

Dissertação de Mestrado

Universidade Federal do Paraná

Departamento de Física

Modelo de Equação Mestra para o Experimento de Tempo de Voo

Rodrigo Pereira Rocha

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial na obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire

Curitiba, Paraná

Agosto de 2011

Rocha, Rodrigo Pereira

Modelo de equação mestra para o experimento de tempo de voo/
Rodrigo Pereira Rocha. - Curitiba, 2011.

65 f. : il., grafs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor
de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física.

Orientador: José Arruda de Oliveira Freire

1. Polímeros condutores. 2. Condutores orgânicos. I. Freire, José
Arruda de Oliveira. II. Título. III. Universidade Federal do Paraná.

CDD 530.413

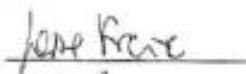


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**TÍTULO: MODELO DE EQUAÇÃO MESTRA PARA O EXPERIMENTO DE
TEMPO DE VOO.**

RODRIGO PEREIRA ROCHA

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

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. JOSÉ ARRUDA DE OLIVEIRA FREIRE (Orientador/Presidente) (UFPR)		<u>A</u>
Prof. LUIS GUILHERME DE CARVALHO REGO (UFSC)		<u>A</u>
Prof. MARLUS KUEHLER (UFPR)		<u>A</u>

Curitiba, 1 de agosto de 2011.

Dedido este trabalho às minhas avós:

Geracina Aparecida de Oliveira Pereira e Vani Rocha de Carvalho;

e aos meus avôs:

Antônio Pereira "*in memoriam*" e Moacir Lino Rocha "*in memoriam*".

Meu profundo carinho e amor.

Mais coisas sobre nós mesmos nos ensina a terra que todos os livros. Porque nos oferece resistência. Ao se medir com um obstáculo o homem aprende a se conhecer; para superá-lo, entretanto, ele precisa de ferramenta. Uma plaina, uma charrua. O camponês, em sua labuta, vai arrancando lentamente alguns segredos à natureza; e a verdade que ele obtém é universal. Assim o avião, ferramenta das linhas aéreas, envolve o homem em todos os velhos problemas.

Trago sempre nos olhos a imagem de minha primeira noite de voo, na Argentina - uma noite escura onde apenas cintilavam, como estrelas, pequenas luzes perdidas na planície.

Cada uma dessas luzes marcava, no oceano da escuridão, o milagre de uma consciência. Sob aquele teto alguém lia, ou meditava, ou fazia confidências. Naquela outra casa alguém sondava o espaço ou se consumia em cálculos sobre a nebulosa de Andrômeda. Mais além seria, talvez, a hora do amor. De longe em longe brilhavam esses fogos no campo, como que pedindo sustento. Até os mais discretos: o do poeta, o do professor, o do carpinteiro. Mas entre essas estrelas vivas, tantas janelas fechadas, tantas estrelas extintas, tantos homens adormecidos...

É preciso a gente tentar se reunir. É preciso a gente fazer um esforço para se comunicar com algumas dessas luzes que brilham, de longe em longe, ao longo da planura.

*Terra dos Homens,
Antoine de Saint-Exupéry.*

Agradecimentos

Gostaria de expressar a minha gratidão a todas as pessoas que passaram pela minha vida e que compartilharam comigo o ambiente acadêmico e familiar, desde meu ingresso na Universidade Federal do Paraná e também pela minha passagem pela Universidade Federal de Santa Catarina.

Reconheci valores e desenvolvi novos hábitos na universidade, entre eles: a disciplina, a seriedade nos estudos, o prazer pela pesquisa científica, a buscar um entendimento profundo dos conceitos estudados e ao trabalho de docência feito com devoção e maestria. A esses valores e muitos outros eu devo aos ensinamentos e aos exemplos do Prof. José Freire, cuja admiração e gratidão tenho o prazer em expressar.

Meus sinceros agradecimentos aos colegas de graduação e pós-graduação por compartilharem tantas alegrias e também pelos momentos ruins.

Um agradecimento especial, aos meus pais, irmãos, amigos, familiares e a minha noiva Camila Celinski (que também ajudou na revisão ortográfica dessa dissertação), que nas horas vagas me transportaram para um universo maravilhoso de reuniões familiares, pescarias, viagens, churrascos, concertos, teatros, voos, escaladas, velejadas...

Aos Professores Sérgio Berleze, Gilberto Kremer, Evaldo Ribeiro e Miguel Abate, meus sinceros agradecimentos pelo exemplo que me foram como professores e seres humanos.

Meus agradecimentos ao Marcos Batista, a Tânia Aparecida, aos funcionários das universidades e à CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

Nessa pesquisa é analisado um modelo teórico para descrever o experimento de tempo de voo (TOF, *Time-of-Flight*), que é um experimento canônico na determinação da mobilidade dos portadores de carga em sistemas orgânicos desordenados.

O modelo se baseia no transporte de carga conhecido por *hopping* ativado termicamente, no qual os portadores de carga realizam transições (“saltos”) entre estados localizados do material desordenado.

A partir do modelo, são obtidas duas mobilidades distintas¹:

1. a primeira delas, nomeada de mobilidade “experimental” μ_E , é a mobilidade calculada com o tempo médio de trânsito, inferido a partir do sinal da fotocorrente, em completa analogia ao procedimento experimental;
2. a segunda mobilidade, nomeada de mobilidade “teórica” μ_T , é a mobilidade calculada a partir do tempo médio de trânsito exato (definido estatisticamente). O ponto principal a destacar, é que o tempo médio de trânsito exato é inacessível experimentalmente.

O objetivo do trabalho, é investigar a dependência da mobilidade experimental² e da mobilidade teórica, com o campo elétrico, com a desordem do material e com o comprimento do material.

¹A abordagem da pesquisa é fundamentalmente teórica, e os resultados apresentados são fruto de simulações numéricas.

²A partir desse ponto, se abandona o uso das aspas para referir-se à “experimental” e “teórico”.

Dessa forma, pretende-se comparar as duas mobilidades de modo a justificar o procedimento experimental utilizado para extrair o tempo médio de trânsito do sinal da fotocorrente.

O modelo usado nessa dissertação para descrever o material orgânico desordenado é o modelo GDM (*Gaussian Disorder Model*) clássico, que associa uma distribuição Gaussiana aos orbitais LUMO³ e HOMO⁴ no qual o transporte de elétrons ou buracos ocorre, respectivamente.

Para descrever a dinâmica dos portadores de carga, é utilizada uma equação mestra, que fornece a evolução temporal da ocupação eletrônica dos sítios da rede (que representam os orbitais LUMO ou HOMO localizados). As taxas de transição entre os sítios são as de Miller-Abrahams.

³*Lowest unoccupied molecular orbital.*

⁴*Highest occupied molecular orbital.*

Abstract

This work analyzes a theoretical model to describe the Time-of-Flight experiment, which is a canonical experiment to determine the mobility of charge carriers in disordered organic systems.

The model deals with a regime of charge transport known as thermally activated hopping, in which the charge carriers perform transitions (“jumps”) between localized states in the disordered material.

From the model, we obtain two different mobilities⁵:

1. the first mobility, called the “experimental” mobility μ_E , is the mobility calculated using the average transit time inferred from the signal of the photocurrent, in complete analogy to the experimental procedure;
2. the second mobility, called the “theoretical” mobility μ_T , is the mobility calculated from the exact average transit time (defined statistically). The main point to note is that the exact average transit time is inaccessible experimentally.

The purpose of this study is to investigate the dependence of the experimental mobility ⁶ and of the theoretical mobility with the electric field, the disorder of the material and the material length.

⁵The research approach is essentially theoretical, and the results presented are the product of numerical simulations.

⁶From this point, we abandon the use of quotation marks to refer to the words “experimental” and “theoretical”.

We intend to compare the two mobilities in order to justify the experimental procedure used to extract the average transit time from the signal of the photocurrent.

The model used in this dissertation to model the disordered organic material is the Gaussian Disorder Model (GDM), which associate a Gaussian distribution to the LUMO⁷ and HOMO⁸ orbitals in which the transport of electrons or holes occurs, respectively.

To describe the dynamics of charge carriers, it is used a master equation, which provides the temporal evolution of the site (that represents the localized LUMO and HOMO orbitals) electronic occupation. The transition rate used in this research is the Miller-Abrahams rate.

⁷Lowest unoccupied molecular orbital

⁸Highest occupied molecular orbital.

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Experimento de Tempo de Voo	7
3	Modelo para o Experimento de Tempo de Voo	17
3.1	Equação Mestra	18
3.2	O Modelo	21
3.3	Extração do tempo médio de trânsito	24
3.3.1	Tempo de trânsito τ_E obtido a partir do sinal da fotocorrente	25
3.3.2	Cálculo exato do tempo de trânsito $\langle\tau\rangle$	29
4	Resultados	33
4.1	Autovalores da matriz das taxas \mathbf{M}	34
4.2	Relação entre as mobilidades experimental e teórica	39
4.3	Mobilidade intensiva \times Mobilidade extensiva	47
4.4	O tempo de relaxação τ_{rel}	55
5	Conclusão	60
6	Trabalhos Futuros	62

1 Introdução

Essa dissertação trata do problema da mobilidade de portadores de carga¹ em sistemas orgânicos desordenados através da simulação do experimento de tempo de voo (TOF, *Time-of-Flight*). Esses sistemas são alvo de diversas aplicações tecnológicas, entre elas as que se destacam são: as células solares, os dispositivos orgânicos emissores de luz (OLED²), os transistores etc. [1].

Sistemas orgânicos podem ser sistemas poliméricos: poly(p-phenylene vinylene) (PPV), poly(3-hexylthiophene) (P3HT), polypyrrole (PPy) etc. ou sistemas moleculares: pentaceno, *Alq₃* etc. e, o que eles têm em comum é a presença de carbonos hibridizados sp^2 com a alternância de ligações duplas e simples entre carbonos formando um segmento conjugado.

A assinatura principal dos sistemas orgânicos³ é a presença de desordem morfológica e energética [2], que localiza virtualmente todos os estados eletrônicos associados ao transporte de carga e faz o regime de transporte ser por *hopping* ativado termicamente.

Nesse processo, os portadores de carga realizam transições entre estados localizados do material desordenado. Por estados localizados entendem-se os orbitais moleculares que participam do transporte de carga, associados a moléculas ou segmentos conjugados de polímeros do material orgânico. A eficiência desse processo de *hopping* depende da competição entre o fator energético (a diferença de energia entre o estado eletrônico final e inicial) e a distância entre os estados (que afeta o acoplamento das funções de onda).

¹Portadores de carga é um sinônimo de elétrons e buracos.

²Organic light-emitting diode.

³No que diz respeito ao transporte de carga.

1 Introdução

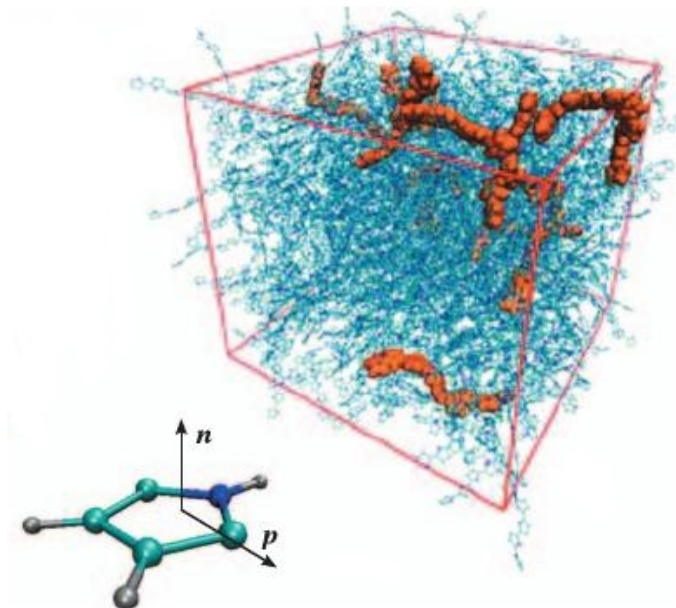


Figura 1.1: Ilustração de um sistema orgânico desordenado. Morfologia de um conjunto de cadeias do polímero conjugado PPy, obtida através de dinâmica molecular (MD - *Molecular Dynamics*). Em marrom os LUMOS de algumas cadeias, esses orbitais moleculares localizados são os que participam do transporte de carga. O monômero de PPy também está representado na figura. Fonte: D. Andrienko et al [3].

Essa pesquisa encontrou sua motivação no ponto mais frágil do experimento de tempo de voo, a saber: a determinação do tempo médio de trânsito dos portadores de carga em sistemas desordenados. A mobilidade dos portadores de carga, pode ser calculada a partir da expressão (ver detalhes no capítulo 2):

$$\mu = \frac{L}{\tau E}, \quad (1.1)$$

onde τ é o tempo médio de trânsito, L é o comprimento da amostra e E o campo elétrico aplicado. O experimento TOF consiste na determinação do tempo médio de trânsito, sendo que as outras grandezas são conhecidas previamente.

1 Introdução

A extração do tempo médio de trânsito em medidas de materiais ordenados é simples, e a mobilidade obtida é uma grandeza que caracteriza o material, ou seja, uma propriedade intrínseca, como relata a literatura [4]. No entanto, a extração do tempo médio de trânsito em medidas de materiais desordenados é uma questão mais delicada, pois a mobilidade medida, em algumas situações, deixa de expressar uma propriedade intrínseca, e depende do comprimento da amostra. Um outro problema é que a maneira empírica de se extrair o tempo médio de trânsito⁴ não produz o tempo médio de trânsito exato (definido estatisticamente).

Com o objetivo de compreender detalhadamente esses temas, formulam-se as seguintes indagações:

1. Será que a dependência da mobilidade experimental μ_E (calculada com o tempo de trânsito inferido empiricamente no TOF) com o campo elétrico, possui a mesma dependência com o campo elétrico, da mobilidade teórica μ_T (calculada com o tempo de trânsito teórico)?
2. Qual é a dependência das mobilidades μ_E e μ_T com o comprimento da amostra? Em que faixas de campo elétrico e da desordem energética a mobilidade medida é uma propriedade intrínseca do material?
3. Como os pontos 1 e 2 estão relacionados com o tempo necessário para os portadores atingirem um equilíbrio dinâmico durante seu trajeto pela amostra?

O primeiro item abordado nesse trabalho não recebeu muita atenção da comunidade científica. Os trabalhos que caminharam nessa direção foram muito breves e não se fez uma análise sistemática do problema até agora. Em [5], os autores fazem um breve comentário a respeito desse ponto: *“inferring τ from the intersection of asymptotes in double linear plots, which is the common experimental technique, yields values that are approximately a factor of 2 larger than values derived from⁵ $\langle\tau\rangle$ which, unfortunately, are not directly accessible in experiment”*.

⁴No próximo capítulo será apresentada a definição empírica do tempo médio de trânsito.

⁵ $\langle\tau\rangle$ se refere ao tempo médio de trânsito calculado exatamente.

1 Introdução

O segundo item levantado por essa pesquisa, foi analisado de forma mais sistemática em [5, 6, 7] mas a faixa de campos elétricos discutida foi insuficiente para produzir um diagrama de fase mais satisfatório.

O terceiro item, está relacionado com a definição da intensividade da mobilidade a partir da energia de relaxação dos portadores de carga. H. Bäessler et al [8, 9], entendem que a intensividade da mobilidade está relacionada com a energia média através da comparação entre duas escalas de tempo:

1. tempo médio de trânsito dos portadores ao cruzarem o comprimento L do material, τ ;
2. tempo característico para os portadores de carga relaxarem energeticamente, τ_{rel} , para a energia média termodinâmica $\langle \epsilon \rangle_{\text{term}} = -\frac{\sigma^2}{kT}$, onde σ é a variância da distribuição Gaussiana de estados localizados do material (ver detalhes na pag. 56).

Segundo Bäessler, se o transporte de carga ocorrer numa escala de tempo menor que o tempo de relaxação dos portadores ($\tau < \tau_{\text{rel}}$), a mobilidade será não intensiva (dependerá de L). O critério de intensividade proposto por Bäessler só se aplica a campo nulo e para sistemas infinitamente extensos.

Com essas observações, pretende-se analisar a intensividade da mobilidade em termos da energia de relaxação, mas que leve em conta: (i) efeitos de tamanho finito da amostra; (ii) o campo elétrico finito da situação experimental típica.

Recentemente, A. Lukyanov e D. Andrienko [10] propuseram uma forma de extrair a mobilidade intrínseca de materiais desordenados a partir de simulações de sistemas finitos. Nesse trabalho, foi mostrado que em sistemas finitos $\langle \epsilon \rangle_{\text{term}} \neq -\frac{\sigma^2}{kT}$.

Outro tópico ainda a ser discutido nessa dissertação é a dependência de Poole-Frenkel da mobilidade. Medidas de mobilidade em sistemas orgânicos desordenados, sugerem uma dependência da mobilidade com o campo elétrico (conhecida como dependência de Poole-Frenkel) da

1 Introdução

forma:

$$\mu \sim Be^{\gamma\sqrt{E}}, \quad (1.2)$$

onde B e γ são constantes.

A figura 1.2 ilustra medidas experimentais do logaritmo da mobilidade contra a raiz do campo elétrico, para diversas temperaturas. O regime linear nessa figura é a evidência experimental da dependência (1.2).

O ponto a ser discutido é se o fator γ , calculado a partir da inclinação da reta em um gráfico de $\log \mu \times E^{1/2}$, é o mesmo para as duas mobilidades μ_E e μ_T .

Nessa dissertação, o termo mobilidade experimental, μ_E , refere-se à mobilidade calculada através da solução numérica da equação mestra, que fornece o sinal da fotocorrente em função do tempo a partir do qual o tempo médio de trânsito é extraído seguindo o procedimento experimental. E o termo mobilidade teórica, μ_T , refere-se à mobilidade calculada através da inversão da matriz das taxas, que fornece o tempo de trânsito exato (definido estatisticamente). No capítulo 3, essas definições serão discutidas em maiores detalhes.

Essa dissertação está dividida em cinco capítulos: no segundo capítulo é discutido o experimento de tempo de voo e a determinação do tempo médio de trânsito experimental a partir do sinal da fotocorrente; no capítulo 3 é apresentado o modelo da equação mestra para o experimento de tempo de voo e a expressão matemática exata do tempo de trânsito; no capítulo 4 são apresentados os resultados da simulação numérica e, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões e, finalmente, no capítulo 6 são apresentados os trabalhos futuros que darão continuidade a essa pesquisa.

1 Introdução

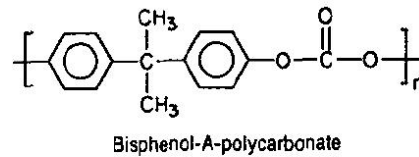
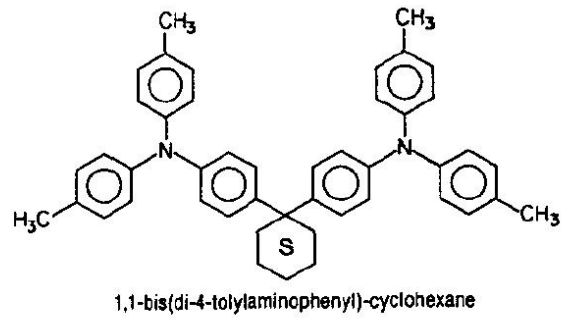
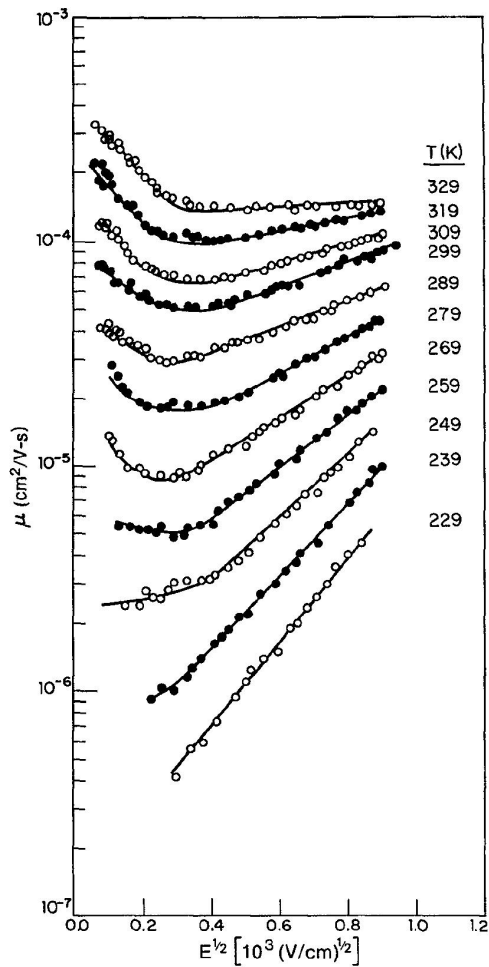


Figura 1.2: Medida experimental de $\log \mu \times E^{1/2}$ para diversas temperaturas. A diminuição da temperatura aumenta a desordem efetiva no material (o material medido foi 1,1-bis(di-4-tolylaminophenyl)-cyclohexane (TAPC) dopado com Bisphenol-A-polycarbonate (BPPC)). Perceba a dependência de Poole-Frenkel da mobilidade na parte linear das curvas. Fonte: Borsenberger et al [11].

