

CRISTIANO FRANCISCO WOELLNER

**Modelo generalizado de corrente limitada
por carga espacial e suas aplicações para
sistemas orgânicos desordenados**

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 Física

Orientador: Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire

Curitiba

2010

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Dr. José Arruda de Oliveira Freire pela orientação, dedicação e paciência;
- Ao CNPq pelo financiamento;
- Ao professor Dr. Carlos de Carvalho pelo suporte computacional;
- Aos meus amigos da pós-graduação: Fabiano Andrade, Keli Seidel, Cesar Manchein, Marcos Santos, Raphael Tromer, Camila Tonezer e o professor Dr. Sergio Lopes, pelas discussões científicas e pela participação direta ou indireta neste trabalho;
- E finalmente, mas não menos importante, aos meus pais, Cláudio Woellner e Cristina Woellner pelo apoio incondicional.

RESUMO

Neste trabalho, reformulamos o modelo de corrente limitada por carga espacial (SCLC) padrão, mantendo suas principais hipóteses: transporte com apenas um tipo de portador, invariância transversal (exceto no capítulo 4 em que uma simetria esférica é assumida), equilíbrio térmico local e o uso das equações de Poisson e da continuidade (no estado estacionário), mas incluindo: um tratamento adequado da injeção, a corrente de difusão, uma mobilidade e uma densidade de estados (DOS) adequada para materiais orgânicos. Como resultado o nosso modelo irá cobrir, com o aumento da tensão aplicada, o regime de corrente limitada por difusão (DLC), o regime SCLC e o regime de corrente limitada por injeção (ILC). O material será caracterizado por apenas dois parâmetros, o pré-fator da mobilidade e o parâmetro associado à desordem energética. Os eletrodos serão caracterizados por suas funções trabalho. Em relação à mobilidade dois casos foram considerados: mobilidade constante e mobilidade dependente dos campos locais. No primeiro caso um resultado importante obtido, como um caso especial do regime SCLC, é a expressão de Mott-Gurney. Para o segundo caso dois resultados se destacam: o efeito da desordem energética na eficiência do transporte e a obtenção de uma relação entre a densidade de corrente e a tensão aplicada, semelhante ao que é observado experimentalmente, que considerando a mobilidade constante não é possível obter. Na última parte deste trabalho, com o nosso modelo, mostramos como o transporte no material entre um eletrodo em forma de uma ponta e um eletrodo planar é modificado em relação ao caso de eletrodos planares.

ABSTRACT

In this work we reformulate the standard space charge limited current (SCLC) model, sticking with its main hypothesis: one carrier transport, transverse invariance (except in Chapter 4 in which a spherical symmetry is assumed), local thermal equilibrium and the use of Poisson plus steady-state continuity equation, but including: a proper treatment of injection, the diffusion current, a mobility and a density of states (DOS) adequate to organic materials. As a result our model will cover, with increasing bias, the diffusion limited current (DLC) regime, the SCLC regime and the injection limited current (ILC) regime. The material will be characterized by just two parameters, the prefactor mobility and the energetic disorder parameter. The electrodes will be characterized by their work functions. Regarding mobility two cases were considered: constant mobility and mobility dependent on the local fields. In the first case an important result obtained as a special case of the SCLC regime, is the Mott-Gurney expression. For the second case two results stand out: the effect of the energy disorder on the transport efficiency and the relation between current density and the applied bias, observed experimentally, which cannot be obtained with a constant mobility. In the last part of this work, with our model, we show how the transport in a material between an electrode in the form of a tip and a planar electrode is modified with respect to the planar electrode case.

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Sumário	iv
1 Introdução	1
2 Modelo SCLC generalizado	4
2.1 Aplicação do modelo para um semiconductor cristalino não-degenerado com mobilidade constante	8
2.2 Aplicação do modelo para um semiconductor orgânico desordenado com mobilidade constante	13
3 Modelo SCLC generalizado com mobilidade dependente dos campos	23
3.1 Modelo microscópico para a mobilidade	23
3.2 Aplicação do modelo para um semiconductor orgânico desordenado	31
4 Aplicação do modelo para eletrodos não-planares	41
4.1 Modelo SCLC generalizado para eletrodos esféricos	44
4.2 Aplicação do modelo para um semiconductor cristalino não-degenerado com mobilidade constante	47

5 Conclusões	54
5.1 Perspectivas Futuras	56
Referências Bibliográficas	57

Introdução

O transporte de carga em sistemas de baixa mobilidade é frequentemente limitado pela formação de carga espacial. Isto ocorre quando o eletrodo de injeção no estado estacionário, pode fornecer mais carga do que pode ser drenado pelo material, o resultado líquido é o acúmulo de carga no interior do material. Esta carga acumulada gera um campo elétrico que reduz a taxa de injeção até que um equilíbrio é alcançado com uma corrente uniforme e um campo elétrico não uniforme dentro do material, este tipo de corrente é chamada de corrente limitada por carga espacial (SCLC - *Space Charge Limited Current*). Isso é para ser contrastado com a situação, comumente encontrada em materiais com alta mobilidade, quando o transporte é tão eficiente no material que o fator limitante é a taxa de injeção de carga pelo eletrodo, corrente limitada por injeção (ILC - *Injection Limited Current*). Neste caso, o campo elétrico dentro do material é quase uniforme.

Modelos para o regime SCLC têm uma longa história que remonta à 1940 com Mott e Gurney [1] e posteriormente, com um livro que tornou-se referência de Mark e Lampert [2]. O modelo é baseado na equação da continuidade, que estabelece que no estado estacionário a densidade de corrente tem divergência nula (e uniforme, no caso em que a simetria transversal for assumida) e na equação de Poisson, que relaciona o campo elétrico local com a densidade de carga local.

O uso de modelos para SCLC, do tipo descrito na Ref. [2], para interpretar curvas $I(V)$ em materiais orgânicos, tornou-se uma prática na área de dispositivos orgânicos. Não é incomum encontrar artigos que supõem material sem armadilhas, injeção ôhmica e usam a expressão de Mott-Gurney [1] (ϵ sendo a permissividade elétrica do material e L

o comprimento da amostra)

$$J = \frac{9\epsilon\mu V^2}{8L^3}, \quad (1.1)$$

para extrair a mobilidade do material μ , ou, no caso de uma distribuição exponencial de armadilhas [2, 3],

$$J \propto \frac{\mu V^{l+1}}{L^{2l+1}}, \quad (1.2)$$

para extrair μ e o parâmetro l relacionado com a cauda exponencial da densidade de estados (DOS - *Density Of States*) das armadilhas.

No entanto, estas expressões foram deduzidas para isolantes cristalinos, com banda de condução e de valência bem definidas, mais um conjunto de estados de armadilha no *gap*. A mobilidade constante nestas expressões se refere aos estados estendidos na borda das bandas. É sabido que os estados eletrônicos em materiais orgânicos desordenados são de natureza diferente. A desordem posicional, combinada com o fraco acoplamento eletrônico entre as moléculas orgânicas, faz com que todos os estados sejam localizados [4, 5]. Além disso, medidas de tempo de voo (TOF - *Time Of Flight*), nestes sistemas, revelam que a mobilidade, em uma grande classe de materiais orgânicos, tem uma dependência com a exponencial da raiz quadrada do campo elétrico aplicado, conhecida como Poole-Frenkel [6].

Em 1970, não motivado por materiais orgânicos, Murgatroyd [7] estudou o modelo SCLC com uma mobilidade contendo uma dependência do tipo Poole-Frenkel. Este trabalho ainda é amplamente utilizado na comunidade de dispositivos orgânicos. Um avanço adicional veio em 2005 com os trabalhos de Coehoorn, Pasveer *et al* [8, 9], onde foi assumido que a mobilidade nos materiais orgânicos continha uma dependência tanto com campo elétrico local quanto com a densidade de portadores local, em situações onde ocorre um acúmulo de carga, tais como diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs - *Organic Light-Emitting Diodes*) e transistores, sob condições normais de funcionamento [10, 11]. Não há nenhum desacordo com a dependência do tipo Poole-Frenkel anteriormente mencionada, dado que a dependência referia-se aos experimentos de TOF, onde a densidade de portadores foto-induzida é sempre muito pequena.

Apesar do avanço na descrição da mobilidade, quase todos os modelos SCLC utilizados para ajuste de curvas $I(V)$ experimentais, de materiais orgânicos, assumem injeção ôhmica. Este pressuposto, como foi explicado na Ref. [2], tem a vantagem clara de uma maior simplicidade matemática, no entanto, ele incorpora uma hipótese que, se não for válida, pode arruinar os parâmetros obtido do ajuste de curva $I(V)$ do modelo SCLC.

Uma antiga tentativa de evitar essa hipótese tinha sido feita por Lampert e Edelman em 1964 [12], mas um parâmetro extra ajustável, a densidade de portadores no eletrodo de injeção (que é infinito no limite de injeção ôhmica), foi introduzido.

Neste trabalho, queremos reformular o modelo SCLC padrão, mantendo suas principais hipóteses: transporte com apenas um tipo de portador, invariância transversal (exceto no capítulo 4 em que uma simetria esférica é assumida), equilíbrio térmico local e o uso das equações de Poisson e da continuidade (no estado estacionário), mas incluindo: um tratamento adequado da injeção, a corrente de difusão, uma mobilidade e uma DOS adequada para materiais orgânicos (em uma pequena variação da Ref.[8]). Como resultado o nosso modelo irá cobrir, com o aumento da tensão aplicada, o regime ôhmico de corrente limitada por difusão (DLC - *Diffusion Limited Current*), o regime não-ôhmico SCLC e o regime ôhmico ILC. O material será caracterizado por apenas três parâmetros, o pré fator da mobilidade, o parâmetro associado à desordem energética e a distância média entre os estados localizados. Os eletrodos serão caracterizados por suas funções trabalho.

No que segue o trabalho está organizado da seguinte forma: No capítulo 2 será apresentado o nosso modelo generalizado de corrente para o caso de eletrodos planares, em seguida aplicaremos o nosso modelo, supondo mobilidade constante, para dois tipos de materiais: cristalino não-degenerado e orgânico. No capítulo 3 iremos apresentar o nosso modelo microscópico para a mobilidade, e finalizando com uma aplicação para um material orgânico. No último capítulo vamos aplicar o nosso modelo desenvolvido nos capítulos precedentes para tratar de eletrodos não-planares, mais especificamente para eletrodos esféricos.

Modelo SCLC generalizado

Neste capítulo vamos apresentar o nosso modelo SCLC generalizado e mostrar como tratar a injeção e a corrente de difusão de maneira inteiramente geral. Nas duas seções finais aplicaremos o modelo, supondo a mobilidade constante, para o caso de um semicondutor cristalino e outro orgânico, respectivamente, apontando suas semelhanças e diferenças. As questões específicas para um material orgânico com mobilidade dependente dos campos serão deixadas para o próximo capítulo.

Como mencionado na introdução, iremos assumir transporte de um único tipo de portador de carga, simetria transversal, e o equilíbrio térmico local. Por equilíbrio térmico local, queremos dizer que a quantidade de carga, em qualquer ponto dentro do material será fixada pela DOS e pelo quase nível de Fermi local¹.

Uma diferença importante entre a nossa abordagem e o tratamento padrão [2] do problema SCLC, é que não vamos distinguir de início entre os portadores presos em armadilhas, dos que contribuem para a corrente, a DOS contém todos os estados eletrônicos, localizados ou não.

Nosso modelo é completamente descrito por dois campos, o potencial eletrostático local $\varphi(x)$ e o quase nível de Fermi local $F(x)$. Podemos representá-los esquematicamente como na Fig. 2.1. Nesta figura $F_{1,2}$ são as funções trabalho dos eletrodos, as condições de contorno também estão indicadas na figura.

¹Este termo foi introduzido por Shockley em 1950 [13]. Este conceito tem a vantagem de permitir escrever a densidade de portadores, (2.8), com a mesma expressão tanto na situação de equilíbrio como fora do equilíbrio.

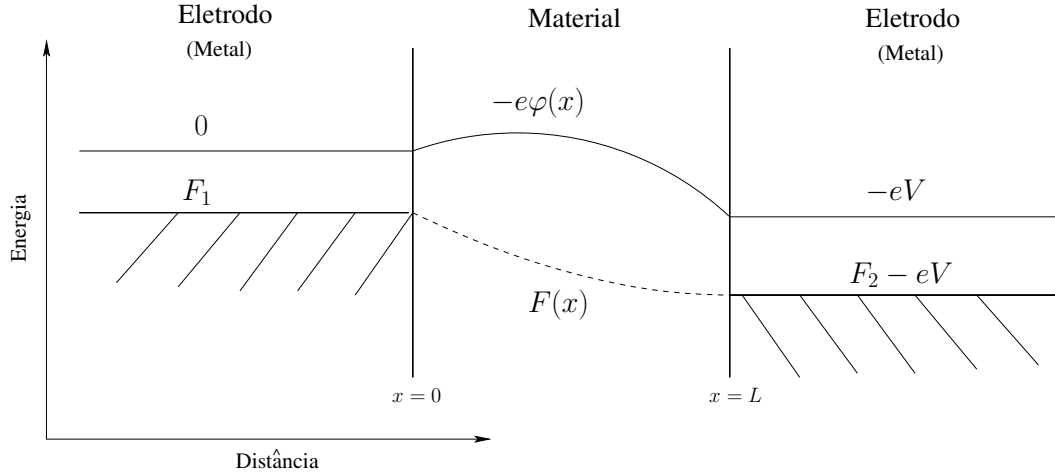


Figura 2.1: Diagrama esquemático de energia de um dispositivo tipo sanduíche, eletrodo/material/eletrodo, com uma tensão aplicada V . $F_{1,2}$ são as funções trabalho dos eletrodos. Os campos $\varphi(x)$, o potencial eletrostático local, $F(x)$, o quase nível de Fermi local, descrevem o transporte no material. As condições de contorno em $x = 0$ e $x = L$ também estão indicadas na figura.

A densidade de corrente eletrônica incluindo a difusão ² (a extensão para corrente de buracos é direta e só envolve algumas mudanças de sinal)

$$J = -e\mu n \frac{d\varphi}{dx} + eD \frac{dn}{dx}, \quad (2.1)$$

onde $-e$ é a carga do elétron, μ é a mobilidade (a dependência com os campos φ e F irá caracterizar o material), n é a densidade eletrônica local e D é o coeficiente de difusão. O primeiro termo da expressão anterior é dito corrente de arrasto e o segundo corrente de difusão³.

A relação generalizada de Einstein entre o coeficiente de difusão e a mobilidade, válida desde que a densidade de portadores dependa dos campos φ e F através do quase potencial eletroquímico local $F_c = e\varphi + F$, é obtida da Eq. (2.1) com $J = 0$ [15]:

$$\frac{eD}{\mu} = \frac{n(F_c)}{n'(F_c)}. \quad (2.2)$$

Esta equação vira a relação de Einstein usual no caso não-degenerado, em que $n(F_c)$ é dada pela distribuição de Boltzmann. Voltaremos à relação de Einstein generalizada nas próximas seções, onde uma forma explícita de $n(F_c)$ será apresentada. Esta relação será

²Veja as Refs. [14, 15] para uma discussão detalhada

³Esta expressão da corrente de difusão foi deduzida por Shockley em 1952 [16]

importante para entender a transição entre os regimes DLC e SCLC.

Usando a expressão (2.2) podemos reescrever a Eq.(2.1) em uma forma em que os termos de corrente de difusão e de arrasto fiquem contidos em um único termo, como

$$J = \mu n \frac{dF}{dx}. \quad (2.3)$$

A equação de Poisson, que relaciona o potencial eletrostático local com a densidade local de portadores, é

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{e}{\epsilon} n, \quad (2.4)$$

onde ϵ é a permissividade elétrica do material. Esta equação assume que o material é intrínseco (não dopado), tem um *gap* (diferença entre a energia do fundo da banda de condução, e a energia do topo da banda de valência) grande e que a barreira de injeção eletrônica é muito menor do que a de injeção de buracos. Isto torna possível negligenciar a contribuição de buracos na Eq. (2.4).

Ocorre que tanto a densidade eletrônica, n , quanto a mobilidade, μ , nas Eqs. (2.3) e (2.4), dependem de $\varphi(x)$ e $F(x)$ apenas através do quase potencial eletroquímico, $F_c(x) = e\varphi(x) + F(x)$. Isto será demonstrado nas próximas duas seções para n e no próximo capítulo para o μ associado à materiais orgânicos desordenados. Com isso é possível combinar estas duas equações em uma única equação diferencial ordinária (EDO) de segunda ordem para $F_c(x)$ como

$$\boxed{F_c''(x) - \frac{d}{dF_c} \left[\frac{J}{\mu(F_c)n(F_c)} \right] F_c'(x) - \frac{e^2}{\epsilon} n(F_c) = 0} \quad (2.5)$$

As duas condições de contorno para F_c são derivadas das condições de contorno de φ e F , ver Fig. 2.1: o potencial eletrostático no eletrodo injetor $\varphi(0) = 0$; o potencial eletrostático no eletrodo coletor $\varphi(L) = V$, onde L é o comprimento do material e V é a tensão aplicada; a função trabalho do eletrodo injetor $F(0) = F_1$; e a função trabalho do eletrodo coletor $F(L) = F_2 - eV$. Portanto $F_c(0) = F_1$ e $F_c(L) = F_2$.

A solução $F_c(x)$ da Eq.(2.5) depende da constante J , obtemos a voltagem correspondente, e assim a relação $J(V)$, integrando a Eq.(2.3),

$$\boxed{J \int_0^L \frac{dx}{\mu(F_c(x))n(F_c(x))} = F_2 - F_1 - eV} \quad (2.6)$$

Observe que a tensão intrínseca⁴(Do inglês *built-in voltage*) está presente no lado direito da equação, e que J e V têm sinais opostos, porque estamos lidando com corrente eletrônica.

A Eq. (2.5) é a equação central do nosso modelo. Ela requer o conhecimento da dependência da densidade eletrônica e da mobilidade com o quase potencial eletroquímico, $F_c(x)$, que será específica para cada material, mas não requer nenhuma hipótese sobre a natureza dos contatos. A função trabalho dos eletrodos entra explicitamente via as condições de contorno.

Em contrapartida, o modelo padrão SCLC, Ref. [2], baseia-se nos campos $n(x)$ e $E(x)$, o campo elétrico local, e nas Eqs. (2.1) e (2.4). Quando a corrente de difusão é ignorada, $n(x)$ sai de cena e o problema se reduz a uma EDO de primeira ordem para $E(x)$, e a condição de contorno $E(0) = 0$, injeção ôhmica, é então comumente assumida ($x = 0$ sendo a interface do contato injetor). Na Ref. [12] os autores tentaram evitar a necessidade de fixar o valor do campo elétrico na interface do eletrodo injetor e o preço a pagar foi a inclusão da corrente de difusão, obtendo assim uma EDO de segunda ordem para $n(x)$ ⁵. No entanto, o valor da densidade de portadores nos contatos ainda tinham que ser fixadas *ad hoc*, veja também Ref. [3]. Como dito antes, em nossa abordagem nenhuma hipótese sobre a natureza do contato ou da densidade eletrônica na interface com os eletrodos é necessária ser feita, isto representa um grande avanço em comparação com trabalhos anteriores. Não fixando a natureza do contato, nos permite abranger, em uma única equação, o regime de DLC, o regime de SCLC e o regime ILC.

Uma outra vantagem de não ter que fixar o valor do campo elétrico no contato injetor é que este valor de fato muda com a tensão aplicada, o contato pode ser ôhmico ($E = 0$ no eletrodo injetor) para uma certa tensão, e não ôhmico em um outro valor de tensão. Isto pode ser visto diretamente da Eq. (2.1) a qual, desprezando a corrente de difusão, fica

$$J = e\mu nE, \quad (2.7)$$

onde usamos $E = -\frac{d\varphi}{dx}$, o campo elétrico no interior do material. Fica claro que para cada valor de tensão (valor de J), o valor do campo elétrico na interface muda, supondo $n(0)$ fixo (veja comentário no final desta seção).

De forma geral, a densidade eletrônica na Eq.(2.5) depende unicamente da DOS do

⁴Tensão que existe mesmo na ausência de tensão aplicada, que surge da diferença entre as funções trabalho dos eletrodos, F_2-F_1

⁵A equação para $n(x)$ é obtida combinando a derivada da equação da corrente, Eq. (2.1), com a equação de Poisson, Eq. (2.4)

material e é

$$n(x) = \int \frac{g(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp[(\varepsilon - e\varphi(x) - F(x))/kT] + 1}, \quad (2.8)$$

onde $g(\varepsilon)$ é a DOS do material. Isto justifica o que foi dito acima que n depende de φ e F apenas via o quase potencial eletroquímico, $F_c = e\varphi + F$. Esta DOS não faz distinção entre os estados de condução e as armadilhas. É até mesmo possível considerar uma DOS dependente da posição, $g(x, \varepsilon)$, tal como poderia acontecer se na interface eletrodo/material fossem criados estados eletrônicos extrínsecos (por exemplo, devido aos átomos metálicos que migram para o material).

A densidade eletrônica na interface, $n(0)$, pode depender da tensão aplicada. Esta dependência é conhecida como efeito Schottky[17–19]. Neste trabalho não iremos considerar este efeito. Desta forma, no que segue, $n(0)$, e pela mesma razão $n(L)$, serão assumidos fixos, dependendo apenas das propriedades do material e da função trabalho dos eletrodos.

Nas próximas duas seções vamos aplicar a Eq. (2.5) para um material com mobilidade constante, para ilustrar alguns aspectos gerais do nosso modelo e fazer contato com as previsões do modelo SCLC padrão. A diferença entre as duas seções seguintes ficará por conta da DOS na expressão da densidade de portadores, Eq. (2.8), que na próxima seção será aplicada para um semicondutor cristalino, e na última para um semicondutor orgânico desordenado.

2.1 Aplicação do modelo para um semicondutor cristalino não-degenerado com mobilidade constante

A densidade eletrônica, Eq. (2.8), na banda de condução, para semicondutores cristalinos fica:

$$n(x) = \int_{\varepsilon_c}^{\infty} \frac{g_c(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp[(\varepsilon - F_c(x))/kT] + 1}, \quad (2.9)$$

em que $g_c(\varepsilon)$ é a DOS na banda de condução e ε_c é a energia do fundo da banda de condução. Naturalmente que o cálculo desta densidade eletrônica depende tanto do tipo de semicondutor, através de $g_c(\varepsilon)$, quanto do quase potencial eletroquímico, F_c . No entanto, é possível tratar de uma classe de semicondutores cristalinos, sem ter que usar uma forma explícita de $g_c(\varepsilon)$, utilizando uma forma simplificada da expressão (2.9), válida

se a seguinte condição for satisfeita:

$$\varepsilon_c - F_c^{\max}(x) \gg kT, \quad (2.10)$$

em que $F_c^{\max}(x)$ representa o maior valor de $F_c(x)$ dentro do semiconductor. Os maiores valores de $F_c(x)$ ocorrem próximo aos eletrodos, devido ao maior acúmulo de elétrons (buracos) provenientes da diferença entre o quase nível de Fermi dos eletrodos com o do material, no equilíbrio. Usando a condição (2.10) podemos aproximar a distribuição de Fermi pela de Boltzmann como

$$\frac{1}{\exp[(\varepsilon - F_c(x))/kT] + 1} \approx \exp[-(\varepsilon - F_c(x))/kT], \quad (2.11)$$

substituindo na Eq. (2.9) a densidade eletrônica se reduz à forma aproximada:

$$n(x) = N_c e^{-\varepsilon_c/kT} \exp[F_c(x)/kT], \quad (2.12)$$

onde $N_c = \int_0^\infty \exp[-\varepsilon/kT] g_c(\varepsilon - \varepsilon_c) d\varepsilon$. Neste caso o semiconductor é dito não-degenerado.

Finalmente levando a expressão (2.12) na Eq. (2.5), obtemos a EDO de segunda ordem para um semiconductor cristalino não-degenerado e com mobilidade constante:

$$F_c''(x) + \frac{J}{kT\mu N_c e^{-\varepsilon_c/kT}} e^{-F_c(x)/kT} F_c'(x) - \frac{e^2 N_c e^{-\varepsilon_c/kT}}{\epsilon} e^{F_c(x)/kT} = 0, \quad (2.13)$$

com as condições de contorno $F_c(0) = F_1$ e $F_c(L) = F_2$. Por simplicidade nós iremos supor que $F_1 = F_2$, neste caso não há voltagem intrínseca. A versão adimensional da Eq. (2.13), obtida definindo um quase potencial eletroquímico adimensional, $f_c = (F_c - F_1)/kT$ e uma distância adimensional, $y = x/L$, é

$$f_c''(y) + j e^{-f_c(y)} f_c'(y) - v_C e^{f_c(y)} = 0, \quad (2.14)$$

com as condições de contorno $f_c(0) = f_c(1) = 0$.

A Eq.(2.14) depende apenas de dois parâmetros adimensionais,

$$j = \frac{JL}{kT\mu N_c e^{(F_1 - \varepsilon_c)/kT}}, \quad (2.15)$$

sendo a densidade de corrente J expressa em unidades naturais, e

$$v_C = \frac{e^2 N_c e^{(F_1 - \varepsilon_c)/kT} L^2}{\epsilon kT} = \frac{(Q_{\max}/C)}{(kT/e)}, \quad (2.16)$$

a qual pode ser vista como uma voltagem característica do material em unidades de kT/e . Note que v_C cresce com $N_c e^{(F_1 - \varepsilon_c)/kT}$, a densidade eletrônica na interface com o eletrodo injetor (negligenciando o efeito Schottky), e com o comprimento do material L . $Q_{\max} = e N_c e^{(F_1 - \varepsilon_c)/kT} AL$ é a quantidade máxima de carga que o volume AL do dispositivo pode suportar (que, como será mostrado, só é atingida no regime ILC) e $C = \epsilon A/L$ é a capacitância geométrica do dispositivo.

Resolvendo a Eq.(2.5) para um dado valor de j e v_C , obtemos a tensão correspondente da Eq.(2.6), que neste caso, com mobilidade constante e sem voltagem intrínseca, torna-se

$$J \int_0^L \frac{dx}{n(f_c(x))} = -\mu e V. \quad (2.17)$$

A forma da curva $J(V)$ obtida, depende unicamente do parâmetro v_C e pode ser mostrada ser uma função ímpar, $J(V) = -J(-V)$, então vamos supor no que segue $J < 0$ e $V > 0$, injeção eletrônica pelo eletrodo da esquerda. Na Fig. 2.2 temos, em uma escala log-log, curvas $|J(V)|$ obtidas para diferentes valores de v_C . Os três regimes mencionados acima são evidentes, o regime de DLC para baixos valores de tensão, o regime SCLC para valores intermediários de tensão e o regime ILC para altos valores de tensão.

O regime DLC, para baixos valores de tensão, corresponde ao limite $j \rightarrow 0$ da Eq.(2.14). A solução da Eq.(2.14) neste limite é [20]

$$f_c(y) = \log \left\{ \frac{\cos^2(B/2)}{\cos^2[B(y - 1/2)]} \right\}, \quad (2.18)$$

com $0 \leq B \leq \pi$ dado pela solução da equação transcendental

$$2B^2 = v_C \cos^2(B/2). \quad (2.19)$$

Note que B cresce monotonicamente com o valor de v_C . Levando esta solução na Eq.(2.17) obtemos

$$|J_{\text{DLC}}| = e\mu \left[\frac{2B \cos^2(B/2)}{B + \sin B} N_c e^{(F_1 - \varepsilon_c)/kT} \right] \frac{V}{L}. \quad (2.20)$$

Isto mostra uma dependência ôhmica, com uma densidade de carga efetiva (o termo dentro

dos colchetes) que decresce monotonicamente de $N_c e^{(F_1 - \varepsilon_c)/kT}$, a densidade de carga na interface do eletrodo injetor quando $v_C \rightarrow 0$ ($B \rightarrow 0$), até 0 quando $v_C \rightarrow \infty$ ($B \rightarrow \pi$), veja, para este limite⁶, Ref.[21]. A Fig. 2.2 mostra este decaimento da inclinação da curva $J - V$, no regime DLC, com o aumento de v_C . O *inset* desta figura também mostra que o regime difusivo (DLC) termina, independente do valor v_C , em $V \sim kT/e$. Este regime é pouco provável ser observado experimentalmente, pois isto ocorre para $V < 25$ mV, a temperatura ambiente. Mas podemos explicar, de uma maneira não rigorosa, a razão da transição ocorrer em $V \sim kT/e$, usando a relação de Einstein generalizada, (2.2). Para uma densidade eletrônica dada pela expressão (2.12), a relação de Einstein generalizada fica

$$\frac{D}{\mu} = \frac{kT}{e}, \quad (2.21)$$

que é a relação de Einstein usual. O regime DLC é dominado pelo termo de corrente de difusão, $eD(dn/dx)$, a transição ocorre quando o termo de corrente de arrasto, $e\mu n(d\varphi/dx)$, fica da mesma ordem de grandeza do termo da corrente de difusão. Agora aproximando $e\mu n(d\varphi/dx) \sim e\mu n(V/L)$ e usando a relação (2.21), obtemos que os termos de corrente serão da mesma ordem de grandeza quando $V \sim kT/e$.

