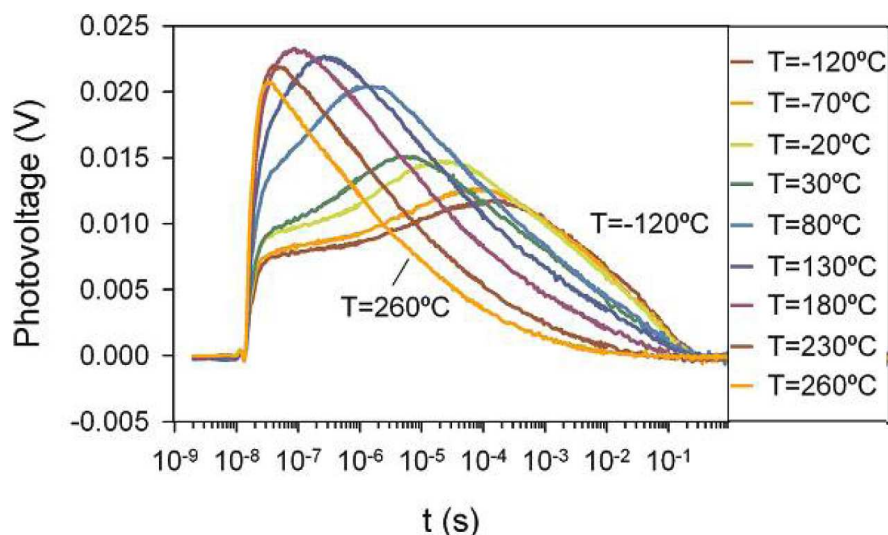


Fig. 4.3: Gráfico experimental que mostra medidas do transiente de SPV a diferentes temperaturas para o  $\text{TiO}_2$  poroso, na fase anatase. Este gráfico foi retirado da referência [59].

superfície. Podemos observar que o sinal de SPV é inicialmente nulo; este sinal é medido nos primeiros instantes corresponde ao tempo do pulso de luz e a separação das cargas devido à fotoexcitação. Na sequência, é importante observar o aumento abrupto do sinal, sendo que este corresponde ao processo de difusão no sistema. O sinal máximo para o SPV é definido como sendo o tempo de relaxação onde as cargas atingem uma separação máxima [60]. E finalmente vemos a recombinação onde ocorre o decréscimo do sinal. A figura 4.4 tenta dar uma ideia geral de como esses processos acontecem.

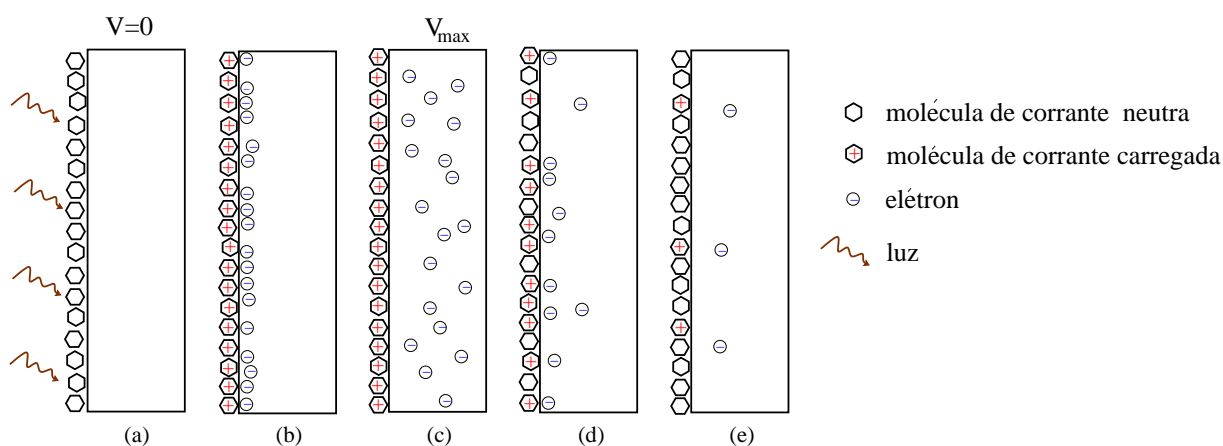


Fig. 4.4: Esta figura descreve os possíveis processos que contribuem para o comportamento do sinal de SPV em uma amostra de  $\text{TiO}_2$  sensibilizado por moléculas de corante na superfície. (a) Excitação pela incidência de luz, tendo  $V = 0$  (b) separação de cargas inicial, (c) difusão, obtendo a tensão máxima (d) e (e) recombinação.

A cada momento, a medida da fotovoltagem corresponde ao campo elétrico gerado

devido à separação espacial do elétron e da molécula de corante carregada. Primeiramente, um pulso de laser produz uma excitação eletrônica na molécula de corante (a). Os elétrons são injetados do corante fotoexcitado para a camada de  $\text{TiO}_2$ , deixando uma carga positiva no corante (b). Este processo de separação de carga leva alguns fento segundos ( $10^{-15}$  s) para ocorrer; esta é uma injeção ultra-rápida da molécula de corante para o  $\text{TiO}_2$ . Esse processo de separação produz uma distribuição inicial de elétrons muito próxima da superfície e é nesse momento que começa a aparecer o sinal de SPV. Subsequentemente, a difusão de elétrons aumenta a separação de cargas e, conseqüentemente, o sinal de SPV atinge um valor máximo (c). Durante todo o processo ocorre recombinação entre elétrons próximos à interface e os corantes carregados, com isso o número total de elétrons livres começará a reduzir e conseqüentemente reduzirá também o sinal de SPV (d) até que ocorra a recombinação de todas as moléculas de corante carregadas (e). Lembrando que neste nosso experimento não há presença do eletrólito, como na célula de Grätzel.

A descrição da figura 4.4 pode ser comparada com o gráfico experimental apresentado na figura 4.3. Para os primeiros instantes de tempo, antes e durante a chegada do pulso de luz e da separação de cargas, observamos onde o sinal de SPV é nulo, o que correspondem aos momentos (a) e (b). Para o momento (c) que corresponde à difusão, vemos como um aumento abrupto no sinal de SPV. O momento (d) é observado como o decréscimo do sinal até ocorrer a recombinação total e o sinal tender a zero (e).

No gráfico experimental, apresentado na figura 4.3 é importante observar o comportamento do sinal de SPV a diferentes temperaturas. Observa-se que o sinal de SPV apresenta comportamentos diferentes a baixas e a altas temperaturas. Observando as medidas a altas temperaturas vemos que, conforme  $T$  vai diminuindo, o sinal de SPV aumenta até atingir um sinal máximo à temperatura de aproximadamente  $100^\circ\text{C}$ , e depois desse máximo o sinal começa a diminuir. O comportamento do sinal de SPV a baixas temperaturas deve-se ao fato de que a difusão é um processo ativado termicamente, o que torna o sinal extremamente dependente da recombinação, uma vez que a difusão é extremamente lenta. No entanto, a altas temperaturas a fotovoltagem é controlada primeiro por uma rápida difusão e então por recombinação, sendo que a recombinação é retardada pela difusão de elétrons [59, 63].



## 4.2 O Modelo da Equação Mestra para o Transiente de Fotovoltagem de Superfície

Nesta seção, vamos descrever como construímos o modelo para o experimento do transiente de SPV usando uma equação mestra. Este modelo envolve fenômenos de difusão de elétrons, recombinação de elétrons e íons, bem como a presença de potencial eletrostático devido aos elétrons e íons.

Um sistema de  $\text{TiO}_2$  possui armadilhas eventuais. Na maior parte do tempo, os elétrons se difundem na banda de condução dentro do  $\text{TiO}_2$  e eventualmente são aprisionados por algumas impurezas do sistema, veja figura 4.2. Para modelar um sistema, como o  $\text{TiO}_2$ , a maneira mais conveniente é descrever o sistema considerando um número  $N$  de sítios, representando as armadilhas, distribuídos de forma uniformemente desordenada dentro de um certo volume  $V$ . Esse volume  $V$  representa todo o sistema  $\text{TiO}_2$  nanoestruturado, de modo que nosso modelo não descreve o transporte do elétron de uma nanopartícula para outra de modo diferente do transporte no interior da nanopartícula. Todo o transporte entre armadilhas será descrito por uma única constante de difusão representando um parâmetro efetivo. Esse parâmetro efetivo depende da difusão dentro das nanopartículas e entre as nanopartículas (portanto o coeficiente de difusão deve aumentar com a diminuição da porosidade). Uma justificativa para ignorar a natureza discreta das nanopartículas é que a distribuição típica das distâncias em que os elétrons se afastam dos corantes (o parâmetro  $d_s$  da equação (1.2)) é de aproximadamente  $4 \times 10^3 \text{ \AA}$ , que é muito maior que o diâmetro das nanopartículas ( $200 \text{ \AA}$ ).

O volume médio por sítio é  $v$ , e o volume ao longo da direção horizontal  $z$  será dividido em faixas de largura  $v^{1/3}$  - que corresponde à separação média intersítios, veja a ilustração na figura 4.5.

Na figura 4.5, os hexágonos que estão na primeira faixa de  $z$  à esquerda, na figura, representam as moléculas de corantes (os íons) que injetam elétrons no sistema em consequência da fotoexcitação - é nesta faixa que fisicamente acontece a separação de cargas. Os círculos, à direita da primeira faixa, representam as armadilhas na matriz de  $\text{TiO}_2$  - são nestas faixas onde irão ocorrer a difusão e o armadilhamento.

Usando uma equação mestra, modelamos a ocupação eletrônica em cada sítio. As

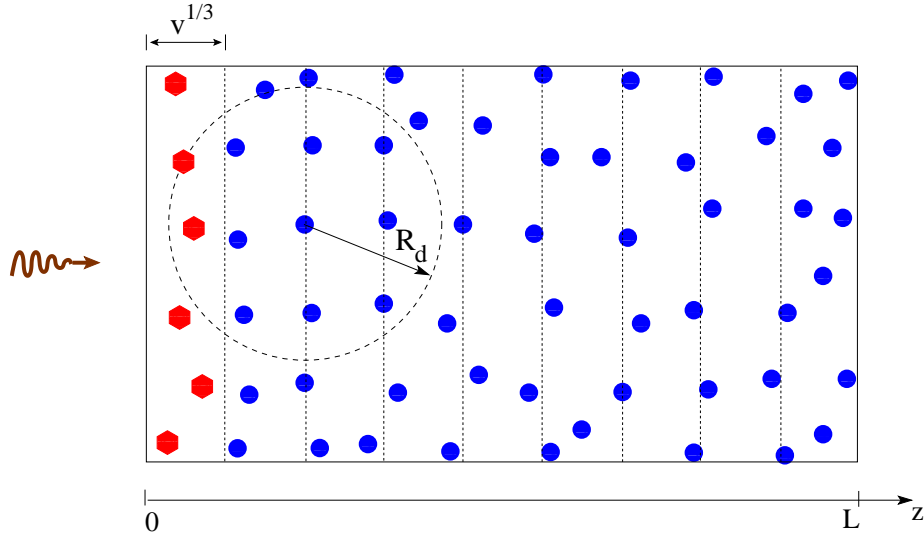


Fig. 4.5: Esta figura esquemática representa uma matriz de  $\text{TiO}_2$ , onde à esquerda na figura, na primeira faixa de  $z$  representada pelos hexágonos, estão simbolizadas as moléculas de corantes que injetam elétrons no sistema em decorrência da fotoexcitação. À direita na figura, representadas pelos círculos, ficam as armadilhas na rede de  $\text{TiO}_2$ , que em nosso sistema são representadas pelos sítios. Nesta figura  $v^{1/3}$  corresponde a separação média entre os sítios,  $R_d$  é o raio de busca que verifica quais são os sítios vizinhos de um dado sítio central e  $L$  é o comprimento do sistema.

taxas de transição entre os sítios foram projetadas para modelar o movimento difusivo do elétron dentro da nanopartícula de  $\text{TiO}_2$ , assim como a dinâmica de aprisionamento e liberação no  $\text{TiO}_2$  e a recombinação de elétrons no  $\text{TiO}_2$  com os buracos nas moléculas de corante. Assumimos o sistema como sendo fechado - elétrons e buracos não deixam o sistema.