2 Experimento de Tempo de Voo

Nessa seção é descrito o experimento de tempo de voo (TOF), que é um experimento canônico na determinação da mobilidade de portadores de carga. O TOF se aplica a uma variedade de materiais, como por exemplo: semicondutores cristalinos, semicondutores amorfos, polímeros condutores, sistemas moleculares etc.

O experimento consiste em um arranjo tipo “sanduíche”, no qual o material que se deseja medir a mobilidade é colocado entre dois eletrodos bloqueantes¹, sendo que um deles deve ser semitransparente. A figura 2.1 ilustra o arranjo idealizado do experimento.

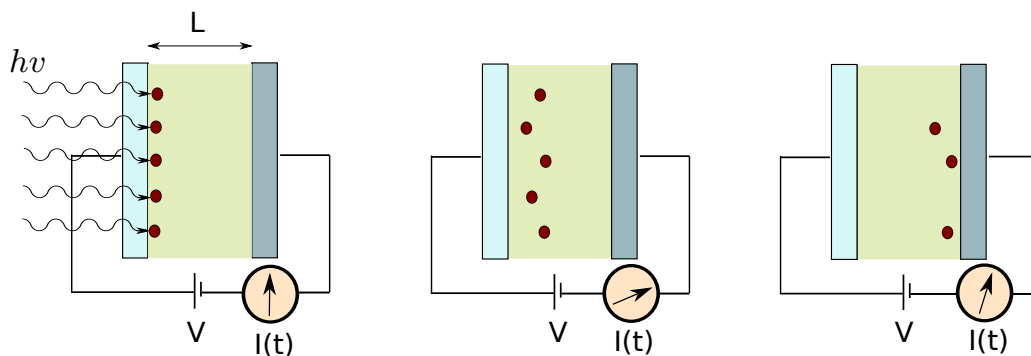


Figura 2.1: Ilustração idealizada do experimento de tempo de voo. Com a absorção de um pulso de luz, cargas livres são criadas no interior do material, próximas ao eletrodo iluminado. Uma diferença de potencial entre os eletrodos faz com que portadores de carga (elétrons ou buracos, dependendo do sinal de V) cruzem a amostra de comprimento L , induzindo uma corrente elétrica que é medida no circuito externo.

¹Eletrodos bloqueantes, são eletrodos que não injetam cargas.

2 Experimento de Tempo de Voo

Com a absorção de um pulso de luz, pares elétron-buraco são criados no interior do material, próximos ao eletrodo iluminado. A energia dos fótons incidentes deve exceder o *bandgap* do material, de forma que o coeficiente de absorção óptica do material seja grande para garantir que toda luz incidente seja absorvida, com um comprimento de penetração muito pequeno. Devido à presença de um campo elétrico externo constante (representado na figura 2.1 pela diferença de potencial entre os eletrodos) os pares elétron-buraco são separados. Portadores de carga de um sinal (por exemplo, os buracos) são coletados pelo eletrodo iluminado, ao passo que os portadores de sinal contrário (os elétrons) são arrastados pelo campo elétrico e cruzam o comprimento L da amostra (a discussão permanece válida se o sinal de V mudar, e nesse caso os elétrons seriam coletados pelo eletrodo iluminado e os buracos cruzariam a amostra). O movimento dos portadores de carga induz uma corrente elétrica, denominada de fotocorrente, que é medida no circuito externo.

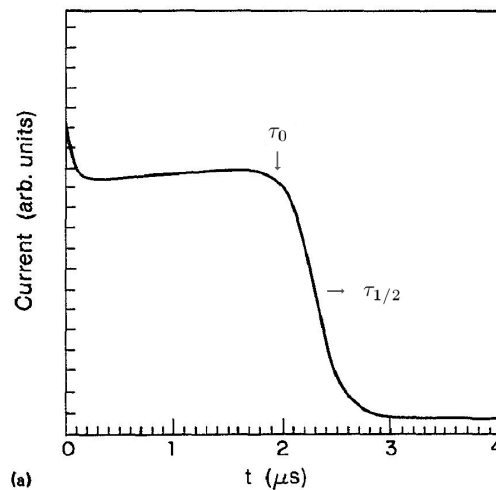


Figura 2.2: Sinal da fotocorrente em função do tempo para um material ordenado. O experimento foi realizado em temperatura ambiente, e o campo elétrico aplicado foi de $7 \times 10^5 V/cm$. O comprimento da amostra (TAPC puro) foi de $9,0 \mu m$. A existência de um platô bem definido, seguido de uma queda abrupta na corrente elétrica são as principais marcas no sinal da fotocorrente no caso ordenado. Fonte: Borsenberger et al [11].

2 Experimento de Tempo de Voo

O ponto crucial na determinação da mobilidade no experimento de tempo de voo, é a análise do sinal da fotocorrente em função do tempo. A discussão a seguir pretende ilustrar a diferença no sinal da fotocorrente exibida por materiais ordenados e por materiais desordenados. A figura 2.2 (ver acima), ilustra o sinal típico da fotocorrente em função do tempo, em medidas de TOF para materiais ordenados. A principal característica desses materiais é a presença de um platô bem definido, seguido de uma queda abrupta na corrente elétrica.

A origem desse platô pode ser compreendida analisando-se a distribuição de carga ao longo do material em função do tempo. Essa informação não pode ser acessada diretamente a partir do experimento e deve-se recorrer à simulações numéricas (no capítulo 3 será descrito o modelo proposto nessa dissertação para o experimento de tempo de voo).

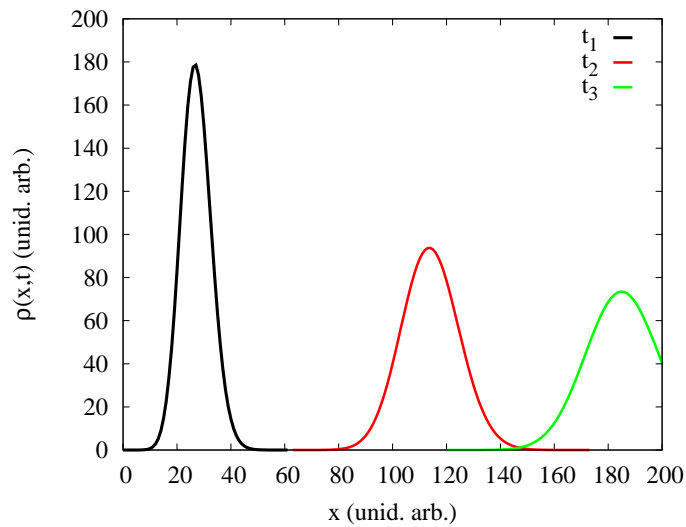


Figura 2.3: Distribuição de carga ao longo do material ordenado, $\rho(x,t)$, para três instantes de tempo t_1 , t_2 e t_3 em ordem crescente, respectivamente. A distribuição de carga forma um perfil Gaussiano, que é arrastado pelo campo elétrico até ser coletado (instante t_3).

A distribuição de carga, no material ordenado, mostra um formato Gaussiano, como ilustra a figura 2.3.

2 Experimento de Tempo de Voo

O movimento do pacote de carga deve-se à ação combinada da difusão, oriunda de colisões elásticas, e do arrasto, esse último devido ao campo elétrico. O centro do pacote Gaussiano movimenta-se com velocidade constante no regime estacionário (equilíbrio), dando origem a um platô bem definido na corrente elétrica. À medida que o pacote é coletado pelo eletrodo, a corrente vai crescendo e depois decrescendo.

A mobilidade é definida como a razão entre a velocidade média dos portadores e o campo elétrico aplicado:

$$\mu = \frac{\langle v \rangle}{E}. \quad (2.1)$$

A velocidade média dos portadores pode ser expressa como $\langle v \rangle = L/\tau$ e, substituindo essa expressão na equação (2.1), obtém-se:

$$\mu = \frac{L}{\tau E}, \quad (2.2)$$

onde L é o comprimento da amostra, τ é o tempo médio de trânsito dos portadores e E o campo elétrico.

A relação entre a mobilidade e a condutividade elétrica pode ser compreendida através da lei de Ohm:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (2.3)$$

$$= en\langle \vec{v} \rangle \quad (2.4)$$

onde σ é a condutividade elétrica, e é a carga do portador² e n é a densidade de portadores do material.

²- e para elétrons; $+e$ para buracos.

2 Experimento de Tempo de Voo

Substituindo (2.1) em (2.4):

$$\vec{J} = en\mu\vec{E}, \quad (2.5)$$

e portanto,

$$\sigma = en\mu. \quad (2.6)$$

A mobilidade não contém informação sobre a densidade de portadores, ao passo que a condutividade tem essa informação. Um material pode ter sua condutividade aumentada, por exemplo, aumentando o número de portadores com a mobilidade se mantendo inalterada. O problema de extrair a mobilidade no experimento TOF se reduz a identificar o tempo médio de trânsito no sinal da fotocorrente. No caso ordenado discutido acima, o tempo de trânsito é claramente identificável e pode ser atribuído ao início da queda da fotocorrente (τ_0 , ver figura 2.2) ou ao tempo no qual a fotocorrente atinge 50% do seu valor inicial ($\tau_{1/2}$, ver figura 2.2).

Materiais desordenados exibem um comportamento muito distinto em relação aos materiais ordenados. O perfil no decaimento da fotocorrente não contém nenhuma estrutura que permita identificar um tempo de trânsito característico. Esse perfil da fotocorrente recebeu o nome de sinal dispersivo. A figura 2.4 ilustra o sinal dispersivo da fotocorrente obtida em uma medida de TOF em função da temperatura.

O sinal torna-se mais dispersivo com a diminuição da temperatura. Perceba que para $T = 297K$, a fotocorrente exibe um pequeno platô, que desaparece a medida que a temperatura cai. Para $T = 180K$, o sinal da fotocorrente não apresenta nenhuma marca que permita identificar um tempo médio de trânsito.

2 Experimento de Tempo de Voo

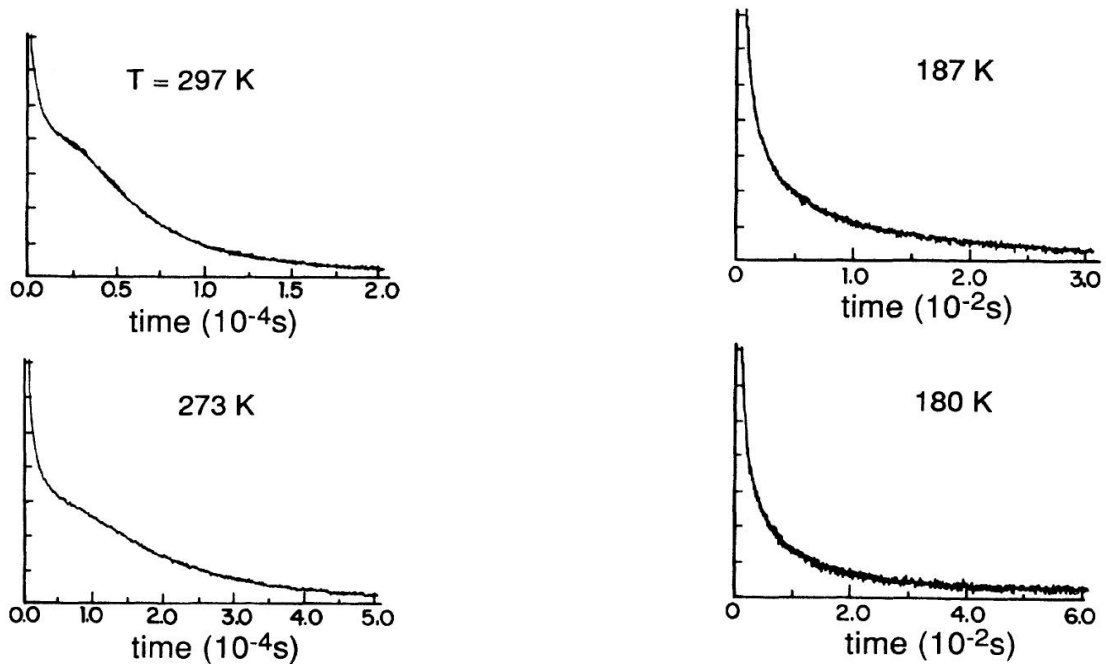


Figura 2.4: Fotocorrente em função do tempo para um material desordenado, para diversas temperaturas. O comprimento do material (TAPC dopado com BPPC) utilizado para fazer a medida foi de $6,75\mu m$ e o campo elétrico aplicado foi de $3,6 \times 10^5 V/cm$. Não há uma marca que permita determinar o tempo médio de trânsito como ocorre no caso ordenado. Fonte: Bäessler et al [7].

Em 1975, H. Scher e E. W. Montroll [12] propuseram uma solução para extrair o tempo médio de trânsito a partir do sinal dispersivo. O trabalho, que tornou-se uma referência por ser o primeiro avanço teórico na área, trata o transporte de carga como um processo estocástico, cuja formulação matemática foi descrita em termos do passeio aleatório assimétrico. A assimetria no passeio aleatório é devida à ação do campo elétrico, que favorece saltos na direção de deslocamento.

O artigo descreve o transporte de carga em sistemas desordenados por um processo de *hopping* ativado termicamente³. Em um material desordenado, a distância entre os estados localizados

³O modelo ficou conhecido por CTRW (*continuous time random walk*).

2 Experimento de Tempo de Voo

sofre uma variação estatística e, como as taxas de transição⁴ dependem da distância entre os sítios, haverá também uma dispersão nessas taxas. Embora os autores descrevam o sistema por uma rede ordenada de sítios, que representam os estados localizados do material, a desordem morfológica⁵ é incluída em uma função de distribuição de remanência $\psi(t)$, que controla o aspecto temporal do transporte. É essa função de distribuição que introduz a dispersão nas taxas de transição entre os sítios da rede.

A quantidade $\psi(t)dt$ é interpretada como a probabilidade do portador transicionar para um sítio vizinho em um intervalo de tempo $t + dt$. Os autores propuseram a seguinte função heurística para a distribuição de remanência:

$$\psi(t) \sim \text{const} \times t^{-(1+\alpha)}, \quad 0 < \alpha < 1, \quad (2.7)$$

onde α é um parâmetro adimensional que caracteriza a desordem do material. A partir da equação (2.7), é possível derivar as seguintes expressões para a fotocorrente:

$$I(t) \sim \text{const} \times t^{-(1-\alpha)}, \quad t < \tau \quad (2.8)$$

$$I(t) \sim \text{const} \times t^{-(1+\alpha)}, \quad t > \tau. \quad (2.9)$$

A equação (2.8) descreve o regime assintótico da corrente elétrica para tempos pequenos. Nesse regime, a maioria dos portadores ainda permanece em trânsito, ao passo que a equação (2.9) descreve o regime assintótico da corrente elétrica para tempos longos, no qual poucos portadores ainda permanecem em trânsito (a maioria já tendo sido drenada no eletrodo coletor).

As equações (2.8) e (2.9) indicam que a corrente elétrica apresenta dois regimes lineares

⁴Ou taxas de *hopping*.

⁵No trabalho original de 1975 os autores consideraram somente a desordem morfológica. A desordem energética não foi incluída na discussão.

2 Experimento de Tempo de Voo

na representação $\log I(t) \times \log t$. A figura 2.5 ilustra um resultado experimental do sinal da fotocorrente.

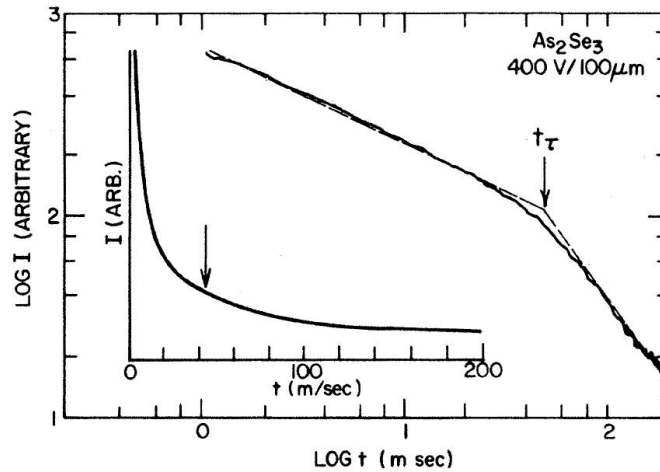


Figura 2.5: Gráfico de $\log I(t) \times \log t$. O material em questão é As_2Se_3 , de comprimento $100\mu m$. As linhas tracejadas possuem inclinações $-0,55$ e $-1,45$, respectivamente. O cruzamento das assintotas é interpretado como o tempo médio de trânsito t_τ . A flecha vertical no *inset* (escala linear, $I(t) \times t$), indica a posição do tempo de trânsito obtido do cruzamento das assintotas. Fonte: Scher e Montroll [12].

A interseção das retas, nos dois regimes assintóticos da fotocorrente, emerge como uma definição empírica do tempo de trânsito para o sinal dispersivo da fotocorrente. Essa definição de τ é a única "assinatura" disponível nas medidas de TOF em sistemas desordenados e tem sido uma prática amplamente utilizada para obter a mobilidade.

Ao analisar a distribuição de carga $\rho(x, t)$, calculada para o caso dispersivo, nota-se que o pacote de carga permanece praticamente imóvel. A figura 2.6 ilustra a densidade de carga calculada a partir do formalismo da equação mestra (ver detalhes no próximo capítulo) para três instantes de tempo, t_1, t_2 e t_3 , em ordem crescente, respectivamente.

Esse perfil da densidade de carga não mostra o perfil Gaussiano do caso ordenado, ver figura 2.3, o que indica que a difusão, no caso desordenado é anômala. Alguns estados eletrônicos

2 Experimento de Tempo de Voo

aprisionam os portadores durante um tempo muito longo.

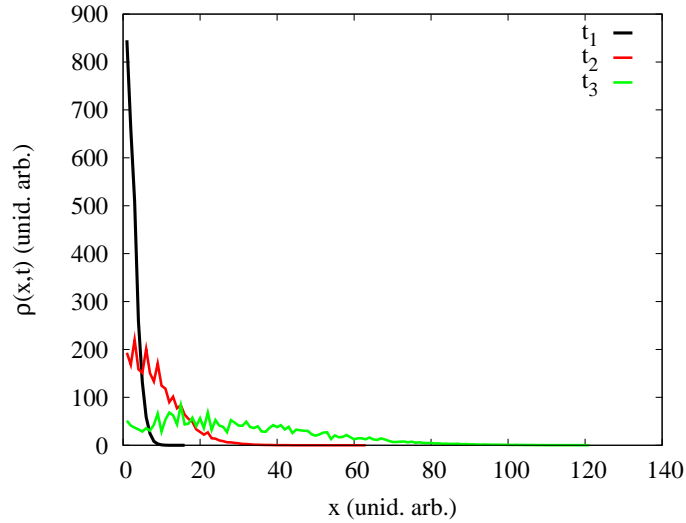


Figura 2.6: Distribuição de carga ao longo do material desordenado, $\rho(x,t)$, para três instantes de tempo t_1, t_2 e t_3 em ordem crescente, respectivamente. O pacote de carga permanece quase “imóvel” em frente ao eletrodo iluminado.

Embora a concepção do experimento seja razoavelmente simples, persiste ainda a definição empírica do tempo de trânsito, proposta por Scher e Montroll em 1975. No entanto, hoje é de conhecimento geral que as previsões da teoria estavam incorretas em alguns pontos. A teoria de Scher e Montroll prevê que a soma dos expoentes nos dois regimes assintóticos seja -2 . Há uma variedade de resultados experimentais que violam essa previsão [2, 7]. A teoria também prevê, erroneamente, que os regimes assintóticos da corrente elétrica sejam independentes da temperatura.