Os regimes SCLC e ILC ocorrem quando $|j|, v_C \gg 1$. Neste limite a Eq. (2.14) desenvolve uma chamada *boundary layer* [22] de largura $\delta y = 1/\max\{j, v_C\}$ próximo ao eletrodo coletor em $y = 1$. Dentro desta região da *boundary layer* f_c varia abruptamente com a distância[22]. A solução fora desta região é suave e pode ser obtida ignorando o termo de derivada segunda na Eq.(2.14), e a solução, para EDO de primeira ordem resultante, fica ($j < 0$)

$$f_c(y) = -\frac{1}{2} \log \left[1 + \frac{2v_C}{|j|} y \right]. \quad (2.22)$$

Usando esta solução na Eq.(2.17) obtemos a seguinte relação $J(V)$ na forma adimensional

$$\frac{eV}{kT} = \frac{j^2}{3v_C} \left[\left(1 + \frac{2v_C}{|j|} \right)^{3/2} - 1 \right]. \quad (2.23)$$

Esta relação inclui de fato tanto o regime SCLC quanto o regime ILC, visto que ela pressupõe apenas $|j|, v_C \gg 1$. Quando $v_C \gg |j| \gg 1$ temos o regime SCLC e neste limite a Eq. (2.23) torna-se

$$|J_{\text{SCLC}}| = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{L^3}, \quad (2.24)$$

⁶Este limite corresponde à uma densidade de carga infinita na interface com o eletrodo injetor, ou seja, contato ôhmico.

que é a famosa expressão de Mott-Gurney. A expressão (2.23) é útil dado que a solução numérica da Eq.(2.5) se torna difícil quando surge a *boundary layer*. É importante notar que a expressão de Mott-Gurney, (2.24), só é obtida para grandes valores do parâmetro v_C , para valores não muito grande de v_C , portanto, fora do intervalo de validade da Eq.(2.23), temos $|J_{SCLC}| \sim V^n$, com $n \leq 2$, o *inset* da Fig.2.2 mostra a dependência de n com v_C . Este último ponto deve ser enfatizado uma vez que a expressão de Mott-Gurney é às vezes utilizada, para isolantes supostamente sem armadilhas, sem prestar atenção ao critério $e^2 N_c e^{(F_1 - \varepsilon_c)/kT} L^2 / \epsilon kT > 10^4$. $|j| \sim v_C$ marca a transição entre os regimes SCLC e ILC.

Finalmente, o regime ILC, corresponde à $|j| \gg v_C \gg 1$, e assim como o regime DLC, apresenta um comportamento ôhmico. Levando este limite na Eq. (2.23) obtemos a expressão

$$|J_{ILC}| = e\mu [N_c e^{(F_1 - \varepsilon_c)/kT}] \frac{V}{L}. \quad (2.25)$$

Neste regime a corrente é limitada pela densidade de carga que o eletrodo injetor pode fornecer (termo entre colchetes). É importante salientar que estamos ignorando a possibilidade da barreira de injeção, $\varepsilon_c - F_1$, mudar com o aumento da tensão aplicada, como o que acontece com o efeito Schottky. Este efeito pode ser incluído sem dificuldades em nosso formalismo e iria produzir um relação $|J_{ILC}| \sim e\sqrt{V/V_0}$.

A Fig. 2.3 mostra a dependência da densidade eletrônica com a posição dentro do material, para um valor fixo de $v_C = 10^3$, para três valores de voltagem diferentes, correspondendo assim aos três regimes de corrente. Esta figura também ilustra que a densidade eletrônica atinge o seu valor máximo, $N_c e^{(F_1 - \varepsilon_c)/kT}$, somente no regime ILC, e a *boundary layer surge*, com o aumento da tensão aplicada, na região próxima do eletrodo coletor.

A razão do regime ILC ser ôhmico pode ser entendida comparando o campo elétrico, gerado pela carga espacial, com o campo elétrico devido à tensão aplicada. Neste regime a carga espacial, dentro do material, é limitada pela injeção, e como mostra a Fig. 2.3, é uniforme. Então a carga espacial total, dentro do material, é Q_{\max} , e o campo elétrico gerado pela mesma é Q_{\max}/CL . Como este valor é fixo, então quanto maior a tensão aplicada menor é a contribuição relativa do campo elétrico devido à carga espacial, logo o campo elétrico no interior do material é $\sim V/L$, o qual caracteriza um regime ôhmico.

A transição do regime SCLC para o ILC, como vista anteriormente, ocorre quando $|j| \sim v_C$, substituindo na Eq. (2.23), obtemos que a tensão para a qual ocorre a transição

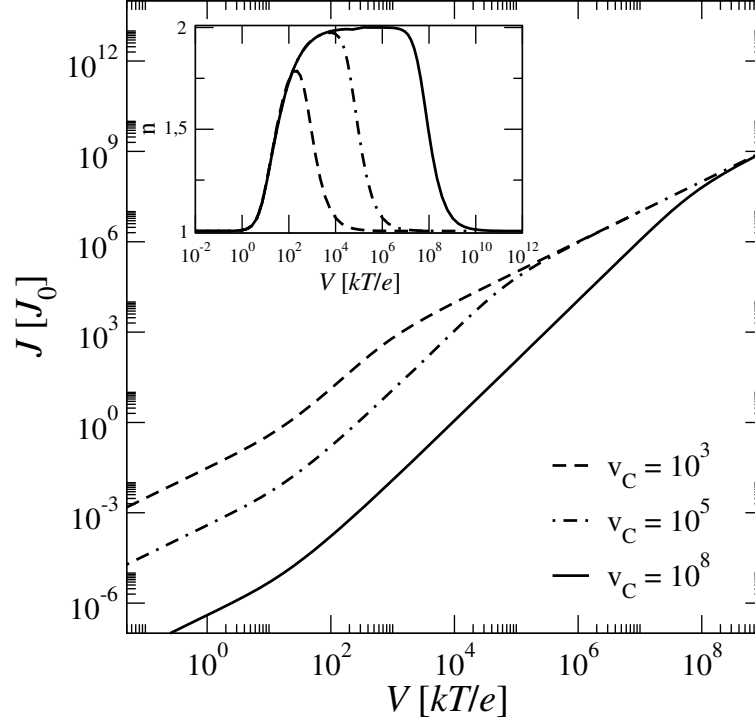


Figura 2.2: Densidade de corrente, em unidades de $J_0 = N_c e^{(F_1 - \epsilon_c)/kT} \mu kT/L$, em função da tensão aplicada, em unidades de kT/e , para diferentes valores de v_C . Os três regimes: DLC, SCLC e ILC estão evidentes para os três valores de v_C . O inset da figura mostra a dependência do expoente n ($J \propto V^n$) com a tensão aplicada. Note que $n = 2$ ocorre apenas para dispositivos tais que $v_C > 10^5$.

é

$$eV/kT \sim v_C.$$

2.2 Aplicação do modelo para um semiconductor orgânico desordenado com mobilidade constante

Sistemas orgânicos desordenados, devido à grande desordem morfológica e ao fraco acoplamento eletrônico, possuem estados eletrônicos localizados. A DOS destes sistemas é normalmente assumida ser gaussiana[4, 5]. Neste trabalho não iremos considerar a possibilidade das energias dos estados localizados serem correlacionadas[23–25].

A densidade de probabilidade de um dado estado localizado ter energia ϵ pode ser dada por

$$p(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp[-(\epsilon - \epsilon_L)^2/2\sigma^2] \quad (2.26)$$

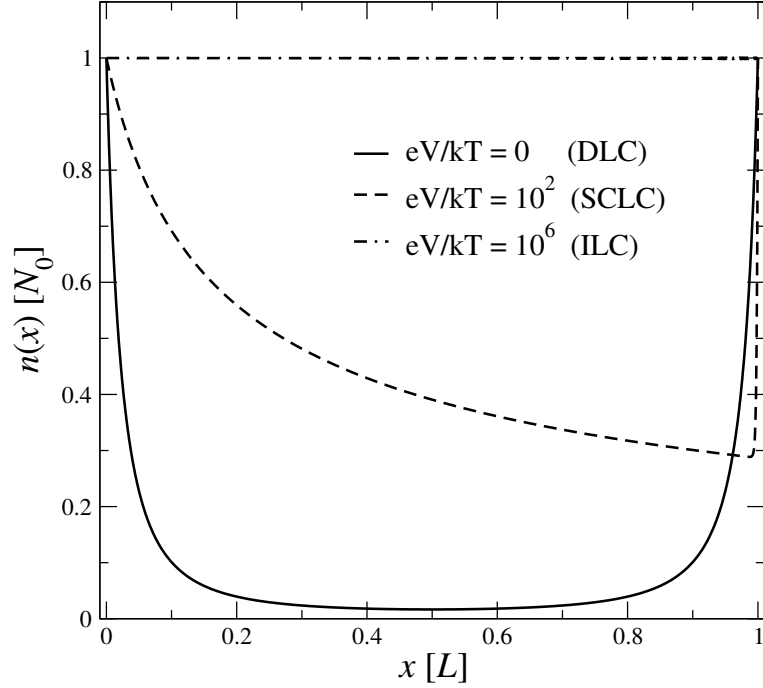


Figura 2.3: Densidade eletrônica, em unidades de $N_0 = N_c e^{(F_1 - E_c)/kT}$, em função da posição, em unidades de L , para diferentes valores da tensão aplicada, V , em unidades de kT/e , com $v_C = 10^3$. Cada curva representa o perfil da densidade de eletrônica característico de cada regime, com o aumento de V : DLC, SCLC e ILC, respectivamente.

onde ε_L é o nível LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) médio e σ é a medida da desordem energética. A DOS por unidade de volume a ser usada na Eq. (2.8) é $g(\varepsilon) = N_{\text{mol}} p(\varepsilon)$, em que N_{mol} está relacionada à densidade molecular. Finalmente, a densidade eletrônica fica:

$$n(x) = \frac{N_{\text{mol}}}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp[-(\varepsilon - \varepsilon_L)^2/2\sigma^2] d\varepsilon}{\exp[(\varepsilon - F_c(x))/kT] + 1} \quad (2.27)$$

Neste ponto é importante fazer uma comparação com o caso cristalino. Naquele caso a distinção entre semiconductor degenerado e não-degenerado dependia apenas da comparação de $\varepsilon_c - F_c$ com kT . E no caso em que $\varepsilon_c - F_c \gg kT$ pudemos aproximar a distribuição de Fermi pela distribuição de Boltzmann e obter assim a densidade eletrônica para o caso não-degenerado. No caso de semicondutores orgânicos há duas escalas de energia envolvidas: o nível LUMO médio, ε_L , e a desordem energética, σ . Desta forma, a condição (2.10), que para o caso do orgânico seria, $\varepsilon_L - F_c \gg kT$, não é suficiente para distinguir o caso degenerado do não-degenerado. A Fig. 2.4 ilustra este fato que para um mesmo valor de ε_L , mas diferentes valores do parâmetro σ , a posição relativa de F_c dentro

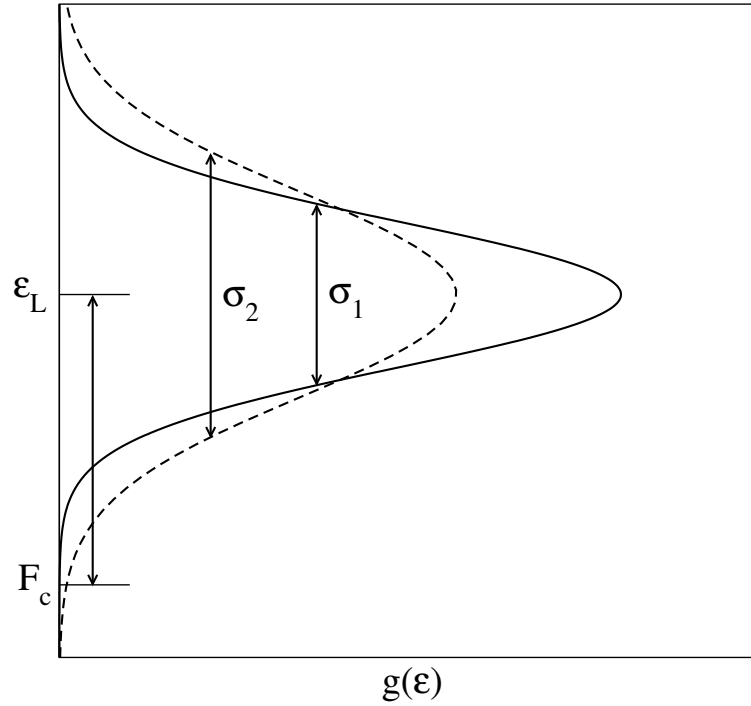


Figura 2.4: Representação esquemática da densidade de estados (DOS), no eixo x , em função da energia, no eixo y . ε_L é o nível LUMO médio, $\sigma_{1,2}$ é a medida da desordem energética (largura da gaussiana) e F_c o quase potencial eletroquímico.

da DOS varia. Desta forma, no que segue só iremos tratar do caso degenerado, o qual naturalmente inclui o caso não-degenerado.

A densidade eletrônica, Eq. (2.27), depende unicamente de duas quantidades adimensionais: $f_c(x) = [e\varphi(x) + F(x) - \varepsilon_L]/kT$, o quase potencial eletroquímico (agora medido com relação à ε_L) e $s = \sigma/kT$, o parâmetro de desordem energética. Tipicamente $\sigma \sim 100$ meV, portanto $s \sim 4$, à temperatura ambiente. A forma de $n(f_c)$ é de uma distribuição de Fermi alargada, como mostra a Fig. 2.5, e os regimes assintóticos podem ser obtidos analiticamente, e são dados por

$$n(f_c) = N_{\text{mol}} \times \begin{cases} 1 - e^{\frac{s^2}{2} - f_c} & , \text{se } f_c \rightarrow \infty \\ e^{\frac{s^2}{2} + f_c} & , \text{se } f_c \rightarrow -\infty \end{cases} \quad (2.28)$$

A expressão destes regimes assintóticos será importante no próximo capítulo para justificar o uso de mobilidade constante nos casos não-degenerados.

Uma expressão simples que aproxima $n(f_c)$, (2.27), muito bem, embora não reproduza

as formas assintóticas exatas de $n(f_c)$, é

$$n(f_c) = \frac{N_{\text{mol}}}{e^{-\gamma_s f_c} + 1}, \quad (2.29)$$

onde γ_s é o parâmetro ajustável, que depende apenas de s . A Fig. 2.5 compara a integração numérica da expressão (2.27) com a expressão aproximada (2.29). O *inset* da Fig. 2.5 mostra a dependência do parâmetro γ_s com s , a linha sólida corresponde à aproximação

$$\gamma_s = 0,66e^{-0,14s} + 0,35e^{-0,21s^2}. \quad (2.30)$$

Note que γ_s decresce monotonicamente com o aumento de s .

O uso expressão aproximada, Eq. (2.29), tem duas vantagens: a facilidade no cálculo numérico da EDO (2.5), evitando assim uma equação integro-diferencial, e principalmente na obtenção de soluções analíticas para os regimes SCLC e ILC, válidas para $|f_c|$ não muito grande, como veremos a seguir.

A EDO de segunda ordem, (2.5), para um semicondutor orgânico com mobilidade constante, fica

$$f_c''(y) + j\gamma e^{-\gamma f_c(y)} f_c'(y) - \frac{v_C}{e^{-\gamma f_c(y)} + 1} = 0, \quad (2.31)$$

com as condições de contorno $f_c(0) = f_c(1) = \frac{F_1 - \varepsilon L}{kT}$, estamos usando $F_1 = F_2$ como na seção anterior. A Eq.(2.31) depende de três parâmetros adimensionais: γ , associado à desordem energética,

$$j = \frac{JL}{kT\mu N_{\text{mol}}}, \quad (2.32)$$

sendo a densidade de corrente J expressa em unidades naturais e

$$v_C = \frac{e^2 N_{\text{mol}} L^2}{\epsilon kT}, \quad (2.33)$$

a qual pode ser vista como uma voltagem característica do material em unidades de kT/e . Note que v_C cresce com N_{mol} , que está relacionado com a densidade molecular do orgânico, e com o comprimento do material L . A dependência da Eq. (2.31) com as funções trabalho dos eletrodos se dá através das condições de contorno, ao contrário do caso cristalino em que esta dependência aparecia explicitamente nos parâmetros j e v_C . Aqui também iremos negligenciar o efeito Schottky.

A relação $J(V)$, (2.6), para um semicondutor orgânico, com mobilidade constante,

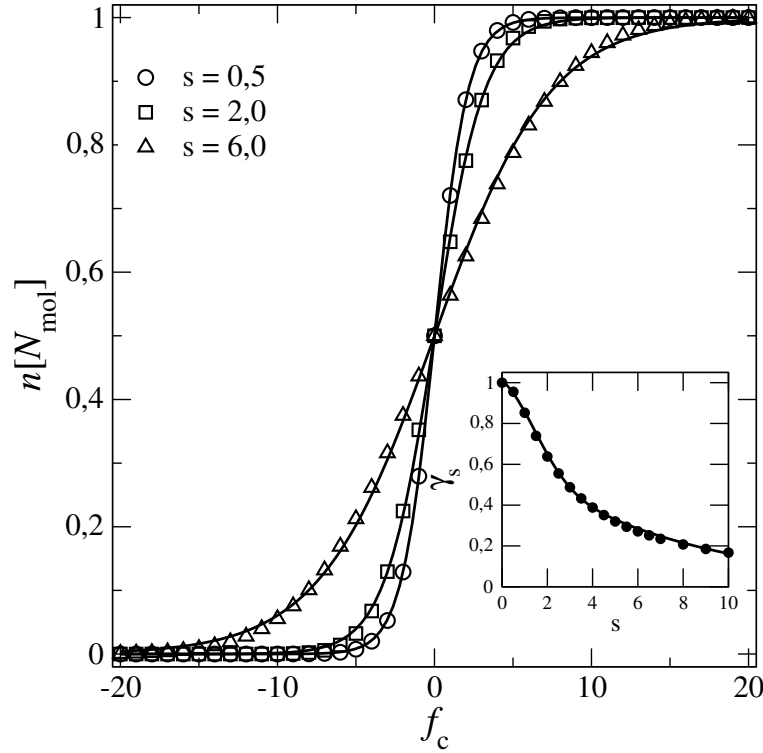


Figura 2.5: Densidade eletrônica, em unidades de N_{mol} , como função do quase potencial eletroquímico adimensional, $f_c = [F_c - \varepsilon_L]/kT$, para diferentes valores de $s = \sigma/kT$, com $\varepsilon_L - F_1 = 0,1\text{eV}$ (barreira de injeção). Símbolos: Resultado numérico da integração da Eq. (2.8) com a densidade de probabilidade da Eq.(2.26). Linhas: Ajuste de curva usando a Eq. (2.29) onde γ_s é o parâmetro ajustável. O inset mostra a dependência do parâmetro γ_s com s .

fica

$$J \int_0^L \frac{dx}{n(f_c(x))} = -\mu eV. \quad (2.34)$$

A forma da curva $J(V)$ depende somente dos parâmetros v_C e de s (σ/kT) e pode ser mostrado ser uma função ímpar, $J(V) = -J(-V)$, então vamos supor no que segue $J < 0$ e $V > 0$, injeção eletrônica pelo eletrodo da esquerda. Na Fig. 2.6 temos, em uma escala log-log, curvas $|J(V)|$ obtidas para diferentes valores de v_C e com $s = 6$. Novamente os três regimes, DLC para baixo valores de tensão, SCLC para valores intermediários de tensão e o ILC para altos valores de tensão são obtidos.

O regime DLC, assim como no caso cristalino, é marcado por uma corrente ôhmica, $|J_{\text{DLC}}| = e\mu n_{\text{eff}}V/L$, em que n_{eff} é uma densidade de carga efetiva, que no caso cristalino tinha uma expressão analítica (termo entre colchetes na Eq. (2.20)). Neste caso, apesar de não termos um forma analítica para n_{eff} podemos observar que ela cresce com v_C , como no caso não-degenerado, como mostra a Fig. 2.6. O inset desta figura mostra que

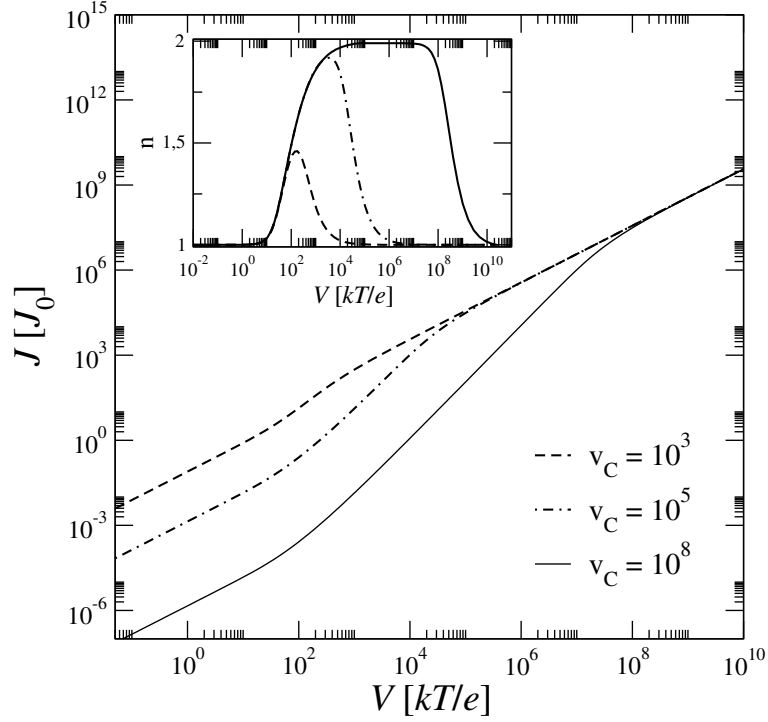


Figura 2.6: Densidade de corrente, em unidades de $J_0 = \mu k T N_{\text{mol}}/L$, em função da tensão aplicada, em unidades de kT/e , para diferentes valores de v_C , com $s = 6$ e $\varepsilon_L - F_1 = 0,1\text{eV}$ (barreira de injeção). Os três regimes: DLC, SCLC e ILC estão evidentes para os três valores de v_C . O inset da figura mostra a dependência do expoente n ($J \propto V^n$) com a tensão aplicada.

a transição do regime DLC para o SCLC também não depende de v_C . A dependência de n_{eff} com s será vista mais a frente quando discutirmos a relação de Einstein generalizada para o caso do orgânico.

No limite $|j|, v_C \gg 1$ temos os regimes SCLC e ILC. Usando a forma aproximada para a densidade eletrônica, Eq. (2.29), obtemos uma solução analítica para f_c , dada por ($j < 0$)

$$f_c(y) = -\frac{1}{\gamma} \log \left\{ \sqrt{\frac{2v_C}{j} y + C_0^2} - 1 \right\}, \quad (2.35)$$

válida fora da região da *boundary layer*, em que $C_0 = \exp[-\gamma(F_1 - \varepsilon_L)/kT] + 1$. Substituindo esta solução na Eq. (2.34), obtemos a relação $J(V)$

$$\frac{eV}{kT} = \frac{C_0^3}{3v_C} \left[\left(\frac{2v_C}{|j|C_0^2} + 1 \right)^{3/2} - 1 \right] j^2, \quad (2.36)$$

que inclui tanto o regime SCLC quanto o regime ILC. No limite $v_C \gg |j|C_0^2 \gg 1$ temos

o regime SCLC e a Eq. (2.36) fica

$$|J_{\text{SCLC}}| = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{L^3}, \quad (2.37)$$

que é a mesma expressão de Mott-Gurney obtida no caso cristalino. É importante notar que esta expressão é independente tanto do valor do parâmetro de desordem energética, γ , quanto da barreira média de injeção, $F_1 - \varepsilon_L$. Desta forma a mobilidade do material, μ , assumida constante, caracteriza completamente o regime SCLC. Para valores não muito grandes de v_C , portanto, fora do intervalo de validade da Eq.(2.36), temos $|J_{\text{SCLC}}| \sim V^n$, com $n \leq 2$. O *inset* da Fig. 2.6 mostra a dependência de n com v_C . Assim como caso não-degenerado temos que $n = 2$ é o maior expoente possível, lembrando que em ambos os casos assumimos mobilidade constante.

O regime ILC, quando $|j|C_0^2 \gg v_C \gg 1$, assim como o regime DLC, apresenta um comportamento ôhmico e é dado por

$$|J_{\text{ILC}}| = e\mu \left[\frac{N_{\text{mol}}}{e^{-\gamma(F_1 - \varepsilon_L)/kT} + 1} \right] \frac{V}{L}, \quad (2.38)$$

em que o termo entre colchetes é a densidade de carga no eletrodo injetor, veja a Eq. (2.25) para o caso não-degenerado. É importante notar que em ambos os casos a dependência com a função trabalho do eletrodo injetor aparece explicitamente.

Até este ponto discutimos como os três regimes DLC, SCLC e ILC dependiam do parâmetro v_C , para s fixo. No que segue vamos ver como a desordem energética, s , altera as curvas $J(V)$ características.

Na Fig. 2.7 temos como as curvas $J(V)$ variam com o parâmetro s para um valor fixo de $v_C = 10^5$. No regime DLC, para baixos valores de tensão, a densidade de carga efetiva, n_{eff} , cresce com o aumento de s . Este comportamento pode ser entendido através da Fig. 2.5, a qual mostra que, para um mesmo valor de $F_c - \varepsilon_L < 0$, quanto maior o valor de s maior a densidade eletrônica local. Uma noção intuitiva pode ser tirada da Fig. 2.1 que mostra que quanto maior o parâmetro de desordem, s , mais dentro da DOS o potencial eletroquímico, F_c , se encontra. Ainda no regime DLC vemos, no *inset* da Fig. 2.7, que a transição deste regime para o regime SCLC depende do valor de s , quanto maior o valor de s maior é o valor de V em que ocorre a transição. Assim como no caso cristalino podemos entender esta transição a partir da relação de Einstein generalizada e determinando a tensão onde a corrente de arrasto e a de difusão são da mesma ordem.

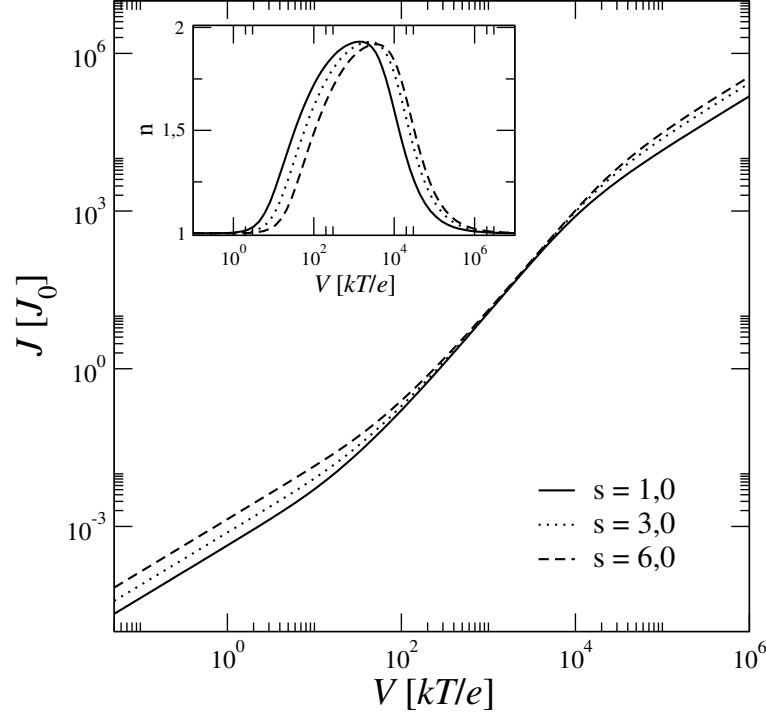


Figura 2.7: Densidade de corrente, em unidades de $J_0 = \mu kTN_{\text{mol}}/L$, em função da tensão aplicada, em unidades de kT/e , para diferentes valores de $s = \sigma/kT$, com $v_C = 10^5$ e $\varepsilon_L - F_1 = 0,1\text{eV}$ (barreira de injeção). Os três regimes: DLC, SCLC e ILC estão evidentes para todos os valores de s . O inset da figura mostra a dependência da transição entre o regime DLC e o SCLC com o valor de s .