Para cada sítio regular do sistema atribuímos dois níveis de energia. O primeiro nível de energia é o nível difusivo com energia definida por  $u_n^{(d)} = -e\varphi_n$ , sendo  $e$  a carga elementar e  $\varphi_n$  o potencial eletrostático no sítio  $n$  devido à distribuição de carga. O segundo nível de energia é o nível armadilha (nível de impureza). Este nível é energeticamente desordenado e com energia definida por  $u_n^{(t)} = \varepsilon_n - e\varphi_n$ , sendo que  $\varepsilon_n$  é a energia negativa obtida através de uma distribuição exponencial [111],

$$p(\varepsilon) = \frac{1}{kT_0} e^{\varepsilon/kT_0} \Theta(-\varepsilon). \quad (4.1)$$

sendo que  $kT_0$  dá a largura da distribuição e  $\Theta(-\varepsilon)$  é a função de Heaviside. Na ilustração 4.6, mostramos um esquema para as energias dos níveis armadilha e difusivo em um mesmo sítio.

No sistema não há presença de campo elétrico externo aplicado. Para os sítios corantes (hexágonos), consideramos somente o nível difusivo, uma vez que quando o elétron

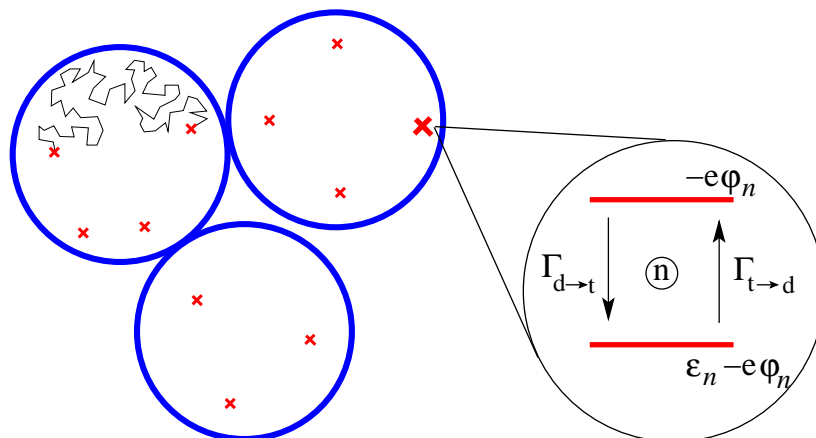


Fig. 4.6: Esquema ilustrativo dos níveis armadilha e difusivo em um mesmo sítio com as respectivas energias.  $\Gamma_{t \rightarrow d}$  representa a taxa de transição do nível armadilha para o nível difusivo e,  $\Gamma_{d \rightarrow t}$  representa a transição do nível difusivo para o armadilha.

difunde para o sítio corante ocorre a recombinação elétron-íon e o corante passa a ser neutro. A maneira como um elétron sai de uma armadilha para o sítio difusivo imediatamente acima dele é descrita como hopping entre níveis, enquanto a difusão representa o movimento em que o elétron, que acabou de sair de uma armadilha, sai esbarrando em defeitos cristalinos do sistema até ser aprisionado por uma nova armadilha. Usaremos a notação  $P_n$  para descrever a população eletrônica no nível difusivo em um dado sítio  $n$  e  $P_n^{(t)}$  para a população eletrônica no nível armadilha do sítio  $n$ .

Em um sistema físico real, o elétron não consegue fazer o hopping diretamente de uma armadilha para outra pois as distâncias entre essas, em geral, são muito grandes<sup>3</sup> - da ordem de  $20 \text{ \AA}$ . Logo, não existe nenhum termo de hopping direto entre as armadilhas. Portanto, o elétron difunde dentro do  $\text{TiO}_2$  entre armadilhas até ser aprisionado por uma nova armadilha [109]. É devido ao fato dessas distâncias serem muito grandes que veio a necessidade de incluir o efeito difusivo no transporte de carga no sistema, que é uma diferença importante em relação ao modelo usado nas seções anteriores para descrever o transporte em sistemas orgânicos desordenados.

A seguir, descreveremos separadamente a modelagem de cada um dos fenômenos considerados neste modelo.

<sup>3</sup>Em sistemas orgânicos desordenados, como considerado no capítulo 3, a distância entre as moléculas é da ordem de  $6 \text{ \AA}$ , considerada pequena. Logo, foi possível utilizar a taxa de hopping entre armadilhas e também não havia difusão nesses sistemas.

### 4.2.1 Taxas de Transição

Nesta seção, apresentaremos como são descritas as taxas de transição entre níveis difusivos em dois sítios diferentes, a chamada taxa de difusão, bem como as taxas de transição entre níveis difusivo e armadilha em um mesmo sítio.

As taxas de transição entre os níveis difusivos em diferentes sítios são propostas para modelar a difusão de elétrons não aprisionados no  $\text{TiO}_2$ .

O campo elétrico,  $\mathbf{E}$ , surge no sistema devido aos íons positivos e aos elétrons. Na descrição a seguir, vamos supor simetria nas direções  $x$  e  $y$  de modo que os campos vetoriais  $\mathbf{j}$  e  $\mathbf{E}$  só dependem de  $z$  e só têm componente  $z$ . A densidade de corrente de elétrons pode ser escrita como:

$$\mathbf{j} = eD\nabla n + e\mu n\mathbf{E} , \quad (4.2)$$

sendo  $e$  a carga elementar,  $\mu$  a mobilidade eletrônica,  $n$  a densidade numérica de elétrons e  $D$  coeficiente de difusão eletrônico no  $\text{TiO}_2$ .

A equação da continuidade expressa a conservação local de cargas e pode ser escrita na forma:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{e} \nabla \cdot \mathbf{j} . \quad (4.3)$$

Tomando a divergência de (4.2) e usando (4.3) temos a equação da difusão para  $n$  na presença do campo elétrico:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \nabla \cdot (D\nabla n + \mu n\mathbf{E}) . \quad (4.4)$$

Podemos reescrever (4.4) como:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\nabla^2 n + \mu \nabla n \cdot \mathbf{E} + \mu n \nabla \cdot \mathbf{E} . \quad (4.5)$$

Precisamos discretizar esta equação em um grupo de pontos distribuídos randomicamente, considerando  $n$  como sendo a população dos níveis difusivos em cada sítio. Considere a seguinte soma:

$$\frac{1}{N_d} \sum_k \frac{6D}{R_{kn}^2} \{ P_k \min[1, e^{[\varphi_n - \varphi_k]/kT}] - P_n \min[1, e^{[\varphi_k - \varphi_n]/kT}] \} . \quad (4.6)$$

Nesta expressão, a soma em  $k$  é sobre os  $N_d$  sítios distantes em até um raio  $R_d$  do sítio  $n$  (veja a figura 4.5),  $\mathbf{R}_{kn}$  é o vetor do sítio  $n$  ao sítio  $k$  e  $\varphi_k$  é o potencial eletrostático

no sítio  $k$ . Assumindo suaves variações de  $P$  e  $\varphi$  e usando a expansão de Taylor em torno do sítio  $n$ , em segunda ordem, reduzimos (4.6) para:

$$\frac{1}{N_d} \sum_k \frac{6D}{R_{kn}^2} \left[ \frac{1}{2} \mathbf{R}_{kn} \cdot \nabla(\nabla P_n) \cdot \mathbf{R}_{kn} - \frac{e}{2kT} (\nabla \varphi_n \cdot \mathbf{R}_{kn})(\nabla P_n \cdot \mathbf{R}_{kn}) \right] - \frac{1}{N_d} \sum_k \frac{6D}{R_{kn}^2} \left[ \frac{e}{2kT} P_n (\mathbf{R}_{kn} \cdot \nabla(\nabla \varphi_n) \cdot \mathbf{R}_{kn}) \right], \quad (4.7)$$

sendo que, devido à isotropia na distribuição de sítios, usamos  $\sum_k \mathbf{R}_{kn}/R_{kn}^2 = 0$ . Esta mesma isotropia permite-nos utilizar:

$$\sum_k \frac{(\mathbf{R}_{kn})_\rho (\mathbf{R}_{kn})_\beta}{R_{kn}^2} = \frac{N_d}{3} \delta_{\rho,\beta}, \quad (4.8)$$

sendo  $\rho$  e  $\beta$  índices cartesianos. No limite de campos suaves, e usando que  $\mathbf{E}_n = -\nabla \varphi_n$ , obtemos que a expressão (4.7) é equivalente a

$$D \nabla^2 P_n + \frac{eD}{kT} \nabla P_n \cdot \mathbf{E}_n + \frac{eD}{kT} P_n \nabla \cdot \mathbf{E}_n, \quad (4.9)$$

o que é exatamente a versão discretizada do lado direito da equação (4.5), se levarmos em conta a relação de Einstein,  $\mu = eD/kT$ .

Sendo assim, baseado nos argumentos apresentados acima, consideramos as taxas de transição entre dois níveis difusivos como sendo representado pela seguinte expressão:

$$W_{k \rightarrow n} = \frac{6D}{N_d R_{kn}^2} \min [1, e^{e(\varphi_n - \varphi_k)/kT}]. \quad (4.10)$$

Esta taxa é modificada no caso em que um dos sítios esteja representando um sítio corante. Para incluir a possibilidade de recombinação dos elétrons com os íons na primeira faixa de  $z$ , consideramos que a taxa que envolve sítios corante é do tipo puramente absorvedora, ou seja, o elétron pode somente difundir para o sítio corante, porém não pode difundir dele para os demais sítios. Portanto, se  $k$  é um sítio corante a taxa de transição desse sítio  $k$  para qualquer outro sítio  $n$  do sistema será:

$$W_{k \rightarrow n} = 0. \quad (4.11)$$

Este sítio corante pode receber elétrons - o elétron pode entrar nesse sítio corante mas não pode sair dele - isso caracteriza uma recombinação definitiva. No entanto, há um limite para este processo, cada corante pode recombinar somente com um único elétron.

Este limite da difusão para o sítio corante foi incluído usando o termo de exclusão de Pauli,  $(1 - P_n)$ . Portanto, se  $n$  for um sítio corante a taxa de transição para esse sítio é dada por:

$$W_{k \rightarrow n} = \frac{6D}{N_d R_{kn}^2} \min [1, e^{e(\varphi_n - \varphi_k)/kT}] (1 - P_n) , \quad (4.12)$$

isto significa que se o sítio corante já estiver preenchido ( $P_n = 1$ ) será impossível outro elétron chegar nele. Como nenhum outro elétron pode sair ou chegar desse sítio corante, significa então que ele “desaparece” do sistema. Fisicamente, significa que ocorreu uma recombinação elétron-íon e o corante passou a ser neutro (no nosso sistema, estamos ignorando a difusão ambipolar em que o íon é arrastado para dentro do sistema pelo elétron durante o processo de difusão [106, 109], já que não há presença de eletrólito).

A taxa de transição entre os níveis difusivo e armadilha de cada sítio regular  $n$  é ativado termicamente e, para descrever essa taxa, usamos então a taxa de Miller-Abrahams

$$\Gamma_{d \rightarrow t}^n = \omega_0, \quad \Gamma_{t \rightarrow d}^n = \omega_0 e^{\varepsilon_n/kT} . \quad (4.13)$$

$\varepsilon_n$  é a energia do nível armadilha do sítio  $n$  (veja ilustração 4.6).

Na figura 4.7 é mostrado um esquema das transições entre dois níveis difusivos, definidas pela expressão (4.12).

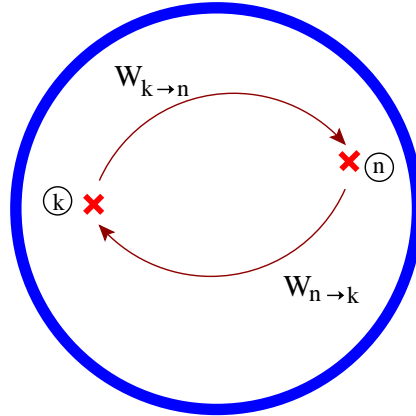


Fig. 4.7: Esta figura representa as taxas de transições entre dois níveis difusivos,  $W_{k \rightarrow n}$  e  $W_{n \rightarrow k}$ , definidos pela expressão (4.10).