O modelo mais consagrado para investigar o transporte de carga em sistemas orgânicos desordenados, é o Modelo da Desordem Gaussiana (*Gaussian Disorder Model* - GDM). Esse modelo, introduzido por BäSSLer em 1981 [13], foi capaz de reproduzir a dispersão no sinal da fotocorrente, a partir dos conceitos de desordem energética e morfológica. O modelo reproduz ainda a

2 Experimento de Tempo de Voo

dependência da mobilidade com a raiz do campo elétrico (conhecida por dependência de Poole-Frenkel), e também a dependência da mobilidade com a temperatura, entre outros aspectos observados experimentalmente.

É importante frisar que o modelo a ser discutido no capítulo 3 é, em essência, o modelo da desordem Gaussiana clássico, no sentido de que ambos os modelos descrevem o transporte de carga por um processo de *hopping* ativado termicamente, e cujos parâmetros livres são os mesmos:

- $\hat{\sigma} = \sigma/kT$ é a largura da distribuição Gaussiana das energias dos sítios em unidade de kT ;
- $\hat{E} = eEa/kT$ é o campo elétrico efetivo em unidade de kT , onde a é o parâmetro de rede da rede cúbica de sítios.

A única diferença na abordagem dessa pesquisa é que tradicionalmente utiliza-se a simulação de Monte Carlo dinâmica (KMC, *Kinetic Monte Carlo*) e, no presente caso, utiliza-se uma equação mestra para a dinâmica dos portadores.

O objetivo da pesquisa não é justificar o modelo, isso já foi feito extensivamente em [5, 6, 7, 14, 15, 16], mas apenas levantar alguns pontos que ainda não foram tratados por ele, particularmente no que diz respeito ao sinal da fotocorrente.

3 Modelo para o Experimento de Tempo de Voo

Nessa seção é proposto um modelo para o experimento de tempo de voo TOF (maiores detalhes em [16]), dentro do contexto de sistemas orgânicos desordenados. O modelo se baseia em uma Equação Mestra, a qual descreve o transporte de carga conhecido por *hopping* ativado termicamente. A desordem energética é incluída a partir de uma densidade de estados Gaussiana de variância σ , e as taxas de *hopping* entre estados localizados são as de Miller-Abrahams.

A desordem morfológica e a correlação energética entre os estados localizados não serão levadas em conta nesse trabalho. A justificativa para esse procedimento consiste em reduzir os parâmetros livres do modelo, de modo a simplificar a discussão sem comprometer a validade dos resultados.

Esse capítulo está dividido em quatro seções. Na primeira seção é descrito o formalismo matemático da equação mestra, a qual se aplica a sistemas fora do equilíbrio termodinâmico. Nas seções seguintes será feita a descrição detalhada do modelo, com suas hipóteses e limitações. Finalmente, na seção final, será abordado o problema da extração do tempo médio de trânsito τ_E a partir do sinal da fotocorrente (que é obtido a partir da solução numérica da equação mestra), e será demonstrado também como calcular o tempo de trânsito exato $\langle\tau\rangle$ (definido estatisticamente) que emerge do formalismo da equação mestra.

3.1 Equação Mestra

O transporte de carga no experimento de TOF é um processo que ocorre fora do equilíbrio termodinâmico. No experimento os portadores de carga são criados no interior da amostra com excesso de energia e a relaxação (termalização) ocorre simultaneamente com o transporte de carga.

A evolução temporal de processos fora de equilíbrio pode ser obtida através de equações mestras. Por equação mestra entende-se um conjunto de equações diferenciais ordinárias acopladas, que descrevem a evolução temporal das probabilidades de ocupação dos micro-estados do sistema. A equação mestra, na sua versão discreta, possui a seguinte forma:

$$\frac{dP_i(t)}{dt} = \sum_{j \neq i} \{W_{j \rightarrow i} P_j(t) - W_{i \rightarrow j} P_i(t)\}, \quad (3.1)$$

onde $P_i(t)$ é a probabilidade de ocupação do micro-estado i no instante de tempo t , e $W_{j \rightarrow i}$ é interpretado como a taxa de transição do micro-estado j para o micro-estado i . Uma vez conhecidas essas probabilidades é possível calcular a evolução temporal de médias de grandezas através de:

$$\langle y(t) \rangle = \frac{\sum_i P_i(t) y_i}{\sum_i P_i(t)}, \quad (3.2)$$

onde a soma i se estende sobre todos os micro-estados do sistema.

3 Modelo para o Experimento de Tempo de Voo

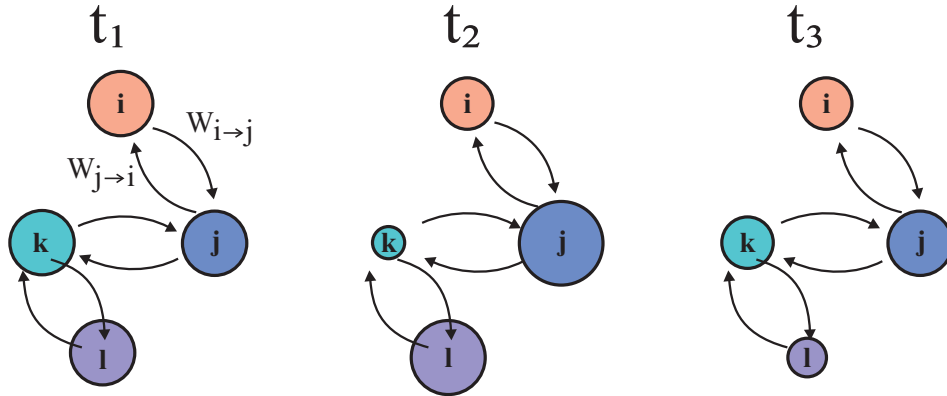


Figura 3.1: Representação esquemática da probabilidade de ocupação dos micro-estados $\{i, j, k, l\}$ em função do tempo. As setas indicam as taxas de transição entre os estados. O aumento ou a diminuição no tamanho dos círculos coloridos ilustra o ganho ou a perda na probabilidade de ocupação dos micro-estados.

A ilustração acima (figura 3.1) pretende representar a evolução temporal da probabilidade de ocupação dos micro-estados num sistema qualquer. As taxas W são oriundas de processos microscópicos, e a única restrição imposta sobre elas é que obedecem o princípio do balanço detalhado, que faz com que $W_{j \rightarrow i}$ não seja independente de $W_{i \rightarrow j}$. No equilíbrio termodinâmico não pode haver fluxo líquido de partículas entre quaisquer dois estados, em outras palavras, $W_{j \rightarrow i} P_j^{eq} = W_{i \rightarrow j} P_i^{eq}$. No equilíbrio termodinâmico, P_j^{eq} e P_i^{eq} tornam-se as distribuições de Boltzmann, $P_l^{eq} = \exp\left[\frac{(\chi - u_l)}{kT}\right]$ (u_l sendo a energia associada ao micro-estado l e χ é o potencial químico), e portanto a relação $W_{j \rightarrow i} = W_{i \rightarrow j} \exp\left(\frac{u_j - u_i}{kT}\right)$ deve ser satisfeita.

O aumento ou a diminuição no tamanho dos círculos ilustra o ganho ou a perda na probabilidade de ocupação dos micro-estados. No instante de tempo t_1 a ocupação dos estados é igualmente provável (os círculos possuem a mesma dimensão) e, à medida que o tempo passa, a transição entre os estados faz com que as probabilidades de ocupação $P_i(t)$ sejam alteradas segundo a eq. (3.1). Deixando o sistema evoluir para tempos longos ($t \rightarrow \infty$) a distribuição de probabilidades atinge o equilíbrio termodinâmico, caso o sistema seja fechado, e $P_i(t) \rightarrow P_i^{eq}$.

3 Modelo para o Experimento de Tempo de Voo

Um sistema fechado é aquele no qual as transições entre os estados são necessariamente internas, enquanto que em um sistema aberto, além das transições internas, pode haver também transições para fora do sistema.

A eq. (3.1) pode ser também escrita na sua notação vetorial e assume a seguinte forma:

$$\frac{d\vec{P}(t)}{dt} = \mathbf{M} \cdot \vec{P}(t), \quad (3.3)$$

onde $\vec{P}(t) = (P_1(t), P_2(t), \dots, P_N(t))$, N é o número total de estados e \mathbf{M} é a matriz das taxas (de ordem $N \times N$), que contém as taxas de transição entre os micro-estados e é escrita da seguinte forma:

$$M_{ij} = W_{j \rightarrow i} \quad (3.4)$$

$$M_{ii} = - \sum_j W_{i \rightarrow j}. \quad (3.5)$$

Integrando a eq. (3.3) obtém-se:

$$\vec{P}(t) = \exp[\mathbf{M}t] \vec{P}(0). \quad (3.6)$$

O sistema modelado nessa dissertação (ver detalhes na próxima seção) é aberto. Os portadores de carga são coletados pelo eletrodo oposto ao eletrodo iluminado a medida que cruzam o material, e portanto o vetor $\vec{P}(t)$, que descreve a população eletrônica dos sítios, deve se anular para tempos longos, ou seja, $\vec{P}(t \rightarrow \infty) = 0$. Para essa relação ser satisfeita, independente da condição inicial, os autovalores da matriz das taxas devem ser todos negativos, ver seção 4.1.

As equações mestras têm sido aplicadas para modelar matematicamente uma variedade de sistemas físicos, químicos e biológicos fora de equilíbrio, veja por exemplo [17, 18, 19] para aplica-

3 Modelo para o Experimento de Tempo de Voo

ções relacionadas a dinâmica de reações químicas, transporte de carga, dinâmica de populações etc.

3.2 O Modelo

A geometria do sistema considerado nessa dissertação consiste em uma rede cúbica ordenada, de parâmetro de rede a e contendo $N = N_x N_y N_z$ sítios. Cada ponto da rede pretende representar um estado localizado com energia ϵ_i , a partir do qual os portadores de carga são transportados.

Como no Modelo da Desordem Gaussiana [2, 13], as energias dos sítios são variáveis estocásticas distribuídos de forma Gaussiana com variância σ :

$$g(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp(-\epsilon^2/2\sigma^2) \quad (3.7)$$

Essa função de distribuição é a maneira como a desordem energética dos materiais orgânicos é incorporada ao modelo.

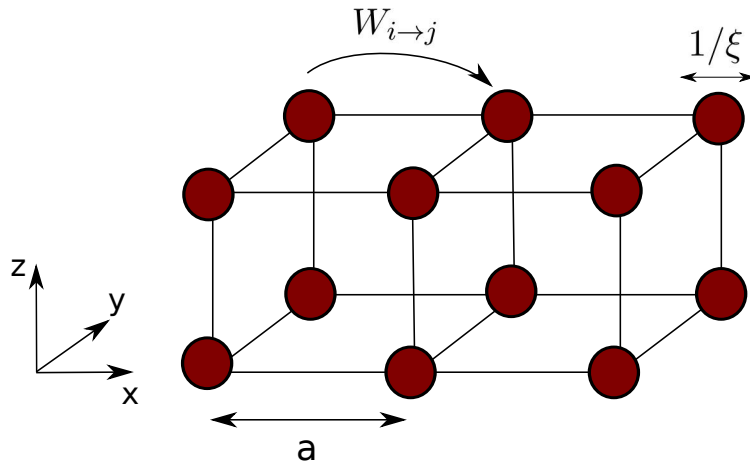


Figura 3.2: A geometria do sistema consiste em uma rede cúbica, onde cada ponto representa um estado localizado. A extensão espacial das funções de onda é pequena, esse fato está ilustrado na figura pelo inverso do raio de Bohr $1/\xi$.

3 Modelo para o Experimento de Tempo de Voo

As taxas de *hopping* $W_{j \rightarrow i}$ são as de Miller-Abrahams [20]:

$$W_{j \rightarrow i} = \omega_0 \exp(-2\xi a) \begin{cases} \exp\left[-\frac{(u_i - u_j)}{kT}\right] & u_i > u_j \\ 1 & u_i < u_j, \end{cases} \quad (3.8)$$

onde ω_0 é um pré-fator da ordem da frequência típica de um fônon, o segundo termo modela a sobreposição das funções de onda, onde ξ é o inverso do raio de Bohr que é uma medida da extensão espacial dos estados localizados e o terceiro termo é um fator de Boltzmann que depende somente da diferença energética entre os sítios. O campo elétrico externo entra na expressão das taxas por meio da energia eletrostática. Portanto, a energia total de cada sítio é expressa como:

$$u_i = \epsilon_i - eEx_i, \quad (3.9)$$

onde x_i é a distância do sítio i em relação ao eletrodo iluminado em $x = 0$.

O campo elétrico na expressão (3.9) é devido somente a diferença de potencial entre os eletrodos, que no experimento de TOF é mantida constante, e portanto $E = V/L$. Está sendo ignorado, na dinâmica dos portadores de carga, o campo elétrico oriundo da interação entre as cargas.

Esse trabalho, utiliza a aproximação de *hopping* entre primeiros vizinhos, que permite transições somente entre pares de sítios que não distem mais do que um parâmetro de rede a . As equações (3.7) e (3.8) apoiam-se nos seguintes princípios físicos [2, 13]:

1. a desordem energética tem sua origem, para citar alguns exemplos, na energia de polarização; na flutuação na distribuição de distâncias entre os estados localizados, na desordem da distribuição de segmentos em polímeros, na distribuição de dipolos permanentes etc.;
2. a taxa de Miller-Abrahams assume que o acoplamento da carga com as vibrações moleculares é pequeno. Se o acoplamento da carga com as deformações moleculares não pode

3 Modelo para o Experimento de Tempo de Voo

ser desprezado, a taxa de Marcus [21] representa a melhor descrição;

Do ponto de vista matemático, o problema é caracterizado somente pelos três parâmetros listados a seguir:

$$L = N_x a, \quad (3.10)$$

$$\hat{\sigma} = \sigma/kT, \quad (3.11)$$

$$\hat{E} = eEa/kT, \quad (3.12)$$

onde L é o comprimento do material (número de sítios na direção do campo elétrico), $\hat{\sigma}$ é a desordem efetiva em unidade de kT e \hat{E} é o campo elétrico efetivo em unidade de kT .

A grandeza física cuja evolução temporal será descrita pela equação mestra é a ocupação eletrônica do sítio i no instante t , designada pelo símbolo $P_i(t)$. Será utilizada uma normalização inicial $\sum_i P_i(0) = N_e$, N_e sendo o número de portadores foto-excitados inicialmente. $P_i(t)$ é de fato uma "ocupação do estado i " e não uma "probabilidade de ocupação do estado i " como na seção precedente.

A eq. (3.1) não inclui o princípio de exclusão de Pauli. Essa aproximação é válida quando a densidade de portadores de carga é pequena, como é o caso no experimento de TOF. A primeira soma em (3.1) descreve o aumento da população do sítio i devido a transições de outros sítios para i , a segunda soma em (3.1) descreve a diminuição da população do sítio i devido a transições deste para outros sítios da cadeia.

O modelo assume que a taxa de *hopping* de um sítio qualquer pertencente ao primeiro plano para o eletrodo iluminado é nula, e que a taxa de *hopping* de um sítio qualquer pertencente ao último plano para o eletrodo coletor é constante e igual a ω_c .

A condição inicial para a população eletrônica, que modela a condição inicial do experimento,

3 Modelo para o Experimento de Tempo de Voo

é:

$$\vec{P}_i(0) = \sum_k \delta_{i,k}, \quad (3.13)$$

com k pertencente ao primeiro plano. Essa expressão pressupõe que o pulso de luz é fortemente absorvido pelo material, de forma que os portadores são criados muito próximos do eletrodo iluminado. Uma das exigências experimentais para realização do TOF é que o comprimento da amostra L seja muito maior do que o inverso do coeficiente de absorção da luz β , em outras palavras $L \gg \frac{1}{\beta}$. Essa exigência é um dos fatores que impossibilita a aplicação do TOF para amostras muito finas. Nessas situações existem técnicas específicas para medir a mobilidade dos portadores em amostras de filmes finos, como por exemplo: CELIV (*Charge Extraction in a Linearly Increasing Voltage*) [22] e TEL (*Transient Electroluminescence*)[23].

3.3 Extração do tempo médio de trânsito

Nas seções a seguir, demonstrar-se-á como extrair o tempo médio de trânsito a partir do formalismo da equação mestra. O ponto central dessa seção é que há duas maneiras distintas de se extrair o tempo médio de trânsito:

1. A primeira delas envolve a solução numérica da eq. (3.1) que permite calcular a fotocorrente $I(t)$ no circuito externo. O tempo médio de trânsito é definido como o ponto onde ocorre a mudança no decaimento da fotocorrente na representação $\log I(t) \times \log t$, em completa analogia com o procedimento experimental;
2. a segunda emerge da definição exata (estatística) do tempo médio de trânsito e envolve a inversão da matriz das taxas como será visto a seguir.

Será adotada a seguinte notação para os tempos de voo: τ_E para o tempo de voo obtido do sinal da fotocorrente e $\langle \tau \rangle$ para o tempo exato.

3.3.1 Tempo de trânsito τ_E obtido a partir do sinal da fotocorrente

O movimento dos portadores de carga no interior do material produz uma corrente que é medida no circuito externo. Pode-se exprimir essa corrente como uma contribuição devida ao movimento dos portadores de carga livres e da corrente de deslocamento (variação temporal do campo elétrico no interior da amostra). Supõe-se que a densidade de corrente j não varia ao longo da seção transversa (plano yz), e também que o campo elétrico E contém apenas componente na direção x . Com essas considerações para a densidade de corrente $\vec{j} = j(x, t)\hat{i}$ e para o campo elétrico $\vec{E} = E(x, t)\hat{i}$ a corrente é expressa como:

$$I(t) = A \left[j(x, t) + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial D}{\partial t} \right], \quad (3.14)$$

onde A é a área da seção transversa. Perceba que, ao se escrever a equação (3.14), suprimiu-se a dependência de $I(t)$ com x . Embora o lado direito da equação (3.14) dependa de x , a dependência da corrente devida ao movimento dos portadores de carga livres com x é cancelada com a dependência da corrente de deslocamento com x .¹

Integrando a eq. (3.14) no comprimento da amostra, obtém-se:

$$I(t)L = A \left[\int_0^L j(x, t) dx + \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^L E(x, t) dx \right], \quad (3.15)$$

onde ε é a constante dielétrica do material. A segunda integral da eq. (3.15) é a diferença de

¹Derivando a equação (3.14) com relação a x e usando a equação de Maxwell:

$$\frac{\partial D(x, t)}{\partial x} = 4\pi\rho(x, t),$$

e a equação da continuidade:

$$\frac{\partial j(x, t)}{\partial x} + \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = 0,$$

mostra-se que:

$$\frac{\partial I(t)}{\partial x} = 0.$$

3 Modelo para o Experimento de Tempo de Voo

potencial entre os eletrodos, que no experimento de TOF é mantida constante. A expressão final para a fotocorrente torna-se:

$$I(t) = \frac{A}{L} \int_0^L j(x,t) dx, \quad (3.16)$$

e o sinal da fotocorrente é medido enquanto houver cargas movendo-se no interior do material. Perceba que $I(t)$ é a corrente no fio (circuito externo), enquanto que $j(x,t)$ é a densidade de corrente no interior da amostra.

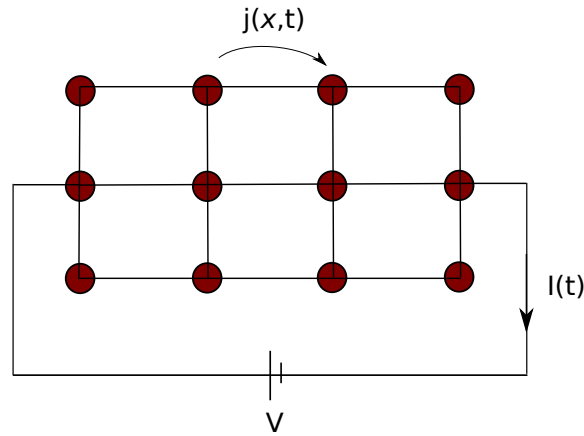


Figura 3.3: Ilustração da corrente elétrica que circula no circuito externo, $I(t)$, e da densidade de corrente dentro do material, $j(x,t)$. As duas grandezas estão relacionadas através da eq. (3.16).