A relação de Einstein generalizada para o caso do orgânico [10], usando as Eqs. (2.2) e (2.29), fica

$$\frac{D}{\mu} = \frac{kT}{e} \frac{[1 + e^{-\gamma f_c(y)}]}{\gamma}. \quad (2.39)$$

Esta relação mostra que a relação de Einstein generalizada depende tanto da desordem energética, através do parâmetro γ , quanto do valor do quase potencial eletroquímico, f_c , ou seja, varia ponto a ponto dentro do material. A Fig. 2.8 mostra esta dependência, com f_c , para diferentes valor de $s = \sigma/kT$. Podemos argumentar que uma boa aproximação da Eq. (2.39) é dada por

$$\frac{D}{\mu} \sim \frac{kT}{e\gamma}. \quad (2.40)$$

Nesta seção, e na anterior, mostramos que a densidade eletrônica dentro do material é sempre menor ou igual a densidade eletrônica na interface com o eletrodo injetor, $n(x) \leq n(0)$. Isto implica que $F_c(x) \leq F_c(0)$. Para valores típicos da barreira de injeção, $\varepsilon_L - F_1 \geq 0,1\text{ eV}$, temos que $f_c(0) = (F_1 - \varepsilon_L)/kT \leq -4$, a temperatura

ambiente, logo $e^{-\gamma f_c(y)} \sim 0$. Então, nestes casos, a relação (2.40) é uma boa aproximação, como mostra a Fig. 2.8. Usando esta relação aproximada a explicação para a transição entre os regimes DLC para o SCLC segue de forma inteiramente análoga ao caso cristalino e obtemos que a transição ocorre em $V \sim kT/e\gamma$. Para $s \rightarrow 0$ ($\gamma \rightarrow 1$) a transição ocorre em $V \sim kT/e$, que é o caso não-degenerado, e para $s = 6$ ($\gamma \sim 0,25$) a transição ocorre em $V \sim 4kT/e$.

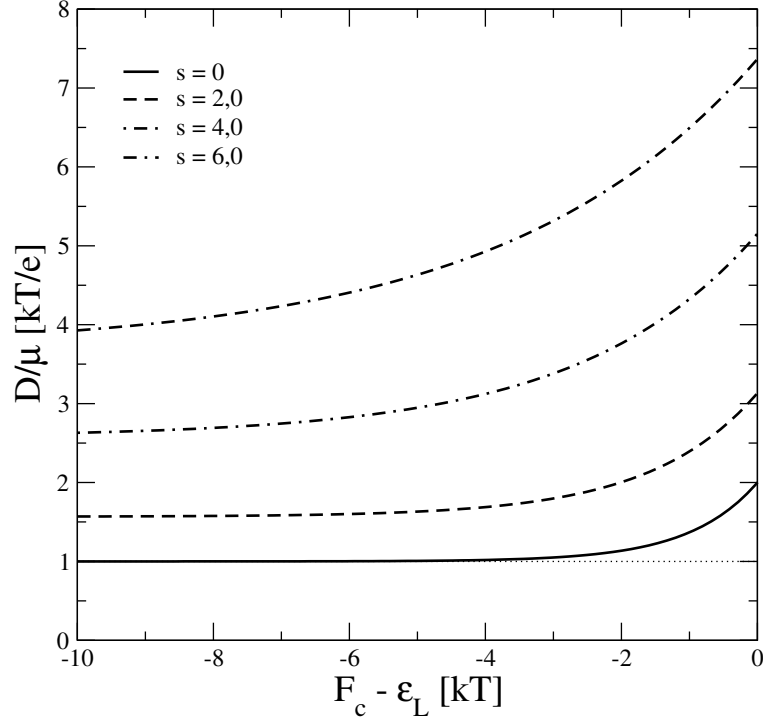


Figura 2.8: Relação de Einstein generalizada, Eq. (2.39), em função do quase potencial eletroquímico, para diferentes valores de $s = \sigma/kT$.

Finalmente, a transição SCLC-ILC ocorre quando $|j|C_0^2 \sim v_C$. Usando a Eq. (2.36) para escrever j , obtemos diretamente que a tensão para a qual ocorre a transição é

$$eV/kT \sim \frac{v_C}{1 + e^{-\gamma(F_1 - \epsilon_L)/kT}} = \frac{(Q_{\max}/C)}{(kT/e)},$$

em que $Q_{\max} = eN_{\text{mol}}[e^{-\gamma(F_1 - \epsilon_L)/kT} + 1]^{-1}AL$ é a quantidade máxima de carga que um volume AL do dispositivo pode suportar e $C = \epsilon A/L$ é a capacitância geométrica do dispositivo. Este último ponto é importante para notar que tanto no caso não-degenerado quanto no caso degenerado a transição SCLC-ILC ocorre quando a carga máxima suportada pelo material é atingida.

Para finalizar este capítulo vamos ressaltar os resultados mais importantes. Mostramos que com uma única equação de segunda ordem para o quase potencial eletroquímico é possível obter, com o aumento da tensão aplicada, os três regimes: corrente limitada por difusão (DLC), corrente limitada por carga espacial (SCLC) e corrente limitada por injeção (ILC), em que a forma específica da densidade de estados do material (DOS) e a função trabalho dos eletrodos entram explicitamente na equação. Para o caso de mobilidade constante, discutido nas últimas duas seções, a principal diferença entre o caso cristalino e o orgânico ficou por conta do valor da tensão aplicada na qual as transições entre os regimes DLC-SCLC e entre os regimes SCLC-ILC ocorriam. A transição DLC-SCLC no caso não-degenerado tinha um valor fixo, $V = kT/e$, independente das propriedades do material e da função trabalho dos eletrodos, e no caso degenerado este valor dependia tanto das propriedades do material quanto da função trabalho dos eletrodos, mas para os casos de interesse prático, onde o valor da barreira de injeção é $\geq 0,1$ eV, esta transição ocorria para valores da ordem de $kT/e\gamma$, sendo maior quanto maior a desordem energética do material orgânico. A transição SCLC-ILC, para os dois casos, ocorre quando Q_{\max} é atingida ou em termos de v_C temos que a transição ocorre quando $eV/kT \sim v_C$, para o caso não-degenerado, e $eV/kT \sim v_C/(1 + e^{-\gamma(F_1 - \varepsilon_L)/kT})$, para o caso degenerado. E finalmente, para os dois casos, mostrou-se que o valor do expoente n ($J \propto V^n$) pode ser no máximo $n = 2$, ver as Figs. 2.2 e 2.6. Isto implica que uma dependência $J \propto V^n$ com $n \geq 2$ não pode ser explicada considerando que a mobilidade dentro do material é constante, para o caso sem armadilhas.

Modelo SCLC generalizado com mobilidade dependente dos campos

Terminamos o capítulo anterior aplicando o modelo SCLC generalizado para um material orgânico genérico, o qual era caracterizado por dois parâmetros, σ , que representava a desordem energética do material, e por μ , a mobilidade eletrônica, suposta constante. Neste capítulo o avanço será em relação à mobilidade do material orgânico, a qual será descrita com uma dependência com o quase potencial eletroquímico, F_c . Esta dependência virá através de uma descrição microscópica da mobilidade.

3.1 Modelo microscópico para a mobilidade

O modelo microscópico para a mobilidade será baseado em uma rede cúbica de sítios, com parâmetro de rede a , em que as energias dos sítios são distribuídas de acordo com a densidade de probabilidade (2.26), discutida no capítulo anterior, com um campo elétrico não uniforme ao longo de um dos eixos da rede cúbica. O transporte dos portadores de carga ocorre através de *hopping* (saltos), ativado termicamente, entre os estados localizados nos sítios da rede. Neste trabalho vamos assumir que só há um estado eletrônico por sítio o que nos fará usar $N_{\text{mol}} = a^{-3}$ na expressão para $n(x)$, Eq. (2.27), e o *hopping* será somente entre primeiros vizinhos. A taxa de *hopping* entre os estados localizados é assumida conhecida como uma função da energia dos sítios.

A corrente do número de partículas, no estado estacionário, entre dois sítios vizinhos

quaisquer é dada por

$$I_{i \rightarrow j} = P_i(1 - P_j)W_{i \rightarrow j} - P_j(1 - P_i)W_{j \rightarrow i}, \quad (3.1)$$

em que $W_{i \rightarrow j}$ é a taxa de *hopping* do sítio i para o sítio j e P_i é a probabilidade de ocupação do sítio i . Assumindo equilíbrio térmico local, podemos escrever P_i como uma distribuição de Fermi na forma,

$$P_i = \frac{1}{\exp[(\varepsilon_i - e\varphi_i - F_i)/kT] + 1}, \quad (3.2)$$

onde φ_i e F_i são o potencial eletrostático e o quase nível de Fermi do sítio i e ε_i é a energia do estado localizado no sítio i , distribuída de acordo com (2.26).

As taxas de *hopping* $W_{i \rightarrow j}$ e $W_{j \rightarrow i}$ não são independentes e a relação entre estas taxas é dada pelo princípio do balanço detalhado[26], é dada por

$$W_{j \rightarrow i} = W_{i \rightarrow j} e^{(\varepsilon_j - \varepsilon_i)/kT}. \quad (3.3)$$

Este princípio garante que no equilíbrio, ou seja, na ausência de campo elétrico externo, o fluxo líquido de cargas é nulo.

Usando a relação (3.3) podemos reescrever a expressão da corrente (3.1) em uma forma mais compacta como

$$I_{i \rightarrow j} = (1 - e^{\delta F/kT})P_i(1 - P_j)W_{i,j}, \quad (3.4)$$

em que $\delta F = F_j - F_i$. Desta relação temos que quando $\delta F = 0$, obtemos $I_{i \rightarrow j} = 0$. Então podemos concluir que apesar de ser permitido *hopping* entre qualquer par de sítios da rede cúbica, apenas as transições entre sítios que estão na direção do campo elétrico aplicado irão contribuir para a corrente total. No que segue podemos ignorar as transições entre sítios de um mesmo plano perpendicular ao campo elétrico aplicado.

A densidade de corrente eletrônica, no estado estacionário, entre dois planos vizinhos, n e $n + 1$, perpendiculares à direção do campo elétrico local, é dada por

$$J = (-e/N_p a^2) \sum_{\mathbf{r}} \left[W_{\mathbf{r},n \rightarrow \mathbf{r},n+1} P_{\mathbf{r},n} (1 - P_{\mathbf{r},n+1}) - W_{\mathbf{r},n+1 \rightarrow \mathbf{r},n} P_{\mathbf{r},n+1} (1 - P_{\mathbf{r},n}) \right], \quad (3.5)$$

em que \mathbf{r} é a coordenada de cada sítio no plano perpendicular à direção do campo,

$W_{\mathbf{r},n \rightarrow \mathbf{r},n+1}$ é a taxa de *hopping* entre os sítios de coordenada (\mathbf{r},n) e $(\mathbf{r},n+1)$, respectivamente, $P_{\mathbf{r},n}$ é a probabilidade de ocupação do sítio (\mathbf{r},n) e N_p é o número de sítios por plano. A Fig. 3.1 é uma representação esquemática deste arranjo.

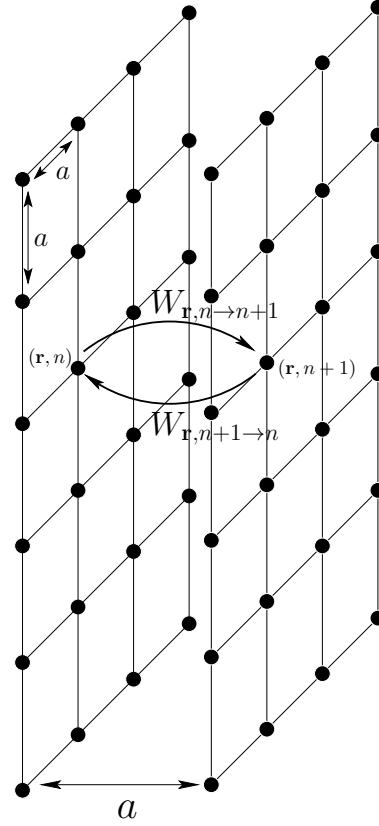


Figura 3.1: Representação esquemática de dois planos sucessivos n e $n+1$, da rede cúbica, perpendiculares ao campo elétrico aplicado. $W_{\mathbf{r},n \rightarrow \mathbf{r},n+1}$ é a taxa *hopping* entre um sítio do plano n , de coordenada (\mathbf{r},n) , para um sítio do plano $n+1$, de coordenada $(\mathbf{r},n+1)$. a é o parâmetro de rede.

Assumindo simetria transversal, a probabilidade de ocupação, (3.2), fica,

$$P_{\mathbf{r},n} = \frac{1}{\exp[(\varepsilon_{\mathbf{r},n} - e\varphi_n - F_n)/kT] + 1}, \quad (3.6)$$

onde agora φ_n e F_n são o potencial eletrostático e o quase nível de Fermi de todos os sítios no plano n e $\varepsilon_{\mathbf{r},n}$ é a energia do estado localizado de coordenada (\mathbf{r},n) , distribuída de acordo com (2.26).

Quando somamos sobre todos os valores possíveis de \mathbf{r} , na Eq. (3.5), acabamos por considerar todas as possibilidades de pares de sítios vizinhos, um sítio em cada plano.

Desta forma, a soma sobre todos os \mathbf{r} 's é equivalente a média energética de um único par de sítios, um sítio no plano n e o outro sítio no $n + 1$, vezes o número de sítios em cada plano, N_p . Desta forma, temos

$$J = \frac{-e}{a^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} p(\varepsilon_n) p(\varepsilon_{n+1}) \left[W_{n \rightarrow n+1} P_n (1 - P_{n+1}) - W_{n+1 \rightarrow n} P_{n+1} (1 - P_n) \right] d\varepsilon_n d\varepsilon_{n+1}, \quad (3.7)$$

onde agora $P_n = [\exp[(\varepsilon_n - e\varphi_n - F_n)/kT] + 1]^{-1}$ e ambos os W 's dependem apenas de ε_n , ε_{n+1} , φ_n e φ_{n+1} . Usando a relação (3.3) podemos reescrever a expressão (3.7) em uma forma mais compacta como

$$J = (-e/a^2)(1 - e^{\delta F/kT}) \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} p(\varepsilon_n) p(\varepsilon_{n+1}) W_{n \rightarrow n+1} P_n (1 - P_{n+1}) d\varepsilon_n d\varepsilon_{n+1}. \quad (3.8)$$

Como queremos comparar a expressão microscópica (3.8) com a equação macroscópica, Eq. (2.3), então mantemos apenas termos em primeira ordem em δF e $\delta\varphi = \varphi_{n+1} - \varphi_n$. Logo, obtemos

$$J = \left[\frac{e\delta F}{a^2 kT} \right] \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} p(\varepsilon_n) p(\varepsilon_{n+1}) W_{n \rightarrow n+1} P_n (1 - P_{n+1}) d\varepsilon_n d\varepsilon_{n+1}, \quad (3.9)$$

em que, correto em primeira ordem, usamos $\varphi_{n+1} = \varphi_n = \varphi$ e $F_{n+1} = F_n = F$ no integrando. Visto que a taxa de *hopping* envolve diferenças de energias, então φ sai de cena na expressão da taxa e o integrando acaba sendo uma função apenas de $f_c = [e\varphi + F - \varepsilon_L]/kT$ e δF , em completo acordo com a equação SCLC (2.3).

Neste trabalho iremos considerar os três tipos de taxa de *hopping* mais comumente usadas na literatura para materiais orgânicos, a saber, taxa de Miller-Abrahams, taxa Marcus ou polarônica e taxa simétrica.

A taxa de Miller-Abrahams [27] é mais frequentemente usada na literatura [8, 28]. Esta taxa é obtida quando se assume um fraco acoplamento entre os elétrons e as vibrações da rede, e é dada por

$$W_{n \rightarrow n+1}^{\text{MA}} = w_0^{\text{MA}} \min\{1, \exp[-(\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n)/kT]\}. \quad (3.10)$$

A taxa de Marcus [29], também conhecida como taxa polarônica é usada quando se assume um forte acoplamento entre os elétrons e as vibrações da rede [30], e é dada por

$$W_{n \rightarrow n+1}^{\text{SP}} = w_0^{\text{SP}} \exp[-(\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n + E_p)^2 / 4kTE_p], \quad (3.11)$$

onde E_p é a energia de reorganização dos *polarons* [26, 31] (iremos ignorar a dependência de w_0^{SP} com E_p e T). Os *polarons* podem ser vistos como a composição de uma carga mais um campo de polarização à sua volta. Este campo de polarização surge da interação da carga com os íons da rede. Em sistemas orgânicos desordenados esta polarização provoca uma deformação morfológica da molécula e por conseguinte uma mudança nas posições relativas dos seus níveis de energia. Esta diferença de energia está contida em E_p .

Finalmente a taxa simétrica

$$W_{n \rightarrow n+1}^{\text{SY}} = w_0^{\text{SY}} \exp[-(\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n) / 2kT], \quad (3.12)$$

a qual pode ser vista como um caso especial da taxa de Marcus, no limite em que $E_p \gg \sigma$, como

$$\begin{aligned} W_{n \rightarrow n+1}^{\text{SP}} &= w_0^{\text{SP}} e^{-(\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n + E_p)^2 / 4kTE_p} \\ &= w_0^{\text{SP}} e^{-(\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n) / 2kT} e^{-(\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n)^2 / 4kTE_p} e^{-E_p / 4kT} \\ &\sim w_1 e^{-(\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n) / 2kT}, \end{aligned} \quad (3.13)$$

em que $w_1 = w_0^{\text{SP}} e^{-E_p / 4kT}$. O pré-fator, w_0 , para as três taxas, pode ser obtido a *posteriori*, através de ajuste de curva dos dados experimentais.

Para as três formas de taxa de *hopping*, podemos mostrar analiticamente da expressão (3.9), que o integrando é par em f_c e que J decai exponencialmente à zero para $|f_c|$ grande, como

$$J \rightarrow \left[\frac{ew_0 \delta F}{a^2 kT} \right] \kappa e^{-|f_c|}, \quad (3.14)$$

em que κ é dado por

$$\kappa_{\text{MA}} = \left[1 + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-(x+\frac{s}{\sqrt{2}})^2} \operatorname{erf}(x) \right] e^{\frac{s^2}{2}}, \quad (3.15)$$

$$\kappa_{\text{SP}} = \frac{e^{\frac{s^2}{4}}}{\sqrt{1 + \frac{s^2}{E_p}}}, \quad (3.16)$$

$$\kappa_{\text{SY}} = e^{\frac{s^2}{4}}. \quad (3.17)$$

Uma expressão simples que aproxima J embora não capture o comportamento assintótico acima é dada por

$$J \sim \left[\frac{e\nu_0\delta F}{a^2kT} \right] e^{-\beta_s f_c^2}. \quad (3.18)$$

A amplitude da gaussiana, que depende tanto de s quanto do tipo de taxa de *hopping*, foi absorvida em $\nu_0 \equiv \alpha_s w_0$. Este parâmetro ν_0 será tomado como um parâmetro ajustável do modelo. É importante notar que J não depende de x apesar de depender de $f_c(x)$, isso acontece porque a dependência em x de $\delta F = F'(x)$ acaba cancelando a dependência em x de $e^{-\beta f_c(x)^2}$.

A Fig. 3.2 compara o cálculo numérico da integral em (3.9) com a expressão aproximada (3.18) para os três tipos de taxa de *hopping*, e com $s = 3$. Esta figura justifica o uso da expressão aproximada (3.18) para os três tipos de taxa. Embora não mostrado nesta figura esta expressão é válida para qualquer valor de E_p/kT na taxa de Marcus. O *inset* da Fig. 3.2 mostra a dependência do parâmetro β_s com s , a linha sólida corresponde à aproximação

$$\beta_s = 0,21e^{-0,36s}. \quad (3.19)$$

Para utilizarmos a Eq. (2.5) para um material orgânico desordenado, precisamos apenas das expressões de $n(f_c)$ e $\mu(f_c)n(f_c)$ específica para cada material. $n(f_c)$ é dada por (2.29) e, comparando a expressão microscópica de J , (3.18), com $\mu ndF/dx$, obtemos

$$\mu(f_c)n(f_c) \sim \left[\frac{e\nu_0}{akT} \right] e^{-\beta f_c^2}. \quad (3.20)$$

Embora não exata, as expressões (2.29) e (3.20) são uma excelente aproximação para as integrais as quais representam, como mostram as figuras 2.5 e 3.2, respectivamente. Utilizaremos estas expressões na próxima seção.

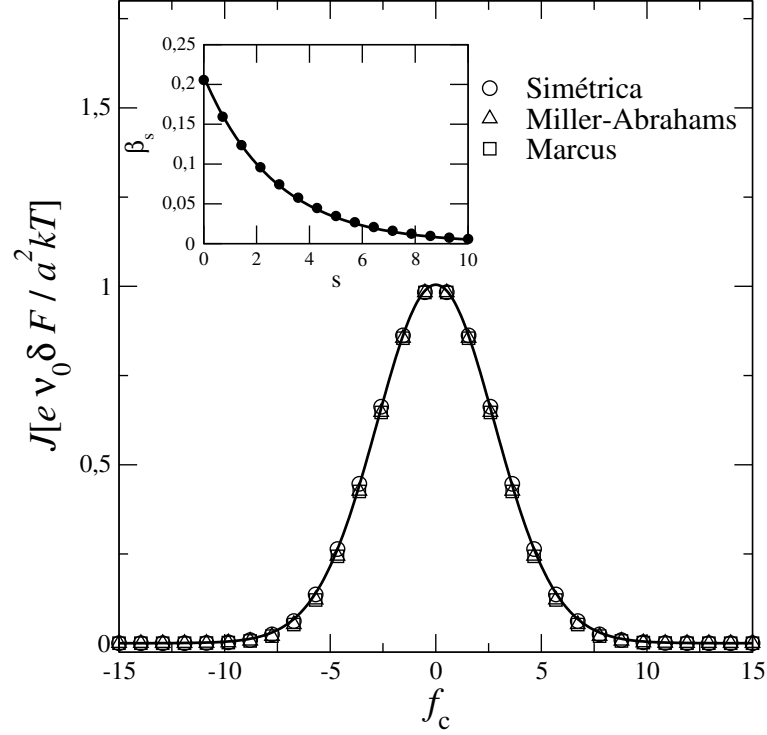


Figura 3.2: Densidade de corrente, em unidades de $e\nu_0\delta F/a^2kT$, em função do quase potencial eletroquímico adimensional, $f_c = [e\varphi + F - \varepsilon_L]/kT$, para os três tipos de taxa de hopping consideradas, com $s = 3, 0$, o parâmetro de desordem energética adimensional. Símbolos: cálculo numérico da integral em Eq. (3.9). Linhas: Ajuste gaussiano, Eq. (3.18), com β_s sendo o parâmetro de ajuste. Esta figura justifica o uso da expressão aproximada Eq. (3.18) para $\mu(f_c)n(f_c)$.

Para finalizarmos esta seção vamos comparar a expressão que obtivemos para a mobilidade como função do quase potencial eletroquímico local, com a mobilidade como função do campo elétrico local e da densidade eletrônica local, obtida por Coehoorn *et al* [8]. Nosso $\mu(f_c)$ é obtido multiplicando a expressão de J por $a/\delta F n(f_c)$. O comportamento assintótico da expressão resultante decorre do comportamento assintótico de J e n . Encontramos $\mu \rightarrow (ew_0a^2/kT)\kappa e^{-f_c}$ quando $f_c \rightarrow \infty$ e $\mu \rightarrow (ew_0a^2/kT)\kappa e^{-s^2/2}$ quando $f_c \rightarrow -\infty$. A mobilidade tende a uma constante quando o quase potencial eletroquímico está muito abaixo da DOS gaussiana (banda vazia) e tende a zero exponencialmente quando este está muito acima da DOS (banda quase preenchida). O valor constante da mobilidade no primeiro caso, é devido ao comportamento exponencial similar de $n(f_c)$ e $J(f_c)$ quando $f_c \rightarrow -\infty$, veja as Eqs. (2.28) e (3.14). Isto justifica o uso da mobilidade constante no caso não-degenerado (banda quase vazia) discutido no capítulo anterior. A mobilidade tende à zero no limite de banda totalmente preenchida devido ao princípio de exclusão de Pauli, o termo $(1 - P_i)$, que faz a corrente ir à zero. A Fig. 3.3 mostra a

dependência de $\mu(f_c)$ para os três tipos de taxa de *hopping* consideradas, e com $s = 3$, ilustrando os regimes assintóticos discutido acima. Note que a mobilidade depende fracamente do tipo de taxa de *hopping* quando expressa em unidades de $\mu_0 \equiv e\nu_0 a^2/kT$.

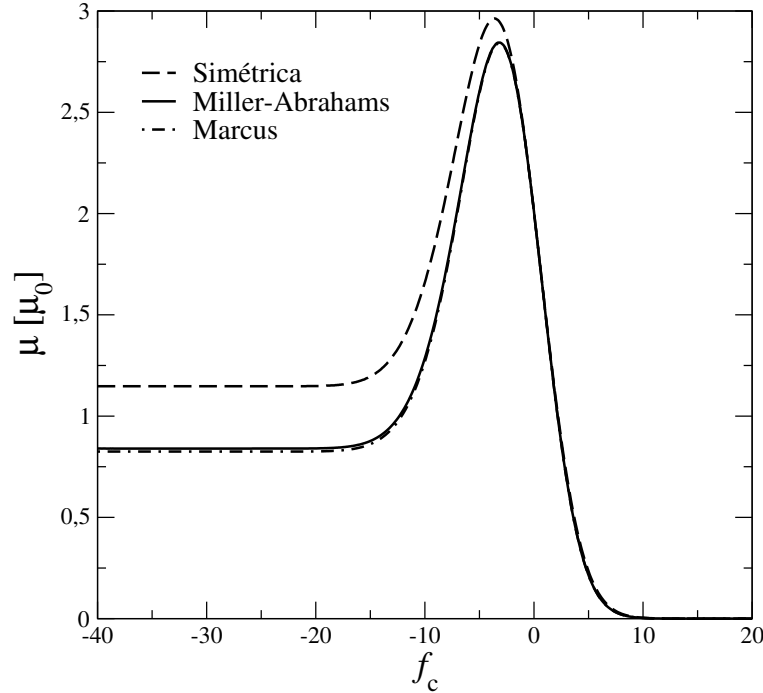


Figura 3.3: Mobilidade, em unidades de $e\nu_0 a^2/kT$, em função do quase potencial eletroquímico adimensional, $f_c = [e\varphi + F - \varepsilon_L]/kT$, para os três tipos de taxa de *hopping* considerada, com $s = 3, 0$, o parâmetro de desordem energética adimensional.

A Fig. 3.4, em uma escala semi-log, mostra a dependência de $\mu(f_c)$ com f_c para diferentes valores de s para a taxa de *hopping* simétrica. Esta figura mostra que a mobilidade diminui com o aumento da desordem energética, s , além de ter uma faixa de valores de f_c maior onde μ varia. O mesmo resultado qualitativo é obtido para as taxas de Miller-Abrahams e Marcus.

Para comparar com os resultados do Coehoorn podemos fazer um gráfico de μ em função de n usando f_c como o único parâmetro que determina as duas quantidades. O resultado, como mostra a Fig. 3.5, é um forte aumento de μ com n e um decaimento para zero quando a banda fica totalmente preenchida, $n \rightarrow a^{-3}$. Na Fig. 3.6, extraída do artigo do Coehoorn [8], vemos o mesmo comportamento qualitativo, mas o decaimento para zero de μ , a medida em que a banda fica totalmente preenchida, foi perdida porque o gráfico, naquela referência, foi até a banda semi-preenchida.