## 4.2.2 O Potencial Eletrostático

Uma vez que não há campo elétrico externo aplicado, a causa física do campo elétrico são os elétrons no  $\text{TiO}_2$  e os buracos nas moléculas de corante da amostra. Como as taxas

envolvem o valor do potencial eletrostático em cada sítio, precisamos determiná-lo a cada instante de tempo. O nosso sistema não possui simetria transversal pois, numa determinada faixa, podem existir populações diferentes ao longo dessa, mas por questões de simplicidade do modelo, ignoramos essa não uniformidade transversal e assumimos que  $\varphi$  depende somente da coordenada  $z$ . A cada instante de tempo precisamos da carga líquida entre as posições  $z$  e  $z + dz$ . Sendo assim, a densidade de carga entre  $z$  e  $z + dz$  é definida por:

$$\bar{\rho}(z) = \frac{1}{N_z} \sum_n \rho_n, \quad (z < z_n \leq z + dz), \quad (4.14)$$

sendo  $N_z$  o número de sítios entre  $z$  e  $z + dz$  em questão. Se  $n$  é um sítio regular,  $\rho_n = -e(P_n + P_n^{(t)})/v$ , se  $n$  for um sítio corante,  $\rho_n = e(1 - P_n)/v$ .

Como o sistema é globalmente neutro,  $\int_0^L \bar{\rho}(z) dz = 0$ , e assumindo que o comprimento do sistema,  $L$ , é suficientemente grande<sup>4</sup>,  $E(0) = E(L) = 0$ , com isso obtemos:

$$E(z) = \frac{1}{\epsilon} \int_0^z \bar{\rho}(z') dz', \quad (4.15)$$

$$\varphi(z) = \frac{1}{\epsilon} \left[ \int_0^z z' \bar{\rho}(z') dz' - z \int_0^z \bar{\rho}(z') dz' \right], \quad (4.16)$$

sendo que  $\varphi(L)$  corresponde ao sinal de SPV e  $\epsilon$  à constante dielétrica. Na prática usamos  $dz = v^{1/3}$ , veja na figura 4.5, e colocamos todos os sítios corantes fixos na primeira faixa de  $z$ .

A cada instante de tempo, usamos as populações nos sítios para determinar o potencial eletrostático em cada faixa de  $z$  usando (4.14) e (4.16). Esses valores de  $\varphi$  foram usados nas taxas no instante de tempo seguinte.

### 4.2.3 A Equação Mestra

Com as taxas apresentadas na seção anterior, podemos então escrever uma equação mestra para os níveis difusivos no sítio  $n$  como:

$$\frac{dP_n}{dt} = \sum_k [W_{k \rightarrow n} P_k - W_{n \rightarrow k} P_n] + \Gamma_{t \rightarrow d} P_n^{(t)} - \Gamma_{d \rightarrow t} P_n (1 - P_n^{(t)}). \quad (4.17)$$

Quando o sítio  $n$  for um corante, os dois últimos termos da expressão (4.17) desaparecerão, já que as transições entre os níveis armadilha e difusivo só acontecem em sítios

---

<sup>4</sup>O sistema ser suficientemente grande significa que, durante o movimento, os elétrons nunca alcançarão distâncias muito longas, comparado com  $L$ , das moléculas de corante.

regulares. O termo de exclusão de Pauli é incluído para os níveis armadilha dado que estes são estados eletrônicos genuinamente localizados.

A equação mestra para os níveis armadilha em um sítio regular  $n$  da rede é definida como:

$$\frac{dP_n^{(t)}}{dt} = -\Gamma_{t \rightarrow d} P_n^{(t)} + \Gamma_{d \rightarrow t} P_n (1 - P_n^{(t)}) . \quad (4.18)$$

As equações (4.17) e (4.18) conservam a população eletrônica total,  $\sum_n (P_n + P_n^{(t)})$ , com  $P_n^{(t)}$  ausente no caso de  $n$  ser um sítio corante.

Consideramos como condição inicial todos os sítios desocupados com exceção dos níveis difusivos na rede regular de sítios situados na segunda faixa de  $z$ , veja na figura 4.5, e o número total desses elétrons sendo igual ao número total de sítios corante. Esta condição modela o experimento do transiente de SPV imediatamente após o momento em que as moléculas de corante injetam seus elétrons dentro do TiO<sub>2</sub> - situação (b) da figura 4.4. Com esta condição inicial o estado assintótico, em  $t \rightarrow \infty$ , será aquele em que todos os elétrons estarão situados nos sítios corante e todos os demais sítios estarão desocupados, situação (e) na figura 4.4.

Para usar essas equações, precisamos especificar seis parâmetros do sistema, sendo eles a constante de difusão efetiva para o TiO<sub>2</sub>,  $D$ , a frequência da taxa de aprisionamento e liberação,  $\omega_0$ , o volume por sítio,  $v$ , a temperatura,  $T$ , a largura da distribuição exponencial de energia das armadilhas,  $kT_0$ , e a permissividade do TiO<sub>2</sub>,  $\epsilon$ .

A versão adimensional da equação mestra usa  $\omega_0^{-1}$  como escala de tempo,  $v^{1/3}$  como escala de distância e  $kT$  como escala de energia. A equação mestra adimensional acaba sendo definida em termos de apenas três parâmetros adimensionais:  $D/(\omega_0 v^{2/3})$ ,  $e^2/(\epsilon kT v^{1/3})$  e  $T_0/T$ . Isto implica que o sinal adimensional de SPV,  $eV/kT$  contra  $\omega_0 t$ , depende somente destes três parâmetros.

### 4.3 Transiente de Fotovoltagem de Superfície para um Sistema de TiO<sub>2</sub>

Em nossa análise numérica, fixamos três dos seis parâmetros que caracterizam o sistema como sendo:  $T_0 = 300$  K,  $v^{1/3} = 2$  nm e  $\omega_0 = 10^{11}$  Hz e consideramos nosso sistema uniformemente desordenado, com 125 sítios, e dividimos a direção  $z$  em 5 faixas



para determinar a carga líquida entre  $z$  e  $z + dz$ .

Na figura 4.8 são apresentados resultados numéricos para a dependência temporal do sinal de SPV onde são utilizados dois diferentes valores para a constante dielétrica estática<sup>5</sup>,  $\epsilon/\epsilon_0$ , e a variável principal é o coeficiente de difusão. Para todos os casos foi utilizada uma mesma distribuição de sítios e energias.

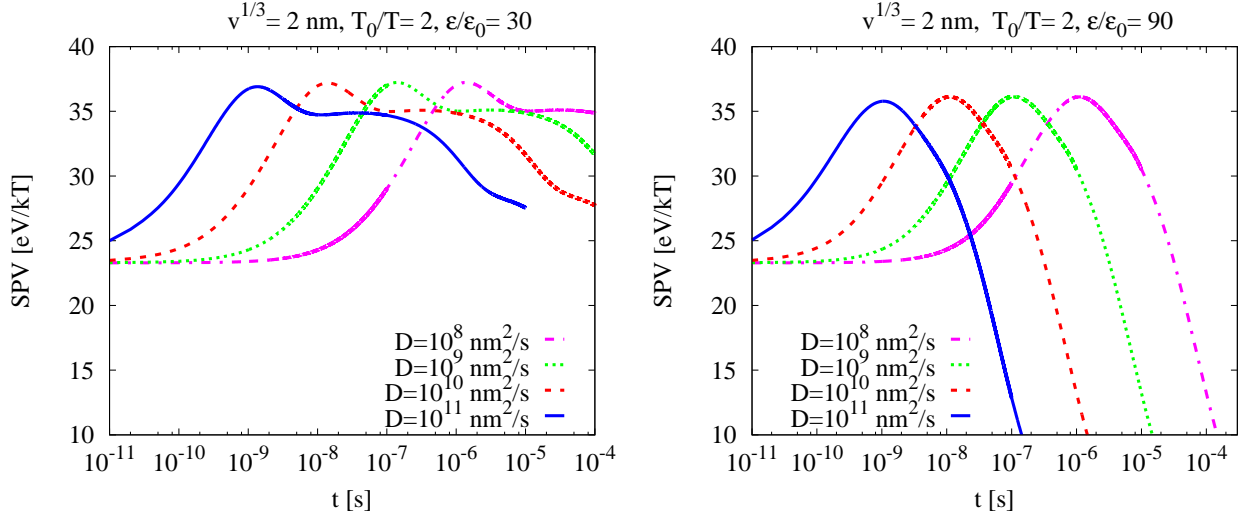


Fig. 4.8: Gráficos da fotovoltagem versus o tempo em escala logarítmica para diferentes valores da constante dielétrica estática e diferentes valores do coeficiente de difusão.

O primeiro fato a ser observado nos gráficos da figura 4.8 é que o modelo descreve razoavelmente bem o sinal de SPV observado nos experimentos (veja figura 4.3). Primeiramente, temos a difusão com o aumento do sinal e depois a recombinação entre elétron e íons verificados pelo decréscimo do sinal. Observando esses gráficos, vemos a influência dos diferentes valores de  $D$  no sinal de SPV. Examinando os resultados vemos que, independente do valor atribuído à constante dielétrica estática, o coeficiente de difusão apenas translada o sinal de SPV no tempo, o eixo horizontal, sem apresentar alguma mudança significativa na forma das curvas. Essa influência de  $D$  no sinal de SPV pode ser entendida se olharmos para a expressão da taxa de transição entre os sítios difusivos, ver equação (4.10) e (4.12). Nesta expressão, a constante de difusão aparece apenas como um pré-fator, isso acaba fazendo com que  $D$  apenas mude a escala de tempo do sinal de SPV. Percebemos que quanto maior o valor de  $D$  mais rápido ocorre a difusão e consequentemente a recombinação no sistema.

<sup>5</sup>O TiO<sub>2</sub> na fase anatase possui uma constante dielétrica estática entre 30 – 40 [112–114], enquanto a fase rutila possui uma constante entre 86 – 170 [114, 115]. A fase rutila é termodinamicamente mais estável que a fase anatase.

O segundo fato a ser observado nos gráficos em questão é a mudança significativa no comportamento do sinal de SPV com a mudança no valor da constante dielétrica estática. Para melhor entender este fato, na figura 4.9 são apresentados diferentes resultados para sistemas com os mesmos parâmetros onde a única variável é a constante dielétrica.

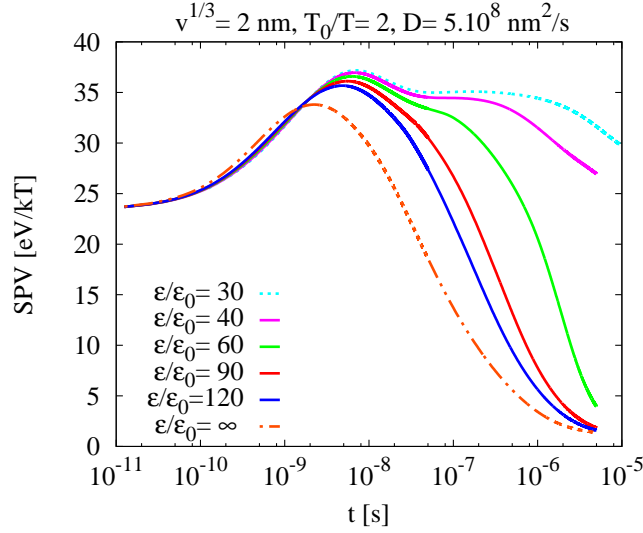


Fig. 4.9: Gráficos da fotovoltagem versus o tempo em escala logarítmica para diferentes valores da constante dielétrica adimensional,  $\epsilon/\epsilon_0$ .

Observando o comportamento da fotovoltagem para diferentes valores da constante dielétrica adimensional vemos que, no primeiro momento, independente do valor da constante  $\epsilon/\epsilon_0$ , a separação das cargas não é afetada. A física nos primeiros instantes de tempo representa os elétrons que estão se afastando dos íons positivos logo após a separação das cargas, momento este em que o sinal de SPV cresce dando origem ao primeiro pico - a difusão dos elétrons ocorre normalmente em todos os casos. Na segunda etapa do processo, os elétrons começam a se reaproximar dos íons, o que faz o sinal da fotovoltagem diminuir. No entanto, quando temos um baixo valor para a constante dielétrica, depois da reaproximação rápida inicial (dando origem ao primeiro pico a tempos pequenos), por alguma razão ocorre uma alteração no sinal de SPV, onde os elétrons passam a se aproximar mais lentamente dos íons positivos (dando origem ao “ombro” a tempos grandes), lembrando que em nosso sistema os íons positivos estão parados.

Comparando os dados para diferentes valores de  $\epsilon/\epsilon_0$ , o que fica evidente é que o sinal demora um tempo muito maior para decair a zero quando o valor de  $\epsilon/\epsilon_0$  é muito pequeno e a interação eletrostática é mais relevante. Para valores de  $\epsilon/\epsilon_0$  pequeno, o sinal de SPV

se mantém mais expandido - o elétron se afasta do íon e demora para retornar e recombinar com este. A repulsão elétron-elétron tem um efeito líquido de dispersar o grupo de elétrons que deveriam andar inicialmente no sentido oposto ao íons positivos, e depois no sentido a encontrar estes. O segundo pico é devido a esse grupo de elétrons que está se afastando dos íons positivos e, devido à física da repulsão elétron-elétron, os elétrons se dispersam e alguns deles ficam espalhados pela amostra e acabam levando mais tempo para retornar e recombinar com os íons positivos.