A eq. (3.16) no modelo descrito pela equação mestra assume a forma:

$$I(t) = \frac{e}{N_x} \sum_{n=1}^{N_x-1} \sum_{k_{\perp}=1}^{N_y N_z} \left[P_n^{k_{\perp}}(t) W_{n \rightarrow n+1}^{k_{\perp}} - P_{n+1}^{k_{\perp}}(t) W_{n+1 \rightarrow n}^{k_{\perp}} \right], \quad (3.17)$$

onde $k_{\perp} = 1, \dots, N_y N_z$ é um índice que localiza os sítios nos planos perpendiculares ao eixo x e $n = 1, \dots, N_x$ é um índice que localiza esses planos.

Para calcular o sinal da fotocorrente, integra-se a equação mestra numericamente utilizando

3 Modelo para o Experimento de Tempo de Voo

a condição inicial indicada acima pela eq. (3.13). O método numérico adotado para integrar a equação mestra (3.1) foi o método de Runge-Kutta com passo adaptativo [24]. No Runge-Kutta tradicional o passo η entre cada iteração é mantido constante, ao passo que no Runge-Kutta adaptativo o passo η é corrigido a cada iteração. No sistema de equações ordinárias e acopladas estudado, os vetores $\vec{P}_i(t)$ não possuem, em geral, a mesma escala de tempo (variação temporal). O método de RK-adaptativo consiste em avaliar a variação temporal dos vetores \vec{P}_i de modo a estimar o maior valor para o passo que satisfaça os critérios de erro.

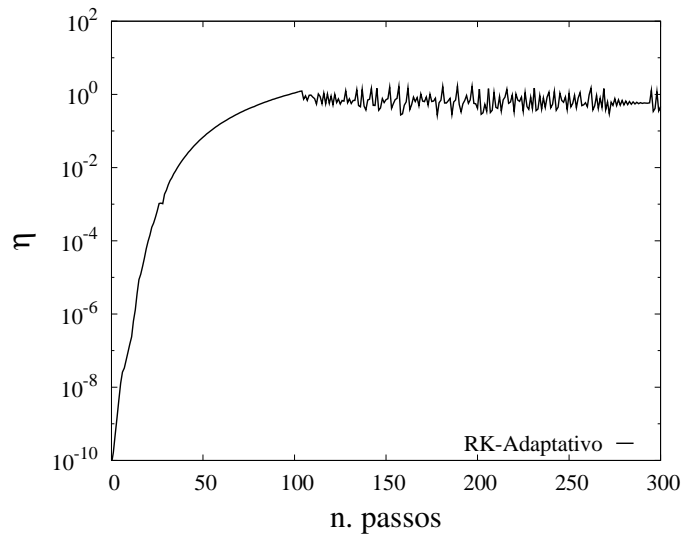


Figura 3.4: Evolução dos 300 primeiros passos de uma simulação típica utilizando o Runge-Kutta com passo adaptativo.

A figura 3.4, revela a enorme vantagem em se utilizar integradores com passos adaptativos para a solução de sistemas de equações diferenciais acopladas. Ela ilustra os passos η de uma simulação numérica para a integração da equação mestra com $N = 2.197.000$ sítios ($N_x = N_y = N_z = 130$). Inicialmente, os passos são muito pequenos, e isso está atrelado à variação dos vetores $\vec{P}(t)$ que não possuem a mesma variação temporal em $t = 0$. À medida que o tempo evolui η vai assumindo valores gradativamente maiores, até atingir um valor típico

3 Modelo para o Experimento de Tempo de Voo

que é muitas ordens de grandeza maior que os passos iniciais (perceba que o gráfico está em escala logarítmica no eixo vertical).

Com a integração numérica da equação mestra (3.1), é possível obter o sinal da fotocorrente em função do tempo através da eq. (3.17), e posteriormente extrair o tempo médio de trânsito a partir do cruzamento das assintotas no gráfico de $\log I(t) \times \log t$. A figura 3.5 ilustra o sinal da fotocorrente em função do tempo e também $\log I(t) \times \log t$ no *inset* da figura. A flecha indica a posição do tempo de trânsito τ_E na escala linear da fotocorrente contra o tempo.

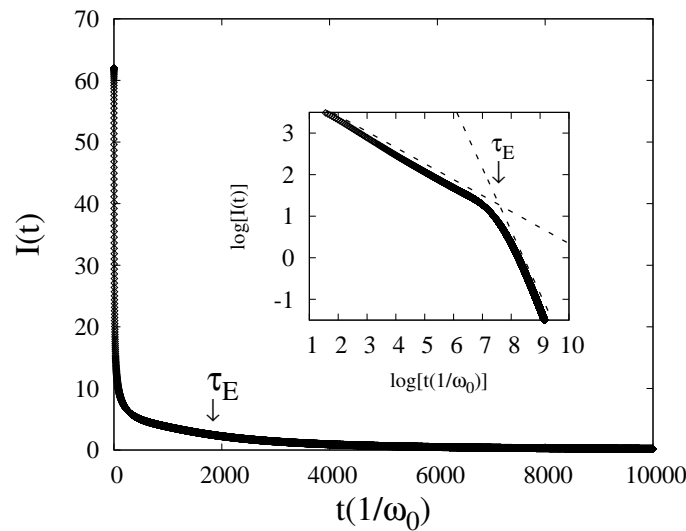


Figura 3.5: Sinal da fotocorrente (eq. 3.17) calculada a partir da integração temporal da equação mestra (3.1). A figura ilustra o procedimento adotado para extrair o tempo médio de trânsito τ_E a partir da representação $\log - \log$ da fotocorrente contra o tempo, em analogia ao procedimento experimental.

A mobilidade experimental, μ_E , é calculada com o tempo de trânsito τ_E (que é obtido do cruzamento das assintotas como ilustra a figura 3.5).

3.3.2 Cálculo exato do tempo de trânsito $\langle \tau \rangle$

Nessa seção será obtida uma expressão exata para o tempo médio de trânsito $\langle \tau \rangle$ a partir de considerações estatísticas e das propriedades da matriz das taxas \mathbf{M} discutidas na primeira seção.

Após a criação dos portadores no interior do material, esses serão impelidos em direção ao eletrodo coletor devido à ação do campo elétrico externo. A equação abaixo descreve a população eletrônica do eletrodo coletor a cada instante de tempo:

$$\frac{dP_{coletor}(t)}{dt} = \sum_j \{W_{j \rightarrow coletor} P_j(t) - W_{coletor \rightarrow j} P_{coletor}(t)\}, \quad (3.18)$$

onde $P_{coletor}(t)$ é a ocupação eletrônica no eletrodo coletor e o índice j se estende sobre todos os sítios da rede diretamente ligados a ele. Considerando que o processo de *hopping* ocorre somente entre primeiros vizinhos da rede cúbica, a soma em j se restringe aos sítios do último plano. Uma vez que o portador é coletado pelo eletrodo ele não pode transicionar para nenhum sítio, ou seja $W_{coletor \rightarrow j} = 0$. As taxas envolvendo a transição dos sítios do último plano para o eletrodo coletor são supostas constantes e iguais a $W_{j \rightarrow coletor} = w_c$. Com essas considerações a eq. (3.18) torna-se:

$$dP_{coletor}(t) = \sum_l w_c P_l(t) dt \quad (3.19)$$

onde o índice l se estende sobre os sítios do último plano.

A definição estatística de τ é:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_0^\infty \left(\sum_l w_c P_l(t) \right) t dt}{\int_0^\infty \left(\sum_l w_c P_l(t) \right) dt}. \quad (3.20)$$

O termo do numerador na eq. (3.20) é o número de portadores no eletrodo coletor no instante

3 Modelo para o Experimento de Tempo de Voo

$t + dt$, ponderado pela ocupação eletrônica $P_l(t)$ dos sítios. O termo do denominador da eq. (3.20) é a fração de portadores coletados pelo eletrodo:

$$\kappa = \int_0^\infty \left(\sum_l w_c P_l(t) \right) dt, \quad (3.21)$$

e o resultado dessa integral é $\kappa = N_e$ devido ao seguinte argumento:

- Quando é impedido o processo de *hopping* entre os sítios do primeiro plano e o eletrodo iluminado (condição essa imposta para a correta execução do experimento de TOF), todos os portadores de carga serão coletados pelo eletrodo coletor após um certo tempo. Se considerarmos o sistema como $\{\text{sítios} + \text{eletrodo coletor}\}$ a quantidade de portadores deve se conservar (pela maneira como a equação mestra é escrita), e como o eletrodo coletor age como sorvedouro de portadores:

$$\int_0^\infty dP_{\text{coletor}}(t) = P_{\text{coletor}}(\infty) = N_e. \quad (3.22)$$

Observando as equações (3.19) e (3.21) conclui-se que $\kappa = N_e$.

Substituindo a eq. (3.6) na eq. (3.20), obtém-se ($\kappa = N_e$):

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_l \left[w_c \int_0^\infty t \exp[\mathbf{M}t] \cdot \vec{P}(0) dt \right]_l}{N_e}. \quad (3.23)$$

Integrando por partes:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_l \left[t w_c \mathbf{M}^{-1} \exp[\mathbf{M}t] \cdot \vec{P}(0) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty w_c \mathbf{M}^{-1} \exp[\mathbf{M}t] \cdot \vec{P}(0) dt \right]_l}{N_e}. \quad (3.24)$$

Devido ao fato dos autovalores de \mathbf{M} serem todos negativos (ver adiante), o primeiro termo

3 Modelo para o Experimento de Tempo de Voo

da eq. (3.24) não contribui, pois $\lim_{t \rightarrow \infty} (t \exp[\mathbf{M}t]) = 0$, e portanto tem-se que:

$$\begin{aligned} \langle \tau \rangle &= - \frac{\sum_l w_c \left[\mathbf{M}^{-2} \exp[\mathbf{M}t] \cdot \vec{P}(0) \Big|_0^\infty \right]_l}{N_e} \\ &= \frac{\sum_l w_c \left[\mathbf{M}^{-2} \cdot \vec{P}(0) \right]_l}{N_e}. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Inserindo em (3.25) a condição inicial $\vec{P}_i(0) = \sum_k \delta_{i,k}$ (onde k pertence ao primeiro plano da rede):

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_l \sum_k w_c \left(\mathbf{M}^{-2} \right)_{l,k}}{N_e}, \quad (3.26)$$

onde o índice l pertence ao último plano e o índice k pertence ao primeiro plano da rede.

A solução numérica da eq. (3.26) envolve a inversão de matrizes esparsas². Foi utilizada uma rotina do pacote SPARSKIT [26] que baseia-se no método BCGTAB (*Bi-Conjugate Gradiente Stabilized*) discutido em [24]. A rotina resolve basicamente dois sistemas lineares esparsos em sequência:

$$\mathbf{M} \cdot \mathbf{x} = \vec{P}(0), \quad (3.27)$$

$$\mathbf{M} \cdot \mathbf{y} = \mathbf{x}. \quad (3.28)$$

O tempo médio de trânsito é obtido de y via:

$$\mathbf{y} = \mathbf{M}^{-2} \cdot \vec{P}(0), \quad (3.29)$$

$$\langle \tau \rangle = \sum_l y_l, \quad (3.30)$$

²Uma matriz é dita esparsa quando a maioria de seus elementos são nulos.

3 Modelo para o Experimento de Tempo de Voo

onde o índice l se estende sobre os sítios do último plano. A mobilidade teórica, μ_T , é calculada com o tempo de trânsito exato $\langle \tau \rangle$, derivado acima.

4 Resultados

O presente capítulo contém os resultados da pesquisa e está organizado da seguinte forma:

- na seção 4.1, caracteriza-se o efeito da desordem energética, do campo elétrico e do comprimento do material (na direção do campo elétrico) nos autovalores da matriz das taxas M . Essas informações proporcionam um entendimento de como a menor escala de tempo das populações é afetada pelos 3 parâmetros acima, e isso tem impacto no valor do passo ótimo no método de Runge-Kutta adaptativo usado para resolver a equação mestra;
- a seção 4.2 discute a dependência da mobilidade experimental e da mobilidade teórica com o campo elétrico (ver problema 1 na página 3);
- a seção 4.3 discute como a intensividade da mobilidade é afetada pela desordem energética, pelo comprimento do material e pelo campo elétrico (ver problema 2 na página 3);
- a seção 4.4 apresenta uma discussão qualitativa do tempo necessário para os portadores de carga atingirem o equilíbrio dinâmico (ver problema 3 na página 3).

Os resultados apresentados a seguir são fruto de simulações numéricas e há uma dispersão nos dados de origem estatística. Embora os gráficos não contenham barras de erro, para cada configuração gerada (parâmetros $\hat{\sigma}, \hat{E}, L$) realizaram-se médias sobre várias realizações da desordem energética.

4.1 Autovalores da matriz das taxas \mathbf{M}

No capítulo 3, mostrou-se que a solução exata da equação mestra (3.1) era a seguinte:

$$\vec{P}(t) = \exp[\mathbf{M}t]\vec{P}(0). \quad (4.1)$$

Com o auxílio da álgebra linear, é possível escrever a solução formal de $\vec{P}(t)$ a partir dos autovalores e autovetores da matriz das taxas \mathbf{M} , como discutido a seguir.

Usando notação de Dirac da mecânica quântica, pode-se expressar as equações de autovalor da matriz das taxas como:

$$\mathbf{M}|\Psi_k\rangle = \lambda_k|\Psi_k\rangle, \quad (4.2)$$

$$\langle\Phi_k|\mathbf{M} = \lambda_k\langle\Phi_k|, \quad (4.3)$$

onde $|\Psi_k\rangle$ é o autovetor à direita e $\langle\Phi_k|$ é o autovetor à esquerda¹, e λ_k é o autovalor correspondente. Por simplicidade considere que os autovalores são não degenerados. Os autovetores formam um conjunto completo e satisfazem as seguintes relações:

$$\langle\Phi_j|\Psi_k\rangle = \delta_{j,k} \quad (4.4)$$

$$\sum_{k=1}^N |\Psi_k\rangle\langle\Phi_k| = I, \quad (4.5)$$

onde I é a matriz identidade. A eq. (4.4) é a condição de ortonormalidade dos autovetores de \mathbf{M} e a eq. (4.5) é a condição de completeza da base formada pelos autovetores de \mathbf{M} .

Escrevendo o primeiro termo da eq. (4.1) como:

¹Se a matriz \mathbf{M} for simétrica, então o autovetor à esquerda é o transposto do autovetor à direita, e vice-versa.

4 Resultados

$$\begin{aligned}
 e^{t\mathbf{M}} &= e^{t\mathbf{M}} \sum_{k=1}^N |\Psi_k\rangle \langle \Phi_k| \\
 &= \sum_{k=1}^N e^{t\lambda_k} |\Psi_k\rangle \langle \Phi_k|,
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

e substituindo (4.6) em (4.1), resulta:

$$|P(t)\rangle = \sum_{k=1}^N c_k e^{t\lambda_k} |\Psi_k\rangle, \tag{4.7}$$

onde $c_k = \langle \Phi_k | P(0) \rangle$. Na eq. (4.7), $|P(t)\rangle$ é para ser interpretado como o vetor $\vec{P}(t)$, assim como $|P(0)\rangle$ é para ser interpretado como o vetor $\vec{P}(0)$.

As observações pertinentes aos autovalores de \mathbf{M} são: (i) quando o sistema é fechado, \mathbf{M} tem pelo menos um autovalor nulo com autovetor $|\Psi_k\rangle$ correspondendo à distribuição de Boltzmann; (ii) quando o sistema é aberto (caso discutido nessa dissertação), todos os autovalores são negativos. Qualquer condição inicial converge, em $t \rightarrow \infty$, para o vetor nulo $|P(t \rightarrow \infty)\rangle = 0$; (iii) o autovalor mais negativo aponta para a menor escala de tempo com que qualquer estado inicial irá evoluir; (iv) a predominância de autovalores próximos de zero indica que a evolução temporal de $\vec{P}(t)$ será lenta.

Analisa-se, a seguir, como os autovalores da matriz das taxas \mathbf{M} , se alteram com a desordem energética $\hat{\sigma}$, com o campo elétrico \hat{E} e com o comprimento do material L .

Todos os sistemas discutidos nessa seção compartilham da mesma seção transversa, que contém 100 sítios ($N_y = N_z = 10$). Os autovalores foram calculados através da rotina *hqr*, cujos detalhes estão descritos em [24]. A figura 4.1 (ver abaixo), ilustra a distribuição normalizada de autovalores para diferentes valores de $\hat{\sigma}$ e a campo nulo. Perceba que os extremos da distribuição são fortemente afetados pela desordem energética, perceba também

4 Resultados

o aumento do número de autovalores quase-nulos com o aumento de $\hat{\sigma}$. Para $\hat{\sigma} = 1$, 10% dos autovalores estão entre $[-0,45; 0]$, ao passo que para $\hat{\sigma} = 4$, aproximadamente 30% dos autovalores estão no mesmo intervalo. Portanto, a ação da desordem energética nos autovalores da matriz das taxas, pode ser resumida nos seguintes termos:

1. o aumento da desordem energética desloca a distribuição de autovalores para números menos negativos. Esse fato em união com a eq. (4.7) reforça o conceito de que o escoamento dos portadores através do material é desfavorecido (acontece mais lentamente) com o aumento da desordem.

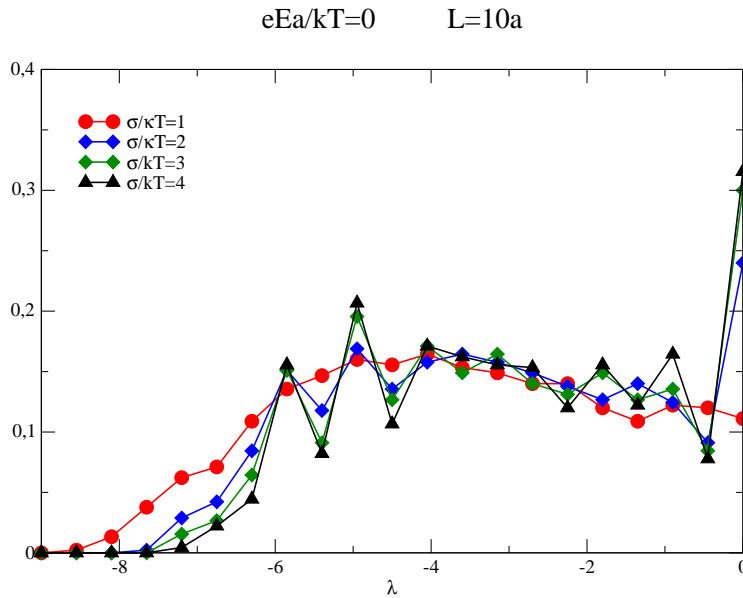


Figura 4.1: Histograma (normalizado) dos autovalores da matriz das taxas para diversos valores de $\hat{\sigma}$, para um sistema de comprimento $L = 10a$ e $\hat{E} = 0$. A distribuição de autovalores é afetada pela desordem principalmente nos extremos da distribuição.

As figuras 4.2 e 4.3 a seguir, ilustram a ação do campo elétrico em um sistema ordenado ($\hat{\sigma} = 1$) e em um sistema desordenado ($\hat{\sigma} = 4$).

4 Resultados

$\sigma/kT=1$ $L=10a$

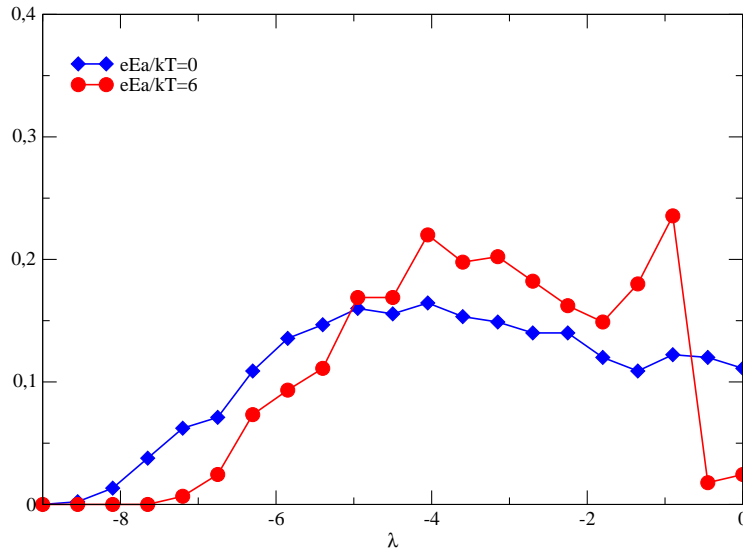


Figura 4.2: Histograma (normalizado) dos autovalores da matriz das taxas, para $\hat{\sigma} = 1$ e $L = 10a$. Perceba o efeito do campo elétrico nos extremos da distribuição.