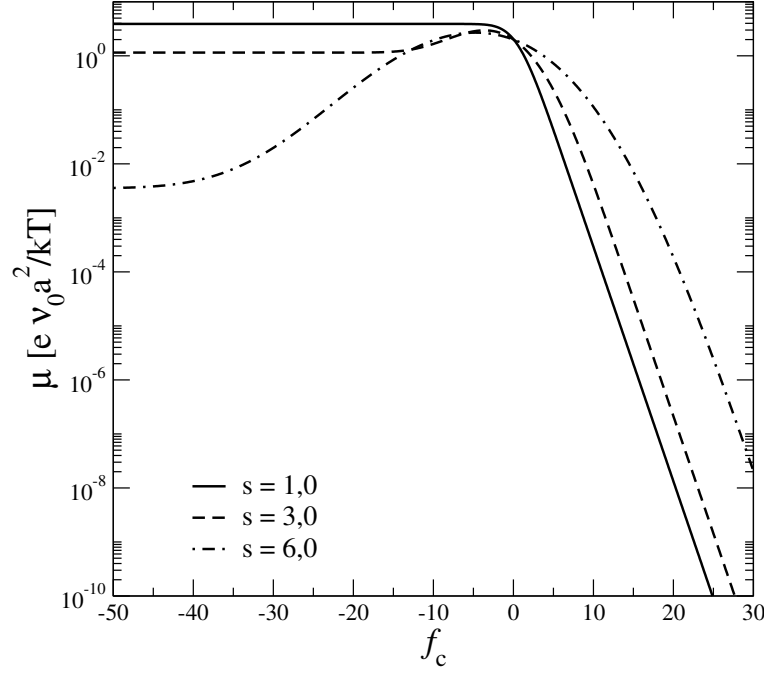


Figura 3.4: Mobilidade, em unidades de $e\nu_0 a^2/kT$, em função do quase potencial eletroquímico adimensional, $f_c = [e\varphi + F - \varepsilon_L]/kT$, para diferentes valores de s , o parâmetro de desordem energética adimensional, para a taxa de hopping simétrica. O valor assintótico à esquerda é $\propto e^{-s^2/4}$ e à direita $\propto e^{-f_c + s^2/4}$.

Ao contrário de n , o campo elétrico local E depende de f_c de forma não-local. Isto pode ser visto diretamente da equação de Poisson, Eq. (2.4). $E(x)$ é obtido integrando uma vez a densidade eletrônica, $n(x)$, como n é uma função local de f_c , E acaba sendo uma função não local de f_c . Desta forma, não podemos obter um gráfico de μ em função de E como feito por Coehoorn [8].

3.2 Aplicação do modelo para um semiconductor orgânico desordenado

Nesta seção vamos obter as curvas $J(V)$ para um material orgânico desordenado usando o modelo microscópico para a mobilidade descrito na seção anterior.

A versão adimensional da EDO de segunda ordem, (2.5), é obtida usando a Eq. (2.29), para $n(f_c)$ com $N_{\text{mol}} = a^{-3}$, e a Eq. (3.20) para $\mu(f_c)n(f_c)$, e fica

$$\frac{d^2 f_c(y)}{dy^2} - j\beta_s e^{\beta_s f_c^2} \frac{df_c^2}{dy} - \frac{v_C}{e^{-\gamma_s f_c(y)} + 1} = 0, \quad (3.21)$$

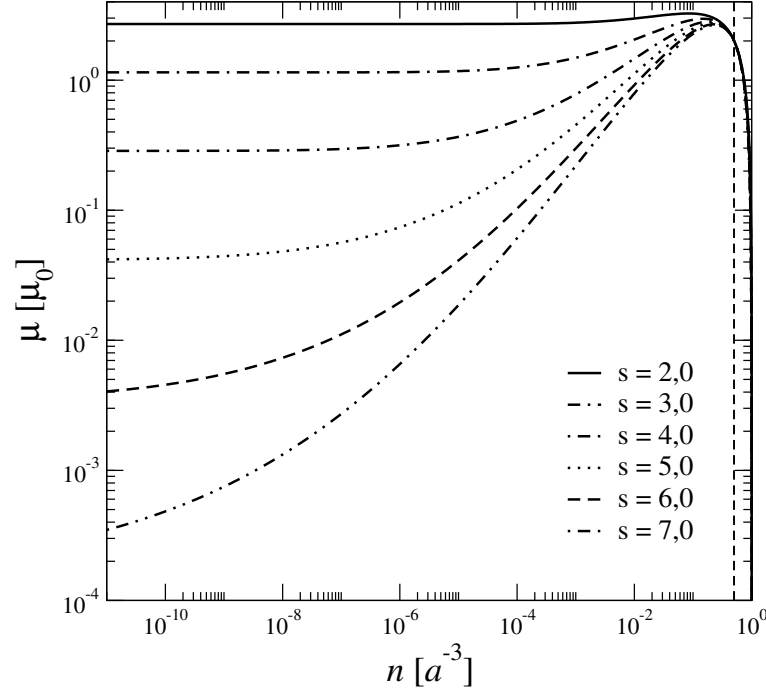


Figura 3.5: Mobilidade, em unidades de $e\nu_0 a^2/kT$, em função da densidade eletrônica, em unidades de a^{-3} , para diferentes valores de s , o parâmetro de desordem energética adimensional, usando a taxa de hopping simétrica. A linha vertical tracejada marca $n = a^{-3}/2$, banda semi-preenchida. O valor ótimo da mobilidade ocorre antes deste valor.

com os dois parâmetros adimensionais sendo

$$j = \frac{JLa}{ew_0}, \quad (3.22)$$

$$v_C = \frac{e^2 L^2}{a^3 \epsilon kT}, \quad (3.23)$$

e com as condições de contorno $f_c(0)=f_c(1)=\frac{F_1-\epsilon_L}{kT}$, com $F_1 = F_2$, sem tensão intrínseca, como considerado no capítulo anterior. Note que $[F_1 - \epsilon_L]/kT$ é a barreira de injeção média em unidades de kT . Comparando as Eqs. (2.16) e (3.23) vemos que a única diferença é que a densidade a^{-3} no caso do orgânico desordenado substitui a densidade no eletrodo injetor no caso de mobilidade constante.

O parâmetro de desordem $s = \sigma/kT$ fixa os parâmetros γ_s e β_s , veja as Eqs. (3.19) e (2.30). Desta forma, a Eq. (3.21) pode ser resolvida numericamente para j e v_C dados. j fixa a corrente, e para encontrar a voltagem correspondente usamos $f_c(y)$, a solução da

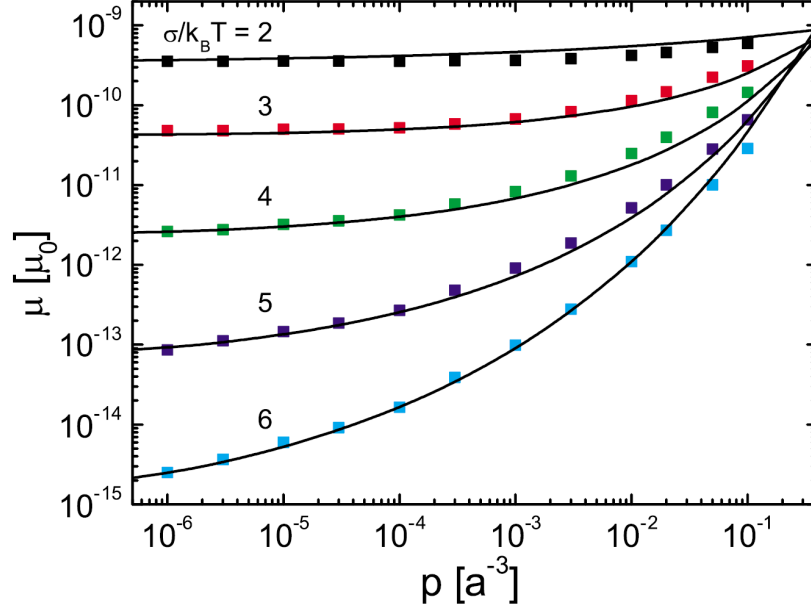


Figura 3.6: Mobilidade, em unidades de $\mu_0 = e\nu_0 a^2/\sigma$, em função da densidade eletrônica, em unidades de a^{-3} , para um valor de campo elétrico aproximadamente zero. Símbolos: Resultados numéricos. Linhas cheias: Fitting usando um esquema de parametrização apresentado no artigo, Eq.(3). Fonte: Coehoorn et al [8].

Eq. (3.21), na Eq. (2.6). A forma adimensional da relação $J(V)$ fica

$$j \int_0^1 e^{\beta_s f_c^2 y} dy = -v, \quad (3.24)$$

em que $v = eV/kT$. Seguindo a convenção do capítulo anterior, vamos supor que $J < 0$ e $V > 0$, injeção eletrônica pelo eletrodo da esquerda.

O tipo de taxa de *hopping* não afeta os parâmetros γ_s , β_s e v_C na Eq. (3.21). Desta forma, a relação adimensional $j(v)$ não será capaz de distinguir entre os tipos de taxa. De fato, a forma de $j(v)$ depende somente de três parâmetros adimensionais associados ao dispositivo: a barreira de injeção média, $[F_1 - \varepsilon_L]/kT$, o parâmetro de desordem, σ/kT , e $v_C = e^2 L^2/a^3 \epsilon kT$. Para um dispositivo orgânico típico com $L = 150$ nm, $a = 6\text{\AA}$, $\epsilon = 3\epsilon_0$, $\sigma = 100$ meV e $T = 300$ K, obtemos $v_C \sim 10^7$ e $s \sim 4$. A barreira de injeção média depende naturalmente do tipo de metal usado para o eletrodo, mas valores entre $4 < [F_1 - \varepsilon_L]/kT < 20$, podem ser tomados como típicos ($0,1$ eV $< (F_1 - \varepsilon_L) < 0,5$ eV).

A Fig. 3.7 mostra o efeito da barreira de injeção na relação $J(V)$. Consideramos quatro valores para a barreira de injeção, em unidades de kT , com $v_C = 10^7$ e $s = 4$. Isto corresponde ao efeito de mudar a função trabalho dos eletrodos para um mesmo material

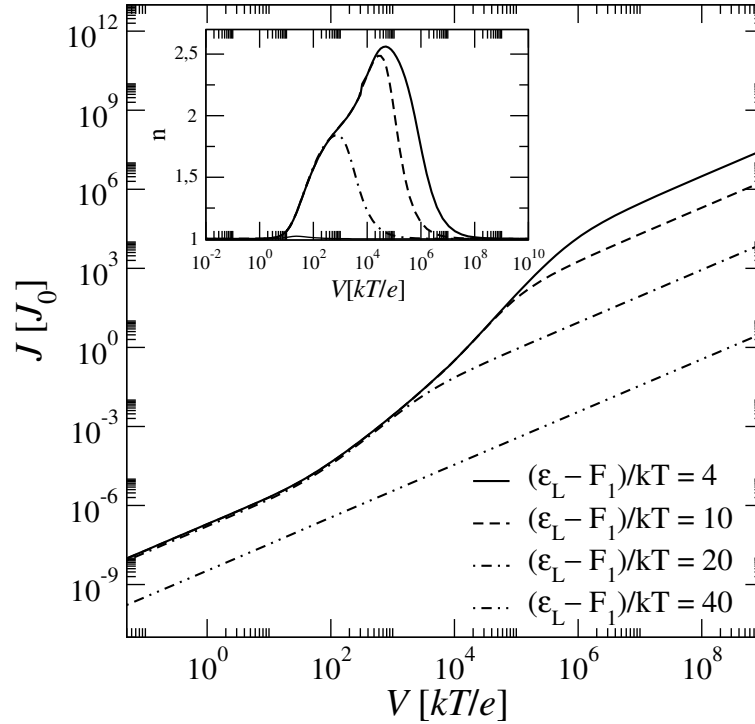


Figura 3.7: Densidade de corrente, em unidades de $e\nu_0/La$, em função da tensão aplicada, em unidades de kT/e , para diferentes valores da barreira de injeção média, em unidades de kT , para $v_C = 10^7$, e com $s = 4$. O inset da figura mostra a dependência do expoente n ($J \propto V^n$) com a tensão aplicada. Note que a voltagem de transição entre o regime não-ôhmico SCLC e o regime ôhmico ILC cresce com o decréscimo da barreira de injeção.

orgânico. Fica claro da figura que o abaixamento da barreira de injeção aumenta o valor da voltagem de transição entre os regimes SCLC (não-ôhmico) e ILC (ôhmico), e também a faixa de voltagem na qual temos o regime SCLC. Note que este efeito não foi visto no caso de mobilidade constante porque a barreira de injeção naquele caso, $\varepsilon_c - F_1$, foi absorvida na definição de v_C , veja Eq. (2.16). O inset da Fig. 3.7 mostra que o valor do expoente n ($J \propto V^n$) também cresce com o abaixamento do valor da barreira de injeção.

Na Fig. 3.8, em uma escala log-log, temos curvas $|J(V)|$ obtidas para diferentes valores de v_C e com $s = 6$. Novamente os três regimes, DLC para baixos valores de tensão, SCLC para valores intermediários de tensão e o ILC para altos valores de tensão são obtidos. Assim como no caso de mobilidade constante, quanto maior o valor de v_C menor são os valores da densidade de corrente nos regimes DLC e SCLC, para um mesmo valor de tensão aplicada. O regime ILC não é modificado pois só depende das características do contato eletrodo-injetor/material.

A Fig. 3.9, em uma escala semi-log, mostra a dependência da densidade eletrônica,

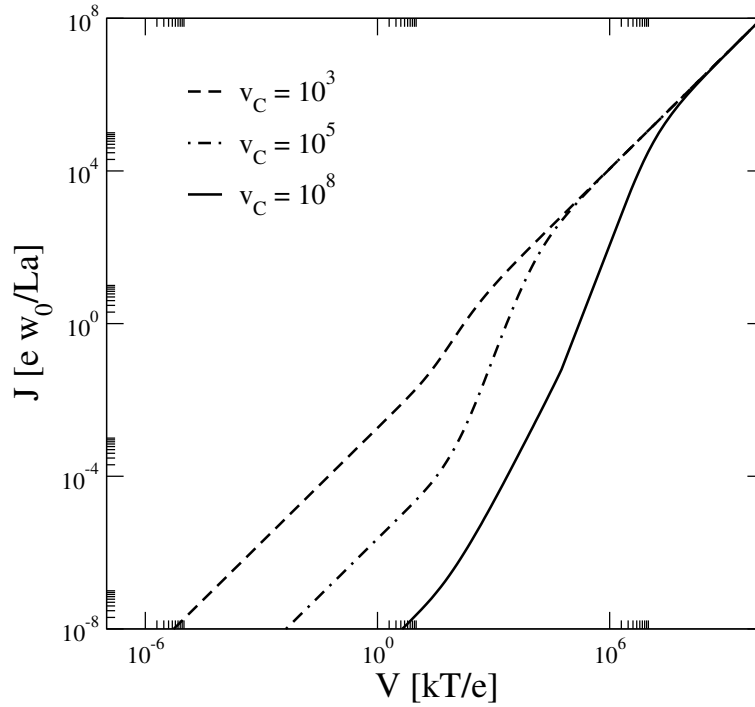


Figura 3.8: Densidade de corrente, em unidades de ew_0/La , em função da tensão aplicada, em unidades de kT/e , para diferentes valores de v_C , com $s = 6$ e $\varepsilon_L - F_1 = 0,1eV$ (barreira de injeção). Os três regimes: DLC, SCLC e ILC estão evidentes para os três valores de v_C .

$n(x)$, e da mobilidade $\mu(x)$, como funções da posição dentro do orgânico, para $v_C = 10^5$ e $\varepsilon_L - F_1 = 0,1eV$. $n(x)$ cresce com o aumento da desordem energética, s , enquanto $\mu(x)$ diminui. O ponto a ressaltar é que o decréscimo da mobilidade com s é ordens de grandeza maior, por exemplo entre $s = 1$ e $s = 6$, enquanto a densidade eletrônica varia apenas algumas unidades.

O regime DLC, assim como nos casos de mobilidade constante, também é marcado por uma corrente ôhmica, $|J_{DLC}| = e\mu_{\text{eff}}n_{\text{eff}}V/L$, em que n_{eff} e μ_{eff} são a densidade eletrônica efetiva e a mobilidade efetiva do material. Embora não tenhamos expressões analíticas para n_{eff} e μ_{eff} podemos obter suas principais características graficamente. A Fig. 3.10, em uma escala log-log, mostra curvas $|J(V)|$ para diferentes valores de s e com $v_C = 10^7$ e $\varepsilon_L - F_1 = 0,1eV$. Esta figura mostra que a densidade de corrente decresce com o aumento de s , o que contrasta com o caso de mobilidade constante, em que a densidade de corrente cresce com o aumento de s . O *inset* da Fig. 3.10, mostra a dependência do expoente n ($J \propto V^n$) com a tensão aplicada. A transição entre os regimes DLC e o SCLC tem o mesmo comportamento do caso do orgânico com mobilidade constante, quanto maior o valor da desordem energética, s , maior o valor da tensão na qual ocorre a transição. No

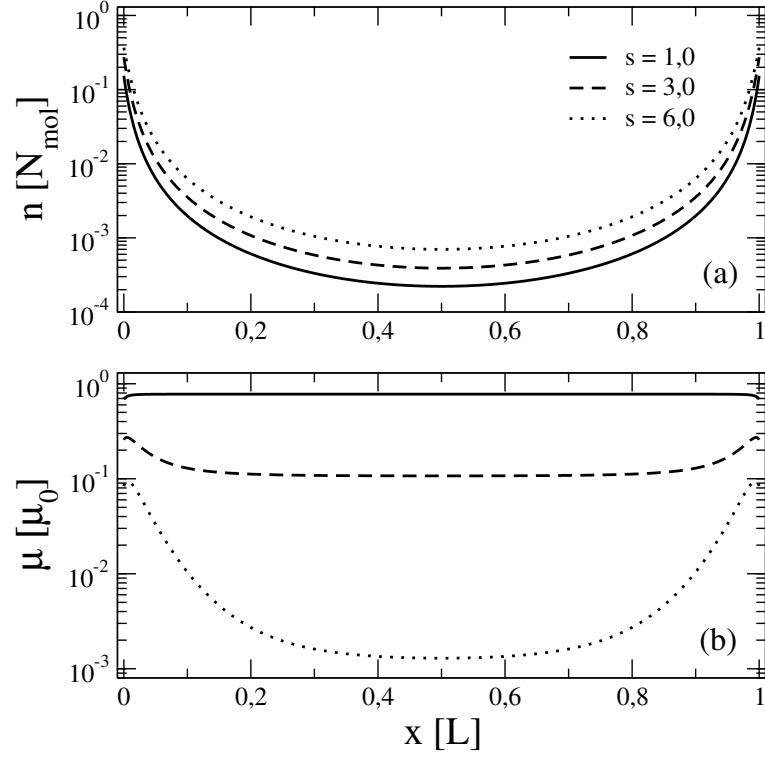


Figura 3.9: (a) Densidade eletrônica, em unidades de N_{mol} , e a (b) mobilidade, em unidades de $ew_0/akTN_{\text{mol}}$, em função da posição dentro do orgânico, em unidades de L , para diferentes valores de s , o parâmetro de desordem energética adimensional, para $v_C = 10^5$.

regime SCLC temos que quanto maior o valor de s maior o valor do expoente máximo. Discutiremos em detalhes este comportamento a seguir.

No limite $|j|, v_C \gg 1$ temos os regimes SCLC e ILC. Assim como no caso de mobilidade constante, neste limite a EDO de segunda ordem, Eq. (3.21), desenvolve uma *boundary layer*[22] de largura $\delta y = 1/\max\{j, v_C\}$ próximo ao eletrodo coletor em $y = 1$. Dentro desta região da *boundary layer* f_c varia abruptamente com a distância. A solução fora desta região é suave e pode ser obtida ignorando o termo de derivada segunda na Eq.(3.21), e a EDO de primeira ordem resultante, fica ($j < 0$)

$$f'_c(y) = \left[\frac{v_C}{2\beta_s j} \right] \frac{e^{-\beta f_c^2(y)}}{f_c(y) (e^{-\gamma f_c(y)} + 1)}, \quad (3.25)$$

com a condição de contorno $f_c(0) = \frac{F_1 - \varepsilon L}{kT}$. Podemos analisar os regimes SCLC e ILC e a transição SCLC-ILC diretamente do gráfico do expoente n ($J \propto V^n$) em função da tensão aplicada.

Nas Figs. 3.11 e 3.12 temos, em uma escala log-log, a dependência do expoente n

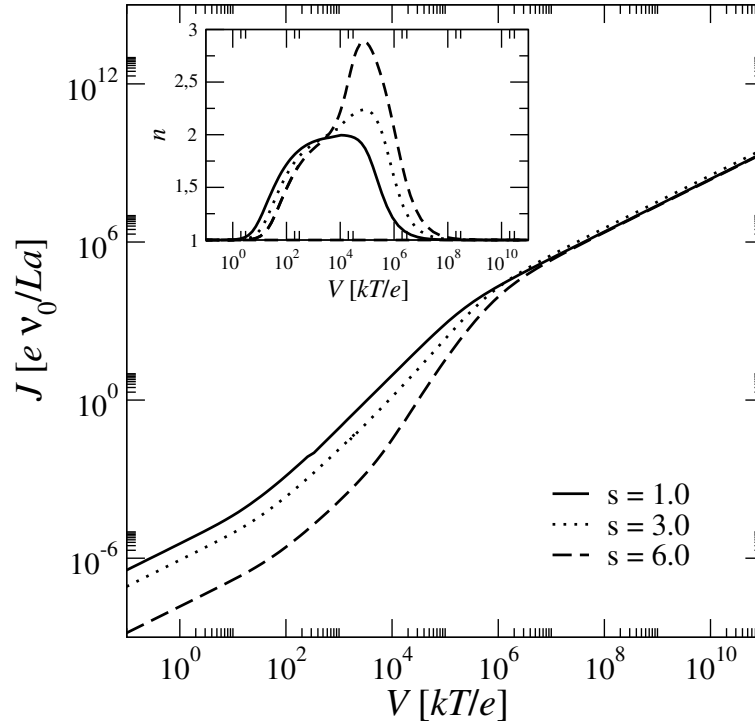


Figura 3.10: Densidade de corrente, em unidades de ev_0/La , em função da tensão aplicada, em unidades de kT/e , para diferentes valores de $s = \sigma/kT$, com $v_C = 10^7$ e $\varepsilon_L - F_1 = 0,1\text{eV}$ (barreira de injeção). Os três regimes: DLC, SCLC e ILC estão evidentes para todos os valores de s . O inset da figura mostra a dependência do expoente n ($J \propto V^n$) com a tensão aplicada.

($J \propto V^n$) com a tensão aplicada para $s = 2$ e $s = 6$, respectivamente. O primeiro ponto importante é que o valor do expoente máximo é maior do que 2, em contraste com o caso de mobilidade constante em que o expoente máximo era 2. O segundo ponto é que, para v_C grande, o expoente permanece em 2, para uma faixa de voltagem, e depois cresce até um valor máximo e finalmente decai a 1, o qual é o regime ILC. O expoente máximo satura com o aumento de v_C . O valor do expoente máximo depende somente de s e comparando as duas figuras vemos que o expoente máximo cresce com a desordem energética.

A Fig. 3.13, extraída da Ref.[8], mostra curvas características $J(V)$, com diferentes valores de temperatura, para dois polímeros: NRS-PPV e OC₁C₁₀ – PPV. Esta figura contém apenas o regime SCLC e ilustra alguns pontos que discutimos acima. O valor do expoente permanece em 2 (curva tracejada), para uma faixa de voltagem, e em seguida cresce para um valor não mostrado na figura. No entanto, é possível notar que o expoente máximo cresce com o decréscimo da temperatura (equivalente ao acréscimo de σ/kT). Esta figura também concorda com o resultado que obtivemos que a densidade de corrente decresce com o aumento de σ/kT , ou seja, com o abaixamento da temperatura.

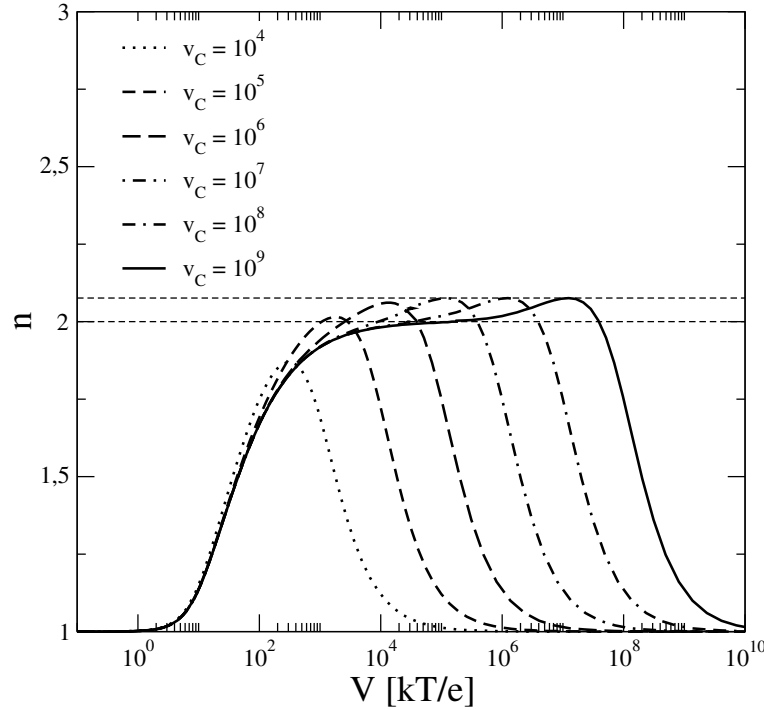


Figura 3.11: Dependência do expoente n ($J \propto V^n$) com a tensão aplicada para diferentes valores de v_C , com $s = 2$ e $\varepsilon_L - F_1 = 0,1\text{eV}$ (barreira de injeção). O valor do expoente máximo satura com o aumento de v_C e é dado por $n_{\text{max}} = 2,07$.

Vamos finalizar este capítulo resumindo os principais resultados. Mostramos que mesmo com a inclusão da mobilidade dependente do quase potencial eletroquímico, f_c , e da desordem energética adimensional, s , obtivemos com o nosso modelo os três regimes: corrente limitada por difusão (DLC), corrente limitada por carga espacial (SCLC) e corrente limitada por injeção (ILC). No entanto, esta dependência da mobilidade com f_c e s mostrou causar uma diminuição na eficiência do transporte eletrônico dentro do orgânico, sendo menor a eficiência quanto maior a desordem energética. Isto pode ser visto diretamente da expressão aproximada

$$\mu(f_c)n(f_c) \sim \left[\frac{eV_0}{akT} \right] e^{-\beta f_c^2},$$

em que β_s é uma função decrescente de s , veja Eq. (3.19). E finalmente o valor do expoente n ($J \propto V^n$) pode ser maior do que 2 e cresce com o aumento do valor de s , de acordo com o que é visto experimentalmente.

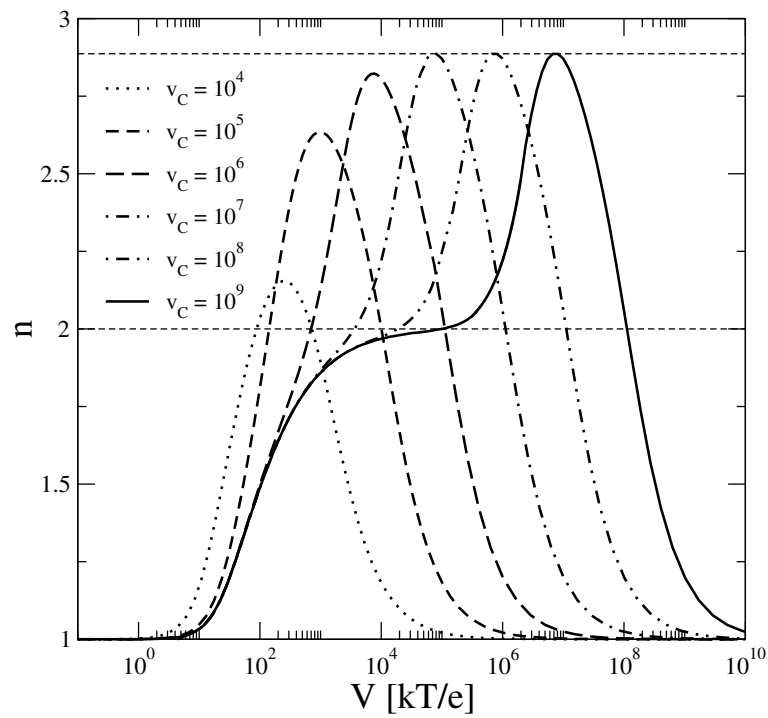


Figura 3.12: Dependência do expoente n ($J \propto V^n$) com a tensão aplicada para diferentes valores de v_C , com $s = 6$ e $\varepsilon_L - F_1 = 0,1\text{eV}$ (barreira de injeção). O valor do expoente máximo satura com o aumento de v_C e é dado por $n_{\text{max}} = 2,88$.