No limite de  $\epsilon/\epsilon_0$  grande,  $\epsilon/\epsilon_0 \rightarrow \infty$ , o parâmetro adimensional  $e^2/(\epsilon k T v^{1/3})$  será nulo, e obtém-se o caso sem interação eletrostática, pois uma constante dielétrica infinita elimina qualquer tipo de interação.

Para melhor entender o que está acontecendo com o sistema, podemos olhar para os histogramas gerados para as densidades de cargas em dois diferentes instantes de tempo. Na figura 4.10 apresentamos as densidades de cargas para os instantes  $t = 10^{-8}$  e  $10^{-5}$  s. Todos os dados apresentados a seguir para as densidades de cargas foram gerados para um sistema com  $v^{1/3} = 2$  nm,  $T_0/T = 2$ , os mesmos dados que geraram as curvas  $D = 10^{10}$  nm<sup>2</sup>/s nos gráficos apresentados na figura 4.8.

Nos histogramas apresentados na figura 4.10 (a) e (b), que correspondem ao instante de tempo  $t = 10^{-8}$  s, não observamos nenhuma mudança significativa no comportamento das densidades de carga para os casos de constante dielétrica adimensional  $\epsilon/\epsilon_0 = 30$  e 90. Também para instantes de tempo anterior a este, as densidades para ambas constantes apresentam o mesmo comportamento. Isso pode ser confirmado nos gráficos da figura 4.9 onde também não é possível observar mudança alguma no comportamento do sinal de SPV com o aumento da constante dielétrica.

Na figura 4.10 (c) e (d) que correspondem ao instante de tempo  $t = 10^{-5}$  s, podemos observar uma mudança na densidade de carga tanto no nível armadilha quanto no nível difusivo. Observamos nestes dois histogramas que a quantidade de recombinações já efetuadas é bem maior no caso  $\epsilon/\epsilon_0 = 90$  (altura da primeira faixa à esquerda), enquanto no caso  $\epsilon/\epsilon_0 = 30$  há ainda uma certa quantidade de elétrons no interior do  $\text{TiO}_2$ . A densidade de armadilhas, na primeira faixa, tende a 1 já que  $\rho_n = e(1 - P_n)/v$  para o sítio corante, ou seja, a densidade de armadilhas tendendo a 1 significa que o sítio corante tornou-se neutro.

O passo seguinte é a análise da influência de diferentes valores para a distribuição de

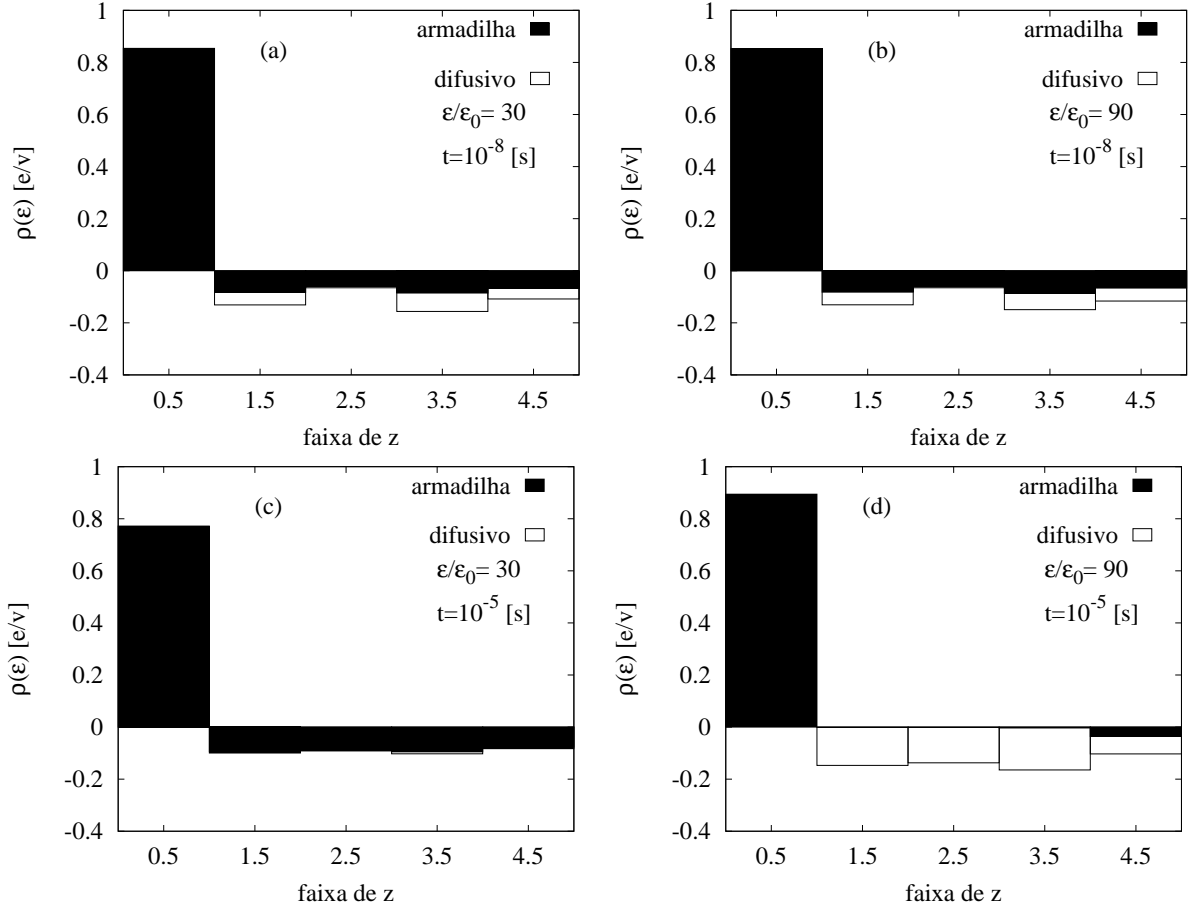


Fig. 4.10: Os histogramas representam as densidades de cargas nos níveis armadilha e difusivo para o instante  $t = 10^{-8}$  s e  $t = 10^{-5}$  s. Estas densidades correspondem às curvas para  $D = 10^{10}$   $\text{nm}^2/\text{s}$  na figura 4.8 onde também foram utilizados  $v^{1/3} = 2$  nm e  $T_0/T = 2$ . Nos gráficos (a) e (b), que correspondem para o mesmo instante de tempo, não há uma diferença significativa na população nos níveis de armadilha/difusivo entre os dois diferentes valores de  $\epsilon/\epsilon_0$ . Já nos gráficos (c) e (d) observe que a quantidade de recombinações já efetuadas é bem maior no caso  $\epsilon/\epsilon_0 = 90$  (altura da primeira faixa à esquerda), enquanto no caso  $\epsilon/\epsilon_0 = 30$  há ainda uma certa quantidade de elétrons no interior do  $\text{TiO}_2$ .

energia,  $T_0/T$ , dos níveis armadilha. Os gráficos apresentados na figura 4.11 mostram esta influência.

Vemos nos gráficos mostrados na figura 4.11 o efeito do aumento da desordem energética dos sítios armadilhas no sistema. A amplitude do sinal de SPV diminui com o aumento da desordem,  $T_0/T$ , e isso está de acordo com o gráfico experimental visto na figura 4.3, uma vez que quanto mais resfriado o sistema estiver a difusão inicial levará mais tempo até atingir uma tensão máxima. Esse comportamento é observado em ambos os casos, independente do valor da constante dielétrica estática,  $\epsilon/\epsilon_0$ . Vemos também que um sistema mais resfriado favorece o aparecimento do “ombro” secundário a tempos maiores e torna o retorno a zero

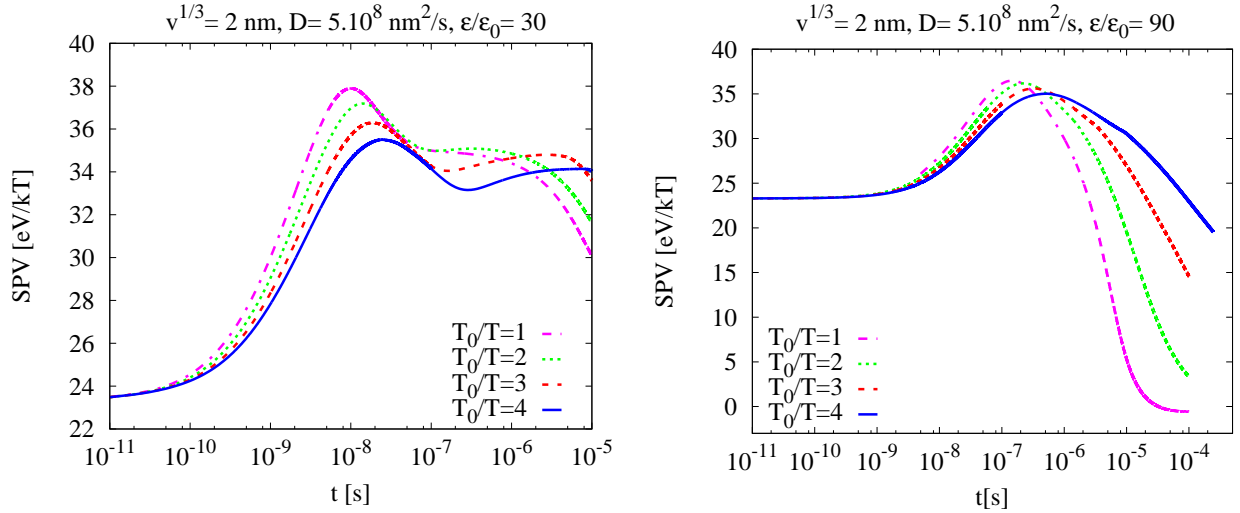


Fig. 4.11: Gráficos da fotovoltagem versus o tempo em escala logarítmica para diferentes valores da constante dielétrica estática e diferentes valores para a largura da distribuição de energia,  $T_0/T$ .

do sinal de SPV mais demorado (as cargas ficam armadilhadas no interior da amostra e demoram a se recombinar).

O passo seguinte após a análise dos nossos dados numéricos é ajustar as curvas numéricas com um resultado experimental obtido pelo grupo de pesquisa do Dr. Thomas Dittrich no Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH em Berlim, Alemanha. Na figura 4.12, mostramos nosso resultado juntamente com um resultado experimental para um sistema composto de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sensibilizada com moléculas de corante N3. O sistema experimental recebeu um pulso de luz com intensidade de excitação igual a 0,27 mJ/cm, por um intervalo de tempo de 3 ns e a espessura da camada de TiO<sub>2</sub> é de 97 nm.