$\sigma/kT=4$ $L=10a$

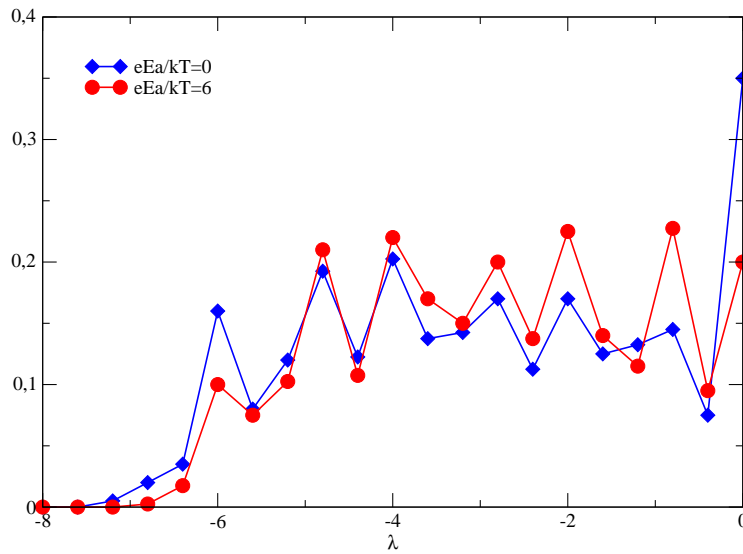


Figura 4.3: Histograma (normalizado) dos autovalores da matriz das taxas, para $\hat{\sigma} = 4$ e $L = 10a$. Perceba o efeito do campo elétrico nos extremos da distribuição.

4 Resultados

Os resultados acima (figuras 4.2 e 4.3), mostram claramente que o aumento do campo elétrico afeta a distribuição de autovalores, de modo que uma parcela significativa dos autovalores pequenos em módulo, sejam redistribuídos para valores maiores em módulo. Como consequência, o aumento do campo elétrico facilita o escoamento dos portadores através do material por suprimir os autovalores responsáveis pela dinâmica lenta dos $P_n(t)$.

Para completar a discussão, a figura 4.4 ilustra o efeito do comprimento do material nos autovalores de \mathbf{M} , para $\hat{\sigma}$ e \hat{E} fixos.

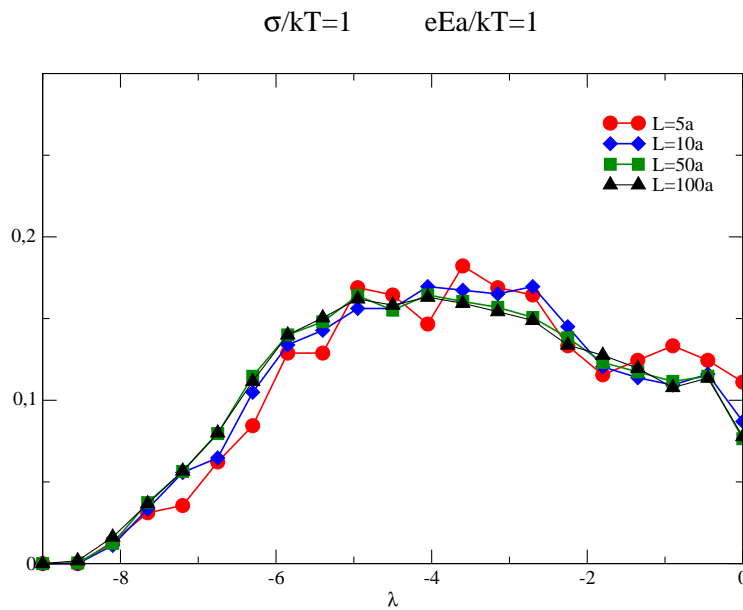


Figura 4.4: Histograma (normalizado) dos autovalores da matriz das taxas paramétrica no comprimento do material, para um sistema ordenado ($\hat{\sigma} = 1$) e campo elétrico $\hat{E} = 1$. A distribuição de autovalores é fracamente afetada pelo comprimento do material.

O acordo quantitativo entre as curvas com $L = 50a$ e $L = 100a$ é excelente. Esse resultado é um indício de que a distribuição de autovalores permanece inalterada a partir de um comprimento crítico L_c , indicando que a distribuição de autovalores converge para uma distribuição universal, dependente de \hat{E} e $\hat{\sigma}$ apenas. Para certificar-se dessa afirmação é necessário estudar diferentes valores de $\hat{\sigma}$ e também considerar outras faixas de campo elétrico.

4 Resultados

A análise acima levanta a suspeita de que o comprimento crítico L_c , a partir do qual a distribuição de autovalores se torna independente de L , deva estar relacionado com o comprimento crítico acima do qual o tempo médio de trânsito é proporcional à L (e a mobilidade é uma propriedade intrínseca do material). Quando a extensão espacial dos autovetores se torna bem menor que L (os autovetores são "localizados"), a distribuição de autovalores deve deixar de depender de L , isso estabelece uma relação entre L_c e a extensão espacial dos autovetores e sugere um modo alternativo para caracterizar a extensividade de $\langle \tau \rangle$ (ver no capítulo 6 perspectivas futuras).

A distribuição de autovalores assumir uma forma universal para $L > L_c(\hat{\sigma}, \hat{E})$ é um resultado importante desse trabalho, e a investigação do efeito de $\hat{\sigma}$, \hat{E} e L na distribuição de autovalores de \mathbf{M} é uma contribuição original.

4.2 Relação entre as mobilidades experimental e teórica

Todos os sistemas considerados nessa seção compartilham da mesma seção transversa, que contém 16.900 sítios ($N_y = N_z = 130$), com exceção dos sistemas em que $L \geq 500a$, em cujo caso a seção transversa é um pouco menor, e contém 4.900 sítios ($N_y = N_z = 70$).

O tema central dessa seção é que o tempo médio de trânsito experimental, τ_E , não corresponde ao tempo médio de trânsito teórico $\langle \tau \rangle$. O tempo de trânsito experimental (inferido a partir do cruzamento das assíntotas em $\log I(t) \times \log t$) corresponde ao início do escoamento dos portadores através do eletrodo coletor e, portanto, é necessariamente menor que $\langle \tau \rangle$.

A relação entre os dois tempos pode ser vista na figura 4.5 (ver abaixo), que ilustra $\log I(t) \times \log t$ e também o número de portadores no interior da amostra em função do tempo, para um sistema com $\hat{\sigma} = 4$, $L = 250a$ e $\hat{E} = 7$.

Embora τ_E e $\langle \tau \rangle$ de fato não sejam iguais, será mostrado que a dependência da mobilidade experimental μ_E , e da mobilidade teórica μ_T , com o campo elétrico é a mesma, a menos de um

4 Resultados

fator de escala e também de um *shift* no campo elétrico.

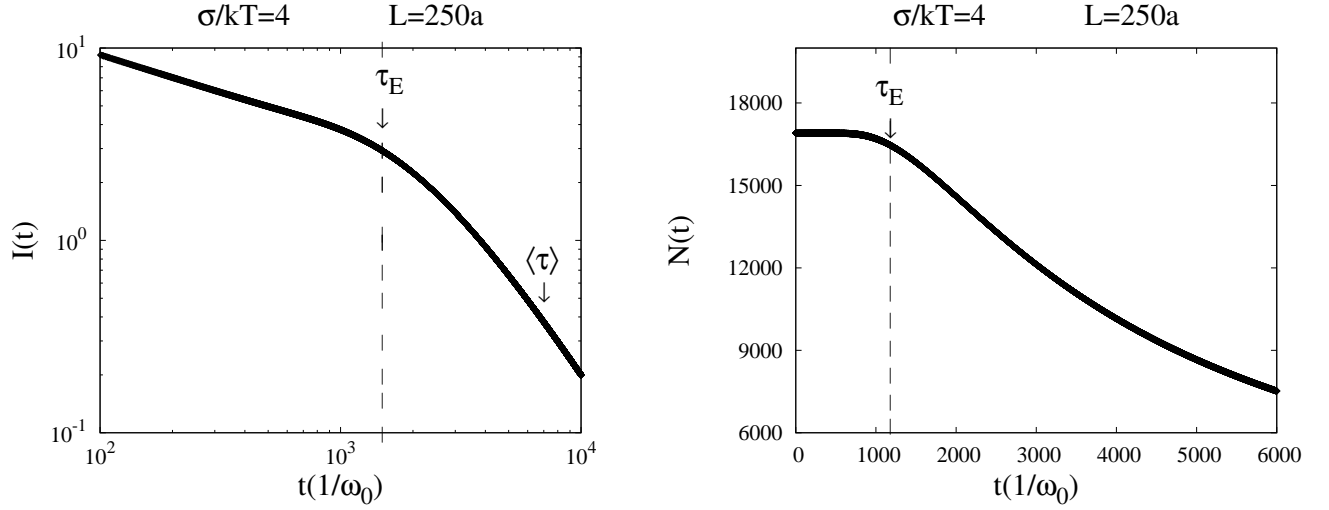


Figura 4.5: Figura da esquerda: sinal da fotocorrente em função do tempo na representação log – log. As flechas verticais indicam os tempos de trânsito experimental e teórico. Figura da direita: número de portadores no interior do material em função do tempo. A linha tracejada indica o início do escoamento dos portadores através do eletrodo coletor. O tempo de trânsito experimental corresponde ao início do escoamento dos portadores.

Com essa finalidade, propõe-se a seguinte relação *inédita* entre as mobilidades:

$$\mu_E(\hat{E}, \hat{\sigma}, L) = c(\hat{\sigma}, L) \mu_T(\hat{E} - \hat{E}_0(\hat{\sigma}, L), \hat{\sigma}, L), \quad (4.8)$$

onde μ_E é a mobilidade calculada com o tempo de trânsito experimental τ_E , μ_T é a mobilidade calculada com o tempo de trânsito teórico $\langle \tau \rangle$. $c(\hat{\sigma}, L)$ e $\hat{E}_0(\hat{\sigma}, L)$ são constantes, para os quais as duas mobilidades colapsam em uma única curva.

Nas próximas páginas serão apresentados gráficos de $\log \mu_E \times \hat{E}$ e $\log \mu_T \times \hat{E}$, que justificam a eq. (4.8) acima. Para cada $\hat{\sigma}$ considerado, são discutidos dois valores extremos (um grande e um pequeno) para o comprimento do material, para averiguar se a hipótese (eq. (4.8)) cobre uma faixa razoável de valores de L .

4 Resultados

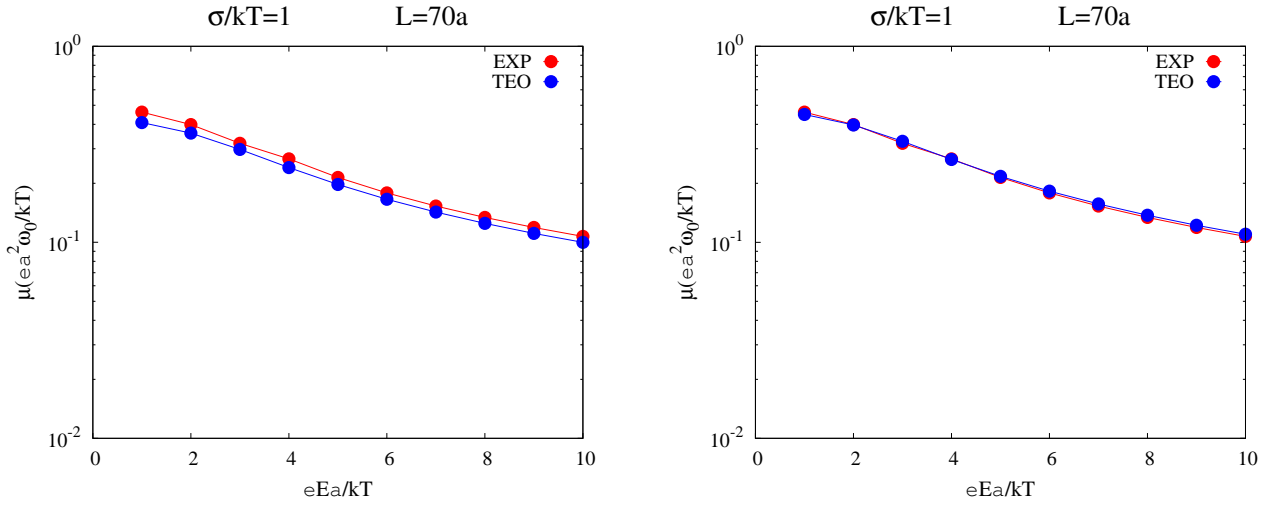


Figura 4.6: Figura da esquerda: $\mu_E(\hat{E}, \hat{\sigma}, L)$ (pontos vermelhos) e $\mu_T(\hat{E}, \hat{\sigma}, L)$ (pontos azuis) em função do campo elétrico. Figura da direita: $\mu_E(\hat{E}, \hat{\sigma}, L)$ (pontos vermelhos) e $c(\hat{\sigma}, L)\mu_T(\hat{E} - \hat{E}_0, \hat{\sigma}, L)$ (pontos azuis) em função do campo elétrico. As constantes assumem os seguintes valores: $c = 1, 1$ e $\hat{E}_0 = 0$.

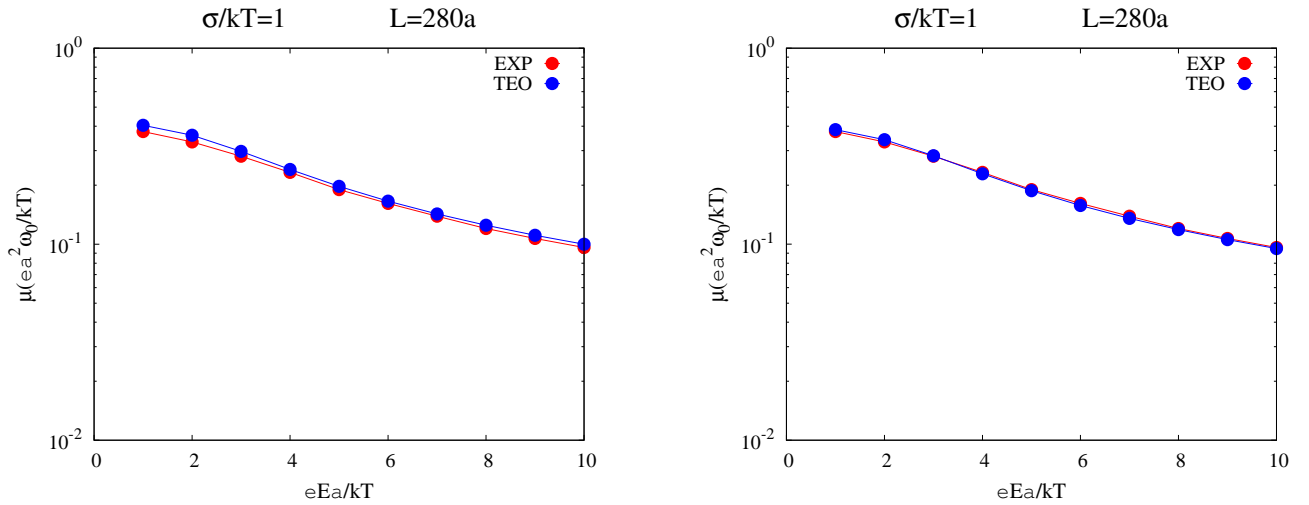


Figura 4.7: Tem-se, neste caso, que: $c = 0,95$ e $\hat{E}_0 = 0$.

4 Resultados

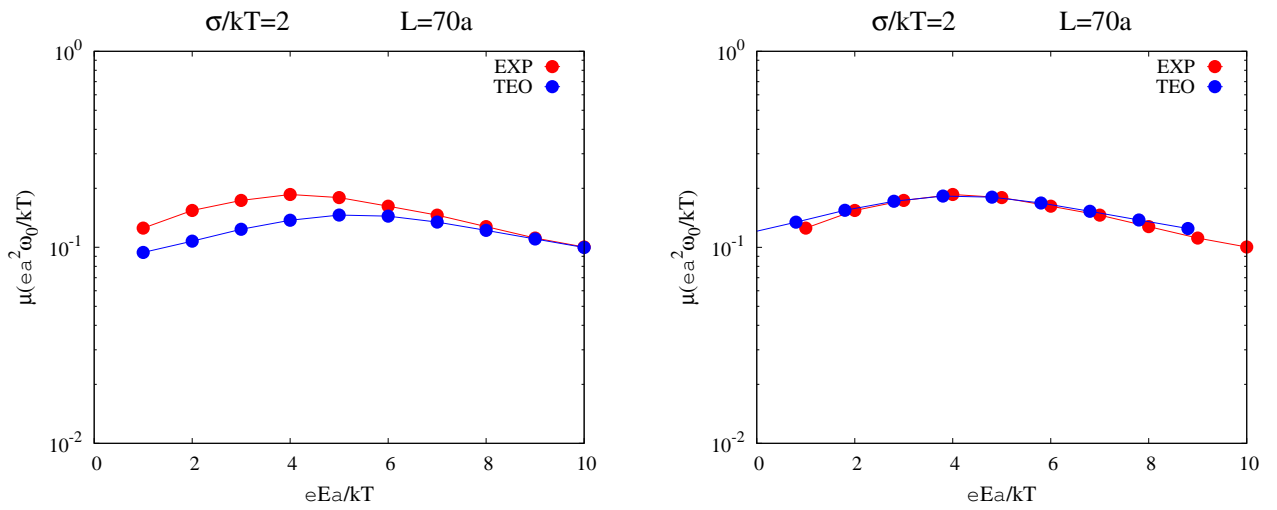


Figura 4.8: Tem-se, neste caso, que: $c = 1,25$ e $\hat{E}_0 = 1,2$.

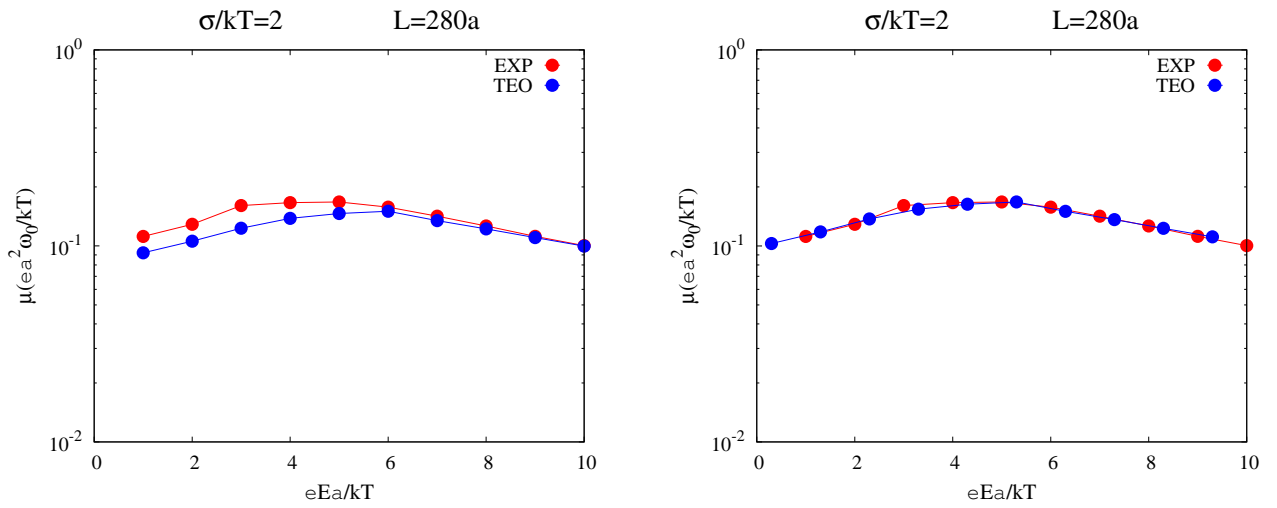


Figura 4.9: Tem-se, neste caso, que: $c = 1,115$ e $\hat{E}_0 = 0,7$.