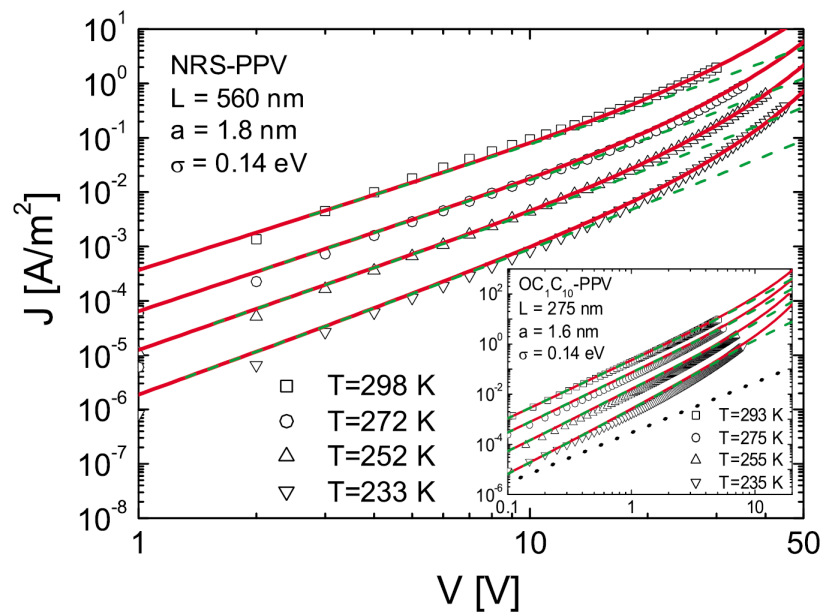


Figura 3.13: Densidade de corrente, em unidades de ampère por metro quadrado, em função da tensão aplicada, em unidades de volt, para diferentes valores de temperatura para o polímero NRS-PPV. Símbolos: Resultados experimentais para o polímero NRS-PPV. Linhas cheias: Resultados teóricos do modelo SCLC com a mobilidade dependente do campo elétrico e da densidade de carga. As linhas tracejadas são para a mobilidade independente do campo elétrico. No inset o polímero é o $\text{OC}_1\text{C}_{10}\text{-PPV}$. A linha pontilhada é a expressão de Mott-Gurney, a qual possui mobilidade constante. Fonte: Coehoorn et al [8].

Aplicação do modelo para eletrodos não-planares

Para medir a corrente em diferentes pontos da superfície de um material orgânico desordenado é uma prática comum utilizar um microscópio de força atômica de condução (*c*-AFM - *conducting Atomic Force Microscopy*). *c*-AFM é um microscópio de força atômica (AFM - Atomic Force Microscopy) montado com uma ponta condutora e um amplificador de corrente. O *c*-AFM pode operar nos modos de varredura (*scanning*) e de contato. No modo de varredura, uma tensão entre a ponta condutora do AFM e o material é mantida constante enquanto a ponta mapeia uma região da superfície do material. No modo de contato, a posição da ponta condutora do AFM é mantida fixa e em contato com a superfície do material, enquanto medidas de corrente em função da tensão aplicada são obtidas. Esta técnica é particularmente importante na medida de transporte e fotoluminescência em células solares orgânicas de heterojunção, como por exemplo, a liga entre o P3HT (um doador de elétrons) e o PCBM (um aceitador de elétrons) [32–34].

A densidade de corrente não é uniforme na geometria *c*-AFM (apesar de ter divergência nula), sendo muito maior nas proximidades da ponta que do eletrodo planar. Porém, em algumas situações, é conveniente definir J como a densidade de corrente nas vizinhanças da ponta (razão entre a corrente e a área de contato da ponta do AFM com a amostra). A Fig. 4.1 ilustra a distribuição da densidade de corrente em dois tipos de geometria: (i) Figura da direita: Eletrodos planares; (ii) Figura da esquerda: Uma ponta de AFM e um eletrodo planar (experimento *c*-AFM).

Um resultado interessante obtido em experimentos com *c*-AFM é que a densidade de

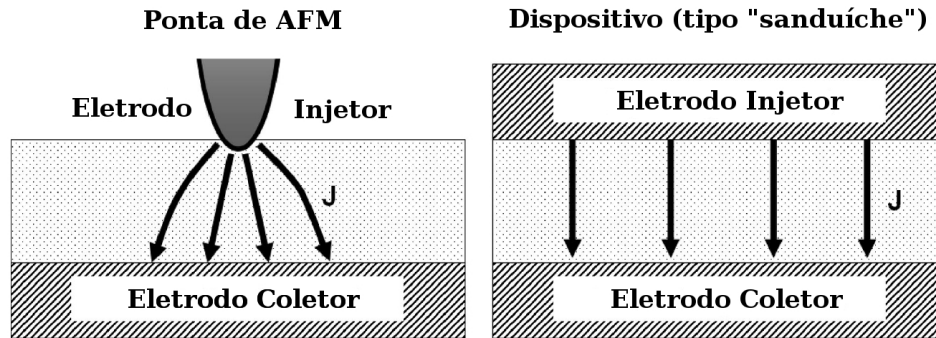


Figura 4.1: Representação esquemática da geometria do c-AFM (ponta-eletrodo plano), figura a esquerda, e de um dispositivo tipo sanduíche (eletrodos paralelos), figura a direita. Esta figura também ilustra a distribuição da densidade de corrente dentro do material: não uniforme no caso do c-AFM, e uniforme no caso do dispositivo. Fonte: Reid, Ginger *et al*[35].

corrente, definida como indicado acima, é ordens de grandeza maior do que no caso de eletrodos planos para um mesmo material orgânico, mesma espessura e para um mesmo valor de tensão aplicada, como mostra a Fig. 4.2. Nesta figura são apresentados quatro gráficos (para o P3HT) da densidade de corrente em função da tensão aplicada. Os dois gráficos superiores (A e B) são para uma mesma ponta de platina, com 50 nm de diâmetro, mas com diferentes valores da espessura (L) e as duas curvas inferiores (C e D) são para uma ponta de diamante condutor, com 250 nm de diâmetro, com diferentes valores da espessura. As curvas pontilhadas nos quatro gráficos são ajustes de curva para extrair a mobilidade a partir da expressão de Mott-Gurney [1], veja Eq. (2.24). Estes ajustes de curva mostrariam, caso a equação de Mott-Gurney pudesse ser aplicada nesse caso, que a mobilidade no caso do c-AFM é ordens de grandeza maior que no caso de eletrodos planos.

O resultado anterior sugere erroneamente que um mesmo material orgânico possui dois valores de mobilidade conforme o tipo de geometria utilizada, sendo muito maior no caso do c-AFM do que no caso dos eletrodos planos. O erro está em utilizar um modelo específico para eletrodos planos em sistemas com eletrodos não-planares, veja outros exemplos nas Refs. [32, 34, 36]. Um avanço neste sentido foi dado por Reid, Ginger *et al* [35], os quais levaram em conta a geometria envolvida usando um modelo baseado na técnica de elementos finitos, na Ref [37] os autores fornecem os detalhes da técnica utilizada. Uma relação semi-empírica entre a densidade de corrente nas vizinhanças da

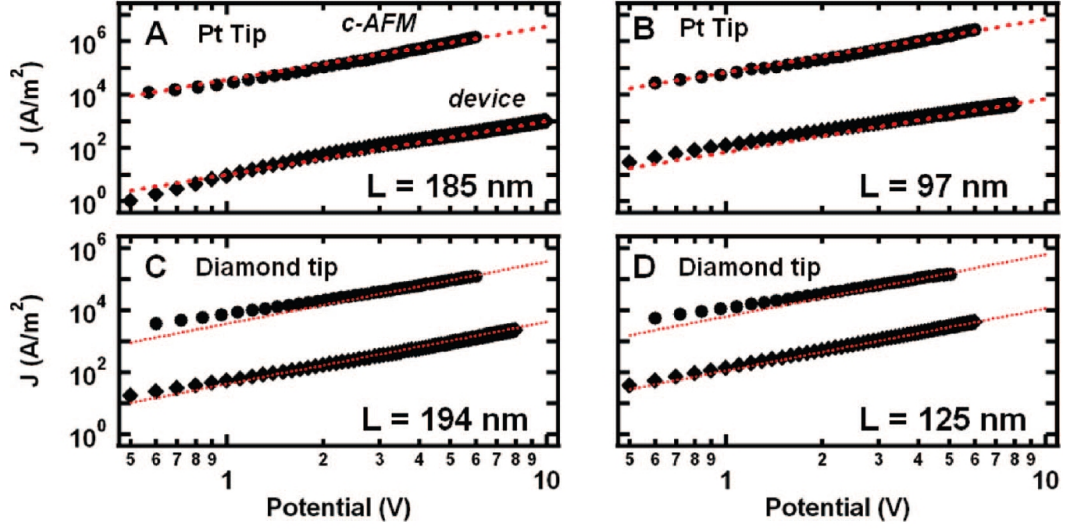


Figura 4.2: Densidade de corrente, em unidades de ampère por metro quadrado, em função da tensão aplicada, em unidade de volt, para medidas usando *c*-AFM (círculos) e eletrodos planos (quadrados) para vários valores de espessura (L) para o P3HT. As curvas pontilhadas são ajustes de curva usando a expressão de Mott-Gurney [1] para extrair a mobilidade. As medidas de *c*-AFM são feitas usando uma ponta de platina com 50 nm de diâmetro (curvas A e B) e uma ponta de diamante condutor de 250 nm de diâmetro (curvas C e D). Fonte: Reid, Ginger et al[35].

ponta e a tensão aplicada obtida pelos autores é

$$J = \alpha \epsilon \mu \frac{V^2}{L^3} \delta \left[\frac{L}{d} \right]^{1,6 \pm 0,1}, \quad (4.1)$$

onde α é um pré-fator determinado a partir dos resultados numéricos do modelo ($\alpha \sim 8, 2$), ϵ é a permissividade elétrica do material, δ é um parâmetro adimensional que depende apenas do material e do tipo de ponta do AFM usada e é obtido através do ajuste de curva com os dados experimentais, L é a espessura do material, d é o diâmetro estimado da ponta do *c*-AFM em contato com o material e

$$\mu = \mu_0 e^{\theta(V/L)^{1/2}}, \quad (4.2)$$

é a mobilidade dependente do campo elétrico externo, dependência do tipo Poole-Frenkel [19], μ_0 é o pré-fator da mobilidade a campo elétrico nulo, e $\theta = (1/kT)\sqrt{e^3/\pi\epsilon}$ em que k é a constante de Boltzmann, T a temperatura, e a carga elétrica e ϵ a permissividade elétrica. O termo $(L/d)^{1,6 \pm 0,1}$, ausente no caso de eletrodos planares, é o responsável pela diferença entre a densidade de corrente entre as duas geometrias ($J_{c-AFM} \gg J_{device}$). No entanto,

não fica evidente na Eq. (4.1) qual o efeito físico responsável por essa enorme diferença na densidade de corrente entre os dois tipos de medida.

Neste capítulo vamos aplicar o nosso modelo SCLC generalizado, discutido no capítulo 1, para o caso de eletrodos esféricos e concêntricos, como mostra a Fig. 4.3, veja o livro do Mark e Lampert [2] para o caso do modelo SCLC padrão com esta geometria. No que segue iremos assumir as seguintes hipóteses: transporte com apenas um tipo de portador, simetria esférica, equilíbrio térmico local e o uso das equações de Poisson e da continuidade (no estado estacionário). Lembrando que por equilíbrio térmico local, queremos dizer que a quantidade de carga, em qualquer ponto dentro do material será fixada pela DOS e pelo quase nível de Fermi local.

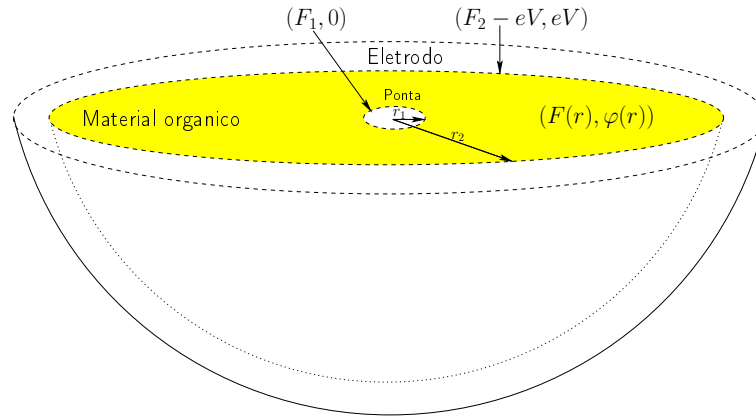


Figura 4.3: Representação esquemática de um corte de dois eletrodos esféricos e concêntricos: em amarelo o material orgânico, em branco os eletrodos de raio r_1 e r_2 , respectivamente. $(F_1, 0)$ e $(F_2 - eV, V)$ são as condições de contorno nos eletrodos r_1 e r_2 , respectivamente.

Como será visto a seguir, esta geometria é interessante porque permite com uma única equação tratar os dois tipos de geometria: uma ponta de AFM com um eletrodo planar e dois eletrodos planares.

4.1 Modelo SCLC generalizado para eletrodos esféricos

Nesta seção iremos considerar dois eletrodos esféricos e concêntricos, como mostrado na Fig. 4.3. Esta geometria modela eletrodos planares se tomarmos o limite de $r_1, r_2 \rightarrow \infty$, mantendo fixa a separação entre os eletrodos, $L = r_2 - r_1$. No experimento c-AFM descrito

na seção anterior a corrente estava confinada à um pequeno ângulo sólido entre a ponta do AFM e o eletrodo planar. A geometria esférica também pode modelar este experimento, se tomarmos L como a menor distância entre a ponta do AFM e o eletrodo planar e se considerarmos o raio menor, r_1 , como um parâmetro ajustável associado à ponta do AFM. O formato da ponta (cônica, cilíndrica, esférica, etc.) determina a distribuição de corrente ao redor do eixo de simetria do experimento¹. Uma vez que a corrente no nosso modelo é esféricamente simétrica, então só iremos considerar a corrente dentro de um determinado ângulo sólido $\Delta\Omega$, e em termos deste parâmetro a corrente através do material será dada por $I = J(r_2)r_2^2\Delta\Omega$. Como mostrado por Reid, Ginger *et al*[35], o ângulo de abertura em torno do eixo de simetria da ponta onde a corrente é significativa é em torno de $\sim 60^\circ$, independente da forma da ponta do AFM.

As três aproximações principais envolvidas no nosso modelo esférico para o experimento c-AFM são: (i) atribuir um raio finito $r_2 = L + r_1$ ao eletrodo planar, (ii) atribuir uma forma esférica à ponta do AFM e (iii) ignorar a dependência angular da corrente assumindo que a mesma depende apenas da distância radial dentro do ângulo sólido $\Delta\Omega$. O primeiro ponto pode ser defendido argumentando que uma vez que $L \sim 200$ nm, a curvatura associada à r_2 será pequena, e os pontos (ii) e (iii) podem ser defendidos reconhecendo r_1 e $\Delta\Omega$ como parâmetros efetivos associados à ponta do AFM. Uma questão importante a ser respondida *a posteriori* com os nossos resultados, é se com apenas dois parâmetros, r_1 e $\Delta\Omega$, podemos descrever adequadamente a ponta do AFM.

Para compararmos as duas geometrias definimos um parâmetro de planaridade, $\lambda = r_1/L$, em que $L = r_2 - r_1$. Os casos limites são: $\lambda \rightarrow 0$, r_1 tende a um ponto, veja Fig. 4.4; $\lambda \rightarrow \infty$, eletrodos planos, veja Fig. 4.5;

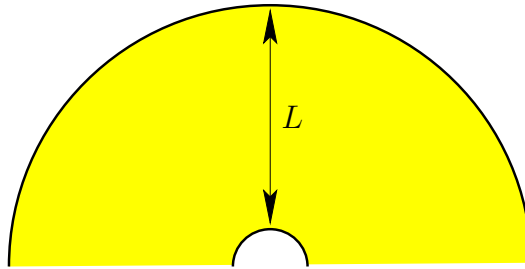


Figura 4.4: Parâmetro de planaridade $\lambda = \frac{r_1}{r_2 - r_1} \rightarrow 0$, em que r_1 é o raio do eletrodo menor e r_2 é o raio do eletrodo maior. Neste limite o eletrodo injetor, r_1 , tende a um ponto.

¹Mas, como apontado na Ref. [35], a forma exata da ponta do AFM tem pouca influência no cálculo da corrente, menos de $< 5\%$ de diferença.

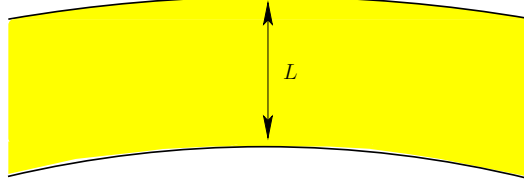


Figura 4.5: Parâmetro de planaridade $\lambda = \frac{r_1}{r_2 - r_1} \rightarrow \infty$, em que r_1 é o raio do eletrodo menor e r_2 é o raio do eletrodo raio maior. Neste limite os eletrodos injetor e coletor são planares.

Como estamos considerando simetria esférica então apenas a coordenada radial r é necessária. Assim podemos utilizar a mesma estratégia usada no capítulo 1 e reduzir o problema de duas equações: uma para o quase nível de Fermi, $F(r)$, e outra para o potencial eletrostático, $\varphi(r)$, para uma EDO de segunda ordem para o quase potencial eletroquímico, $F_c(r) = \varphi(r) + F(r)$.

A equação da continuidade, em coordenadas esféricas, no regime estacionário é dada por

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} [r^2 j(r)] = 0, \quad (4.3)$$

a qual implica em $r^2 j(r) = \text{const.}$ Por outro lado temos que a densidade de corrente é dada por

$$j(r) = \frac{I}{\Delta\Omega r^2}, \quad (4.4)$$

onde $\Delta\Omega$ é o ângulo sólido (determinado *a posteriori*) e I a corrente total entre os dois eletrodos. A Eq. (4.4) implica que a corrente, para uma determinada voltagem V no experimento c-AFM, corresponde à uma fração ($\Delta\Omega/4\pi$) da corrente no caso perfeitamente esférico, o qual estamos considerando.

As EDO's, em coordenadas esféricas, para o quase nível de Fermi e o potencial eletrostático, para o caso de apenas corrente de elétrons, são respectivamente:

$$\frac{dF}{dr} = \frac{I}{\Delta\Omega r^2 \mu n}, \quad (4.5)$$

e a equação de Poisson

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d\varphi(r)}{dr} \right] = \frac{e}{\epsilon} n(r), \quad (4.6)$$

onde ϵ é a permissividade elétrica do material. Veja as Eqs. (2.3)- (2.4), respectivamente, para o caso de eletrodos planares.

Como discutido anteriormente, tanto a densidade eletrônica, n , quanto a mobilidade,

μ , nas Eqs. (4.5) e (4.6), dependem de $\varphi(r)$ e $F(r)$ apenas através do quase potencial eletroquímico, $F_c(r) = e\varphi(r) + F(r)$. Com isso é possível combinar estas duas equações em uma única EDO de segunda ordem para $F_c(r)$ como

$$F_c''(r) + \frac{2}{r}F_c'(r) - \frac{1}{\Delta\Omega r^2} \frac{d}{dF_c} \left[\frac{I}{\mu(F_c)n(F_c)} \right] F_c'(r) - \frac{e^2}{\epsilon} n(F_c) = 0, \quad (4.7)$$

veja a Eq. (2.5) para o caso de eletrodos planares. As duas condições de contorno para F_c são derivadas das condições de contorno de φ e F , veja Fig. 4.3: o potencial eletrostático no eletrodo de raio menor $\varphi(r_1) = 0$; o potencial eletrostático no eletrodo de raio maior $\varphi(r_2) = V$, V é a tensão aplicada; a função trabalho do eletrodo de raio menor $F(r_1) = F_1$; e a função trabalho do eletrodo de raio maior $F(r_2) = F_2 - eV$. Portanto $F_c(r_1) = F_1$ e $F_c(r_2) = F_2$.

Com a solução da Eq. (4.7) obtemos a relação $I(V)$ integrando a Eq. (4.5),

$$I \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{\Delta\Omega r^2 \mu(F_c(r)) n(F_c(r))} = F_2 - F_1 - eV, \quad (4.8)$$

no caso de eletrodos planares obtivemos uma relação entre a densidade de corrente e a tensão aplicada, veja a Eq. (2.6).

4.2 Aplicação do modelo para um semiconductor cristalino não-degenerado com mobilidade constante

Nesta seção vamos analisar o mesmo sistema estudado na seção 2.1, dessa vez considerando eletrodos esféricos ao invés de planos. A densidade eletrônica de um material cristalino não-degenerado é dada por

$$n(r) = N_c e^{-\varepsilon_c/kT} \exp[F_c(r)/kT], \quad (4.9)$$

onde $N_c = \int_0^\infty \exp[-\varepsilon/kT] g_c(\varepsilon - \varepsilon_c) d\varepsilon$, veja discussão na seção 2.1. Levando esta expressão na Eq. (4.7), e supondo que a mobilidade é constante, obtemos uma EDO de segunda ordem

$$F_c''(r) + \frac{2}{r}F_c'(r) + \frac{I}{\Delta\Omega r^2 kT \mu N_c e^{-\varepsilon_c/kT}} e^{-F_c(r)/kT} F_c'(r) - \frac{e^2 N_c e^{-\varepsilon_c/kT}}{\epsilon} e^{F_c(r)/kT} = 0. \quad (4.10)$$

A versão adimensional da Eq. (4.10), obtida definindo um quase potencial eletroquímico adimensional $f_c = F_c - F_1/kT$, e uma distância adimensional $y = (r - r_1)/L$, em que $L = r_2 - r_1$ e $0 \leq y \leq 1$, é dada por

$$f_c''(y) + \frac{2}{(y + \lambda)} f_c'(y) + \frac{i e^{-f_c(y)}}{(y + \lambda)^2} f_c'(y) - v_C e^{f_c(y)} = 0, \quad (4.11)$$

com as condições de contorno $f_c(0) = f_c(1) = 0$, onde

$$i = \frac{I}{\Delta\Omega L \mu k T N_c e^{(F_1 - \varepsilon_c)/kT}}, \quad (4.12)$$

é a corrente I expressa em unidades naturais, e

$$v_C = \frac{e^2 L^2 N_c e^{(F_1 - \varepsilon_c)/kT}}{\epsilon k T}, \quad (4.13)$$

a mesma expressão do caso planar, Eq. (2.16), sendo vista como uma voltagem característica do material em unidades de kT/e . Note que v_C cresce com $N_c e^{(F_1 - \varepsilon_c)/kT}$, a densidade eletrônica na interface com o eletrodo de raio menor (negligenciando o efeito Schottky), e com o comprimento do material L .

A relação $I(V)$, obtida com a solução da Eq. (4.11) para um dado valor de i , v_C e λ é dada por

$$I \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{\Delta\Omega r^2 n(f_c(r))} = -\mu e V, \quad (4.14)$$

onde assumimos mobilidade constante e $F_1 = F_2$, sem voltagem intrínseca. No que segue vamos nos ater ao caso de injeção eletrônica pelo eletrodo de raio menor, r_1 , o que corresponde à $I < 0$ e $V > 0$, veja Fig. 4.3. Na Fig. 4.6 temos, em uma escala log-log, curvas $|I(V)|$ obtidas para diferentes valores de v_C com $\lambda = 10^{-3}$. Assim como no caso de eletrodos planares os três regimes: o DLC para baixos valores de tensão, o SCLC para valores intermediários de tensão e o ILC para altos valores de tensão, são obtidos. O *inset* desta figura mostra a dependência do expoente n ($I \propto V^n$) com a tensão aplicada. Note que no regime SCLC com $v_C \gg 1$ temos $n > 2$ a baixas voltagens, seguido de um *plateau* com $n = 2$ a mais altas voltagens, em contraste com o caso de eletrodos planares com mobilidade constante em que só há um *plateau* com $n = 2$, veja Fig 2.6. No entanto a transição DLC-SCLC assim como no caso planar com mobilidade constante não depende do valor de v_C e ocorre quando $eV/kT \sim 1$.

Como a corrente injetada no material é proporcional à área de contato entre o eletrodo

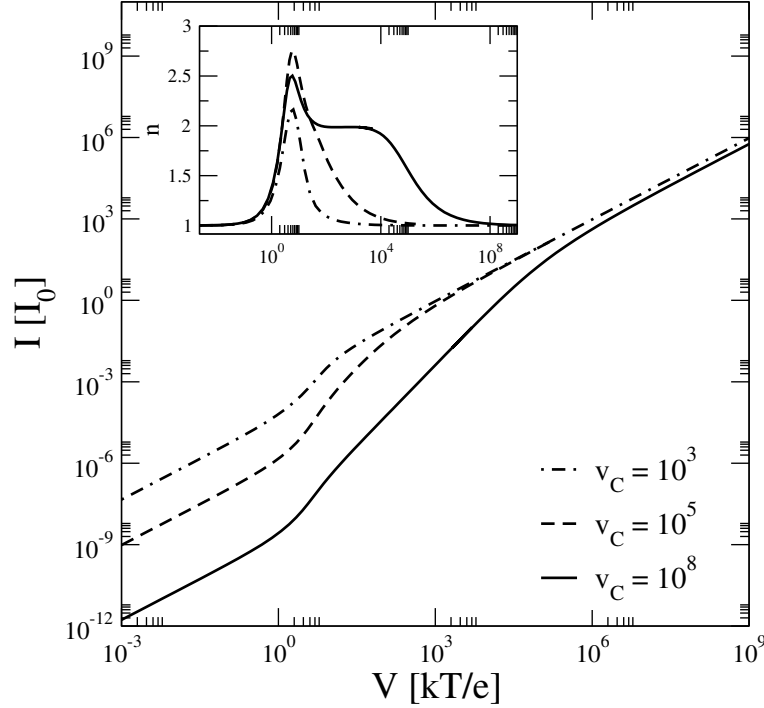


Figura 4.6: Corrente, em unidades de $I_0 = \Delta\Omega L\mu kTN_c e^{(F_1 - \varepsilon_c)/kT}$, em função da tensão aplicada, em unidades de kT/e , para diferentes valores de v_C com $\lambda = 10^{-3}$. Os três regimes: DLC, SCLC e ILC estão evidentes para os três valores de v_C . O inset da figura mostra a dependência do expoente n ($I \propto V^n$) com a tensão aplicada.

injetor e o material, $\Delta\Omega r_1^2$, no caso de um contato esférico, então para compararmos curvas $I(V)$ para diferentes valores do parâmetro de planaridade, λ , definimos uma densidade de corrente próxima ao eletrodo menor dada por $J = I/\Delta\Omega r_1^2$ e a sua versão adimensional é dada por

$$\frac{i}{\lambda^2} = \frac{JL}{\mu kTN_c e^{(F_1 - \varepsilon_c)/kT}}. \quad (4.15)$$

Note que a densidade de corrente próxima ao eletrodo menor, J , está nas mesmas unidades naturais que no caso planar, veja Eq. (2.15).

Na Fig. 4.7 temos, em uma escala log-log, curvas $|J(V)|$ obtidas para diferentes valores de λ com $v_C = 10^8$. Esta figura contém os dois casos limites: $\lambda \gg 1$ (caso planar) e $\lambda \ll 1$ (caso c-AFM). Claramente a medida em que λ cresce as curvas $J(V)$ vão se sobrepondo, ou seja, convergindo para o caso planar. O inset desta figura mostra a dependência do expoente n ($I \propto V^n$) com a tensão aplicada. Note que as transições DLC-SCLC e SCLC-ILC dependem do valor de λ , quanto maior o valor de λ maior o valor da tensão na qual ocorrem as transições DLC-SCLC e SCLC-ILC. Para a transição DLC-SCLC este valor de tensão tende à kT/e quando $\lambda \rightarrow \infty$ (caso planar) e para a transição SCLC-ILC este

valor de tensão tende à $[kT/e]v_C$ quando $\lambda \rightarrow \infty$ (caso planar).