Na figura em que comparamos o resultado experimental com o nosso resultado numérico, levamos em consideração  $\epsilon/\epsilon_0 = 90$ , sendo que este corresponde exatamente à constante dielétrica estática do TiO<sub>2</sub> na fase rutila (quanto ao resultado experimental não foi informado qual seria a fase do TiO<sub>2</sub> utilizada). Observamos nesta figura que o nosso modelo numérico apresenta um bom ajuste qualitativo com o resultado experimental no que diz respeito ao decaimento do sinal de SPV. Nosso modelo não captura corretamente o crescimento do sinal a tempos pequenos pois nossa condição inicial não descreve a injeção dos elétrons no TiO<sub>2</sub>. As moléculas de corante já estão ionizadas em  $t = 0$  no nosso modelo e isso faz com que o sinal de SPV em  $t = 0$  não seja nulo como de fato é no experimento. O sinal experimental não apresenta um “ombro” a tempos grandes o que é consistente com nosso modelo para

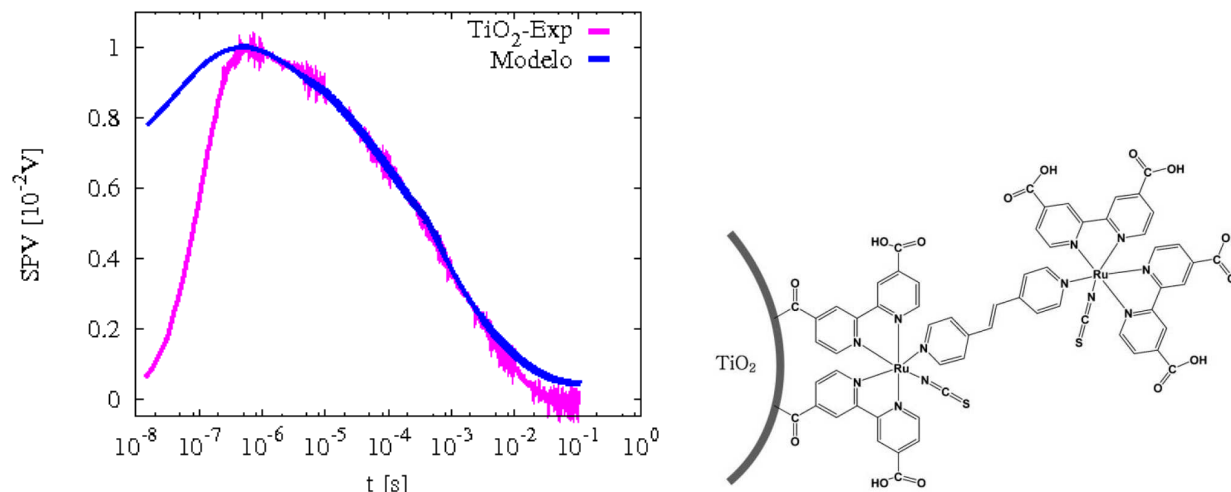


Fig. 4.12: Resultado experimental do sinal de SPV, para um sistema composto por  $\text{TiO}_2$  com moléculas de N3, versus o tempo. O resultado experimental é comparado com o resultado numérico do transiente de SPV modelado por uma equação mestra com os seguintes parâmetros  $T_0/T = 4$ ,  $D = 5 \cdot 10^8 \text{ nm}^2/\text{s}$ ,  $v^{1/3} = 2 \text{ nm}$  e  $\epsilon/\epsilon_0 = 90$ , este último corresponde exatamente à constante dielétrica estática do  $\text{TiO}_2$  na fase rutila. Quanto ao resultado experimental não foi informado qual seria a fase desse. À direita mostramos uma ilustração da molécula de N3 que é utilizada experimentalmente como corante no  $\text{TiO}_2$ .

valores grandes de  $\epsilon/\epsilon_0$  (ver figura 4.9). O valor do coeficiente de difusão está de acordo com o valor experimental, conforme mencionado anteriormente este coeficiente varia entre  $10^{10}$  e  $10^6 \text{ nm}^2\text{s}^{-1}$ . Na figura 4.13 salientamos a importância da inclusão da repulsão elétron-elétron no modelamento do sistema.

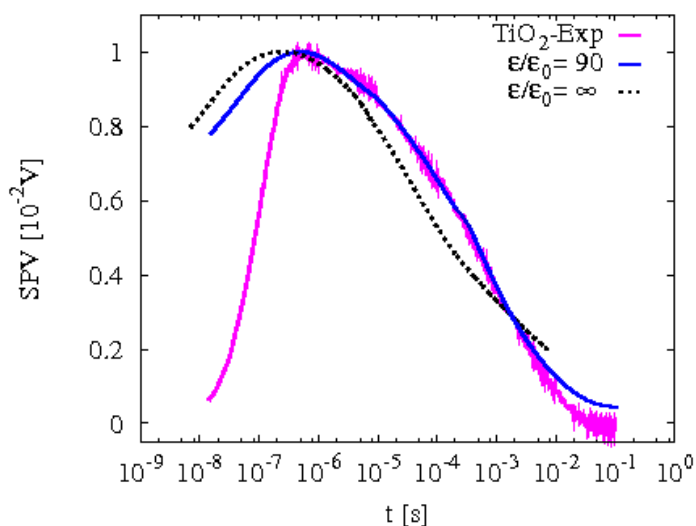


Fig. 4.13: Resultado experimental do sinal de fotovoltagem, para um sistema composto por  $\text{TiO}_2$  com moléculas de N3, versus o logaritmo do tempo. O resultado experimental é comparado com os resultados numéricos obtidos para o sinal de SPV modelado por uma equação mestra com e sem interação eletrostática. Foram utilizados os seguintes parâmetros para o modelo:  $T_0/T = 4$ ,  $D = 5 \cdot 10^8 \text{ nm}^2/\text{s}$  e  $v^{1/3} = 2 \text{ nm}$ .

Através da figura 4.13 é possível observar o que acontece com o sinal de SPV quando mantemos iguais todos os parâmetros do sistema e variamos somente na constante adimensional  $e^2/(\epsilon k T v^{1/3})$ , o valor de  $\epsilon/\epsilon_0$ . Apresentamos nesta figura, juntamente com o resultado experimental, os casos com  $\epsilon/\epsilon_0 = 90$  e  $\infty$ . Através desta análise podemos concluir que não é possível ajustar a curva experimental sem incluir a interação eletrostática entre os elétrons e íons (caso  $\epsilon/\epsilon_0 = \infty$  na figura). Vemos também a relevância desse efeito físico no comportamento das curvas, a marcada assimetria do pico do sinal de SPV é em parte devida à interação eletrostática e está ausente caso esse efeito físico não seja incluído no modelo.

## 4.4 Conclusões

A principal conclusão desse capítulo é que nosso modelo baseado em uma equação mestra para o experimento do transiente de SPV reproduz qualitativamente os resultados experimentais (caso a física da interação eletrostática seja incluída no modelo). Isso representa um avanço em relação ao modelo concorrente de Anta et al. [64], em que se usa o modelo de simulações numéricas de caminhada aleatória baseado no método de caminhada aleatória em tempo contínuo (CTRW), e se ignora: *(i)* a física da difusão do elétron em seu caminho entre armadilhas; *(ii)* a interação eletrostática no sistema de cargas e *(iii)* se introduz um comprimento de blindagem de origem física não muito clara para ajustar as curvas experimentais.

Embora nosso modelo necessite ser aperfeiçoado no que diz respeito à condição inicial, a discussão acima aponta que ele contém os elementos físicos mais importantes do experimento.

## Conclusão

Neste trabalho, foi apresentado no capítulo 2 um estudo para a densidade de estados e a correlação energética em dois modelos de sistemas moleculares desordenados. Em ambos os casos as energias dos estados eletrônicos foram definidas pelas interações das cargas com dipolos induzidos nas moléculas vizinhas. Nos dois sistemas vimos uma mudança significativa no comportamento Gaussiano da densidade de estados; no caso do sistema cúbico desordenado, quando o parâmetro desordem  $\sigma/a$ , era aumentado e no caso do sistema definido por uma distribuição de esferas rígidas, quando o parâmetro de empacotamento,  $\rho d^3$ , era diminuído. Ambos os sistemas apresentaram correlação energética de curto alcance. No primeiro deles, o comprimento de correlação energética aumenta com o comprimento de correlação na distribuição dos vetores deslocamento e, no segundo sistema, o comprimento de correlação energética aumenta com o fator de empacotamento. Vimos que a desordem energética oriunda da distribuição de energias de polarização em sistemas orgânicos introduz naturalmente uma correlação de curto alcance. A correlação de curto alcance na distribuição das energias está presente em qualquer sistema molecular uma vez que a causa física por trás disso é a energia de polarização, presente em qualquer sistema molecular desordenado. E a origem física da energia de polarização pode ser responsável pela presença de correlação de curto alcance como foi destacado por vários autores na década de 90.

No capítulo 3 apresentamos um modelo numérico baseado em uma equação mestra para obter a mobilidade de um sistema descrito pelo modelo de esferas rígidas, estudado no capítulo 2; com energias devido à interação das cargas com dipolos elétricos induzidos. Destacamos neste capítulo que a correlação de curto alcance na distribuição de energia é



suficiente para a produzir a dependência de Poole-Frenkel e esta correlação pode ser a causa física por trás dessa dependência da mobilidade em sistemas orgânicos desordenados. Com nosso modelo, foi possível extrair uma expressão, (3.19), para a dependência da mobilidade com a polarizabilidade molecular, a separação média entre sítios, o campo elétrico e a temperatura. Com esse modelo, argumentamos que a desordem na energia de polarização está presente em todos os sistemas orgânicos desordenados. No entanto, em muitos sistemas, a desordem posicional não é a única fonte de desordem energética com exceção de sistemas moleculares apolares.

No capítulo 4 apresentamos um estudo baseado em uma equação mestra para modelar o experimento do transiente de fotovoltagem de superfície em  $\text{TiO}_2$  nanoestruturado. Foi possível obter uma boa concordância qualitativa do resultado experimental com nosso modelo, que incluiu a difusão de elétrons, recombinação de elétrons e íons e a interação eletrostática devido aos elétrons e íons. Esses ingredientes se mostraram importantes na descrição do experimento e que não estavam incluídos nos modelos alternativos encontrados na literatura. Apesar de apresentar boa concordância com o resultado experimental, no que diz respeito ao sinal de fotovoltagem de superfície que corresponde à recombinação entre elétrons e íons, nosso modelo precisa ser melhorado.

## 5.1 Perspectivas Futuras

De acordo com a análise feita no capítulo 4, vimos que com nosso modelo não foi possível descrever a separação e a difusão inicial de cargas. Portanto, para melhorar a descrição do experimento do transiente de fotovoltagem de superfície, o fenômeno de separação inicial de cargas é um dos pontos que deveria ser incluído no modelo. Lembrando que, no modelo apresentado nesta tese, consideramos as cargas já separadas em  $t = 0$ .

Outro fenômeno que poderia ser levado em conta é a taxa de hopping entre armadilhas, de modo a considerar o transporte por hopping quando estas se encontram próximas uma das outras.

Ainda na tentativa de melhorar nosso modelo, uma descrição mais fiel das nanoesferas de  $\text{TiO}_2$  deveria ser levada em conta, de modo a considerar a difusão entre armadilhas em uma mesma nanoesfera e a difusão entre armadilhas de uma nanoesfera para outra. Lembrando que a difusão que ocorre entre diferentes esferas depende da morfologia do material.

# Apêndice A

## Momentos da Distribuição de Energias de Polarização no caso de uma Rede Cúbica Desordenada

Iremos aqui obter as expressões para a energia média,  $\langle \varepsilon \rangle$ , e para a variância energética,  $\langle \varepsilon_k \varepsilon_{k'} \rangle$  apresentadas na seção 2.2.

Dada a posição de um determinado sítio  $n$  em uma rede cúbica desordenada, ver ilustração bidimensional na figura 2.2, definida por:

$$\mathbf{r}_n = \mathbf{R}_n + \mathbf{u}_n, \quad (\text{A.1})$$

sendo  $\mathbf{R}_n$  a posição do sítio em uma rede cúbica com relação ao sítio origem  $\mathbf{u}_n$  corresponde ao vetor deslocamento aleatório.

A interação dos portadores de carga com os dipolos elétricos induzidos nos sítios vizinhos combinada à flutuação na posição dos sítios dá origem a desordem energética [5].

A energia de polarização de um dado sítio  $k$  fica::

$$\varepsilon_k = -\frac{\alpha e^2}{2} \sum_n \frac{1}{r_{nk}^4}, \quad (\text{A.2})$$

onde  $\alpha$  é a polarizabilidade da molécula neutra e  $r_{nk}$  é a distância entre a molécula carregada e a molécula neutra.

Aplicando (A.1) em (A.2), e omitindo no momento as constantes  $\alpha e^2/2$ , temos:

$$\varepsilon_k \propto - \sum_n \frac{1}{(\mathbf{R}_{kn} + \mathbf{u}_n)^4},$$

mantendo termos até o  $\Theta(u/R)^2$  obtemos:

$$\varepsilon_k \propto - \sum_n \left( \frac{1}{R_{kn}^4} - \frac{4}{R_{kn}^6} (\mathbf{R}_{kn} \cdot \mathbf{u}_{kn}) - 2 \frac{u_{kn}^2}{R_{kn}^6} - \frac{12}{R_{kn}^8} (\mathbf{R}_{kn} \cdot \mathbf{u}_{kn})^2 \right).$$

Vamos agora determinar a energia média,  $\langle \varepsilon_k \rangle$ , e a variância energética,  $\langle \varepsilon_k \varepsilon_{k'} \rangle$ , onde assumimos os dois primeiros momentos da distribuição dos vetores deslocamento como sendo:

$$\langle \mathbf{u}_{n\alpha} \rangle = 0 \quad (\text{A.3})$$

$$\langle \mathbf{u}_{n\alpha} \mathbf{u}_{k\beta} \rangle = \frac{\sigma^2}{3} \delta_{\alpha,\beta} g_{nk}, \quad (\text{A.4})$$

onde  $\mathbf{u}_{n\alpha}$  é a componente Cartesiana do vetor deslocamento do  $n$ -ésimo sítio,  $\sigma^2 = \langle \mathbf{u}_n^2 \rangle$  é o parâmetro de desordem e  $g_{nk}$  é uma função adimensional que mede a correlação no vetor deslocamento dos sítios  $n$  e  $k$ . Por simplicidade, usamos:

$$g_{nk} = e^{-R_{nk}/\xi}, \quad (\text{A.5})$$

onde  $\xi$  é o comprimento de correlação. Usando as relações acima, na expressão (A.3), podemos então escrever  $\langle \varepsilon_k \rangle$

$$\langle \varepsilon_k \rangle \sim - \frac{\alpha e^2}{2} \left[ \sum_{n \neq k} \frac{1}{R_{nk}^4} + 4\sigma^2 \sum_{n \neq k} \frac{(1 - g_{nk})}{R_{nk}^6} \right],$$

esta expressão (A.6) corresponde a expressão (2.8) mostrada no capítulo 2.