4 Resultados

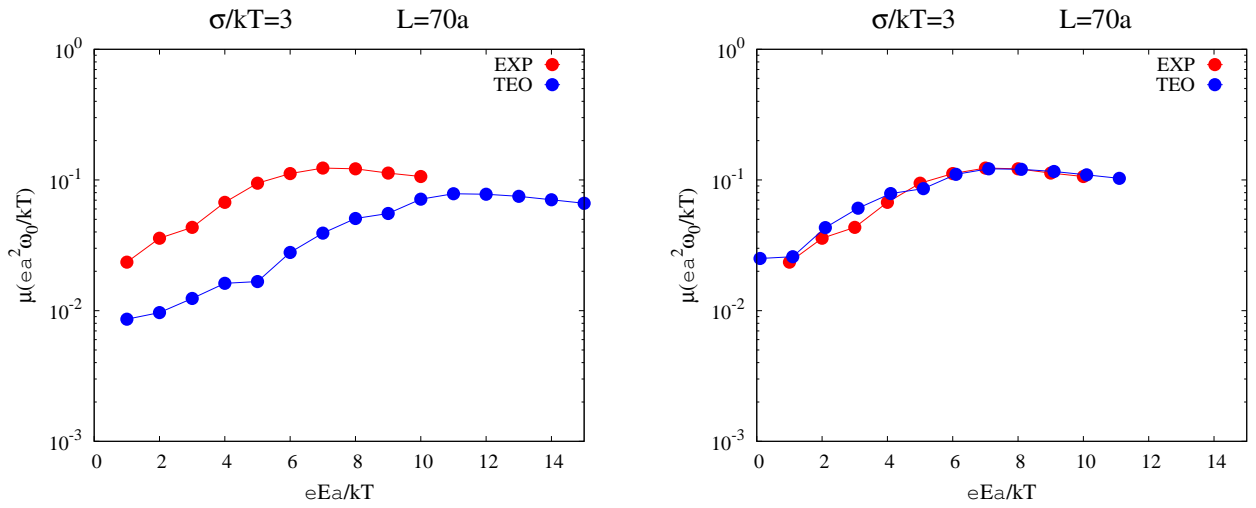


Figura 4.10: Tem-se, neste caso, que: $c = 1,55$ e $\hat{E}_0 = 3,9$. O acordo entre as duas mobilidades é bom tendo em vista a dispersão dos dados.

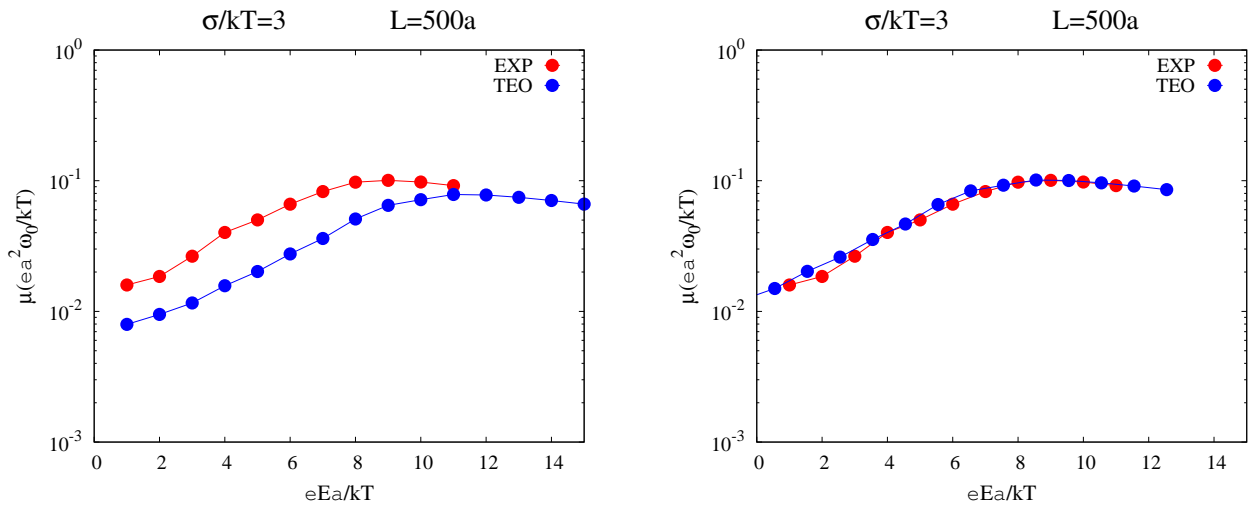


Figura 4.11: Tem-se, neste caso, que: $c = 1,29$ e $\hat{E}_0 = 2,45$. Perceba a dependência de c e \hat{E}_0 com o comprimento da amostra e a desordem energética.

4 Resultados

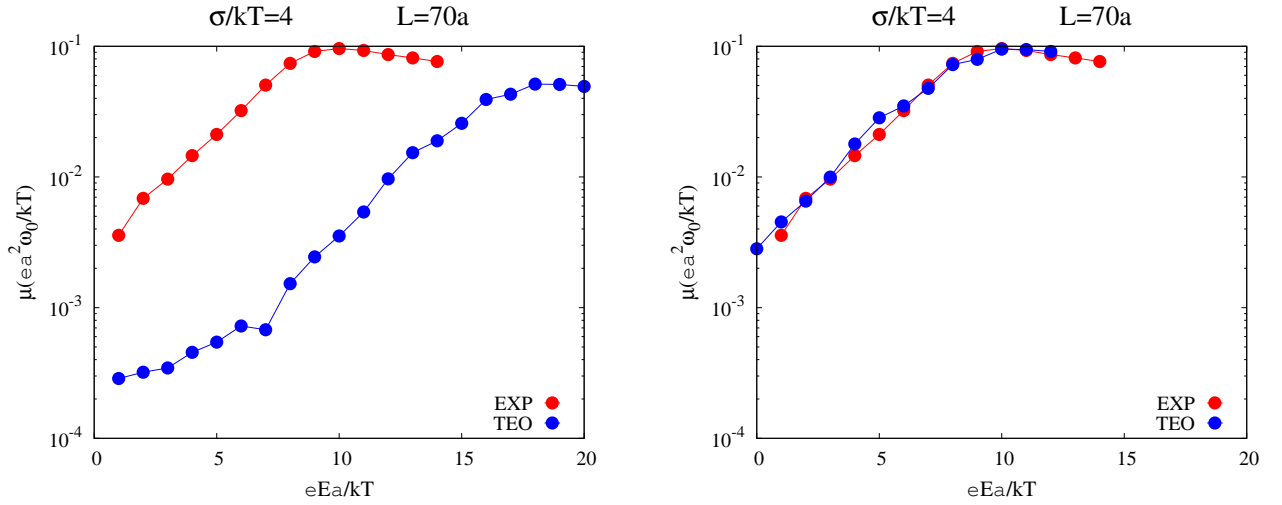


Figura 4.12: Tem-se, neste caso, que: $c = 1,85$ e $\hat{E}_0 = 8$.

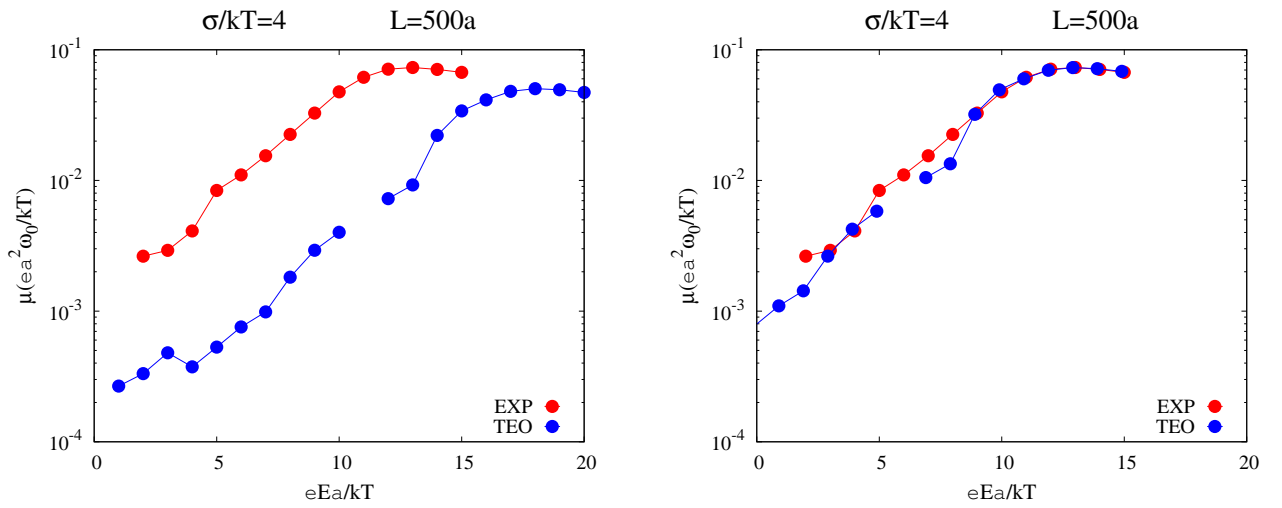


Figura 4.13: Tem-se, neste caso, que: $c = 1,45$ e $\hat{E}_0 = 5,1$.

Os resultados acima, figuras 4.6 até 4.13, revelam que a hipótese (eq. (4.8)) é verificada para todos os parâmetros considerados. Perceba que para um valor de $\hat{\sigma}$ fixo: (i) o fator de escala $c(\hat{\sigma}, L)$ diminui com o aumento de L ; (ii) o *shift* no campo elétrico $\hat{E}_0(\hat{\sigma}, \hat{E})$ também diminui

4 Resultados

com o aumento de L , (iii) o acordo entre $\mu_E(\hat{E}, \hat{\sigma}, L)$ e $c(\hat{\sigma}, L)\mu_T(\hat{E} - \hat{E}_0, \hat{\sigma}, L)$ é melhor com o aumento de L .

É importante ressaltar que o domínio de validade dos resultados está sujeito às hipóteses do modelo, entre elas: o modelo desconsidera correlações energéticas; o modelo assume que a distância entre os sítios é uniforme e considera somente *hopping* entre primeiros vizinhos etc.

O tempo médio de trânsito obtido de forma empírica do experimento de tempo de voo, de fato, não produz uma mobilidade numericamente igual à mobilidade calculada com o tempo de trânsito teórico, e tampouco é apenas um fator 2 como afirmou Bäessler em [5]. No entanto, as mobilidades $\mu_E(\hat{E}, \hat{\sigma}, L)$ e $\mu_T(\hat{E}, \hat{\sigma}, L)$ possuem a mesma dependência com o campo elétrico, a menos de um fator de escala e também de uma translação rígida no campo elétrico.

A seguir, será investigado se o fator γ , relacionado com a dependência de Poole-Frenkel da mobilidade (ver eq. (1.2)), é o mesmo para as duas mobilidades $\mu_E(\hat{E}, \hat{\sigma}, L)$ e $\mu_T(\hat{E}, \hat{\sigma}, L)$. Os γ 's calculados a seguir (a partir da inclinação da reta no gráfico de $\log \mu \times \hat{E}^{1/2}$) são adimensionais, pois o campo elétrico do modelo é adimensional, embora na eq. (1.2), γ tenha dimensão de $(\text{cm}/\text{V})^{1/2}$.

A faixa de campos elétricos E que o presente modelo cobre pode ser obtida através de uma estimativa dos parâmetros: a (parâmetro de rede) e da temperatura T . Para $a = 5 \times 10^{-10} \text{m}$ e $T = 300 \text{K}$, tem-se que (use $\hat{E} = eEa/kT$):

$$E = \hat{E} \cdot \frac{kT}{ea} \approx 0,5 \hat{E} \times 10^5 \text{V/cm}. \quad (4.9)$$

Nas simulações, o campo elétrico adimensional varia entre $1 \leq \hat{E} \leq 20$, e portanto:

$$0,5 \times 10^5 \text{V/cm} \leq E \leq 10 \times 10^5 \text{V/cm}. \quad (4.10)$$

Perceba que os campos elétricos E típicos utilizados em medidas de TOF (figuras 1.2, 2.2 e

4 Resultados

2.4) estão dentro desse intervalo.

As figuras 4.14 e 4.15 mostram que os fatores γ são diferentes para o caso experimental e teórico, e também que o desacordo entre os fatores é maior com o aumento da desordem. Esse resultado indica que a dependência de Poole-Frenkel da mobilidade, medida no experimento de TOF, deve ser comparada com a dependência de Poole-Frenkel da mobilidade teórica com prudência.

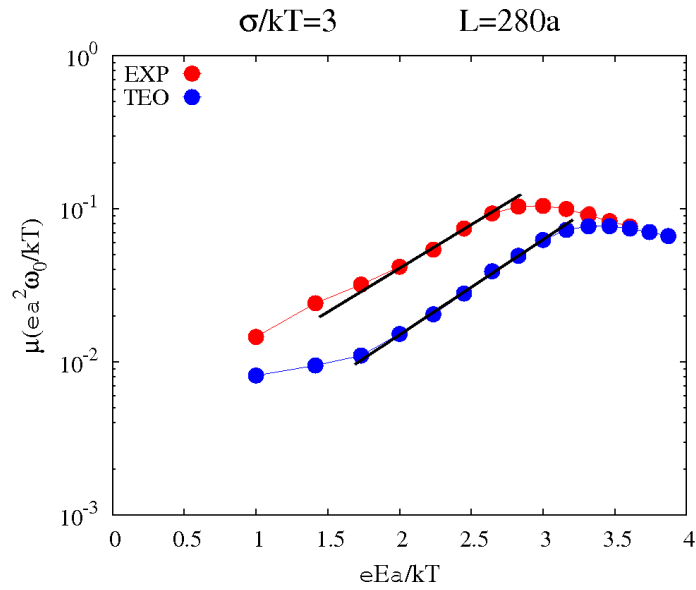


Figura 4.14: Representação de Poole-Frenkel para $\mu_E(\hat{E}, \hat{\sigma}, L)$ e $\mu_T(\hat{E}, \hat{\sigma}, L)$. Os fatores são: $\gamma_E = 1,31$ e $\gamma_T = 1,43$.

4 Resultados

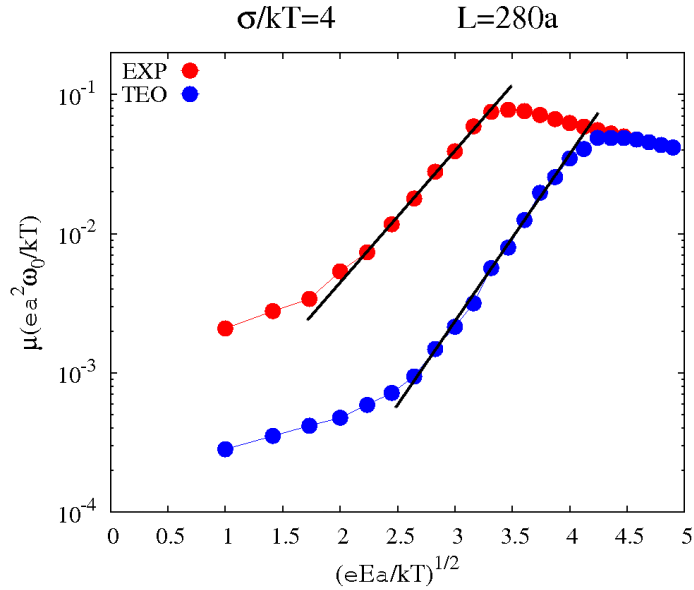


Figura 4.15: Representação de Poole-Frenkel para $\mu_E(\hat{E}, \hat{\sigma}, L)$ e $\mu_T(\hat{E}, \hat{\sigma}, L)$. Os fatores são: $\gamma_E = 2,18$ e $\gamma_T = 2,76$.

4.3 Mobilidade intensiva × Mobilidade extensiva

Nessa seção investigar-se-á a dependência da mobilidade com o comprimento do material. Como relata a literatura [7], a mobilidade medida utilizando TOF é extensiva para um certo domínio de campo elétrico, da desordem e do comprimento do material. Portanto, o interesse em obter um diagrama de fase no qual se identifique em que faixas de parâmetros a mobilidade é uma propriedade intrínseca do material é relevante do ponto de vista experimental.

Embora o objetivo central dessa seção fosse obter um diagrama de fase "completo", algumas complicações impediram, até o presente momento, de obtê-lo. A principal delas é o tempo computacional gasto para simular sistemas com $L > 1000a$ e campos elétricos pequenos ($\hat{E} < 6$).

Os resultados, porém, proporcionam um entendimento qualitativo e será apresentado um

4 Resultados

esboço do diagrama de fase. Para situar o problema, é exibido a seguir, um conjunto de 8 gráficos, em ordem crescente de $\hat{\sigma}$, da mobilidade contra o campo elétrico, para diversos L 's. Nas figuras da direita são apresentadas as mobilidades experimentais e nas figuras da esquerda são apresentadas as mobilidades teóricas. As figuras abaixo (figuras 4.16 até 4.19), mostram que há uma diferença marcante na dependência das mobilidades, μ_E e μ_T , com o comprimento do material na direção do campo elétrico.

A mobilidade teórica, μ_T , é sempre intensiva (independente de L), para todas as faixas de campo elétrico e da desordem energética consideradas. Note que para $\hat{\sigma} = 4$, há uma dispersão nos dados de origem estatística, o que ocasionou uma pequena dependência de μ_T com L . Para o cálculo do tempo médio de trânsito teórico foi necessário realizar médias de cada configuração gerada (parâmetros $\hat{\sigma}$, \hat{E} e L fixos). Para $\hat{\sigma} = 4$, o número de termos da média aritmética (em geral 6 termos) não foi suficiente para "suavizar" as curvas.

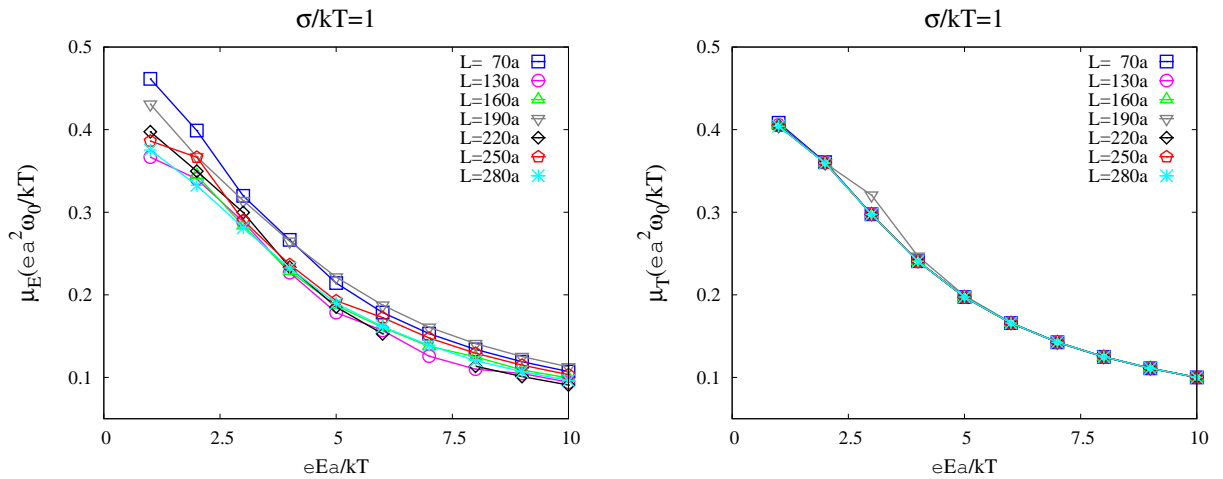


Figura 4.16: Figura da esquerda: $\mu_E(\hat{E}, \hat{\sigma}, L)$ contra \hat{E} , para diversos L 's. Figura da direita: $\mu_T(\hat{E}, \hat{\sigma}, L)$ contra \hat{E} , para diversos L 's. Perceba que μ_T é intensiva para todas as faixas de \hat{E} e L consideradas.