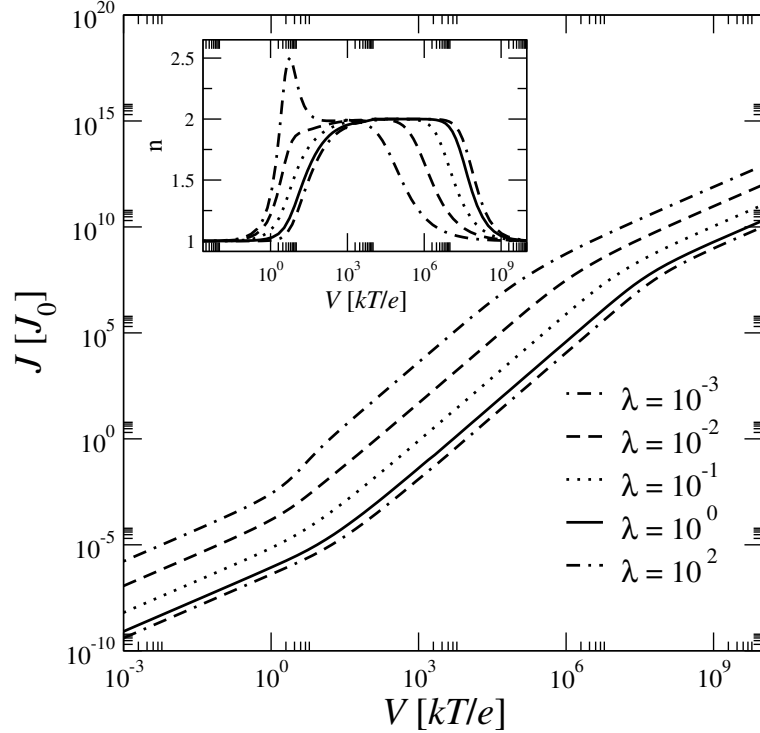


Figura 4.7: Densidade de corrente próximo ao eletrodo menor, em unidades de $J_0 = \mu kT N_c e^{(F_1 - \varepsilon_c)/kT} / L$, em função da tensão aplicada, em unidades de kT/e , para diferentes valores de λ com $v_C = 10^8$. Os três regimes: DLC, SCLC e ILC estão evidentes para todos os valores de λ . O inset da figura mostra a dependência do expoente n ($J \propto V^n$) com a tensão aplicada.

O regime DLC assim como no caso de eletrodos planares com mobilidade constante é marcado por uma corrente ôhmica e a inclinação da curva decresce com o aumento de v_C como no caso planar, veja as Figs. 2.2-2.6.

O regime SCLC para $\lambda \ll 1$ começa em $|i|/\lambda^2 \ll 1$, desta forma não é possível utilizar a técnica da *boundary layer* [22] para obter uma EDO de primeira ordem para $f_c(y)$. No entanto, a parte quadrática ($I \propto V^2$) do regime SCLC (para qualquer valor de λ) e o regime ILC podem ser obtidos analiticamente no limite $|i|/\lambda^2, v_C \gg 1$, veja o *inset* da Fig. 4.7. Neste limite a solução da Eq. (4.11) desenvolve uma *boundary layer* de tamanho $\delta = 1/\max\{|i|/\lambda^2, v_C\}$ próxima ao eletrodo coletor, $y = 1$. A solução fora desta região é suave e pode ser obtida ignorando os termos f_c'' e $2f_c'/(y + \lambda)$ da Eq. (4.11), e é dada por ($i < 0$)

$$f_c = -\frac{1}{2} \log \left\{ \frac{2v_C}{3|i|} [(y + \lambda)^3 - \lambda^3] + 1 \right\}. \quad (4.16)$$

A relação $I(V)$ na forma adimensional é obtida levando a solução acima na Eq. (4.14) e é dada por

$$\frac{eV}{kT} = \sqrt{\frac{2|i|v_C}{3}} \int_0^1 \frac{\left[(y + \lambda)^3 - \lambda^3 + \frac{3|i|}{2v_C} \right]^{1/2}}{(y + \lambda)^2} dy \quad (4.17)$$

Podemos analisar a equação anterior em dois limites: o caso planar, $\lambda \gg 1$, e o caso da ponta de AFM, $\lambda \ll 1$.

O caso planar, obtido tomando o limite $\lambda \gg 1$ na Eq. (4.17) é dado por

$$\frac{eV}{kT} = \frac{i}{3v_C\lambda^4} \left[\left(\frac{2v_C\lambda^2}{|i|} + 1 \right)^{3/2} - 1 \right], \quad (4.18)$$

que é a mesma expressão do caso planar, Eq. (2.23), se trocarmos $i/\lambda^2 \rightarrow j$. Seguindo o mesmo procedimento exposto na seção 2.1 obtemos a corrente nos regimes SCLC ($v_C \gg |i|/\lambda^2 \gg 1$) e ILC ($|i|/\lambda^2 \gg v_C \gg 1$) para $\lambda \gg 1$, respectivamente, como

$$|I_{\text{SCLC}}| = [\Delta\Omega r_1^2] \frac{9}{8} \epsilon\mu \frac{V^2}{L^3}, \quad (4.19)$$

$$|I_{\text{ILC}}| = [\Delta\Omega r_1^2] e\mu N_c e^{(F_1 - \epsilon_c)/kT} \frac{V}{L}, \quad (4.20)$$

em que $I/\Delta\Omega r_1^2$ corresponde ao J do caso planar, veja as Eqs. (2.23)- (2.25), respectivamente, para o caso planar. Igualando estas expressões de corrente obtemos uma estimativa do valor da tensão na qual ocorre a transição SCLC-ILC dado por $eV/kT \sim v_C$, sendo o mesmo valor obtido no caso planar.

O caso da ponta de AFM é obtido tomando o limite $\lambda \ll 1$ da Eq. (4.17). No regime SCLC, $v_C \gg |i|/\lambda^2 \gg 1$, a integral na Eq. (4.17) tende à uma constante e a expressão da corrente fica

$$|I_{\text{SCLC}}| = [\Delta\Omega r_1^2] \frac{9}{8} \epsilon\mu \frac{V^2}{L^3} \left\{ \frac{L^2}{3r_1^2} \right\}. \quad (4.21)$$

O termo entre chaves, ausente no caso planar, pode ser visto como a contribuição da geometria para o valor da corrente. Este resultado pode ser comparado com a expressão (4.1) obtida por Reid, Ginger *et al*[35]. A principal diferença é o expoente do termo entre parênteses que para o nosso caso é 2 enquanto para aquele caso é $\sim 1,6$. Isto pode ser justificado lembrando que as geometrias utilizadas são diferentes, simetria esférica para o nosso caso e cilíndrica no outro. É importante salientar que $\Delta\Omega$ e r_1 devem ser vistos como parâmetros ajustáveis associados à geometria da ponta do AFM no nosso

formalismo.

O regime ILC, obtido tomando o limite $|i|/\lambda^2 \gg v_C \gg 1$ na Eq. (4.17), é dado por

$$|I_{\text{ILC}}| = [\Delta\Omega r_1^2] e\mu [N_c e^{(F_1 - \varepsilon_c)/kT}] \frac{V}{r_1}. \quad (4.22)$$

Note que a densidade de corrente próxima ao eletrodo menor, $|I_{\text{ILC}}|/\Delta\Omega r_1^2$ decai com o raio do eletrodo injetor, enquanto no caso planar a densidade de corrente decai com o comprimento da amostra L . Finalmente o valor da tensão na qual ocorre a transição SCLC-ILC para $\lambda \ll 1$, obtido igualando as Eqs. (4.21)- (4.22), é dado por $eV/kT \sim \lambda v_C$, veja o *inset* da Fig. 4.7.

A Fig. 4.8 mostra a distribuição da densidade eletrônica entre os dois eletrodos esféricos no equilíbrio, $V = 0$. A medida em que λ decresce a densidade eletrônica próxima ao eletrodo menor (à esquerda) também decresce. No outro extremo $\lambda \gg 1$ as curvas vão se sobrepondo tendendo ao caso planar, compare com a Fig. 2.3.

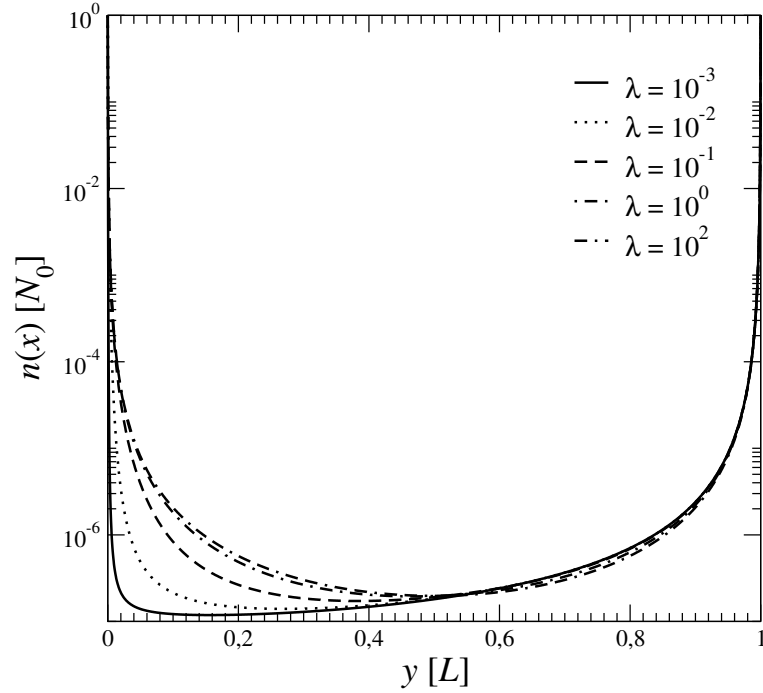


Figura 4.8: Densidade eletrônica, em unidades de $N_0 = N_c e^{(F_1 - E_c)/kT}$, em função da posição, em unidades de L , no equilíbrio ($V = 0$), para diferentes valores de λ , com $v_C = 10^8$. O acúmulo de carga em torno do eletrodo injetor (à esquerda) diminui junto com o valor de λ .

Para finalizar este capítulo vamos ressaltar os resultados principais. Mostramos que

com uma única equação de segunda ordem para o quase potencial eletroquímico, Eq. (4.7), é possível obter, assim como no caso planar, Eq. (2.5), com o aumento da tensão aplicada, os três regimes de corrente: corrente limitada por difusão (DLC), corrente limitada por carga espacial (SCLC) e corrente limitada por injeção (ILC), em que a forma específica da densidade de estados do material (DOS) e a função trabalho dos eletrodos entram explicitamente na equação. O eletrodo menor, que representa a ponta do AFM, foi caracterizado por dois parâmetros: o raio (r_1) e o ângulo de abertura ($\Delta\Omega$) em torno do eixo de simetria da ponta onde a corrente é significativa. Para o caso de mobilidade constante, discutido nesta seção, mostramos que a densidade de corrente próxima ao eletrodo menor é ordens de grandeza maior no caso da ponta de AFM ($\lambda \ll 1$) do que no caso planar ($\lambda \gg 1$), veja Fig. 4.7. Outra diferença marcante entre estes dois limites é que no regime SCLC com $v_C \gg 1$ obtivemos, para $\lambda \ll 1$, um expoente ($I \propto V^n$) $n > 2$ a baixas voltagens, seguido de um *plateau* com $n = 2$ a mais altas voltagens, veja *inset* da Fig. 4.7, contrastando com o caso de eletrodos planares com mobilidade constante em que só havia um *plateau* com $n = 2$, veja Fig 2.6. E finalmente para o limite $|i|/\lambda^2, v_C \gg 1$ obtivemos expressões analíticas para os regimes SCLC e ILC nos dois limites: $\lambda \ll 1$, caso da ponta de AFM e $\lambda \gg 1$, caso planar. Para o regime SCLC mostramos que o fator geométrico responsável pela diferença entre as densidades de corrente nos dois limites é dada por $12(L/2r_1)^2$, veja a Eq. (4.21), similar ao fator obtido por Reid, Ginger *et al* [35], veja a Eq. (4.1).

Capítulo 5

Conclusões

O objetivo central deste trabalho foi mostrar que com uma única equação de segunda ordem para o quase potencial eletroquímico é possível obter, com o aumento da tensão aplicada, os três regimes de corrente: corrente limitada por difusão (DLC), corrente limitada por carga espacial (SCLC) e corrente limitada por injeção (ILC). A vantagem em descrevermos o transporte com o quase potencial eletroquímico é que nenhuma hipótese sobre a natureza do contato eletrodo/material é necessária ser feita *a priori*, como por exemplo supor contato ôhmico. Outra vantagem, em relação à descrição do material, é que qualquer forma específica da DOS e da mobilidade como função do quase potencial eletroquímico pode ser usada.

Os casos discutidos neste trabalho se separaram em duas partes quanto à geometria: eletrodos planares discutido nos capítulos 2 e 3 para os casos de mobilidade constante e mobilidade dependente do quase potencial eletroquímico, respectivamente, e eletrodos não-planares, mais especificamente eletrodos esféricos discutido no capítulo 4 para o caso de mobilidade constante.

Para o caso de eletrodos planares com mobilidade constante, discutido no capítulo 2, separamos em dois casos quanto ao tipo de material: cristalino não-degenerado e orgânico. Em ambos os casos os regimes DLC e ILC foram caracterizados por uma corrente ôhmica. No regime SCLC mostramos que o valor do expoente n ($J \sim V^n$) pode ser no máximo $n = 2$, ver *inset* das Figs. 2.2- 2.6. Isto implica que uma dependência $J \sim V^n$ com $n \geq 2$ não pode ser explicada considerando que a mobilidade dentro do material é constante. A principal diferença entre o caso cristalino do orgânico ficou por conta do valor da tensão aplicada na qual as transições entre os regimes DLC-SCLC e entre os regimes

SCLC-ILC ocorriam. A transição DLC-SCLC no caso não-degenerado tinha um valor fixo, $V = kT/e$, independente das propriedades do material e da função trabalho dos eletrodos, ver *inset* da Fig. 2.2, e no caso do material orgânico (degenerado) este valor dependia tanto das propriedades do material quanto da função trabalho dos eletrodos, mas para os casos de interesse prático, onde o valor da barreira de injeção é $\geq 0,1$ eV, esta transição ocorria para valores da ordem de $kT/e\gamma$, onde γ é o parâmetro de ajuste da expressão aproximada da densidade eletrônica que decresce com a desordem energética, sendo a transição tão maior quanto maior a desordem energética do material orgânico, ver *inset* da Fig. 2.7. A transição SCLC-ILC, para os dois casos, ocorre quando Q_{\max} é atingida ou em termos de $v_C = e^2 N_{\text{mol}} L^2 / \epsilon kT$, onde $-e$ é a carga do elétron, N_{mol} está relacionado a densidade molecular, ϵ é a permissividade elétrica e kT é a energia térmica, temos que a transição ocorre quando $eV/kT \sim v_C$, para o caso não-degenerado, e $eV/kT \sim v_C / (1 + e^{-\gamma(F_1 - \epsilon_L)/kT})$, para o caso do material orgânico (degenerado).

Para o caso de eletrodos planares com mobilidade dependente do quase potencial eletroquímico, discutido no capítulo 3, também obtivemos com o nosso modelo os três regimes de corrente. A mobilidade foi obtida através de um modelo microscópico e a expressão resultante depende de dois parâmetros adimensionais: o quase potencial eletroquímico, f_c e a desordem energética, s ; e do tipo de taxa de *hopping*. Das três taxas consideradas: simétrica, Miller-Abrahams e polarônica, a taxa simétrica mostrou-se a mais eficiente, ou seja, o maior valor da densidade de corrente para um mesmo valor de f_c e s . No entanto para as três taxas a densidade de corrente é uma função decrescente do parâmetro s . Isto implica, para o nosso modelo, que a desordem energética diminui a eficiência do transporte no material, como seria de se esperar. Assim como no caso da mobilidade constante os regimes DLC e ILC são caracterizados por um regime ôhmico, ver Figs. 3.8- 3.10. No regime SCLC o valor do expoente n ($J \sim V^n$) permanece em ~ 2 , para uma faixa de voltagem, e depois cresce para um valor > 2 , ver Figs. 3.11- 3.12, em que este valor do expoente cresce com o aumento do valor de s , de acordo com o que é visto experimentalmente. As transições DLC-SCLC e SCLC-ILC têm o mesmo comportamento do caso do orgânico com mobilidade constante.

Finalmente para o caso de eletrodos não-planares com mobilidade constante, discutido no capítulo 4, mostramos que a densidade de corrente próxima ao eletrodo menor é ordens de grandeza maior no caso da ponta de AFM ($\lambda \ll 1$) do que no caso planar ($\lambda \gg 1$), veja Fig. 4.7. Outra diferença marcante entre estes dois limites é que no regime SCLC com $v_C \gg 1$ obtivemos, para $\lambda \ll 1$, um expoente ($I \sim V^n$) $n > 2$ a baixas voltagens, seguido de um *plateau* com $n = 2$ a mais altas voltagens, veja *inset* da Fig. 4.7, contrastando

com o caso de eletrodos planares com mobilidade constante em que só havia um *plateau* com $n = 2$, veja Fig 2.6. E finalmente para o limite $|i|/\lambda^2, v_C \gg 1$ obtivemos expressões analíticas para os regimes SCLC e ILC nos dois limites: $\lambda \ll 1$, caso da ponta de AFM e $\lambda \gg 1$, caso planar. Para o regime SCLC mostramos que o fator geométrico responsável pela diferença entre as densidades de corrente nos dois limites é dada por $12(L/2r_1)^2$, veja a Eq. (4.21), similar ao fator obtido por Reid, Ginger *et al* [35], veja a Eq. (4.1).

5.1 Perspectivas Futuras

- Consideramos ao longo deste trabalho apenas transporte de um único portador de carga, mais especificamente transporte de elétrons. Um avanço neste sentido será considerar transporte ambipolar (transporte de elétrons e buracos simultaneamente). Com isto podemos obter o efeito dos portadores de carga minoritários nos regimes de corrente descrito neste trabalho e também tratar de sistemas tais como dispositivos fotovoltaicos e OLEDs;
- Com relação ao modelo microscópico da mobilidade um efeito importante que pode ser incluído é a correlação entre as energias dos sítios;
- Em relação à DOS do material consideramos apenas o caso gaussiano unimodal, um avanço neste sentido será considerar uma DOS descrita por uma gaussiana bimodal. Este tipo de DOS é interessante para representar materiais orgânicos desordenados com armadilha.

Referências Bibliográficas

- [1] N. Mott e R. Gurney. *Electronic Processes in Ionic Crystals* (Oxford University Press, 1940).
- [2] M. A. Lampert e P. Mark. *Current injection in solids* (Academic Press, 1970).
- [3] M. Koehler e I. Biaggio. Influence of diffusion, trapping, and state filling on charge injection and transport in organic insulators. *Phys. Rev. B* **68**, 075205 (2003).
- [4] E. A. Silinsh. On the physical nature of traps in molecular crystals. *phys. stat. sol. a* **3**, 817 (1970).
- [5] H. Bässler. Localized States and Electronic Transport in Single Component Organic Solids with Diagonal Disorder. *phys. stat. sol.b* **107**, 9 (1981).
- [6] J. Frenkel. On Pre-breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semiconductors. *Phys. Rev* **54**, 647 (1938).
- [7] P. N. Murgatroyd. Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect. *Murgatroyd* **70**, 151 (1969).
- [8] W. F. Pasveer, J. Cottaar, C. Tanase, R. Coehoorn, P. A. Bobbert, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw e M. A. J. Michels. Unified Description of Charge-Carrier Mobilities in Disordered Semiconducting Polymers. *Phys. Rev. Lett* **94**, 206601 (2005).
- [9] R. Coehoorn, W. F. Pasveer, P. A. Bobbert e M. A. J. Michels. Charge-carrier concentration dependence of the hopping mobility in organic materials with Gaussian disorder. *Phys. Rev. B* **72**, 15, 155206 (2005).
- [10] Y. Roichman e N. Tessler. Generalized Einstein relation for disordered semiconductors—implications for device performance. *Appl. Phys. Lett* **80**, 11, 1948 (2002).
- [11] C. Tanase, E. J. Meijer, P. W. M. Blom e D. M. de Leeuw. Unification of the Hole Transport in Polymeric Field-Effect Transistors and Light-Emitting Diodes. *Phys. Rev. Lett* **91**, 21, 216601 (2003).

- [12] M. A. Lampert e F. Edelman. Theory of One-Carrier, Space-Charge-Limited Currents Including Diffusion and Trapping. *J. Appl. Phys.* **35**, 10, 2971 (1964).
- [13] W. Shockley. *Electrons and holes in semiconductors* (D. Van Nostrand, 1950).
- [14] H. K. Henisch. *Rectifying semi-conductor contacts* (Oxford University Press, 1957).
- [15] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin. *Solid State Physics* (Saunders College, 1976).
- [16] W. Shockley. *Proc.I.R.E* **40**, 1289 (1952).
- [17] J. G. Simmons. Richardson-Schottky Effect in Solids. *Phys. Rev. Lett* **15**, 25, 967 (1965).
- [18] P. R. Emtage e J. J. O'Dwyer. Richardson-Schottky Effect in Insulators. *Phys. Rev. Lett* **16**, 356 (1966).
- [19] J. G. Simmons. Poole-Frenkel Effect and Schottky Effect in Metal-Insulator-Metal Systems. *Phys. Rev* **155**, 657 (1967).
- [20] J. Bonham e D. Jarvis. A new approach to space-charge-limited conduction theory. *Aust. J. Chem* **30**, 4, 705 (1977).
- [21] S. L. M. van Mensfoort e R. Coehoorn. Effect of Gaussian disorder on the voltage dependence of the current density in sandwich-type devices based on organic semiconductors. *Phys.Rev.B* **78**, 8, 085207 (páginas 16) (2008).
- [22] C. M. Bender e S. A. Orszag. *Advanced Mathematical Methods for Scientists and Engineers* (Springer, 1999).
- [23] Y. N. Gartstein e E. M. Conwell. High-field hopping mobility in molecular systems with spatially correlated energetic disorder. *Chem.Phys.Lett* **245**, 351 (1995).
- [24] S. V. Novikov, D. H. Dunlap, V. M. Kenkre, P. E. Parris e A. V. Vannikov. Essential Role of Correlations in Governing Charge Transport in Disordered Organic Materials. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 20, 4472 (1998).
- [25] J. A. de Oliveira Freire e C. Tonezer. Density of states and energetic correlation in disordered molecular systems due to induced dipoles. *J.Chem.Phys* **130**, 134901 (2009).
- [26] H. Böttger e V. Bryksin. *Hopping Conduction in Solids* (VCH, 1985).
- [27] A. Miller e E. Abrahams. Impurity Conduction at Low Concentrations. *Phys. Rev.* **120**, 3, 745–755 (1960).
- [28] I. I. Fishchuk, V. I. Arkhipov, A. Kadashchuk, P. Heremans e H. Bässler. Analytic model of hopping mobility at large charge carrier concentrations in disordered organic semiconductors: Polarons versus bare charge carriers. *Phys.Rev.B* **76**, 045210 (2007).

- [29] R. A. Marcus. Chemical and Electrochemical Electron-Transfer Theory. *Ann.Rev.Phys.Chem* **15**, 155 (1964).
- [30] P. E. Parris, V. M. Kenkre e D. H. Dunlap. Nature of Charge Carriers in Disordered Molecular Solids: Are Polarons Compatible with Observations? *Phys. Rev. Lett* **87**, 12, 126601 (2001).
- [31] T. Holstein. Studies of polaron motion : Part I. The molecular-crystal model. *Ann.Phys* **8**, 325 (1959).
- [32] M. Dante, J. Peet e T.-Q. Nguyen. Nanoscale Charge Transport and Internal Structure of Bulk Heterojunction Conjugated Polymer/Fullerene Solar Cells by Scanning Probe Microscopy. *J. Phys. Chem. C* **112**, 7241 (2008).
- [33] R. Yang, A. Garcia, D. Korystov, A. Mikhailovsky, G. C. Bazan e T.-Q. Nguyen. Control of Interchain Contacts, Solid-State Fluorescence Quantum Yield, and Charge Transport of Cationic Conjugated Polyelectrolytes by Choice of Anion. *J.Am.Chem.Soc* **128**, 16532 (2006).
- [34] H.-N. Lin, H.-L. Lin, S.-S. Wang, L.-S. Yu, G.-Y. Perng, S.-A. Chen e S.-H. Chen. Nanoscale charge transport in an electroluminescent polymer investigated by conducting atomic force microscopy. *Appl.Phys.Lett* **81**, 2572 (2002).
- [35] R. G. Obadijah, K. Munechika e D. S. Ginger. Space Charge Limited Current Measurements on Conjugated Polymer Films using Conductive Atomic Force Microscopy. *Nano. Lett* **8**, 1602 (2008).
- [36] C. Ionescu-Zanetti, A. Mechler, S. A. Carter e R. Lal. Semiconductive Polymer Blends: Correlating Structure with Transport Properties at the Nanoscale. *Adv.Mat* **16**, 385 (2004).
- [37] R. G. O. K. Munechika e D. S. Ginger. Space Charge Limited Current Measurements on Conjugated Polymer Films using Conductive Atomic Force Microscopy: Informações suplementares disponíveis livremente no site <http://pubs.acs.org>. *Nano.Lett* (2008).

Reformulated space-charge-limited current model and its application to disordered organic systems.

Cristiano F. Woellner and José A. Freire*

Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, 81531-990, Curitiba-PR, Brazil.

We have reformulated a traditional model used to describe the current-voltage dependence of low mobility materials sandwiched between planar electrodes by using the quasi-electrochemical potential as the fundamental variable instead of the local electric field or the local charge carrier density. This allows the material density-of-states to enter explicitly in the equations and dispenses with the need to assume a particular type of contact. The diffusion current is included and as a consequence the current-voltage dependence obtained covers, with increasing bias, the diffusion limited current, the space-charge limited current and the injection limited current regimes. The generalized Einstein relation and the field and density dependent mobility are naturally incorporated into the formalism, these two points being of particular relevance for disordered organic semiconductors. The reformulated model can be applied to any material where the carrier density and the mobility may be written as a function of the quasi-electrochemical potential. We applied it to the text-book example of a non-degenerate, constant mobility material and showed how a single dimensionless parameter determines the form of the $I(V)$ curve. We obtained integral expressions for the carrier density and for the mobility as a function of the quasi-electrochemical potential for a Gaussianly disordered organic material and found the general form of the $I(V)$ curve for such materials over the full range of bias, showing how the energetic disorder alone can give rise, in the space-charge limited current regime, to an $I \propto V^n$ dependence with an exponent n larger than 2.

INTRODUCTION

The charge transport in low mobility systems is often limited by space-charge formation. This happens when the injecting electrodes supply more charge than can be drained by the transporting material, the net result being the accumulation of charge in the material. This accumulated charge inhibits further injection until an equilibrium is reached with an uniform current and a non-uniform electric field inside the material, this type of current is called space-charge limited current (SCLC). This is to be contrasted with the situation, commonly found in high mobility materials, of injection limited current (ILC), when the transport is so efficient in the material that the limiting factor is the electrode charge injection rate. In this case the electric field inside the material is nearly uniform. Inasmuch as the transport efficiency is affected by the applied bias, a given material can display both types of current regimes, SCLC at low bias and ILC at high bias.

The modelling of the SCLC regime, has a long history that dates back to 1940 [1] and has a landmark reference in Mark and Lampert's book [2]. The modelling is based on the continuity equation, that states that the steady-state current density must be divergence-less (or uniform, if transverse symmetry is assumed) and Poisson's equation, that relates the local electric field to the local charge density.

The use of SCLC models, of the type described in Ref. [2], to interpret $I(V)$ curves in organic materials became the practice in the field, for a recent review see Ref. [3]. It is not uncommon to find articles that use the trap-free,

ohmic injection, Mott-Gurney expression [1]

$$J = \frac{9\epsilon\mu V^2}{8L^3}, \quad (1)$$

J being the current density, ϵ the material electric permittivity and L the sample length, to extract the material mobility μ , or use the expression for an exponential trap distribution [2, 4]

$$J \propto \frac{\mu V^{l+1}}{L^{2l+1}}, \quad (2)$$

to extract μ and the parameter l related to the exponential tail of the trap density-of-states (DOS).

These formulas were designed for crystalline insulators, with well defined conduction and valence bands of extended states plus, eventually, a set of trap states in the band gap. The constant mobility in these formulas refers to the extended states, be they well separated from the trap states or joined to these by a mobility edge, such as in the case of the exponential distribution of traps. Clearly the electronic states in disordered organic materials are of a different nature. The positional disorder, combined with the weak electronic coupling between organic molecules, makes all states localized [5, 6]. Moreover, time-of-flight measurements of the mobility in these systems reveal that the mobility, in a large class of organic materials, has a distinct dependence on the exponential of the square-root of the applied electric field, the Poole-Frenkel dependence.

In 1970, not motivated by organic materials, Murgatroyd [7] modified the standard SCLC model of Ref. [2] by using a mobility that contained a Poole-Frenkel dependence, this work is still widely used in the organic community.