Determinando agora  $\langle \varepsilon_k \varepsilon_{k'} \rangle$ , partimos da equação (A.3) e mantemos apenas termos em  $\Theta(u/R)^2$  obtemos:

$$\begin{aligned} \varepsilon_k \varepsilon_{k'} \sim & \sum_{nn'} \frac{1}{R_{kn}^4 R_{k'n'}^4} - \frac{4}{R_{kn}^4 R_{k'n'}^6} (\mathbf{R}'_{k'n'} \cdot \mathbf{u}'_{k'n'}) - \frac{2u_{k'n'}^2}{R_{kn}^4 R_{k'n'}^6} + \frac{12}{R_{kn}^4 R_{k'n'}^8} (\mathbf{R}'_{k'n'} \cdot \mathbf{u}'_{k'n'})^2 \\ & - \frac{4}{R_{kn}^6 R_{k'n'}^4} (\mathbf{R}_{kn} \cdot \mathbf{u}_{kn}) + \frac{16}{R_{kn}^6 R_{k'n'}^6} (\mathbf{R}_{kn} \cdot \mathbf{u}_{kn})(\mathbf{R}'_{k'n'} \cdot \mathbf{u}'_{k'n'}) - \frac{2u_{kn}^2}{R_{kn}^6 R_{k'n'}^4} \\ & + \frac{12}{R_{kn}^8 R_{k'n'}^4} (\mathbf{R}_{kn} \cdot \mathbf{u}_{kn})^2. \end{aligned}$$

Utilizando as relações (A.3) e (A.4), para calcular as médias dos produtos dos vetores de deslocamento, por exemplo,

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{u}_{kn\alpha} \mathbf{u}_{k'n'\beta} \rangle &= \langle (\mathbf{u}_{k\alpha} - \mathbf{u}_{n\alpha})(\mathbf{u}_{k'\beta} - \mathbf{u}_{n'\beta}) \rangle \\ &= \frac{\sigma^2}{3} \{ g_{nn'} \delta_{\alpha\beta} + g_{kk'} \delta_{\alpha\beta} - g_{kn'} \delta_{\alpha\beta} - g_{nk'} \delta_{\alpha\beta} \} \\ &= \frac{\sigma^2 \delta_{\alpha\beta}}{3} \{ g_{nn'} + g_{kk'} - g_{kn'} - g_{nk'} \}, \quad (\text{A.6}) \end{aligned}$$

deste modo temos para  $\langle \varepsilon_k \varepsilon_{k'} \rangle$

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon_k \varepsilon_{k'} \rangle &\sim \frac{\alpha e^2}{2} \frac{1}{R^8} + \frac{8\sigma^2}{R^{10}} (1 - g_{kn}) \\ &+ \frac{16\sigma^2}{3} \sum_{nn'} \frac{(\mathbf{R}_{n'} \cdot \mathbf{R}_{n'}) \delta_{\alpha\beta}}{R_n^6 R_{n'}^6} (g_{nn'} + g_{kk'} - g_{kn'} - g_{nk'}), \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

determinando agora  $\langle \varepsilon_k \rangle^2$  em  $\Theta(u/R)^2$ :

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon_k \rangle^2 &= \left\{ \frac{\alpha e^2}{2} \sum_{n \neq k} \left[ \frac{1}{R^4} + \frac{4\sigma^2}{R^6} (1 - g_{kn}) \right] \right\}^2 \\ &= \frac{\alpha^2 e^4}{4} \sum_{n \neq k} \left[ \left( \frac{1}{R^4} \right)^2 + \frac{8\sigma^2}{R^4 R^6} (1 - g_{kn}) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Deste modo, usando (A.7) e (A.8), encontramos:

$$\langle \varepsilon_k \varepsilon_{k'} \rangle - \langle \varepsilon_k \rangle^2 = \frac{4\alpha^2 e^4 \sigma^2}{3} \sum_{n \neq k, n' \neq k'} \frac{(\mathbf{R}_{kn} \cdot \mathbf{R}_{k'n'})}{R_{kn}^6 R_{k'n'}^6} (g_{nn'} + g_{kk'} - g_{kn'} - g_{nk'}), \quad (\text{A.9})$$

esta expressão (A.9) corresponde à expressão (2.9) do capítulo 2.

## Apêndice B

# Distribuição de Energias de Polarização no caso de Sítios Uniformemente Desordenados

Iremos aqui obter a expressão da densidade de estados (DOS) para um sistema de  $N$  sítios uniformemente desordenados em um volume  $V$ .

A energia devido aos dipolos induzidos de um dado sítio na origem, gerada quando uma carga está localizada na origem e os outros sítios vizinhos, considerados neutros, são polarizados - conforme visto na expressão (2.3). Queremos aqui calcular a função de distribuição de probabilidade da variável estocástica,  $\varepsilon = -\sum_i \alpha q^2 / 2r_i^4$ , equivalente a DOS usada na seção 2.2, dada por:

$$\begin{aligned} g(\varepsilon) &= \int_V \cdots \int_V \frac{d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N}{V^N} \delta \left( \varepsilon + \sum_{i=1}^N \frac{\alpha q^2}{2r_i^4} \right), \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} \int_V \cdots \int_V \frac{d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N}{V^N} \exp \left( ik \sum_{i=1}^N \frac{\alpha q^2}{2r_i^4} + ik\varepsilon \right), \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

onde  $\delta$  é a função de Dirac.

Portanto, obtemos para a função característica:

$$\begin{aligned} \tilde{g}(k) &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} g(\varepsilon) e^{-ik\varepsilon} d\varepsilon, \\ &= \left( \int_V \frac{d\mathbf{r}}{V} e^{ik\alpha q^2 / 2r^4} \right)^N \equiv I^N(k), \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

onde definimos a seguinte função auxiliar  $I(k)$ , assumindo que o volume  $V$  é uma esfera de raio  $R$ :

$$\begin{aligned} I(k) &= \int_V \frac{d\mathbf{r}}{V} e^{ik\alpha q^2/2r^4}, \\ &= \frac{4\pi}{V} \int_0^R e^{ik\alpha q^2/2r^4} r^2 dr, \\ &= \frac{3}{4} \int_1^\infty e^{i(k\alpha q^2/2R^4)y} y^{-7/4} dy. \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Observa-se que  $I(k)$  depende de  $k$  através da combinação  $kR^{-4}$ . É fácil ver que  $I(k)$  tem as seguintes propriedades: (i)  $I(0) = 1$ , que implica na normalização adequada de  $g(\varepsilon)$ , (ii) todas as derivadas de  $I(k)$  são divergentes na origem, o que implica que todos os momentos de  $g(\varepsilon)$  são divergentes e (iii)  $|I(k)|$  tem seu máximo na origem.

Em termos da variável adimensional  $\tilde{k} = k\alpha q^2/2R^4$ , e fazendo uma integração por partes, a expressão (B.3) produz:

$$I(\tilde{k}) = e^{i\tilde{k}} + i\tilde{k} \int_1^\infty e^{i\tilde{k}y} y^{-3/4} dy, \quad (\text{B.4})$$

com uma mudança de variáveis,  $t = -i\tilde{k}y$ , produz:

$$I(\tilde{k}) = e^{i\tilde{k}} - (-i\tilde{k})^{3/4} \Gamma\left(\frac{1}{4}, -i\tilde{k}\right), \quad (\text{B.5})$$

onde a função Gama incompleta,  $\Gamma$ , é definida como:

$$\Gamma\left(\frac{1}{4}, z\right) = \int_z^\infty e^{-t} t^{-3/4} dt, \quad (\text{B.6})$$

com  $z = (-i\tilde{k})^{3/4}$ . Na expressão (B.5),  $z^{3/4}$  é avaliado com a fase de  $z$  entre  $[-\pi, \pi]$ .

O comportamento de  $I(\tilde{k})$  próximo da origem é <sup>1</sup>:

$$I(\tilde{k}) = 1 - \Gamma\left(\frac{1}{4}\right) (-i\tilde{k})^{3/4} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{3}{3-4n} \frac{(i\tilde{k})^n}{n!}, \quad (\text{B.7})$$

Desde que,  $|I(\tilde{k})| < 1$  para  $\tilde{k} \neq 0$ , isto sugere que,  $I(\tilde{k})^N$ , para grandes valores de  $N$ , serão diferentes de zero somente na vizinhança da origem. Portanto, para calcular a função característica no limite  $N, R \rightarrow \infty$ , com densidade finita ( $\rho = 3N/4\pi R^3$ ), usa-se a expressão

<sup>1</sup>ver equações (6.5.3), (6.5.4) e (6.5.29) da referência [116]

(B.7) e faz-se a dependência de  $R$  e  $N$  explícita em cada termo na série.

$$\begin{aligned}
\tilde{g}(k) &= [1 + ak^{3/4}R^{-3} + \Theta(R^{-4})]^N \\
&= 1 + N[ak^{3/4}R^{-3} + \Theta(R^{-4})]^N \\
&\quad + \frac{N(N-1)}{2}[a^2k^{3/2}R^{-7} + \Theta(R^{-4})] \\
&\quad + \frac{N(N-1)(N-2)}{6}[a^3k^{9/4}R^{-9} + \Theta(R^{-10})] + \dots
\end{aligned} \tag{B.8}$$

onde  $a = a_R + ia_I = \Gamma(1/4)NR^{-3}e^{-i3\pi/8} = \Gamma(1/4)(4\pi\rho/3)e^{-i3\pi/8}$ .

No limite de grandes valores de  $N$  e  $R$ , com densidade fixa, isto torna-se:

$$\tilde{g}(k) = \exp \left[ -(-ik)^{3/4} \Gamma \left( \frac{1}{4} \right) NR^{-3} \right], \tag{B.9}$$

que depende unicamente da densidade.

Sendo assim, para a DOS, obtemos:

$$g(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{g}(k) e^{-ik\varepsilon} \frac{dk}{2\pi}, \tag{B.10}$$

$$g(\varepsilon) = \Re \left\{ \int_0^{\infty} e^{-ik\varepsilon - ak^{3/4}} \frac{dk}{\pi} \right\}, \tag{B.11}$$

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-a_R k^{3/4}} \cos(k\varepsilon + a_I k^{3/4}). \tag{B.12}$$

Se o caminho de integração na equação (B.11) é deformada para passar pelo eixo imaginário negativo (positivo) quando  $\varepsilon > 0$  ( $\varepsilon < 0$ ) e  $\tilde{g}(k)$  é a expansão de Taylor em  $k = 0$  obtemos a seguinte série assintótica:

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[\Gamma(\frac{1}{4})4\pi/3]^n \text{sen}(n\pi/4)\Gamma(3n/4+1)}{\pi n! (|\varepsilon|/\varepsilon_0)^{3n/4+1}} \Theta(-\varepsilon), \tag{B.13}$$

a qual mostra que a DOS tem uma cauda que varia com  $|\varepsilon|^{-7/4}$  quando  $\varepsilon \rightarrow -\infty$ . Também é possível obter a seguinte expressão aproximada, se a integral da expressão (B.10) é avaliada na aproximação de ponto de sela<sup>2</sup>, válida no limite de  $\varepsilon \rightarrow 0$ :

$$g(\varepsilon) \sim \frac{1}{\varepsilon_0} \sqrt{\frac{2\pi^3 \Gamma(\frac{1}{4})^4 \varepsilon_0^5}{|\varepsilon|^5}} \exp \left[ -\frac{\pi^4 \Gamma(\frac{1}{4})^4 \varepsilon_0^3}{3|\varepsilon|^3} \right] \Theta(-\varepsilon). \tag{B.14}$$

<sup>2</sup>Expandindo todo o argumento da exponencial sobre o seu máximo no eixo imaginário  $k$ .