4 Resultados

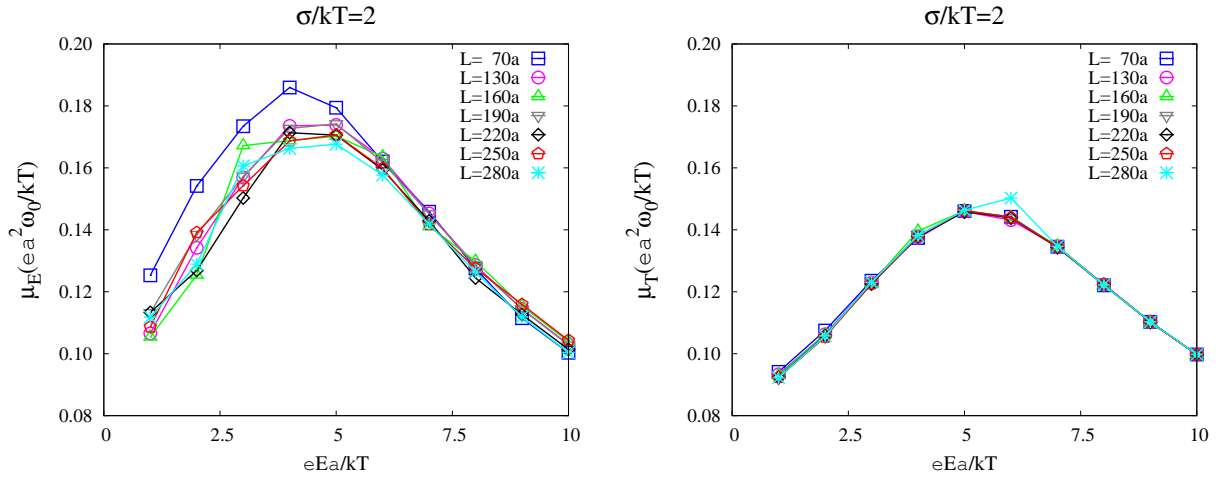


Figura 4.17: Figura da esquerda: perceba que a mobilidade experimental colapsa em uma única curva a partir de um campo elétrico crítico, $\hat{E} \sim 6$. Figura da direita: perceba que μ_T é intensiva para todas as faixas de \hat{E} e L consideradas.

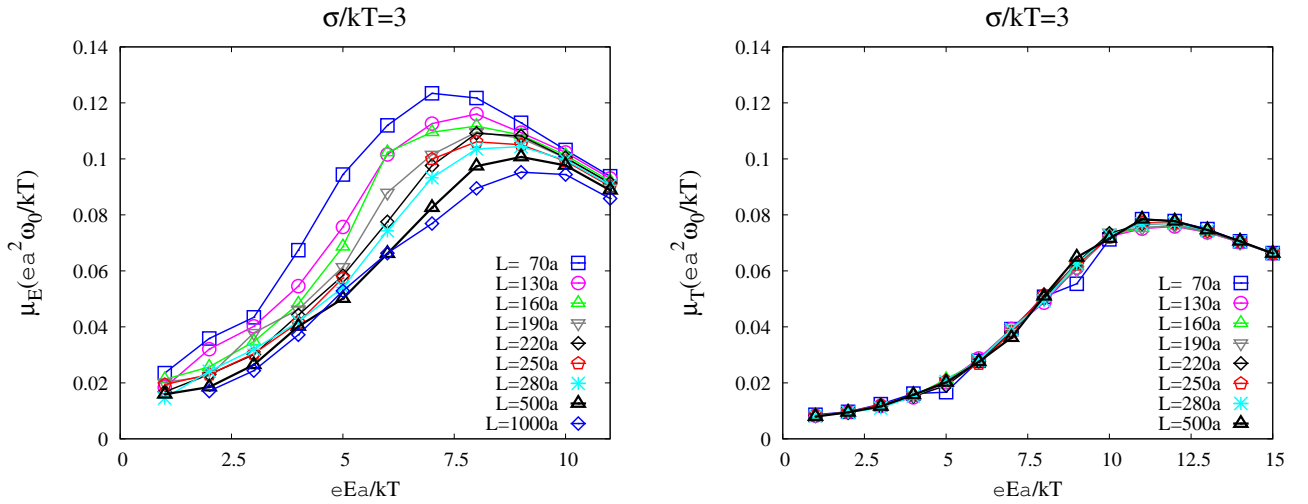


Figura 4.18: Figura da esquerda: $\mu_E(\hat{E}, \hat{\sigma}, L)$ começa a ser independente de L em toda faixa de campo a partir do comprimento crítico $L = 500a$. Note que com o aumento de $\hat{\sigma}$, a faixa de L no qual a mobilidade é extensiva é maior. Figura da direita: perceba que μ_T é intensiva para todas as faixas de \hat{E} e L consideradas.

4 Resultados

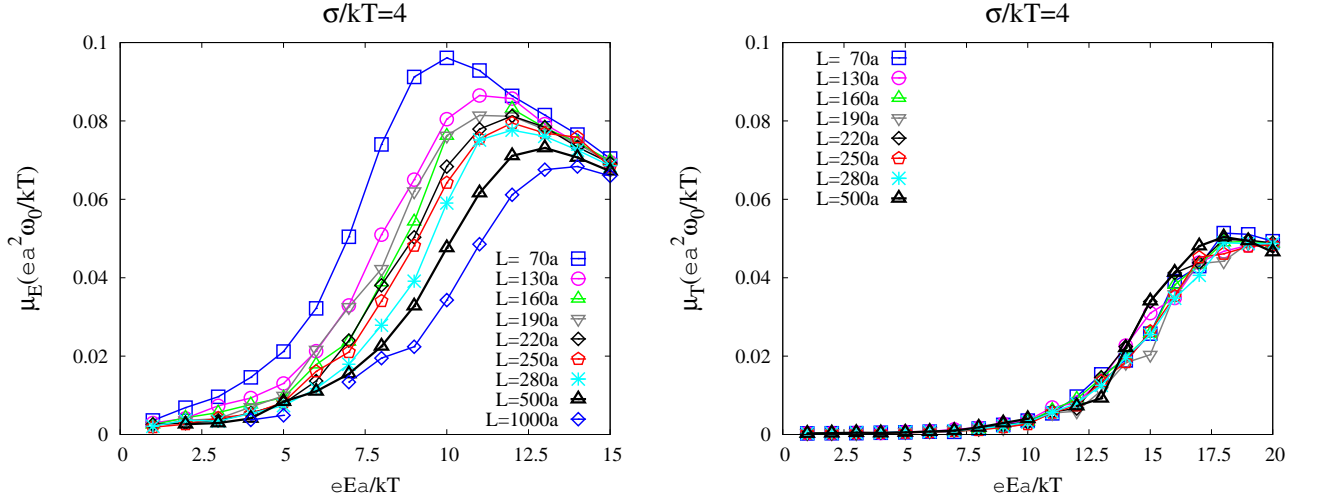


Figura 4.19: Figura da esquerda: $\mu_E(\hat{E}, \hat{\sigma}, L)$ é dependente de L para todos os L considerados. Figura da direita: note que μ_T , mesmo para $\hat{\sigma} = 4$, é intensiva (independente de L) para todas as faixas de L consideradas, tendo em vista a flutuação estatística dos dados.

Em contrapartida, a mobilidade experimental tem uma forte dependência com L . De maneira geral, para um valor de $\hat{\sigma}$ fixo, tem-se que: (i) quanto maior o comprimento da amostra, menor é a variação de μ_E com L ; (ii) as curvas colapsam em uma única curva a partir de campos elevados, tipicamente da ordem de $eEa/kT \sim \left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2$, quando a mobilidade começa a decair com o campo.

Uma outra maneira de caracterizar a intensividade da mobilidade, é acompanhar em quais domínios de \hat{E} , $\hat{\sigma}$ e L , o tempo de trânsito é proporcional à L . Em uma equação:

$$\tau = L^{\alpha(\hat{\sigma}, \hat{E})} g(\hat{\sigma}, \hat{E}), \quad (4.11)$$

e a mobilidade será intensiva, quando $\alpha \rightarrow 1$, pois nesse caso tem-se que:

$$\mu = \frac{L^{(1-\alpha)}}{gE} \rightarrow \mu \sim \frac{1}{gE}, \quad (4.12)$$

4 Resultados

onde $g(\hat{\sigma}, \hat{E})$ é uma função apenas da desordem e do campo elétrico.

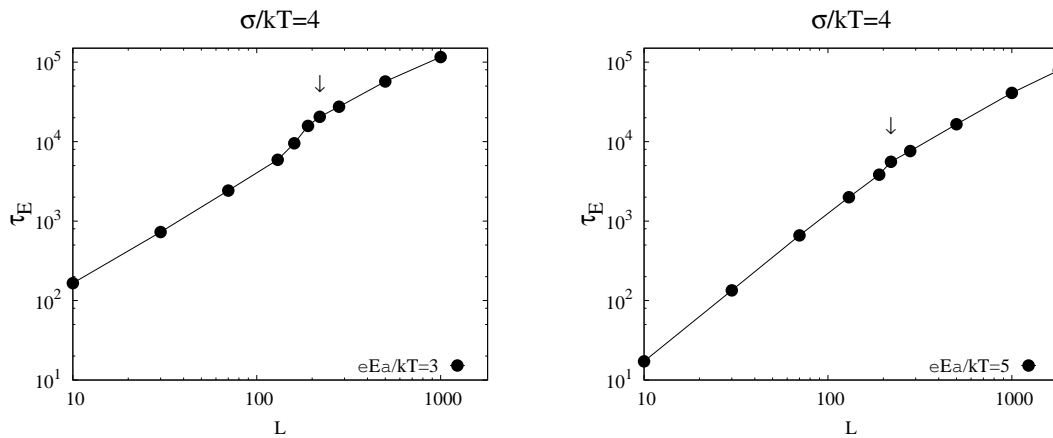


Figura 4.20: O procedimento para extrair $\alpha(\hat{\sigma}, \hat{E})$ consiste em calcular a inclinação da reta em um gráfico de $\log \tau \times \log L$. Este exemplo ilustra os dados referentes ao tempo de trânsito experimental para $\hat{\sigma} = 4$ e para os campos $\hat{E} = 3$ e $\hat{E} = 5$. O coeficiente α tem uma lei de potência bem definida acima de um comprimento crítico que depende de $\hat{\sigma}$ e \hat{E} , como indicado pelas setas verticais.

O coeficiente $\alpha(\hat{\sigma}, \hat{E})$ é obtido da inclinação da reta em um gráfico de $\log \tau \times \log L$, como mostra a figura 4.20. Perceba que os casos discutidos na figura 4.20 apresentam uma lei de potência bem definida (uma reta no gráfico $\log - \log$), somente a partir de um comprimento crítico que depende da desordem $\hat{\sigma}$ e do campo elétrico \hat{E} . Essa discussão pretende alertar que a faixa de L 's considerados para extrair α pode não cobrir o domínio no qual τ tem uma lei de potência bem definida (a extração de α é limitada pelo custo computacional do cálculo do tempo de trânsito).

A página a seguir, apresenta quatro figuras, dispostas em ordem crescente de $\hat{\sigma}$, do expoente α em função do campo elétrico. É preciso analisar com cautela esses dados, pois do contrário eles contradizem as conclusões tiradas acima nas figuras 4.16 a 4.19.

4 Resultados

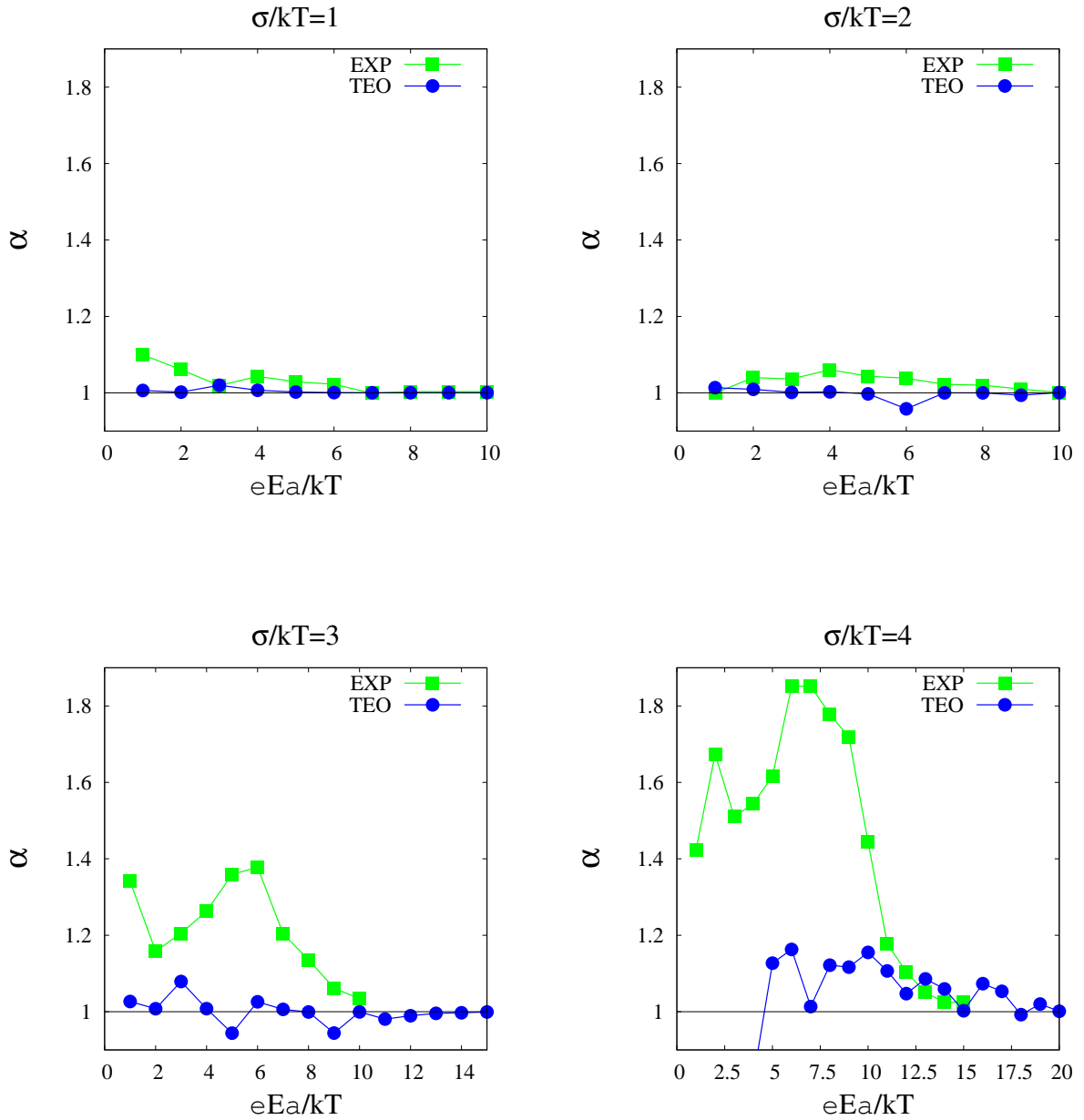


Figura 4.21: Expoente $\alpha(\hat{\sigma}, \hat{E})$ em função do campo elétrico. Os pontos verdes representam o caso experimental, e os pontos azuis representam o caso teórico. Perceba que para o caso teórico $\alpha \sim 1$ para todos os $\hat{\sigma}$ considerados, enquanto que para o caso experimental, $\alpha \rightarrow 1$ somente a campos elevados.

4 Resultados

As observações a serem feitas sobre a figura 4.21 são: (i) o expoente α , para o caso teórico, é aproximadamente 1 para todos os $\hat{\sigma}$ considerados (a menos de $\hat{\sigma} = 4$, e a causa dessa dispersão é estatística e já foi explicada acima), e de fato esse resultado era esperado, pois as figuras 4.16 a 4.19 já previam esse comportamento (μ_T é sempre intensiva); (ii) para o caso experimental, o expoente α tende a 1 somente a campos elevados.

Ao confrontar as figuras 4.16 a 4.19 com 4.21, cria-se um impasse. Tome, por exemplo, a figura 4.18 (caso experimental). A mobilidade é intensiva, a partir de $L \geq 500a$, em quase todas as faixas de campo elétrico. Para contrastar com esse exemplo, tome, a figura 4.21 (caso $\hat{\sigma} = 3$). Esse gráfico prevê que a mobilidade será intensiva somente a partir de $\hat{E} \geq 10$. Essa discordância entre os resultados ilustra o problema mencionado acima com relação à faixa de L 's considerados para extrair o expoente α .

Para finalizar a discussão dessa seção, é exibido ao final, o esboço dos diagramas de fase, para o qual a mobilidade experimental μ_E é uma propriedade intrínseca do material. Isso ocorre em geral para L 's grandes e \hat{E} grandes. Uma maneira sistemática e quantitativa de construir esses diagramas de fase é através da análise feita acima do expoente $\alpha(\hat{\sigma}, \hat{E})$. No entanto, para caracterizá-la corretamente, é essencial considerar valores de L 's maiores.

Tomando os resultados que as figuras 4.16 a 4.19 e a figura 4.21 têm em comum pode-se dizer: (i) a mobilidade teórica, obtida com o $\langle \tau \rangle$ exato, é sempre intensiva (independente de L); (ii) a mobilidade experimental, obtida com τ_E extraído do sinal do TOF, é intensiva apenas para $\hat{\sigma}$ pequenos, L grandes e \hat{E} grandes.

4 Resultados

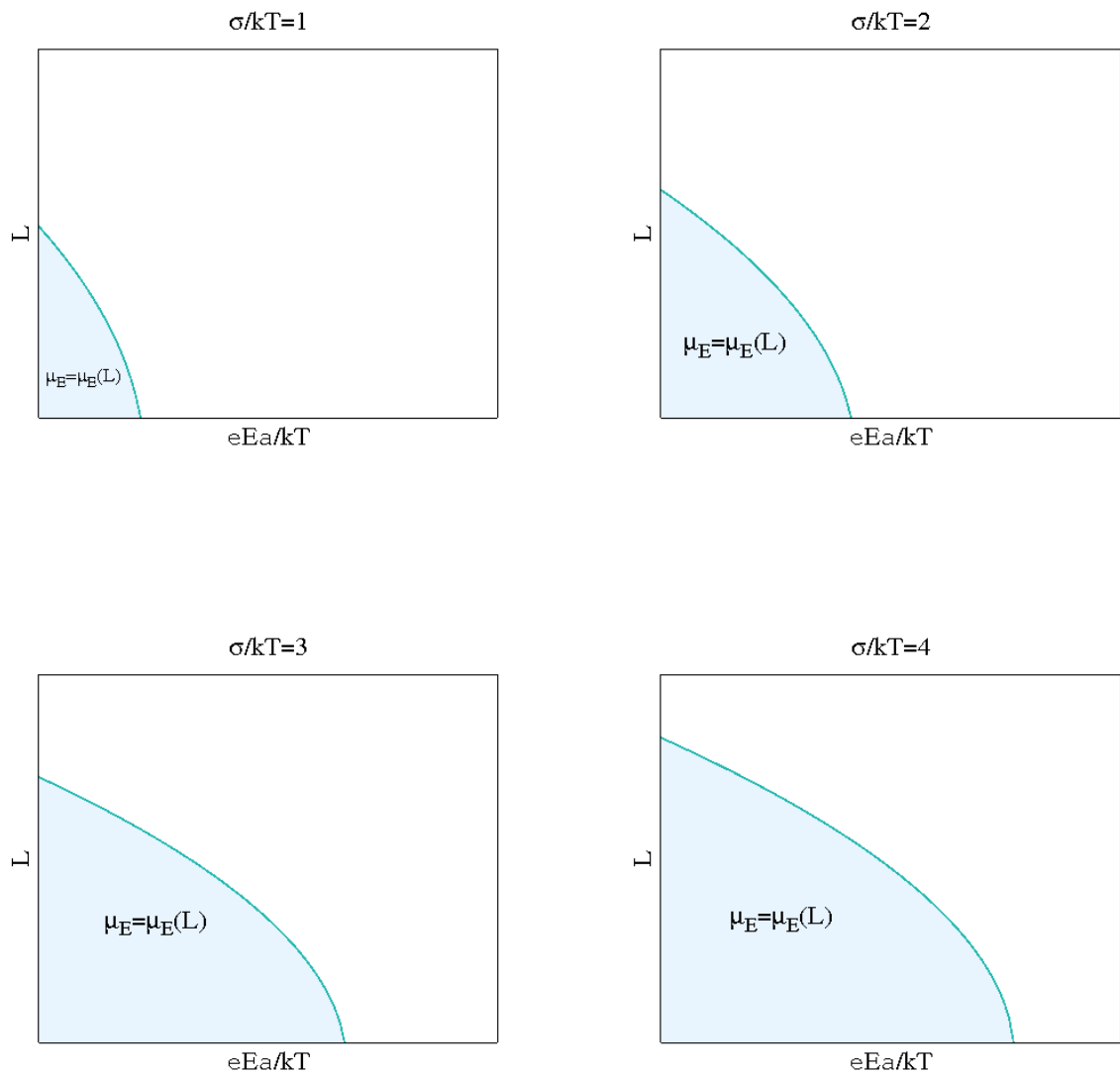


Figura 4.22: Diagrama de fase qualitativo, indicando o domínio de valores de L e \hat{E} , para os quais a mobilidade experimental é uma propriedade intrínseca do material. Isso ocorre em geral para L 's grandes e \hat{E} grandes e a área correspondente ao comportamento intrínseco de μ_E aumenta com a diminuição de $\hat{\sigma}$.