Further advance in the direction of adapting the traditional SCLC model to disordered organics came in 2002, when Roichman and Tessler [8] pointed out that in disordered organic semiconductors the usual Einstein relation between the diffusion coefficient and the carrier mobility had to be replaced by the generalized Einstein relation [9] (particularly in the degenerate limit, when the transporting states are significantly occupied), and in 2004, when Roichman and coworkers [10], using a semi-analytical model named mean medium approximation (MMA) derived an expression for the field and density dependence of the mobility in a Gaussianly disordered material, this was followed in 2005 by Pasveer and coworkers [11] that, using a Master equation model of basically the same system, presented an alternative expression for the electric field and carrier density dependence of the mobility. The carrier density dependence of the mobility is present in situations where charge accumulation occurs such as in organic LEDs and transistors under normal operation [12].

Despite these advancements, nearly all SCLC models used to fit experimental $I(V)$ curves in organics assume ohmic injection and ignore the diffusion current while using the local electric field as the fundamental variable, see Ref. [11] for instance. The $I(V)$ curve thus obtained only covers the SCLC regime. Besides, the ohmic injection assumption incorporates an additional hypothesis that, if not valid, may ruin the material parameters obtained from the fit of the experimental $I(V)$ curve to the SCLC model.

Another approach to model the $I(V)$ characteristics of organics, in situations when the contacts are blocking, is to develop a microscopic model of the metal-organic interface and to find an expression for the injection current (ignoring the transport in the bulk) as a function of the electric field at the contact. From this expression one extracts a boundary condition for Poisson's equation and obtains an $I(V)$ relation, that incorporates some space-charge effects in the ILC regime. The procedure is explained in Ref. [13], it depends on a good model for the injection current at the metal-organic interface [14–17] and on the contacts being blocking. The $I(V)$ curve thus obtained covers the ILC regime and its transition to the SCLC regime.

The inclusion of the diffusion current allows one to cover all current regimes but renders the equations, now formulated in terms of the local carrier density, more complicated to solve. This formulation demands a knowledge of the carrier density at the injecting and collecting electrodes [18, 19]. It allows one to incorporate a mobility that depends on both the carrier density and on the electric field but, to the best of our knowledge, a proper description of the charge mobility has not yet been combined with the generalized Einstein relation as it would be appropriate to do for disordered organic materials. For instance, in Ref. [11] a field and density dependent

mobility was used but the diffusion current was ignored, in Ref. [20] the diffusion current was considered (within the generalized Einstein relation) but the mobility was treated as a constant.

In this work we reformulate the standard SCLC model by using the quasi-electrochemical potential as the fundamental variable, instead of the local electric field or the local carrier density of the traditional formulations. This allows us to incorporate in a simple scheme both the generalized Einstein relation [8] and the density and field dependent mobility [10, 11]. Moreover the material DOS enters explicitly in the equations and, since the diffusion current is included, it produces $I(V)$ curves that cover all current regimes: the ohmic regime at lowest bias, that we shall term diffusion limited current (DLC) regime, the non-ohmic SCLC regime and the ILC regime. The boundary conditions at the electrodes emerge quite naturally and there is no need to make any hypothesis about the nature of the contact (ohmic or blocking, for instance), something that, besides being difficult to anticipate from a basic knowledge of the properties of the transporting material and of the contacts, changes with bias. As in the traditional formulation we assume: one carrier transport, transverse invariance and local thermal equilibrium. In order to use this formulation one must know the carrier density as a function of the quasi-electrochemical potential, something that depends on a knowledge of the material DOS, and the mobility as a function of the quasi-electrochemical potential, something that depends on a model for the charge transport in the material. We indicate a procedure to obtain both quantities for a Gaussianly disordered organic material and apply a simplified version of these results (that include just the density dependence of the mobility) to find the $I(V)$ curves for such materials.

THE REFORMULATED SCLC MODEL

Here we discuss our formulation of the SCLC model in terms of the quasi-electrochemical potential quite generally leaving the issues specific to the organic material to the next section.

As mentioned above we will assume one-carrier transport, transverse symmetry and local thermal equilibrium. By local thermal equilibrium we mean that the amount of carriers at any point inside the material will be fixed by the DOS and by a quasi-Fermi level $F(x)$, which can be viewed as a position dependent chemical potential. An important difference between our approach and the standard treatment [2] is that we will not distinguish carriers from trapped charges, the DOS contains all electronic states, whether localized or not. At this point we warn the reader that we will follow Ref. [9] and use the term “Fermi level” (or “chemical potential”) to refer to the energy, measured with respect to the vacuum level at

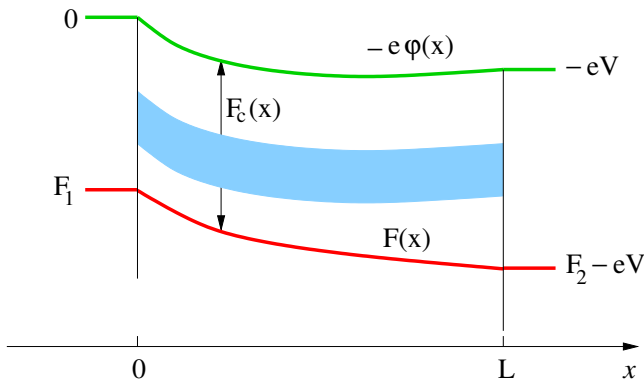


FIG. 1. Energy diagram of a material of length L sandwiched between two electrodes of work-functions $-F_1$ and $-F_2$. The vacuum level is represented by the green curve, the quasi-Fermi level by the red curve and the material DOS by the blue region. The curvature of the material DOS follows the curvature of the vacuum level, but the quasi-Fermi level does not. The quasi-electrochemical potential at a given point is the energetic separation between the red and green curves.

the left electrode (that will be taken as the zero energy), where the electronic occupation is one-half and the term “electrochemical potential” to refer to that same energy measured with respect to the local vacuum level, see Fig. 1. At equilibrium, with these definitions, the chemical potential, not the electrochemical potential, is uniform throughout the material.

Our model is completely described by two fields, the local electric potential $\varphi(x)$ and the quasi-Fermi level $F(x)$, later we show how to replace these two fields by the quasi-electrochemical potential.

The uniform electron current density including diffusion is (the extension to hole current is straightforward and only involves a sign change)

$$J = -e\mu n \frac{d\varphi}{dx} + eD \frac{dn}{dx}, \quad (3)$$

where $-e$ is the electron charge, μ is the mobility (whose dependence with φ and F will characterize the material), n is the local electron density and D is the diffusion coefficient.

Quite generally, see below, the carrier density n depends on x through the quasi-electrochemical potential $F_c(x) \equiv e\varphi(x) + F(x)$, that can be viewed as $F(x)$ measured with respect to the local vacuum level, $-e\varphi(x)$, this allows one to invoke the generalized Einstein relation between the diffusion coefficient and the mobility [8, 9]:

$$\frac{eD}{\mu} = \frac{n}{(dn/dF_c)}. \quad (4)$$

Using this expression we can rewrite Eq. (3) quite simply as

$$J = \mu n \frac{dF}{dx}. \quad (5)$$

Poisson’s equation reads:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{e}{\epsilon} n, \quad (6)$$

where ϵ is the material electric permittivity. This equation assumes that the material is intrinsic (no doping), has a large band gap and that the barrier to electron injection is much smaller than to hole injection. This makes it possible to neglect the hole contribution in (6).

As mentioned above, n in Eqs. (5) and (6) depends on $\varphi(x)$ and $F(x)$ only through the quasi-electrochemical potential $F_c(x) = e\varphi(x) + F(x)$. As for the mobility in Eq. (5) it may depend on both local density and local electric field, $E(x) = -d\varphi(x)/dx$, as it happens in disordered organic materials [11]. One may, in principle, use Eq. (5) to write $J/(F'_c + eE) = \mu(n, E)n$. Solving for E produces $E(J, n, F'_c)$. Since n is in a one-to-one correspondence with F_c this can be viewed as $E(J, F_c, F'_c)$. When this is used in $\mu(n, E)$ it produces an expression $\mu(J, F_c, F'_c)$.

It is then possible, in principle, to combine these two equations into a single second-order differential equation for $F_c(x)$, namely

$$\frac{d^2 F_c}{dx^2} - \frac{d}{dx} \left[\frac{J}{\mu(J, F_c, F'_c)n(F_c)} \right] - \frac{e^2}{\epsilon} n(F_c) = 0. \quad (7)$$

The two boundary conditions of F_c are derived from the boundary conditions of φ and F , see Fig. 1: electric potential at the left electrode $\varphi(0) = 0$; electric potential at the right electrode $\varphi(L) = V$, where L is the material thickness and V is the voltage drop across the sample; the left electrode Fermi level $F(0) = F_1$; and the right electrode Fermi level $F(L) = F_2 - eV$. Therefore $F_c(0) = F_1$ and $F_c(L) = F_2$, with $-F_1$ ($-F_2$) being the left (right) electrode work-function. One may follow a similar procedure to obtain a second-order equation for $n(x)$ if so desired.

The solution $F_c(x)$ of Eq. (7) depends on the constant J , we obtain the corresponding voltage by integrating Eq. (5),

$$J \int_0^L \frac{dx}{\mu[F_c(x), F'_c(x)]n[F_c(x)]} = F_2 - F_1 - eV. \quad (8)$$

Equations (7) and (8) are the central equations of our formulation. They require the knowledge of the dependence of the carrier density and carrier mobility on the quasi-electrochemical potential, which will be specific to each material, but require no assumption about the nature of the contacts, ohmic or otherwise.

By contrast, the standard formulation of the SCLC model [2] is based on the fields $n(x)$ and $E(x) = -d\varphi(x)/dx$ and on Eqs. (3) and (6). When the diffusion current is ignored, $n(x)$ can be eliminated and the problem reduces to a first order differential equation for

$E(x)$ (even when a field and density dependent mobility is assumed). The value of the electric field at the injecting contact is fixed as zero, if ohmic contact is assumed, or is obtained by inverting an expression for the current in the ILC regime [13], if blocking contact is assumed. When the diffusion current is kept (generally assuming the validity of the simple Einstein relation), $E(x)$ can be eliminated and the problem reduces to a second order differential equation for $n(x)$ [18, 19]. The value of n at the electrodes interfaces enter as boundary conditions.

In our formulation in terms of $F_c(x)$ we keep the diffusion current, include the electrodes work-functions in-formation via the boundary condition and, more importantly, make use of the generalized Einstein relation together with a mobility that depends on n and on E , two points of extreme relevance in disordered organic materials [8, 10, 11].

Quite generally the local carrier density reads

$$n(x) = \int \frac{g(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp[(\varepsilon - e\varphi(x) - F(x))/kT] + 1}, \quad (9)$$

where $g(\varepsilon)$ is the material DOS per unit volume and $\varphi(x)$ and $F(x)$ are the local values of the electrostatic potential and of the quasi-Fermi level. In this paper we shall use a one-electron approximation, ignoring electronic correlation effects that could make the DOS change with occupation. This expression confirms the point made above that n depends on x through the quasi-electrochemical potential, $F_c(x) = e\varphi(x) + F(x)$. This DOS does not distinguish between conduction states and traps.

In the next section we will discuss the DOS and the mobility specific to organic materials. In the rest of this section we will apply Eqs. (7) and (8) to a constant mobility, trap-free, non-degenerate material to illustrate some general aspects of our formulation with this well-studied case.

In this case the electron density is given by

$$n(x) = N_c e^{-\varepsilon_c/kT} \exp[F_c(x)/kT], \quad (10)$$

where N_c is related to the DOS of the conduction band and $-\varepsilon_c$ is the material's electron affinity. For the sake of simplicity we will assume that the electrodes work-functions are the same, $F_1 = F_2$. In this case of constant mobility the dimensionless version of Eq. (7) is obtained by defining a dimensionless quasi-electrochemical potential, $f_c(x) = [F_c(x) - F_1]/kT$, and a dimensionless distance, $y = x/L$. It reads

$$\frac{d^2 f_c}{dy^2} + j e^{-f_c} \frac{df_c}{dy} - v_C e^{f_c} = 0, \quad (11)$$

with boundary conditions $f_c(0) = f_c(1) = 0$.

This equation depends on only two dimensionless parameters,

$$j = \frac{JL}{kT\mu N_c e^{-(\varepsilon_c - F_1)/kT}}, \quad (12)$$

which is the current density J expressed in natural units, and

$$v_C = \frac{e^2 N_c e^{-(\varepsilon_c - F_1)/kT} L^2}{\epsilon kT}, \quad (13)$$

which depends on several device parameters. Notice that v_C increases with $N_c e^{-(\varepsilon_c - F_1)/kT}$, the electron density at the injecting contact (Schottky effect being neglected), and with the sample length L .

We solve (11) for a given value of j and v_C and obtain the corresponding voltage from Eq. (8) that, in this case of constant mobility and $F_1 = F_2$, reads

$$j \int_0^1 e^{-f_c(y)} dy = -v, \quad (14)$$

where $v = eV/kT$ is the dimensionless voltage. Note that the $f_c(y)$ solution of (11) depends parametrically on j . The shape of the resulting $j(v)$ curve depends solely on the parameter v_C and can be shown to be odd, $j(v) = -j(-v)$, we will restrict our attention below to $j < 0$ and $v > 0$, electron injection from the left.

In Fig. 2 we show, in a log-log scale, the $|j|(v)$ curves obtained for different values of v_C . The three current regimes mentioned above are evident, the SCLC regime is the non-ohmic regime between the DLC regime and the ILC regime, both ohmic. The inset of Fig. 2 shows the exponent of the $|j| \sim v^n$ dependence as a function of bias thus exhibiting more clearly the bias range of each regime.

The DLC regime, at the lowest bias, corresponds to the $j \rightarrow 0$ limit of Eq. (11). The solution of (11) in this limit is [21]

$$f_c(y) = \log \left\{ \frac{\cos^2(B/2)}{\cos^2[B(y - 1/2)]} \right\}, \quad (15)$$

with $0 \leq B \leq \pi$ given by the solution of the transcendental equation $2B^2 = v_C \cos^2(B/2)$ (B increases monotonically with v_C). Taking this solution in Eq. (14) produces

$$|J_{\text{DLC}}| = e\mu \left[\frac{2B \cos^2(B/2)}{B + \sin B} N_c e^{-(\varepsilon_c - F_1)/kT} \right] \frac{V}{L}. \quad (16)$$

It displays an ohmic dependence with an effective electron density (the term inside the square brackets) that decreases monotonically with increasing v_C , from $N_c e^{-(\varepsilon_c - F_1)/kT}$ when $v_C \rightarrow 0$ ($B \rightarrow 0$, ultra-thin device), to 0 when $v_C \rightarrow \infty$ ($B \rightarrow \pi$, ultra-thick device), see in this respect Ref. [22]. The inset of Fig. 2 shows that the diffusion regime persists until $V \sim kT/e$, independent of v_C . This regime is unlikely to be observed experimentally since it occurs for $V < 25$ mV at room temperature.

We can also obtain an analytical solution to Eq. (11) in the $|j|, v_C \gg 1$ limit. In this limit the solution develops a so called boundary layer of length $dy = 1/\max\{|j|, v_C\}$

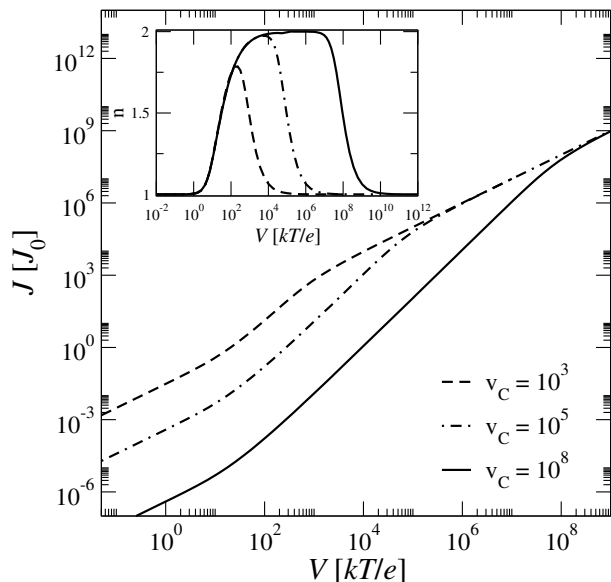


FIG. 2. Current density in units of $J_0 = N_c e^{-(\epsilon_c - F_1)/kT} \mu kT/L$ versus bias in units of kT/e for a constant mobility material and for different values of the single parameter characterizing the device, $v_C = e^2 N_c e^{-(\epsilon_c - F_1)/kT} L^2 / \epsilon kT$. The inset shows the exponent n of the $J(V)$ dependence, $J \propto V^n$. Notice how $n = 2$ only occurs for devices with $v_C > 10^5$.

near the collecting electrode at $y = 1$. Inside this tiny boundary layer f_c varies abruptly with distance [23]. The outer solution, outside the boundary layer, is smooth and can be obtained by ignoring the second derivative in Eq. (11), it reads

$$f_c(y) = -\frac{1}{2} \log \left[1 + \frac{2v_C}{|j|} y \right]. \quad (17)$$

Using this solution in (14) produces the $j(v)$ dependence:

$$v = \frac{j^2}{3v_C} \left[\left(1 + \frac{2v_C}{|j|} \right)^{3/2} - 1 \right]. \quad (18)$$

When $v_C \gg |j| \gg 1$ in Eq. (18) one obtains the Mott-Gurney law, $|J_{\text{SCLC}}| = 9\epsilon\mu V^2/8L^3$. It is important to notice that the Mott-Gurney law is only obtained for large values of the parameter v_C (larger than 10^5 , as the inset of Fig. 2 shows), for not too large values of v_C one finds $|J_{\text{SCLC}}| \propto V^n$ with $n < 2$, as the inset of Fig. 2 shows. This last point should be stressed given that the Mott-Gurney law is sometimes invoked for supposedly trap-free insulators without paying attention to the criterion $e^2 N_c e^{-(\epsilon_c - F_1)/kT} L^2 / \epsilon kT > 10^5$. Trap-free materials in very thin devices or in devices with very large injection barriers should not exhibit the Mott-Gurney dependence $J \propto V^2$. As the inset of Fig. 2 shows, and can also be obtained from Eq. (18), $V \sim kT v_C / e$ marks the transition between SCLC and ILC regimes. These con-

clusions, derived from Eq. (18), appeared originally in Ref. [1].

When $|j| \gg v_C \gg 1$ in Eq. (18) we have the ILC regime,

$$|J_{\text{ILC}}| = e\mu \left[N_c e^{-(\epsilon_c - F_1)/kT} \right] \frac{V}{L}. \quad (19)$$

In the ILC regime the current is ohmic and the electron density is uniform, equal to (and therefore limited by) the electron density at the electrode interface. Notice that we are ignoring the possibility of the injecting barrier, $\epsilon_c - F_1$, to change with bias, such as what happens in the Schottky effect. This effect can be included without difficulty in our formalism and it would produce a $|J_{\text{ILC}}| \sim e\sqrt{V/V_0}$ relation, but possibly with a different transition voltage between the SCLC and ILC regimes.

THE DISORDERED ORGANIC MATERIAL DOS AND MOBILITY

In this section we will apply our formulation of the SCLC model based on F_c to a disordered organic material. This will be done by specifying the $n(F_c)$ and $\mu(F_c, F'_c)$ appropriate to be used in these materials.

First consider the DOS of such systems. These systems, due to the large morphological disorder and the weak electronic coupling, have localized electronic states. The energetic distribution of these localized states is usually assumed to be Gaussian [5, 6]. We will not consider here the possibility of the energies of the localized states to be correlated [24–26] although this could be done. As in the previous section, we will consider just electrons, the extension to holes being straightforward. The probability density that a given molecule has a LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) with energy ϵ will be assumed to be given by

$$p(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp[-(\epsilon - \epsilon_L)^2/2\sigma^2] \quad (20)$$

where $-\epsilon_L$ is the average electron affinity and σ is a measure of the energetic disorder ($\sigma \sim 100$ meV in typical disordered organics). The DOS per unit volume to be used in Eq. (9) is $g(\epsilon) = N_{\text{mol}} p(\epsilon)$, where N_{mol} is the density of localized states, related to the molecular density. The resulting electron density n , obtained from Eq. (9), depends on $s = \sigma/kT$, the dimensionless disorder parameter, and on x through $f_c(x) = [e\varphi(x) + F(x) - \epsilon_L]/kT$, the dimensionless quasi-electrochemical potential, different from the f_c of the previous section in that it is measured with respect to ϵ_L . $f_c(x)$ is the energy difference between the quasi-Fermi level at x , $F(x)$, and the average LUMO level at x , $\epsilon_L - e\varphi(x)$, in units of kT . When $f_c(x) < 0$ the band is less than half-filled at position x .

One can easily evaluate numerically the integral of Eq. (9) for a Gaussian DOS, the resulting $n(f_c)$, for different values of the Gaussian width parameter $s = \sigma/kT$,

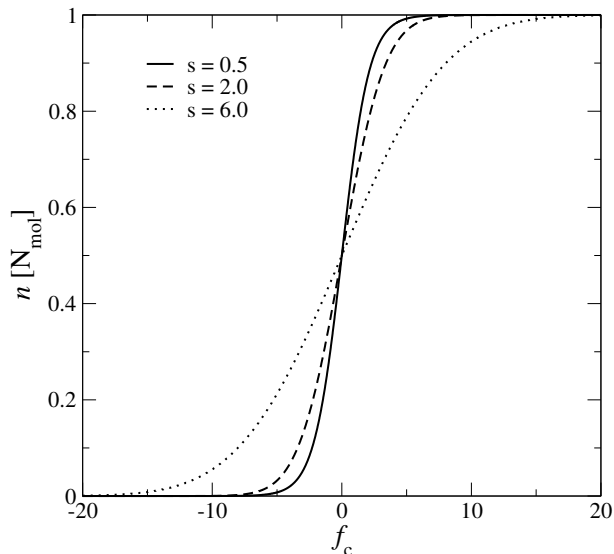


FIG. 3. Electron density, in units of N_{mol} , as a function of the dimensionless quasi-electrochemical potential, $f_c = (F_c - \varepsilon_L)/kT$, for different values of the disorder parameter $s = \sigma/kT$.

is shown in Fig. 3. Although we shall be restricted below to the numerical version of $n(f_c)$ we quote, for completeness sake, its asymptotic dependence,

$$n(f_c)/N_{\text{mol}} \rightarrow \begin{cases} e^{s^2/2} e^{f_c} + \mathcal{O}(e^{2f_c}) & f_c \rightarrow -\infty, \\ 1 - e^{s^2/2} e^{-f_c} + \mathcal{O}(e^{-2f_c}) & f_c \rightarrow +\infty. \end{cases} \quad (21)$$

This asymptotic expression is valid for $|f_c| \gg 3s^2/2$.

To obtain the mobility we consider a microscopic model, essentially the Gaussian Disorder Model [27], where one has a cubic lattice of sites of lattice parameter a , with energies distributed according to the probability density (20) and with hopping allowed only between nearest neighbors. The hopping rate between two nearest neighbor sites is assumed to be known as a function of the site energies and a non-uniform electric field is assumed to be present. We will not attempt to solve the corresponding master equation, instead we will assume transverse symmetry and local thermal equilibrium and compare the microscopic expression of the steady state current between a given pair of planes perpendicular to the field direction with the macroscopic expression (5). This procedure is similar to the mean medium approximation used to obtain the mobility in Ref. [10], with the difference that those authors equated the microscopic expression for the steady state current with the drift current instead of the full current as we do here.

The steady state electron current density between two neighboring planes n and $n+1$, perpendicular to the local field direction, reads (\mathbf{r} is the site coordinate perpendicular to the field direction, N_p is the number of sites per

plane)

$$J = (-e/N_p a^2) \sum_{\mathbf{r}} \left[W_{\mathbf{r},n \rightarrow \mathbf{r},n+1} P_{\mathbf{r},n} (1 - P_{\mathbf{r},n+1}) - W_{\mathbf{r},n+1 \rightarrow \mathbf{r},n} P_{\mathbf{r},n+1} (1 - P_{\mathbf{r},n}) \right]. \quad (22)$$

Assuming local thermal equilibrium and transverse symmetry allows us to write $P_{\mathbf{r},n}$, the probability that a given site (\mathbf{r}, n) is occupied in the steady-state, as a Fermi distribution,

$$P_{\mathbf{r},n} = \frac{1}{\exp[(\varepsilon_{\mathbf{r},n} - e\varphi_n - F_n)/kT] + 1}, \quad (23)$$

where φ_n and F_n are the electric potential and the quasi-Fermi level of all sites in plane n . $\varepsilon_{\mathbf{r},n}$ is the bare energy (without the contribution of the local electrostatic potential) of the localized state at (\mathbf{r}, n) , distributed according to (20).

When we sum over \mathbf{r} in Eq. (22) we end up considering all possible pair of sites, one in each plane. Hence the sum over \mathbf{r} is equivalent to the energetic average of a single pair of sites on planes n and $n+1$ times the number of sites in each plane, N_p .

$$J = (-e/a^2) \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} p(\varepsilon_n) p(\varepsilon_{n+1}) \left[W_{n \rightarrow n+1} P_n (1 - P_{n+1}) - W_{n+1 \rightarrow n} P_{n+1} (1 - P_n) \right] d\varepsilon_n d\varepsilon_{n+1}, \quad (24)$$

where now $P_n = [\exp[(\varepsilon_n - e\varphi_n - F_n)/kT] + 1]^{-1}$ and both W 's depend only on ε_n , ε_{n+1} , φ_n and φ_{n+1} . Using detailed balance [28] to relate the two hopping rates produces

$$J = (-e/a^2) (1 - e^{\delta F/kT}) \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} p(\varepsilon_n) p(\varepsilon_{n+1}) W_{n \rightarrow n+1} P_n (1 - P_{n+1}) d\varepsilon_n d\varepsilon_{n+1} \quad (25)$$

where $\delta F = F_{n+1} - F_n$.

Equating the microscopic expression (25) for J with $\mu n dF/dx = \mu n \delta F/a$, see Eq. (5), gives the MMA version for the product μn ,

$$\mu n = (-e/a \delta F) (1 - e^{\delta F/kT}) \times \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} p(\varepsilon_n) p(\varepsilon_{n+1}) W_{n \rightarrow n+1} P_n (1 - P_{n+1}) d\varepsilon_n d\varepsilon_{n+1}. \quad (26)$$

The hopping rate $W_{n \rightarrow n+1}$ is a function of the energy difference, $\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n - e\delta\varphi$, where $\delta\varphi = \varphi_{n+1} - \varphi_n$ is the potential drop between the two planes. In terms of $F_c = F_n + e\varphi_n$ and $\delta F_c = \delta F + e\delta\varphi$, the Fermi factor P_n is a function of $\varepsilon_n - F_c$ whereas P_{n+1} is a function of

$\varepsilon_{n+1} - F_c - \delta F_c$. Noting that $\delta F = \delta F_c - e\delta\varphi$, we arrive at the conclusion that the MMA mobility extracted from Eq. (26) is a function of (F_c, F'_c, φ') or, in terms of the density and electric field, a function of (n, n', E) . The dependence of the mobility on the derivative of the local density is something that has not been realized previously.

Instead of working with the full expression (26) for μn we will, for simplicity sake, take a limit where just the density dependence of the mobility remains. We will assume (weak-field limit) $\{e|\delta\varphi|, |\delta F_c|\} \ll kT$ in the rest of this paper. In this limit the Eq. (26) becomes

$$\mu n = (e/akT) \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} p(\varepsilon_n) p(\varepsilon_{n+1}) W_{n \rightarrow n+1} P_n (1 - P_{n+1}) d\varepsilon_n d\varepsilon_{n+1} \quad (27)$$

with $\delta\varphi$ and δF_c absent in the integrand. The MMA mobility in this limit is a function of F_c alone or, equivalently, of the density alone.

We now specialize Eq. (27) for the three types of hopping rates most commonly used for organic materials. The Miller-Abrahams rate [29]

$$W_{n \rightarrow n+1}^{\text{MA}} = w_0 \min\{1, \exp[-(\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n - e\delta\varphi)/kT]\}, \quad (28)$$

the small-polaron (Marcus) hopping rate [30],

$$W_{n \rightarrow n+1}^{\text{SP}} = w_0 \exp[-(\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n - e\delta\varphi + E_p)^2/4kTE_p], \quad (29)$$

where E_p is the Marcus reorganization energy (we ignored the dependence of w_0 on E_p and T), and the symmetric rate

$$W_{n \rightarrow n+1}^{\text{SY}} = w_0 \exp[-(\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n - e\delta\varphi)/2kT], \quad (30)$$

that can be viewed as the $E_p \gg \sigma$ limit of the small-polaron rate. When used in (27) we must take $\delta\varphi = 0$ in these rate expressions.