Em ambas expressões, (B.13) e (B.14),  $\varepsilon_0 = q^2 \alpha \rho^{4/3} / 2$  é a escala de energia natural do problema. A soma dos dois primeiros termos da expressão (B.13) juntamente com a aproximação (B.14) são comparadas com o cálculo numérico direto da transformada de Fourier, na figura B.1.

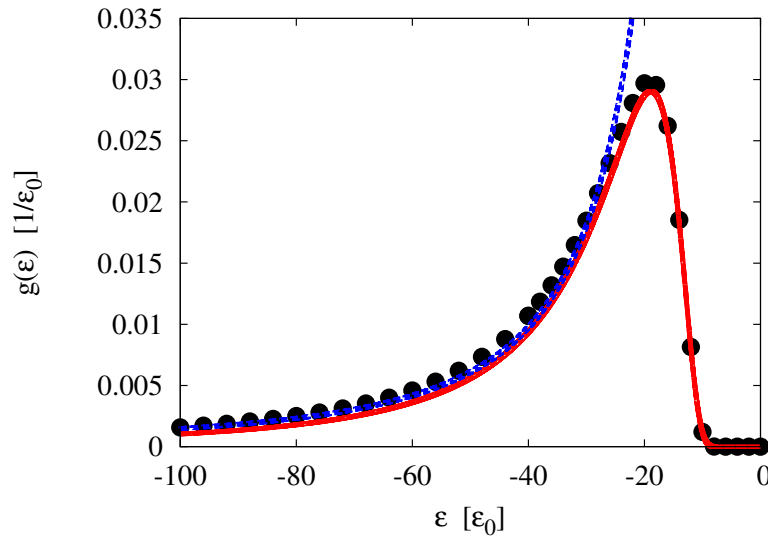


Fig. B.1: A DOS para uma distribuição desordenada de sítios com energias definidas pela interação das cargas com os dipolos induzidos. Os pontos correspondem a uma estimativa numérica direta da transformada de Fourier da função característica (B.10), a linha sólida é uma aproximação para  $\varepsilon$  pequena (B.14) e a linha pontilhada é a soma dos dois primeiros termos da série assintótica (B.13).  $\varepsilon_0 = q^2 \alpha \rho^{4/3} / 2$  é a unidade natural de energia de polarização e  $\rho = N/V$  é a densidade de pontos.

Fica evidente que a equação (B.14) é uma aproximação muito boa para a DOS sobre toda a faixa de energia, ela apenas não captura a forma correta da cauda para grandes valores de  $|\varepsilon|$ . Nas figuras 2.4 (c) e 2.9 (c) utilizamos a versão normalizada da expressão (B.14), obtida multiplicando esta por  $\sqrt{3/2}$ .



# Referências Bibliográficas

- [1] A. C. de Dios. Particle in a box, available at <http://bouman.chem.georgetown.edu/s02/lect13/lect13.htm>, December 2011.
- [2] R.H. Young. Effects of geometrical disorder on hole transport in molecularly doped polymers. *J. Chem. Phys.*, 103:6749–6767, 1995.
- [3] R.H. Young, T.M. Kung, J.A. Sinicropi, N.G. Rule, J.J. Fitzgerald, J.E. Eilers, C.H. Chen, and N.W. Boaz. Effects group and net dipole moments on electron transport in molecularly doped polymers. *J. Phys. Chem.*, 100:17923–17930, 1996.
- [4] H. Bässler, M. Deussen, S. Heun, U. Lemmer, and R. F. Mahrt. Spectroscopy of conjugated polymers. *Z. Phys. Chem.*, 184:233–252, 1994.
- [5] E.A. Silinsh. On the physical nature of traps in molecular crystals. *Phys. Stat. Sol. A*, 3:817–828, 1970.
- [6] R. M. Glaeser and R. S Berry. Mobilities of electrons and holes in organic molecular solids. comparison of band and hopping models. *J. Chem. Phys.*, 40:3797–3810, 1966.
- [7] T. Vehoff, B. Baumeier, A. Troisi, and D. Andrienko. Charge transport in organic crystals: Role of disorder and topological connectivity. *J. Am. Chem. Soc.*, 33:11702–11708, 2010.
- [8] H. Bässler. Localized states and electronic transport in single component organic solids with diagonal disorder. *Phys. Status Solidi B*, 107:9–54, 1981.
- [9] S. Stafström. Electron localization and the transition from adiabatic to nonadiabatic charge transport in organic conductors. *Chem. Soc. Rev.*, 39:2484–2499, 2010.

- [10] H. Böttger and V.V. Bryksin. *Hopping Conduction in Solids*. Akademie - Verlag Berlin, 1985.
- [11] A. Miller and E. Abrahams. Impurity conduction at low concentrations. *Phys. Rev.*, 120:745–755, 1960.
- [12] B.I Shklovskii and A.L. Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Springer - Verlag Berlin Heidelberg, 1984.
- [13] D.A.G. Bruggeman. The calculation of various physical constants of heterogeneous substances. i. the dielectric constants and conductivities of mixtures composed of isotropic substances. *Annalen der Physik (Leipzig)*, 24:636–64, 1935.
- [14] S. Kirkpatrick. Classical transport in disordered media: Scaling and effective-medium theories. *Phys. Rev. Lett*, 27:1722–1725, 1971.
- [15] S. Kirkpatrick. Percolation and conduction. *Rev. Moder. Phys.*, 45:574–588, 1973.
- [16] S.R. Broadbent and J.M. Hammersley. Percolation processes. i. crystals and mazes. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 53:629–641, 1957.
- [17] J.M. Ziman. The localization of electrons in ordered and disordered systems I. percolation of classical particles. *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.*, 1:1532–1538, 1968.
- [18] V. Ambegaokar, B.I. Halperin, and J.S. Langer. Hopping conductivity in disordered systems. *Phys. Rev. B*, 4:2612–2620, 1971.
- [19] B.I. Shklovskii and A. Efros. Impurity band and conductivity of semiconductors. *Sov. Phys. JETP*, 33:468, 1971.
- [20] M. Pollak. A percolation treatment of dc hopping conduction. *J. Non-Cryst. Sol.*, 11:1–24, 1972.
- [21] H. Bässler. Charge transport in disordered organic photoconductors: A monte carlo simulation study. *Phys. Status Solidi B*, 175:15–56, 1993.
- [22] R. A. Marcus. Chemical and electrochemical electron-transfer theory. *Annu. Rev. Phy. Chem.*, 15:155–196, 1964.

- [23] D. Emin. Phonon-assisted transition rates i. optical-phonon-assisted hopping in solids. *Adv. Phys.*, 24:305–348, 1975.
- [24] A. Dieckmann, H. Bässler, and P. M. Borsenberger. An assessment of the role of dipoles on the density-of-states function of disordered molecular-solids. *J. Chem. Phys.*, 99:8136–8141, 1993.
- [25] R. H. Young and J. J. Fitzgerald. Dipole-moments of hole-transporting materials and their influence on hole mobility in molecularly doped polymers. *J. Phys. Chem.*, 99:4230–4240, 1995.
- [26] R. H. Young. Dipolar lattice model of disorder in random-media - analytical evaluation of the gaussian disorder model. *Phil. Mag. B*, 72:435–457, 1995.
- [27] J. Frenkel. On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semi-conductors. *Phys. Rev.*, 54:647–648, 1938.
- [28] J.L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. da Silva Filho, and J. Cornil. Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 99:5804–5809, 2002.
- [29] O. D. Jurchescu, J. Baas, and T. T. M. Palstra. Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene. *Appl. Phys. Lett.*, 84:3061–3063, 2004.
- [30] W. Warta and N. Karl. Hot holes in naphthalene: High, electric-field-dependent mobilities. *Phys. Rev. B*, 32:1172–1182, 1985.
- [31] K. Seki and M. Tachiya. Electric field dependence of charge mobility in energetically disordered materials: Polaron aspects. *Phys. Rev. B*, 65:(014305) 1– 13, 2001.
- [32] J. Veres, S.D. Ogier, S.W. Leeming, D.C. Cupertino, and S. Mohialdin Khaffaf. Low-k insulators as the choice of dielectrics in organic field-effect transistors. *Adv. Funct. Mater.*, 13:199–204, 2003.
- [33] I. I. Fishchuk, A. K. Kadashchuk, J. Genoe, Mujeeb Ullah, H. Sitter, Th. B. Singh, N. S. Sariciftci, and H. Bässler. Temperature dependence of the charge carrier mobility in disordered organic semiconductors at large carrier concentrations. *Phys. Rev. B*, 81:(045202) 1–12, 2010.

- [34] C. Tanase, E.J. Meijer, P.W.M. Blom, and D.M. de Leeuw. Unification of the hole transport in polymeric field-effect transistors and light-emitting diodes. *Phys. Rev. Lett.*, 91:(216601) 1–4, 2003.
- [35] W. F. Pasveer, J. Cottaar, C. Tanase, R. Coehoorn, P. A. Bobbert, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw, and M. A. J. Michels. Unified description of charge-carrier mobilities in disordered semiconducting polymers. *Phys. Rev. Lett.*, 94:(206601) 1–4, 2005.
- [36] C. Y. Liu and A. J. Bard. Pressure-induced insulator conductor transition in a photoconducting organic liquid-crystal film. *Nature*, 418:162–164, 2002.
- [37] J.X. Mack, L.B. Schein, and A. Peled. Hole mobilities in hydrazone-polycarbonate dispersions. *Phys. Rev. B*, 39:7500–7508, 1989.
- [38] M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, P. M. Borsenberger, and J. J. Fitzgerald. Hole transport in 5'-[4-[bis(4-ethylphenyl)amino]phenyl]-n,n,n',n'-tetrakis(4-ethylphenyl)-1,1':3',1''-terphenyl-4,4''-diamine. *J. Phys. Chem.*, 97:8808–8811, 1993.
- [39] H. H. Fong and S. K. So. Hole transporting properties of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq<sub>3</sub>). *J. App. Phys.*, 100:(094502) 1–5, 2006.
- [40] J. Sworakowski, K. Janus, S. Nespurek, and M. Vala. Local states in organic materials: Charge transport and localization. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 13:1001–1015, 2006.
- [41] F. Laquai, G. Wegner, and H. Bässler. What determines the mobility of charge carriers in conjugated polymers? *Phil. Trans. Royal Society A*, 365:1473–1487, 2007.
- [42] B. Hartenstein, H. Bässler, S. Heun, P. Borsenberger, M. Van der Auweraer, and F. C. Deschryver. Charge-transport in molecularly doped polymers at low dopant concentrations - simulation and experiment. *Chem. Phys.*, 191:321–332, 1995.
- [43] U. Wolf, H. Bässler, P. M. Borsenberger, and W. T. Gruenbaum. Hole trapping in molecularly doped polymers. *Chem. Phys.*, 222:259–267, 1997.
- [44] M. Abkowitz, H. Bässler, and M. Stolka. Common features in the transport behaviour of diverse glassy solids: exploring the role of disorder. *Phil. Mag. B*, 63:201–220, 1991.

- [45] M.P. Borsenberger, L. Pautmeier, and H. Bässler. Charge transport in disordered molecular solids. *J. Chem. Phys.*, 94:5447–5453, 1991.
- [46] Y.N. Gartstein and E.M. Conwell. High-field hopping mobility in molecular-systems with spatially correlated energetic disorder. *Chem. Phys. Lett.*, 245:351–358, 1995.
- [47] C. Tonezer and J.A. Freire. The role of short-ranged energetic correlations in the mobility field dependence of disordered organic materials. *J. Chem. Phys.*, 128:(014703) 1–4, 2008.
- [48] D.H. Dunlap, P.E. Parris, and V.M. Kenkre. Charge-dipole model for the universal field dependence of mobilities in molecularly doped polymers. *Phys. Rev. Lett.*, 77:542–545, 1996.
- [49] S.V. Novikov, D.H. Dunlap, V.M. Kenkre, P.E. Parris, and A.V. Vannikov. Essential role of correlations in governing charge transport in disordered organic materials. *Phys. Rev. Lett.*, 81:4472–4475, 1998.
- [50] P.E. Parris, V.M. Kenkre, and D.H. Dunlap. Nature of charge carriers in disordered molecular solids: Are polarons compatible with observations? *Phys. Rev. Lett.*, 87:(126601) 1–4, 2001.
- [51] S.V. Rakhmanova and E.M. Conwell. Electric-field dependence of mobility in conjugated polymer films. *Appl. Phys. Lett.*, 76:3822–3824, 2000.
- [52] Z.G. Yu, D.L. Smith, A. Saxena, R.L. Martin, and A.R. Bishop. Molecular geometry fluctuation model for the mobility of conjugated polymers. *Phys. Rev. Lett.*, 84:721–724, 2000.
- [53] L. Kronik and Y. Shapira. Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications. *Surface Science Reports*, 37:1–206, 1999.
- [54] V.Y. Timoshenko, V. Duzhko, and T. Dittrich. Diffusion photovoltage in porous semiconductors and dielectrics. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 182:227–232, 2000.
- [55] F. Duzhko, V. Koch and T. Dittrich. Transient photovoltage and dielectric relaxation time in porous silicon. *J. Appl. Phys.*, 91:9432–9434, 2002.