4.4 O tempo de relaxação τ_{rel}

No limite de campo nulo Bässler [2] sugeriu um critério para determinar quando o tempo médio de trânsito τ_E é extensivo (e portanto μ_E é intensiva) usando o valor assintótico da energia média do sistema.

A energia média é definida por

$$\langle \epsilon(t) \rangle = \frac{\sum_n P_n(t) \epsilon_n}{\sum_n P_n(t)}. \quad (4.13)$$

Trata-se da média das energias dos sítios visitados durante a dinâmica dos portadores, ponderada pela ocupação de cada sítio.

No experimento de TOF, a distribuição $P_n(t)$ é inicialmente fortemente concentrada nos sítios mais próximos do eletrodo iluminado e a campo nulo ocorre apenas uma difusão (possivelmente anômala caso a desordem seja significativa) dos portadores que, com o passar do tempo, passam a se distribuir por toda a extensão do material até serem drenados quando atingem o eletrodo oposto ao eletrodo iluminado. Se o comprimento L da amostra é grande o suficiente, a difusão por uma extensão significativa ocorre *antes* dos portadores atingirem o extremo do sistema (antes portando de τ_E). Quando $P_n(t)$ cobre uma quantidade significativa de sítios, a energia média acima tende a um valor assintótico constante,

$$\langle \epsilon \rangle_{\text{eq}} = \frac{\sum_n e^{-\epsilon_n/kT} \epsilon_n}{\sum_n e^{-\epsilon_n/kT}}. \quad (4.14)$$

Isso decorre da natureza das taxas de transição entre os sítios que, por respeitar o balanço detalhado, leva o sistema ao equilíbrio térmico (caso as transições sejam predominantemente *internas*, antes portanto de iniciar-se o processo do escoamento).

Para isso acontecer, o tempo de equilíbrio dinâmico τ_{rel} (o tempo necessário para o valor assintótico constante de $\langle \epsilon(t) \rangle$ ser atingido) tem que ser *menor* que τ_E , isso ocorre quando o

4 Resultados

comprimento da amostra é *maior* que um certo valor crítico dependente do nível de desordem $L_c(\hat{\sigma})$.

Se o sistema tiver um número total de sítios N grande o suficiente (maior que um número crítico $N_c(\hat{\sigma})$ dependente do nível de desordem) o $\langle \epsilon \rangle_{\text{eq}}$ acima assume seu valor termodinâmico

$$\langle \epsilon \rangle_{\text{term}} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} g(\epsilon) e^{-\epsilon/kT} \epsilon d\epsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} g(\epsilon) e^{-\epsilon/kT} d\epsilon} = -\frac{\sigma^2}{kT}, \quad (4.15)$$

onde $g(\epsilon)$ é a função de distribuição Gaussiana do modelo GDM. Caso contrário, se $N < N_c(\hat{\sigma})$, $\langle \epsilon \rangle_{\text{eq}}$ terá um valor dependente do conjunto particular de energias $\{\epsilon_n\}$ usado para definir o sistema.

Conforme observado recentemente por Andrienko [10], o valor de $N_c(\hat{\sigma})$ para sistemas muito desordenados ($\hat{\sigma} > 3$) é em geral grande demais para ser simulado. Baseado no exposto acima se espera qualitativamente o seguinte comportamento de $\langle \epsilon(t) \rangle$ dependendo do tamanho do sistema: (i) se $L < L_c$ os portadores começam a ser drenados antes de $\langle \epsilon(t) \rangle$ atingir seu valor assintótico e o valor assintótico $\langle \epsilon \rangle_{\text{eq}}$ não chega a ser atingido; (ii) se $L > L_c$ mas $N < N_c$ o valor assintótico é atingido mas ele não é igual a $\langle \epsilon \rangle_{\text{term}}$; (iii) se $L > L_c$ e $N > N_c$ o valor assintótico é atingido e é igual a $\langle \epsilon \rangle_{\text{term}}$. Bäessler [2] usou como critério de extensividade de τ_E (e intensividade de μ_E) o sistema ser grande o suficiente para que $\langle \epsilon(t) \rangle \rightarrow \langle \epsilon \rangle_{\text{term}}$.

A análise de Bäessler se limitou a campos nulos e contém uma dificuldade ao relacionar a extensividade de τ_E , que vimos na seção 4.3 só depender de L , $\hat{\sigma}$ e \hat{E} , com um critério que envolve o número total de sítios, i.e., o volume da amostra, e não apenas o comprimento da amostra. Nos parece mais razoável imaginar que a extensividade de τ_E esteja ligada apenas ao tempo de equilíbrio ser ou não atingido (e portanto a τ_E ser maior ou menor que τ_{rel}) e suspeitamos que o valor do campo aplicado afeta essa condição. Para investigar essa hipótese calcula-se a energia média definida em (4.13) para um sistema ordenado ($\hat{\sigma} = 1$) e para um sistema desordenado ($\hat{\sigma} = 4$) para alguns valores de campo elétrico diferentes de zero.

4 Resultados

A diferença fundamental do caso com o campo em relação ao caso sem o campo aplicado está na dinâmica das ocupações $P_n(t)$ que, no caso sem o campo, apresenta apenas difusão e, no caso com o campo, apresenta difusão mais arrasto. Em ambos os casos, quando a desordem é significativa, a difusão é anômala. As figuras 2.3 e 2.6 ilustram a evolução de $P_n(t)$ na presença de campo.

O que emerge do caso ordenado, ver figura 4.23, é: (i) $\tau_{\text{rel}} \sim 2 w_0^{-1}$ para os maiores valores de campo, enquanto que para o menor campo aplicado $\tau_{\text{rel}} > 10 w_0^{-1}$; (ii) a comparação com o tempo médio de trânsito calculado experimentalmente mostra que $\tau_{\text{rel}} < \tau_E$ em todos os casos. A análise da figura 4.16 (da esquerda) mostra que, para o comprimento do sistema considerado, $L = 130a$, os 4 valores de campo corresponderiam a τ_E extensivo (e μ_E é intensiva).

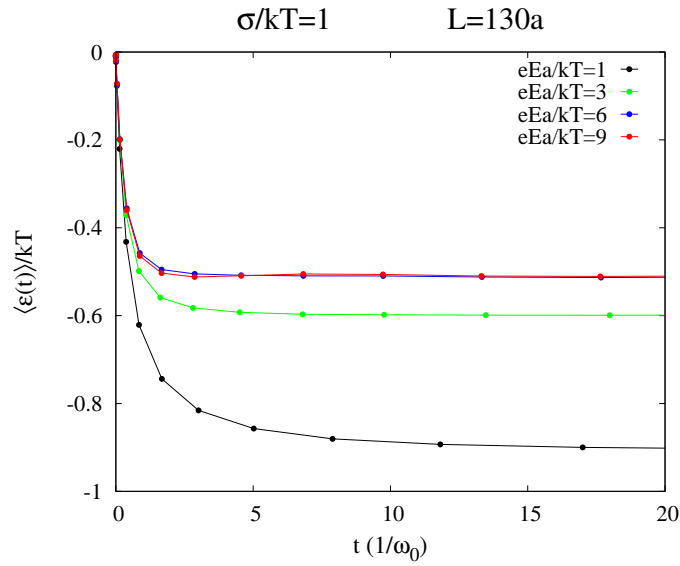


Figura 4.23: Energia média em função do tempo (eq. (4.13)) para o caso ordenado. Em todos os casos tem-se que $\tau_{\text{rel}} < \tau_E$ (μ_E é intensiva).

Outro ponto a se destacar é o fato de que nos 3 casos onde a energia média tende a um valor assintótico constante: (i) esse valor não coincide com $\langle \epsilon \rangle_{\text{term}}/kT = -1$; (ii) esse valor assintótico depende do valor do campo aplicado (pelo menos para $\hat{E} < 6$). Note que apenas no

4 Resultados

caso de $\hat{E} = 1$ o valor assintótico parece estar tendendo a algo próximo de $\langle \epsilon \rangle_{\text{term}}$. O significado dessa dependência com o valor do campo ainda não está clara, ver a lista dos trabalhos futuros na conclusão.

O que emerge do caso desordenado, ver figura 4.24, é: (i) claramente o equilíbrio não é obtido para nenhum dos campos considerados; (ii) a comparação com o tempo médio de trânsito calculado experimentalmente mostra que $\tau_{\text{rel}} > \tau_E$ em todos os casos. A análise da figura 4.19 (da esquerda) mostra que, para o comprimento do sistema considerado, $L = 130 a$, os 4 valores de campo corresponderiam a τ_E não extensivo (e μ_E é não intensiva).

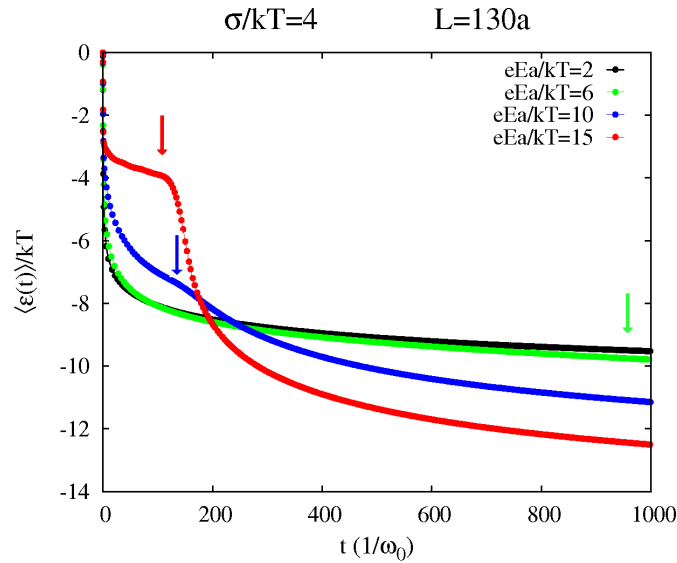


Figura 4.24: Energia média em função do tempo para o caso desordenado. Em todos os casos tem-se que $\tau_{\text{rel}} > \tau_E$ (μ_E não intensiva). As setas verticais indicam o tempo médio de trânsito experimental τ_E para os campos $\hat{E} = 6$, $\hat{E} = 10$ e $\hat{E} = 15$.

Essa análise (ainda incompleta) sugere que τ_E seria extensivo (e μ_E intensiva) quando, para os valores de $\hat{\sigma}$ e \hat{E} escolhidos, o comprimento L do sistema é grande o suficiente de modo a fazer com que $\tau_E > \tau_{\text{rel}}$, i.e. quando os portadores, durante seu deslocamento em direção ao eletrodo oposto, têm tempo suficiente para atingir o equilíbrio dinâmico. Os resultados até

4 Resultados

o momento são meramente especulativos e é necessário testar essa hipótese com um número maior de sistemas.

5 Conclusão

O objetivo central da pesquisa foi construir um modelo teórico para descrever, com o mínimo de parâmetros, o experimento de tempo de voo, na esperança de ganhar um entendimento sobre a dependência da mobilidade experimental com o campo elétrico, com a desordem energética e com o comprimento da amostra, a fim de justificar teoricamente o procedimento experimental adotado para inferir o tempo médio de trânsito a partir do sinal da fotocorrente.

A discussão feita na seção 4.1 é uma contribuição original desta dissertação, e que caminhou na direção de caracterizar o efeito do campo elétrico, do comprimento do material e da desordem energética, nos autovalores da matriz das taxas.

Mostrou-se que, para L e \hat{E} fixos, o aumento de $\hat{\sigma}$ desloca a distribuição de autovalores para números menos negativos, de modo a produzir uma evolução temporal mais lenta da população eletrônica. O resultado mais importante dessa seção foi constatar a existência de uma distribuição universal de autovalores (diferente para cada $\hat{\sigma}$ e \hat{E}), que é atingida acima de um valor crítico do comprimento da amostra, $L_c(\hat{\sigma}, \hat{E})$. Esse fato levanta a suspeita de que L_c e o comprimento a partir do qual o tempo médio de trânsito passa a ser proporcional à L estejam relacionados. Estudou-se ainda como a distribuição de autovalores é afetada pelo campo elétrico. Mostrou-se que, para L e $\hat{\sigma}$ fixos, a distribuição de autovalores é afetada principalmente nos valores extremos da distribuição.

A conclusão da pesquisa com relação ao tempo de trânsito τ_E inferido a partir do sinal da fotocorrente é que a mobilidade medida no experimento de TOF real não corresponde à

5 Conclusão

mobilidade calculada teoricamente, pois τ_E não é igual ao tempo médio de trânsito exato $\langle\tau\rangle$. Infelizmente, o tempo de trânsito teórico é inacessível experimentalmente a partir do sinal da fotocorrente.

Mostrou-se na seção 4.2 que a dependência da mobilidade experimental com o campo elétrico, é a mesma da mobilidade teórica com o campo elétrico, a menos do fator multiplicativo $c(\hat{\sigma}, L)$ e do *shift* $\hat{E}_0(\hat{\sigma}, L)$. Esse resultado é importante, mas infelizmente a análise desenvolvida nessa pesquisa não tem o poder preditivo de, uma vez medida a mobilidade experimental, prever qual seria a mobilidade “verdadeira”, baseada no tempo médio de trânsito exato.

Mostrou-se ainda que o fator γ , relacionado com a dependência da mobilidade com a exponencial da raiz quadrada do campo elétrico, medido no experimento, não é igual ao γ teórico. Isso sugere cautela ao se interpretar gráficos experimentais que indicam dependência de Poole-Frenkel da mobilidade.

O principal resultado da seção 4.3 é que a definição empírica de τ_E implica na intensividade da mobilidade experimental apenas em um certo domínio de L , $\hat{\sigma}$ e \hat{E} . A mobilidade teórica é, surpreendentemente, intensiva em todos os domínios de L , $\hat{\sigma}$ e \hat{E} considerados.

Novamente, tem-se uma carência de uma análise preditiva, a respeito da faixa de campos elétricos, da desordem energética e do comprimento do material, no qual a mobilidade seja uma propriedade intrínseca do material. De modo qualitativo, a mobilidade experimental é intensiva, para um $\hat{\sigma}$ fixo, no domínio de campos elevados e grandes valores de L .

O principal resultado da seção 4.4 foi sugerir que a intensividade da mobilidade experimental possa ser caracterizada pela comparação entre τ_E , o tempo médio de trânsito experimental, e τ_{rel} , o tempo necessário para o sistema se equilibrar dinamicamente.

6 Trabalhos Futuros

Almeja-se futuramente:

- estudar para diversos $\{\hat{\sigma}, \hat{E}\}$ como comprimento crítico L_c acima do qual a distribuição de autovalores de \mathbf{M} torna-se independente de L , está relacionado com o comprimento crítico L_c acima do qual a mobilidade é uma propriedade intrínseca do material;
- ser capaz de construir uma análise mais “preditiva”, que relacione a mobilidade experimental com a mobilidade teórica (obter expressões para $c(\hat{\sigma}, L)$ e $\hat{E}_0(\hat{\sigma}, L)$);
- obter um diagrama de fase quantitativo indicando o domínio de L , $\hat{\sigma}$ e \hat{E} , no qual a mobilidade μ_E é uma propriedade intrínseca do material;
- analisar como o tempo de relaxação está relacionado com o tempo médio de trânsito experimental τ_E , para estabelecer um critério alternativo sobre a intensividade de μ_E .

Bibliografia

- [1] Nir Tessler, Yevgeni Preezant, Noam Rappaport and Yohai Roichman. Charge Transport in Disordered Organic Materials and Its Relevance to Thin-Film Devices: A Tutorial Review. *Advanced Materials* **21**, 2741–2761 (2009).
- [2] H. Bässler. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors. *Phys. Status Solidi B* **175**, 15 (1993).
- [3] Victor Rühle, James Kirkpatrick and Denis Andrienko. A multiscale description of charge transport in conjugated oligomers. *J. Chem. Phys.* **132**, 13103 (2010).
- [4] Richard Zallen. *The Physics of Amorphous Solids*. Wiley-VCH, (2004).
- [5] P. M. Borsenberger, L. T. Pautmeier and H. Bässler. Nondispersive-to-dispersive charge-transport transition in disordered molecular solids. *Phys. Rev. B* **46**, 12145 (1992).
- [6] P. M. Borsenberger, L. T. Pautmeier and H. Bässler. Scaling behavior of nondispersive charge transport in disordered molecular solids. *Phys. Rev. B* **48**, 3066 (1993).
- [7] P. M. Borsenberger, R. Richert and H. Bässler. Dispersive and nondispersive charge transport in a molecularly doped polymer with superimposed energetic and positional disorder. *Phys. Rev. B* **47**, 4289 (1993).

Bibliografia

- [8] B. Movaghar, M. Grünewald, B. Ries, H. Bässler and D. Würtz. Diffusion and relaxation of energy in disordered organic and inorganic materials. *Phys. Rev. B* **33**, 5545 (1986).
- [9] Frédéric Laquai, Gerhard Wegber and Heinz Bässler. What determines the mobility of charge carriers in conjugated polymers?. *Phil. Trans. R. Soc. A* **365**, 1473–1487 (2007).
- [10] A. Lukyanov and D. Andrienko. Extracting nondispersive charge carrier mobilities of organic semiconductors from simulations of small systems. *Phys. Rev. B* **82**, 193202 (2010).
- [11] P. M. Borsenberger, L. Pautmeier and H. Bässler. Charge transport in disordered molecular solids. *J. Chem. Phys.* **94**, 5447 (1991).
- [12] H. Scher and E. W. Montroll. Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids. *Phys. Rev. B* **12**, 2455 (1975).
- [13] H. Bässler. Localized States and Electronic Transport in Single Component Organic solids with Diagonal Disorder. *Phys. Status Solidi B* **107**, 9 (1981).
- [14] José A. Freire. Field dependence of the mobility in organic insulators with a generic Gaussian correlation between the site energies. *Phys. Rev. B* **72**, 125112 (2005).
- [15] José A. Freire and M. G. E. da Luz. The time-of-flight signal in a Gaussian disordered chain. *J. Chem. Phys.* **119**, 2348 (2003).
- [16] Camila Tonezer. “O problema da mobilidade em sistemas orgânicos desordenados modelado por uma equação mestra”. Dissertação de mestrado, Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, Curitiba (2007).
- [17] Tânia Tomé e Mário José O. Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade. Edusp, (2001).
- [18] Kampem, N. G. van. Stochastic Processes in Physics and Chemistry. North-Holland, Amsterdam, (1981).

Bibliografija

- [19] Gardiner, C. W. Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry and Natural Sciences. Springer-Verlag, Berlin, (1983).
- [20] A. Miller and E. Abrahams. Impurity conduction at low concentrations. *Phys. Rev.* **120**, 745 (1960).
- [21] R. A. Marcus. Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 599 (1993).
- [22] G. Juška, K. Arlauskas, and M. Viliūnas. Extraction Current Transients: New Method of Study of Charge Transport in Microcrystalline Silicon. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 21 (2000).
- [23] V. R. Nikitenko and H. von Seggern. Nonequilibrium transport of charge carriers and transient electroluminescence light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **102**, 103708 (2007).
- [24] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Tetterling, and B.P. Flannery. Numerical Recipes in Fortran: The Art of Scientific Computing. Cambridge University Press, 2nd edition, (1992).
- [25] H. Scher and M. Lax. Stochastic Transport in a Disordered Solid. I. Theory. *Phys. Rev. B* **7**, 4491 (1973).
- [26] Y. Saad. Software and documentation. University of Minnsota, (1988).
<http://www.cs.umn.edu/saad/software/SPARSKIT/sparskit.html>.