For these three forms of hopping rates the integral in (27), with a Gaussian $p(\varepsilon)$, can be easily evaluated numerically. The $\mu(f_c)n(f_c)$ thus obtained, for a disorder parameter $s = \sigma/kT = 3$ and for the three types of hopping rates, is shown in Fig. 4. It is an even function of f_c with a Gaussian shape. Its asymptotic dependence, however, is exponential.

$$\mu(f_c)n(f_c) \rightarrow (ew_0/akT)\kappa_s e^{-|f_c|} + \mathcal{O}(e^{-2|f_c|}), \quad |f_c| \rightarrow \infty, \quad (31)$$

with

$$\kappa_s^{\text{MA}} = \left[1 + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x+s/\sqrt{2})^2} \text{erf}(x) \right] e^{s^2/2}, \quad (32)$$

$$\kappa_s^{\text{SP}} = \frac{e^{(s^2 - e_p)/4}}{\sqrt{1 + s^2/e_p}}, \quad (e_p = E_p/kT) \quad (33)$$

$$\kappa_s^{\text{SY}} = e^{s^2/4}. \quad (34)$$

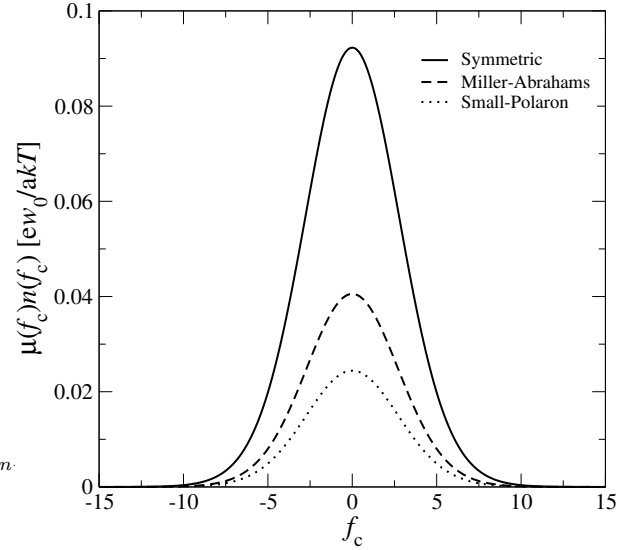


FIG. 4. The product μn (mean-medium approximation, weak field limit) in units of ew_0/akT as a function of the dimensionless quasi-electrochemical potential, $f_c = (F_c - \varepsilon_L)/kT$, for a disorder parameter $s = \sigma/kT = 3$ and for the three types of hopping rates commonly used in models of transport in disordered organic materials. $E_p = 4kT$ in the small-polaron rate.

This asymptotic dependence is valid for $|f_c| \gg s^2$.

Our derivation of the mobility expression is similar to the one found in Ref. [10], in fact our expression (24) for the steady-state current exactly corresponds to the equation (13) of Ref. [10]. An important difference, however, is that we extracted the mobility from the steady-state current expression by equating it with $\mu n dF/dx$, thus incorporating the diffusion current and the generalized Einstein relation, whereas in Ref. [10] the current expression was equated with the drift current, $J = e\mu n E$. This approach to obtain the mobility was termed mean medium approximation (MMA) in Ref. [10] and was compared with other semi-analytical models for the mobility in disordered systems in Ref. [31]. In that reference it was observed that the assumption of transverse symmetry makes the MMA miss important percolative effects in the weak-field limit that are not missed when one solves numerically the master equation to find $\mu(n, E)$, as was done in Ref. [11]. Our choice to obtain the mobility using the MMA (with the inclusion of the diffusion current) was based on its simplicity but it should be clear that any model for the density and field dependence of the mobility can be incorporated into our formulation given that any $\mu(n, E)$ expression can be cast in the form $\mu(J, F_c, F'_c)$, as explained in section 2.

From the point of view of applying Eq. (7) to a disordered organic material we are set since that equation only demands the expressions of $n(f_c)$ and $\mu(f_c)n(f_c)$ specific to the material. $n(f_c)$ is given by (9) and (20), while $\mu(f_c)n(f_c)$ is given by (27). Thus, for a given value

of $s = \sigma/kT$, one must do a numerical integration in order to obtain the two functions of f_c that appear in Eq. (7). The asymptotic forms (21) and (31) may be used only if the value of f_c at the boundaries satisfies, $f_c(0) = f_c(1) = (F_1 - \varepsilon_L)/kT \ll -3s^2/2$, assuming $F_1 = F_2$. If the asymptotic forms are valid at the boundaries they will be valid inside the material at any bias since it can be shown that the $f_c(y)$ solution of (7) has its maximum at the boundaries. For a typical value of the disorder parameter $\sigma = 100$ meV, and at room temperature, this implies that one must have an average injection barrier $\varepsilon_L - F_1 \gg 0.6$ eV in order to justify the use of the asymptotic forms (21) and (31). Below we will use only the full numerical expressions for n and μn .

We finish this section discussing the $\mu(f_c)$ expression obtained from Eq. (27). This expression is found by dividing the integral in (27) by the integral in (9) with the DOS $g(\varepsilon) = a^{-3}p(\varepsilon)$. We must use $N_{\text{mol}} = a^{-3}$ to be consistent with the lattice model used to obtain (27). The $\mu(f_c)$ thus obtained, for $s = \sigma/kT = 3$ and for the three types of hopping rates, is shown in Fig. 5.

The mobility tends to a constant when the quasi-Fermi level is way below the center of the Gaussian band (empty band limit) and tends to zero exponentially when it is way above it (filled band limit). The constant value of the mobility in the first case varies with the level of disorder and with the type of hopping rate, it can be obtained from the asymptotic forms (21) and (31),

$$\mu(f_c) \rightarrow (ew_0a^2/kT)\kappa_s e^{-s^2/2}, \quad f_c \rightarrow -\infty, \quad (35)$$

with κ_s given by Eqs. (32) to (34).

This result justifies the use of a constant mobility in the SCLC equations in the non-degenerate, quasi-empty band case. The mobility goes to zero in the filled band limit due to the Pauli exclusion principle that makes the current vanish.

In the weak-field limit the μ obtained with the MMA is a function of f_c only, so that it can be cast as a function of n . We plot in Fig. 6 the MMA μ against n for different values of $s = \sigma/kT$ and for the symmetric hopping rate. One sees a sharp increase of μ with n followed by a decrease to zero as the band gets filled, $n \rightarrow a^{-3}$. In Ref. [31] a comparison is made between the $\mu(n)$ obtained by numerically solving the master equation [11] and various other semi-analytical models for the same quantity, including the MMA mobility from Ref. [10], obtained like here but ignoring diffusion. The overestimated mobility in the MMA is attributed [31] to the neglect of percolative effects, that are especially important in the weak-field limit. In this same reference it was also observed that for strong energetic disorder the hypothesis of nearest neighbors hops, used here, loses its validity as the transport enters the variable-range hopping regime.

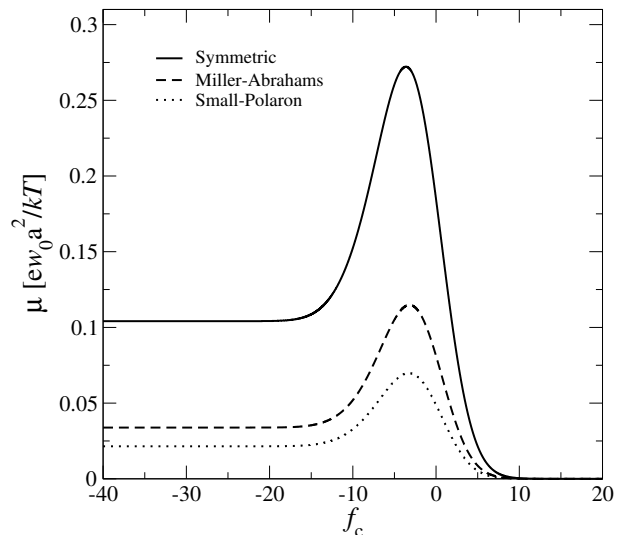


FIG. 5. Mobility (mean-medium approximation, weak field limit), in units of ew_0a^2/kT , as a function of the dimensionless quasi-electrochemical potential, $f_c = (F_c - \varepsilon_L)/kT$, for a disorder parameter $s = \sigma/kT = 3$ and for the three types of hopping rates. $E_p = 4kT$ in the small-polaron rate. The mobility tends to a constant in the empty band limit and tends to zero in the filled band limit. Notice that the peak in the mobility occurs when the Gaussian band is less than half-filled ($f_c = 0$).

RESULTS

In this section we obtain the $J(V)$ curves for a disordered organic material modeled as described in the previous section. We first write the dimensionless version of Eq. (7) using expression (9) for $n(f_c)$, with a Gaussian DOS and with $N_{\text{mol}} = a^{-3}$, and expression (27) for $\mu(f_c)n(f_c)$. Recall that $f_c(y) = [e\varphi(y) + F(y) - \varepsilon_L]/kT$ and that $y = x/L$ is the dimensionless distance.

$$\frac{d^2 f_c}{dy^2} - \frac{d}{df_c} \left[\frac{j}{\tilde{\mu}(f_c)\tilde{n}(f_c)} \right] \frac{df_c}{dy} - v_C \tilde{n}(f_c) = 0, \quad (36)$$

with the two dimensionless parameters being

$$j = \frac{JLa}{ew_0}, \quad (37)$$

$$v_C = \frac{e^2 L^2}{a^3 \epsilon kT}, \quad (38)$$

and the boundary conditions for $f_c(y)$ being $f_c(0) = f_c(1) = (F_1 - \varepsilon_L)/kT$, assuming $F_1 = F_2$. $\tilde{\mu}$ and \tilde{n} are μ and n in units of ew_0a^2/kT and a^{-3} respectively. Comparing Eqs. (38) and (13) we observe that the only difference is that the density a^{-3} in the disordered organic case replaces the density at the contact in the constant mobility case.

The disorder parameter $s = \sigma/kT$ (and to a lesser degree the type of hopping rate) controls the dependence of $\tilde{\mu}$ and \tilde{n} on f_c . The second order equation (36) can be

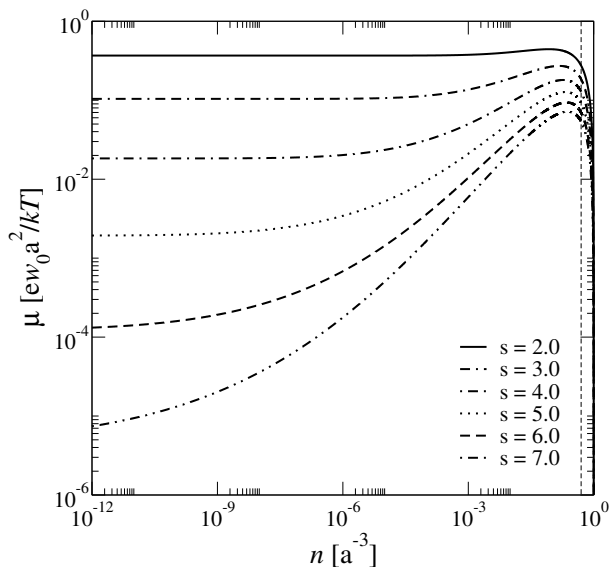


FIG. 6. Mobility (mean-medium approximation, weak-field limit) in units of ew_0a^2/kT , as a function of the electron density, in units of a^{-3} , for different values of the disorder parameter $s = \sigma/kT$ and for the symmetric hopping rate. The vertical dashed line corresponds to $na^3 = 0.5$, the half-filled band case.

easily solved numerically for given values of j , s and v_C . j fixes the current, to find the corresponding voltage we use the $f_c(y)$ solution of (36) in Eq. (8). The dimensionless $J(V)$ curve follows from

$$j \int_0^1 \frac{dy}{\bar{\mu}[f_c(y)]\bar{n}[f_c(y)]} = -v, \quad (39)$$

where $v = eV/kT$ is the dimensionless voltage.

The type of hopping rate does not affect the general shape of $\mu(f_c)n(f_c)$, see Fig. 5, therefore the form of the dimensionless $j(v)$ curve will not be able to distinguish between hopping rates. The form of the dimensionless $j(v)$ curve is in fact affected by just three dimensionless device parameters: the average injection barrier, $(\varepsilon_L - F_1)/kT$, the disorder parameter, $s = \sigma/kT$ and $v_C = e^2L^2/a^3\epsilon kT$. For a typical organic device with $L = 150$ nm, $a = 6$ Å, $\epsilon = 3\epsilon_0$, $\sigma = 100$ meV and $T = 300$ K, we obtain $v_C \sim 10^7$ and $s \sim 4$. The average injection barrier obviously depends on the metal used in the electrodes but the range $4 < (\varepsilon_L - F_1)/kT < 20$ can be taken as typical (0.1 eV $< \varepsilon_L - F_1 < 0.5$ eV at room temperature). Note that this range of average injection barriers does not allow us to use the asymptotic forms for n and μn , Eqs. (21) and (31). For any value of these three parameters we always obtain an ohmic DLC regime at the lowest bias followed by the non-ohmic SCLC regime at intermediate bias and by the ohmic (because we are ignoring the Schottky effect) ILC regime at the largest bias.

We will display our results in dimensionless

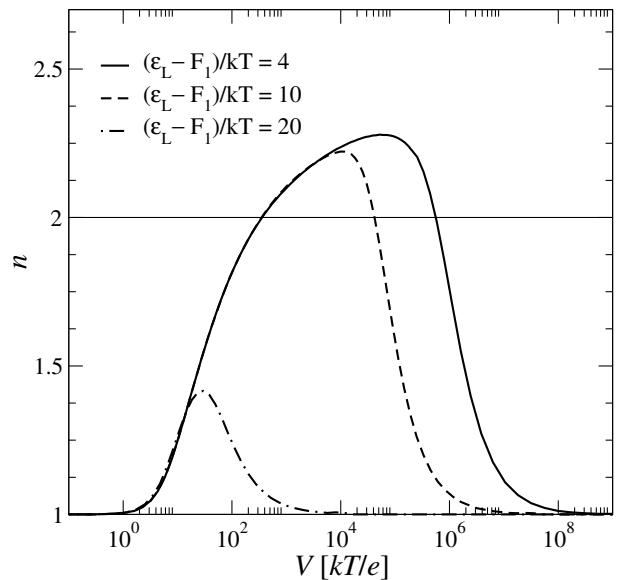


FIG. 7. The exponent of the $J \propto V^n$ dependence against the bias for $\sigma/kT = 4$, $e^2L^2/a^3\epsilon kT = 10^7$ and for three values of the average injection barrier in units of kT . Note that the transition voltage between the non-ohmic SCLC regime and the ohmic ILC regime increases with decreasing injection barrier.

$j = JLa/ew_0$ versus $v = eV/kT$ form. The shape of these curves only depends on the three dimensionless device parameters mentioned above, the actual value of the current J will be affected by the actual value of the mobility through the attempt frequency of the hopping rate, w_0 .

In Fig. 7 we show the effect of the average injection barrier on the $J(V)$ characteristics. To highlight the different regimes we show how the exponent n in $J \propto V^n$ changes with bias. We fixed $s = \sigma/kT = 4$ and $v_C = e^2L^2/a^3\epsilon kT = 10^7$ and considered three values of the average injection barrier, $\varepsilon_L - F_1$, in units of kT , this would correspond to the effect of varying the electrodes work-functions for the same organic material. It is evident in the figure that the lowering of the injection barrier increases the transition voltage between the SCLC and ILC regimes and hence the bias range where the SCLC regime can be obtained. This effect was not seen in the constant mobility case because the injection barrier in that case, $\varepsilon_c - F_1$, was absorbed in the definition of v_C , see Eq. (13).

In Fig. 8 we show the effect of $v_C = e^2L^2/a^3\epsilon kT$ on the $J(V)$ characteristics. We fixed $s = \sigma/kT = 4$ and $(\varepsilon_L - F_1)/kT = 4$ and varied v_C , this would correspond to the effect of varying the length L of the device while keeping everything else fixed. It is evident that increasing L has the effect of increasing the transition voltage between the SCLC and ILC regimes and hence the bias range where the SCLC regime can be obtained, this is similar to what was seen in the constant mobility case, see the inset of

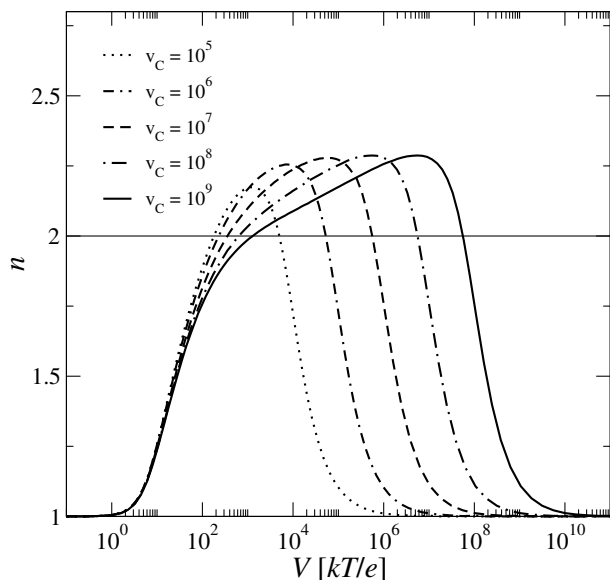


FIG. 8. The exponent of the $J \propto V^n$ dependence against bias for $\sigma/kT = 4$, $(\varepsilon_L - F_1)/kT = 4$ and for various values of $v_C = e^2 L^2 / a^3 \epsilon kT$. Note that the exponent of the non-ohmic SCLC regime reaches a value larger than 2. Increasing v_C has the effect of widening the bias range where the SCLC regime occurs.

Fig. 2. One also sees that the exponent of the non-ohmic SCLC regime is larger than 2, this is a direct consequence of the disorder and of the carrier density dependence of the mobility.

In Fig. 9 we show the effect of the energetic disorder on the $J(V)$ characteristics. We fixed $v_C = e^2 L^2 / a^3 \epsilon kT = 10^7$ and $(\varepsilon_L - F_1)/kT = 4$ and considered three levels of disorder that would correspond to different organic materials. It is evident in the figure that, in the non-ohmic SCLC regime, the exponent n increases with disorder. The transition voltage between the SCLC and ILC regimes also increases with disorder.

The transition voltage between the DLC regime and the SCLC regime is unaffected by the injection barrier, sample length and level of disorder and always happens at a bias $\sim kT/e$.

CONCLUSION

We have formulated the problem of the space-charge limited current of a material sandwiched between planar electrodes in terms of a single second order differential equation for the quasi-electrochemical potential, see Eqs. (7) and (8). This formulation has the advantage of including, in a single scheme, the generalized Einstein relation and the field and density dependent mobility, a piece of physics shown to be important for disordered organic materials [10, 11]. It dispenses with the need to assume a particular type of contact since the electrodes

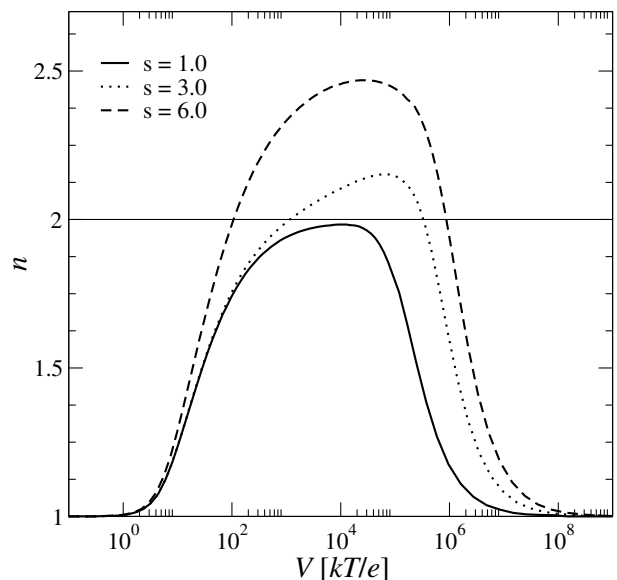


FIG. 9. The exponent of the $J \propto V^n$ dependence against bias for $(\varepsilon_L - F_1)/kT = 4$, $v_C = e^2 L^2 / a^3 \epsilon kT = 10^7$ and for three values of the disorder parameter $s = \sigma/kT$. Note that the exponent of the non-ohmic SCLC regime reaches a value larger than 2 and that this exponent increases with disorder. The transition voltage between the SCLC and ILC regimes also increases with disorder.

work-functions enter explicitly in the boundary conditions. This single equation covers the diffusion limited current regime, the space-charge limited current regime and the injection limited current regime of the device. It requires the knowledge of the carrier density and the mobility as a function of the quasi-electrochemical potential. To obtain the former a knowledge of the material DOS is enough and no need to distinguish between trap and conduction states need to be made, to obtain the later a microscopic model for the transport inside the material is needed. If the model of choice produces a mobility that is dependent on the charge density, n , and local electric field, E , such as in Ref. [11] for instance, one must follow the procedure outlined in section 2 to obtain $\mu(J, F_c, F'_c)$ from $\mu(n, E)$.

We applied the reformulated SCLC model to the well studied case of a constant mobility, non-degenerate, trap-free material sandwiched between identical electrodes. Three practical results emerged from the analysis: (i) a single parameter characterizes such devices, namely $v_C = e^2 N_c e^{-(\varepsilon_c - F_1)/kT} L^2 / \epsilon kT$; (ii) the Mott-Gurney dependence, $J \propto V^2$, can only be obtained if $v_C > 10^5$; and (iii) the bias range where this dependence is to be found is $e/kT < V < e v_C / kT$, see Fig. 2.

Using a microscopic model for the transport in a disordered organic material, that essentially amounts to the well know Gaussian Disordered Model [27] treated in the mean medium approximation [10] but including diffusion, produced a carrier density and a mobility, in

the weak-field limit, that depended on just the quasi-electrochemical potential. The expressions for $n(f_c)$ and $n(f_c)\mu(f_c)$ are shown in Eqs. (9) and (27).

The model for the organic is based on three parameters: the width of the Gaussian distribution of site energies σ , the inter-site spacing a and the pre-factor in the hopping rate w_0 . These parameters, that are not accessible experimentally, together with the easily accessible: sample length L , average injection barrier $\varepsilon_L - F_1$, electric permittivity ϵ and temperature T , fix the dimensionless parameters that determine the $J(V)$ curve of the device. This implies that a fitting of an experimental curve can determine the optimal values of σ , a and w_0 that best represent the organic material as a Gaussianly disordered material and, as a side result, the material mobility in the empty band limit, $\mu_0 = (ew_0a^2/kT)\kappa_s e^{-s^2/2}$.

As practical results that emerged from the application of our SCLC model to a Gaussian disordered material we highlight: (i) the exponent n of the $J \propto V^n$ dependence in the SCLC regime is larger than 2, and increases with disorder; (ii) the transition voltage between the ohmic DLC regime and non-ohmic SCLC regime is always $\sim kT/e$; (iii) the transition voltage between the SCLC regime and the ILC regime is affected by the sample length, by the average injection barrier and by the level of disorder.

A comment regarding point (i) above is in order. Exponents larger than 2 in the $J \propto V^n$ dependence in organic materials are usually interpreted using Eq. (2), see Ref. [32] for instance. As mentioned in the introduction, the problem in using Eq. (2) for organic materials is the underlying assumed material DOS, with extended states separated from an exponential tail of localized states by a mobility edge. It is an important finding that a Gaussian density of localized states also produces exponents larger than 2. In Eq. (2) the size of the exponent increases with the extent of the exponential tail, in our model the exponent increases with the width of the Gaussian DOS (see Fig. 9), therefore the magnitude of the exponent reflects the same physics in the two models but the Gaussian DOS is more easily justifiable for a disordered organic material.

As for improvements we point out that we restricted ourselves to the weak-field limit, it is now necessary to go beyond this limit to see how the field dependence of the mobility affects our results. We also need to extend our formulation of the SCLC model to cover ambipolar devices. We should include the Schottky effect in the model and, keeping with the more modern microscopic description of transport in disordered organic materials [24–26] we should investigate how the MMA mobility is affected when we include correlation in the site energy distribution.

Trap filling effects can be modeled with the present formulation by simply adding a set of discrete energy levels below the Gaussian DOS and it would be interesting to

see if a $J - V$ dependence similar to that described in Ref. [2], where the discrete set of levels is below a band of extended states, is obtained.

The treatment here relied on the assumption of transverse symmetry, the lateral dimension of the sample greatly exceeds its longitudinal extent. We plan to extend the present model to cover non-planar electrodes, such as the ones used in c-AFM experiments that probe local $I(V)$ characteristics of disordered materials [33]. This will make the fields dependent on both transverse and longitudinal coordinates, instead of just the longitudinal coordinate as in the present work, and the issue of the transverse boundary conditions will have to be dealt with.

The authors acknowledge financial support from Fundação Araucária, INEO and CNPq.

REFERENCES

-
- * jfreire@fisica.ufpr.br
- [1] N. F. Mott and R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals* (Oxford University Press, 1940).
- [2] M. Lampert and P. Mark, *Current Injection in Solids* (Academic Press, 1970).
- [3] S. Nešpůrek, O. Zmeškal b, J. Sworakowski, *Thin Solid Films* 516, 8949 (2008).
- [4] A. Rose, *Phys. Rev.* 97, 1538 (1955).
- [5] E. A. Silinsh, *phys. stat. sol. (a)* 3, 817 (1970).
- [6] H. Bässler, *phys. stat. sol. (b)* 107, 9 (1981).
- [7] P. N. Murgatroyd, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 3, 151 (1970).
- [8] Y. Roichman and N. Tessler, *Appl. Phys. Lett.* 80, 1948 (2002).
- [9] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, 1976).
- [10] Y. Roichman, Y. Preezant, and N. Tessler, *phys. stat. sol. (a)* 201, 1246 (2004).
- [11] 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, *Phys. Rev. Lett.* 94, 206601 (2005).
- [12] C. Tanase, E. J. Meijer, P. W. M. Blom, and D. M. de Leeuw, *Phys. Rev. Lett.* 91, 216601 (2003).
- [13] P. N. Murgatroyd, *phys. stat. sol. (a)* 11, 137 (1972).
- [14] Y. N. Gartstein and E. M. Conwell, *Chem. Phys. Lett.* 255, 93 (1996).
- [15] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, Y. H. Tak, and H. Bassler, *J. Appl. Phys.* 84, 848 (1998).
- [16] J. C. Scott and G. G. Malliaras, *Chem. Phys. Lett.* 299, 115 (1999).
- [17] M. A. Baldo and S. R. Forrest, *Phys. Rev. B* 64, 085201 (2001).
- [18] M. A. Lampert and F. Edelman, *J. Appl. Phys.* 35, 2971 (1964).
- [19] M. Koehler and I. Biaggio, *Phys. Rev. B* 68, 075205 (2003).
- [20] Y. Preezant and N. Tessler, *J. Appl. Phys.* 93, 2059 (2003).
- [21] J. S. Bonham and D. H. Jarvis, *Aust. J. Chem.* 30, 705 (1977).
- [22] S. L. M. van Mensfoort and R. Coehoorn, *Phys. Rev. B* 78, 085207 (2008).
- [23] C. M. Bender and S. A. Orszag, *Advanced Mathematical Methods for Scientists and Engineers* (Springer, 1999).
- [24] Y. N. Gartstein and E. M. Conwell, *Chem. Phys. Lett.* 245, 351 (1995).
- [25] S. V. Novikov, D. H. Dunlap, V. M. Kenkre, P. E. Parris, and A. V. Vannikov, *Phys. Rev. Lett.* 81, 4472 (1998).
- [26] J. A. Freire and C. Tonezer, *J. Chem. Phys.* 130, 134901 (2009).
- [27] H. Bässler, *phys. stat. sol. (b)* 175, 15 (1993).
- [28] H. Böttger and V. Bryksin, *Hopping Conduction in Solids* (VCH, 1985), page 38.
- [29] A. Miller and E. Abrahams, *Phys. Rev.* 120, 745 (1960).
- [30] R. A. Marcus, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 15, 155 (1964).
- [31] R. Coehoorn, W. F. Pasveer, P. A. Bobbert, and M. A. J. Michels, *Phys. Rev. B* 72, 155206 (2005).
- [32] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, and D. G. Lidzey, *J. Appl. Phys.* 82, 6326 (1997).
- [33] M. Dante, J. Peet, and T.-Q. Nguyen, *J. Phys. Chem. C* 112, 7241 (2008).