- [56] V. Duzhko, V. Yu. Timoshenko, F. Koch, and T. Dittrich. Photovoltage in nanocrystalline porous TiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 64:(075204) 1–7, 2001.
- [57] B. Mahrov, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Dloczik, and T. Dittrich. Photovoltage study of charge injection from dye molecules into transparent hole and electron conductors. *Appl. Phys. Lett.*, 84:5455–5457, 2004.
- [58] T. Dittrich, V. Duzhko, F. Koch, V. Kytin, and J. Rappich. Trap-limited photovoltage in ultrathin metal oxide layers. *Phys. Rev. B*, 65:(155319) 1–5, 2002.
- [59] I. Mora-Seró, T. Dittrich, A. Belaidi, G. Garcia-Belmonte, and J. Bisquert. Observation of diffusion and tunneling recombination of dye-photoinjected electrons in ultrathin TiO<sub>2</sub> layers by surface photovoltage transients. *J. Phys. Chem. B*, 109:14932–14938, 2005.
- [60] T. Dittrich, I. Mora-Seró, G. García-Belmonte, and J. Bisquert. Temperature dependent normal and anomalous electron diffusion in porous TiO<sub>2</sub> studied by transient surface photovoltage. *Phys. Rev. B*, 73:(045407) 1–8, 2006.
- [61] I. Mora-Seró, T. Dittrich, G. Garcia-Belmonte, and J. Bisquert. Determination of spatial charge separation of diffusing electrons by transient photovoltage measurements. *J. Appl. Phys.*, 100:(103705) 1–6, 2006.
- [62] K. D. Benkstein, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, and A. J. Frank. Influence of the percolation network geometry on electron transport in dye-sensitized titanium dioxide solar cells. *J. Phys. Chem. B*, 107:7759–7767, 2003.
- [63] I. Mora-Seró, J. A. Anta, T. Dittrich, G. Garcia-Belmonte, and J. Bisquert. Continuous time random walk simulation of short-range electron transport in TiO<sub>2</sub> layers compared with transient surface photovoltage measurements. *J. Photochem. Photobiol. A - Chem*, 182:280–287, 2006.
- [64] J.A. Anta, I. Mora-Seró, T. Dittrich, and J. Bisquert. Dynamics of charge separation and trap-limited electron transport in TiO<sub>2</sub> nanostructures. *J. Phys. Chem. C*, 111:13997–14000, 2007.

- [65] P. Tiwana, P. Parkinson, M. B. Johnston, Snaith H. J., and L. M. Herz. Ultrafast terahertz conductivity dynamics in mesoporous tio<sub>2</sub>: Influence of dye sensitization and surface treatment in solid-state dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. C*, 114:1365–1371, 2010.
- [66] J.A. Freire and C. Tonezer. Density of states and energetic correlation in disordered molecular systems due to induced dipoles. *J. Chem. Phys.*, 130:(134901) 1–7, 2009.
- [67] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, New York, 3rd. edition, 1998.
- [68] D. W. J. Cruickshank. A detailed refinement of the crystal and molecular structure of anthracene. *Acta Cryst.*, 10:470, 1957.
- [69] D. W. J. Cruickshank. A detailed refinement of the crystal and molecular structure of naphthalene. *Acta Cryst.*, 10:504–508, 1957.
- [70] David R Lide, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Chemical Rubber Publishing Company, 75 edition, 1995.
- [71] R.L. McGreevy, M.A. Howe, and J.D. Wicks. available at <http://www.isis.rl.ac.uk/rmc/rmca.htm>.
- [72] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [73] L.E. Riechl. *A Modern Course in Statistical Physics*. University of Texas Press, 1991.
- [74] J. M. Sin and Z. G. Soos. Hopping transport in molecularly doped polymers: joint modelling of positional and energetic disorder. *Philos. Mag.*, 83:901–928, 2003.
- [75] C. Tonezer and J. A. Freire. The mobility in disordered molecular systems with energies given by a charge-induced dipoles interaction. *J. Chem. Phys.*, 133:(214101) 1–4, 2010.
- [76] O.H.Jr. LeBlanc. Hole and electron drift mobilities in anthracene. *J.Chem.Phys.*, 33:626–626, 1960.
- [77] R. G. Kepler. Charge carrier production and mobility in anthracene crystals. *Phys. Rev.*, 119:1226–1229, 1960.

- [78] R. Zallen. *The Physics of Amorphous Solids*. Wiley-VHC, 2004. Pages 282-283.
- [79] J.C. Scott, L. Th. Pautmeier, and L.B. Schein. Mean mobilities of charge carriers in disordered media. *Phys. Rev. B*, 46:8603–8605, 1992.
- [80] H. Scher, M.F. Shlesinger, and J.T. Bendler. Time-scale invariance in transport and relaxation. *Phys. Today*, 44:26–34, 1991.
- [81] D.M. Pai. Transient photoconductivity in poly(n-vinylcarbazole). *J. Chem. Phys.*, 52:2285–2291, 1970.
- [82] A. Peled and L. B. Schein. Hole mobilities that decrease with increasing electric fields in a molecularly doped polymer. *Chem. Phys. Lett.*, 153:422–424, 1988.
- [83] P.M. Borsenberger. Hole transport in mixtures of 1,1-bis(di-4-tolylaminophenyl)cyclohexane and bisphenol-a-polycarbonate. *J. Appl. Phys.*, 68:5682–5686, 1990.
- [84] L.B. Schein. Comparison of charge transport models in molecularly doped polymers. *Philos. Mag. B*, 65:795–810, 1992.
- [85] E. Lebedev, Th. Ditich, V. Petrova-Koch, S. Karg, and W. Brütting. Charge carrier mobility in poly(p-phenylenevinylene) studied by the time-of-flight technique. *Appl. Phys. Lett.*, 71:2686–2688, 1997.
- [86] H.C.F. Martens, J.N. Huiberts, and P.W.M. Blom. Simultaneous measurement of electron and hole mobilities in polymer light-emitting diodes. *App. Phys. Lett.*, 77:1852–1854, 2000.
- [87] K. Koughia, Z. Shakoor, S.O. Kasap, and J.M. Marshall. Density of localized states in a-se from electron time-of-flight photocurrent measurements. *J. App. Phys.*, 97:(033706)1–11, 2005.
- [88] C.E. Nebel, R.A. Street, N.M. Johnson, and J. Kocka. High-electric-field transport in a-si:h. i. transient photoconductivity. *Phys. Rev. B*, 46:6789–6802, 1992.
- [89] M. Brinza, E.V. Emelianova, and G.J. Adriaenssens. Nonexponential distributions of tail states in hydrogenated amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 71:(115209) 1–11, 2005.



- [90] J.M. Marshall. Carrier diffusion in amorphous semiconductors. *Rep. Prog. Phys.*, 46:1235–1282, 1983.
- [91] J.A. Freire and M.G.E. da Luz. The time-of-flight signal in a gaussian disordered chain. *J. Chem. Phys.*, 119:2348–2354, 2003.
- [92] H. Scher and E.W. Montroll. Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids. *Phys. Rev. B*, 12:2455 – 2477, 1975.
- [93] N.G. Van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. Elsevier Science Publishers B.V, 1992. Pages 96-98.
- [94] S. D. Baranovskii, H. Cordes, F. Hensel, and G. Leising. Charge-carrier transport in disordered organic solids. *Phys. Rev. B*, 62:7934–7938, 2000.
- [95] V. I. Arkhipov, P. Heremans, E. V. Emelianova, and H. Bässler. Effect of doping on the density-of-states distribution and carrier hopping in disordered organic semiconductors. *Phys. Rev. B*, 71:(045214) 1–4, 2005.
- [96] M. C. J. M. Vissenberg and M. Matters. Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors. *Phys. Rev. B*, 57:12964–12967, 1998.
- [97] R. Swanepoel. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *J. Phys. E. Scient. Instrum.*, 16:1214–1222, 1983.
- [98] Y. Saad. *Iterative Methods for Sparse Linear Systems*. Siam, 2<sup>a</sup> edition, 2003.
- [99] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Tetterling, and B.P. Flannery. *Numerical Recipes in Fortran: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 2<sup>a</sup> edition, 1992. <http://www.nr.com/>.
- [100] Y. Saad. *Software and documentation*. University of Minnsota, 1988. <http://www.cs.umn.edu/saad/software/SPARSKIT/sparskit.html>.
- [101] S. M. Smith, A. N. Markevitch, D. A. Romanov, X. Li, R. J. Levis, and H. B. Schlegel. Static and dynamic polarizabilities of conjugated molecules and their cations. *J. Phys. Chem. A*, 108:11063–11072, 2004.

- [102] D. Kafer, M. El Helou, C. Gemel, and G. Witte. Packing of planar organic molecules: Interplay of van der waals and electrostatic interaction. *Crystal Growth & Design*, 8:3053–3057, 2008.
- [103] G. McLendon. Long-distance electron transfer in proteins and model systems. *Acc. Chem. Res.*, 21:160–167, 1988.
- [104] J. van de Lagemaat, K. D. Benkstein, and A. J. Frank. Relation between particle coordination number and porosity in nanoparticle films: Implications to dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. B*, 105:12434–12436, 2001.
- [105] J. van de Lagemaat and A. J. Frank. Nonthermalized electron transport in dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films: Transient photocurrent and random-walk modeling studies. *J. Phys. Chem. B*, 105:11194–11205, 2001.
- [106] N. Kopidakis, E. A. Schiff, N.-G. Park, J. van de Lagemaat, and A. J. Frank. Ambipolar diffusion of photocarriers in electrolyte-filled, nanoporous TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. B*, 104:3930–3936, 2000.
- [107] J. Nelson, S. A. Haque, D. R. Klug, and J. R. Durrant. Trap-limited recombination in dye-sensitized nanocrystalline metal oxide electrodes. *Phys. Rev. B*, 63:(20632) 1–9, 2001.
- [108] A. V. Barzykin and M. Tachiya. Mechanism of charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline semiconductors: Random flight model. *J. Phys. Chem. B.*, 106:4356–4363, 2002.
- [109] A. J. Frank, N. Kopidakis, and J. van de Lagemaat. Electrons in nanostructured TiO<sub>2</sub> solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties. *Coord. Chem. Rev.*, 248:1165–1179, 2004.
- [110] D. Gross, I. Mora-Seró, T. Dittrich, A. Belaidi, C. Mauser, A. J. Houtepen, E. Da Como, A. L. Rogach, and J. Feldmann. Charge separation in type II tunneling multilayered structures of CdTe and CdSe nanocrystals directly proven by surface photovoltage spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 132:5981–5983, 2010.

- [111] M. Silver, L. Pautmeier, and H. Bässler. On the origin of exponential band tails in amorphous semiconductors. *Sol. State Commun.*, 72:177–180, 1989.
- [112] S. K. Kim, G. W. Hwang, W. D. Kim, and C. S. Hwang. Transformation of the crystalline structure of an ALD TiO<sub>2</sub> film on a Ru electrode by O<sub>3</sub> pretreatment. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9:F5–F7, 2006.
- [113] K. F. Albertin, M. A. Valle, and I. Pereyra. Study of MOS capacitors with TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> gate dielectric layer. *Integr. Circ. Syst.*, 2:89–93, 2007.
- [114] M. Stamate, G. Lazar, and I. Lazar. Anatase - rutil TiO<sub>2</sub> thin films deposited in a d.c. magnetron sputtering system. *Rom. Journ. Phys.*, 53:217–221, 2008.
- [115] R. A. Parker. Static dielectric constant of rutile (TiO<sub>2</sub>), 1.6-1060°k. *Phys. Rev.*, 124:1719–1722, 1961.
- [116] M. Abramowitz and I. A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions*. Dover, 1972.