

GRASIELA VOSS

**MODELANDO INJEÇÃO E TRANSPORTE EM SISTEMAS
ORGÂNICOS USANDO A EQUAÇÃO MESTRA**

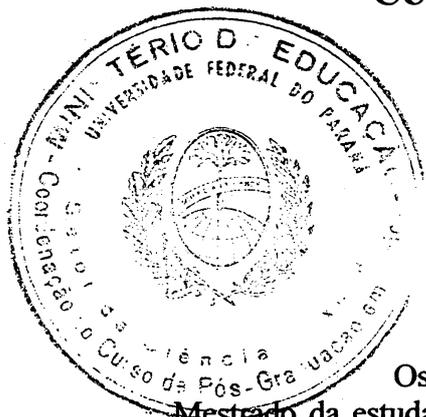
Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física, do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire

CURITIBA

2003

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



PARECER

Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado da estudante **Grasiela Voss** são de parecer favorável e consideram aprovada a redação final da Defesa de Dissertação cujo título é **Modelando Injeção e Transporte em Sistemas Orgânicos Usando a Equação Mestra**.

Curitiba, 12 de março de 2003

Banca Examinadora

Assinatura

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

José Freire

M. Koehler

**Prof. MARLUS KOEHLER
(UFPR)**

**Prof. LUIZ GUILHERME CARVALHO REGO
(UFPR)**

Luiz Guilherme Carvalho Rego

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



DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

GRASIELA VOSS

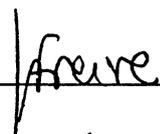
TÍTULO: "MODELANDO INJEÇÃO E TRANSPORTE EM SISTEMAS ORGÂNICOS USANDO A EQUAÇÃO MESTRA".

Em sessão pública iniciada às quatorze horas, nesta data, após um Seminário sob o título acima, e posterior arguição por esta banca examinadora, esta decidiu atribuir a candidata o conceito global ____

Banca Examinadora

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

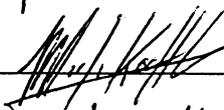
Assinatura



Conceito

A

Prof. MARLUS KOEHLER
(UFPR)



A

Prof. LUIZ GUILHERME CARVALHO REGO
(UFPR)



A

Curitiba, 12 de março de 2003.

RESUMO

Nesse trabalho modelamos o transporte e a injeção de portadores de carga em um dispositivo metal/orgânico/metal. O transporte nesses dispositivos se dá por ativação térmica entre estados localizados. As energias desses estados dependem do tamanho do segmento conjugado e da vizinhança, sendo distribuídas em uma faixa em torno de um nível médio de energia. Modelamos esses sistemas como uma cadeia linear de sítios, contendo cada um deles um único estado localizado, com energia distribuída gaussianamente com variância σ . A dinâmica das populações nos orbitais localizados é descrita por uma equação mestra fermiônica, a qual incorpora o princípio de exclusão de Pauli. Consideramos as taxas de “hopping” de Miller-Abrahams e polarônica para o transporte no interior do material orgânico. Propomos um modelo unidimensional para obter a taxa de transição metal/orgânico e incorporamos essa taxa na equação mestra. Calculamos tanto a corrente de injeção como a corrente estacionária através do sólido orgânico e investigamos suas dependências com o campo aplicado, a temperatura e a desordem energética. A baixa mobilidade nesses sistemas resulta no acúmulo de carga injetada dentro do sistema orgânico. O campo gerado por essas cargas deve ser adicionado ao campo aplicado. Incluímos esse efeito de carga espacial no modelo tornando a energia de cada sítio dependente das ocupações dos demais sítios. Observamos o efeito de carga espacial na característica $I - V$, nas energias dos sítios e nas ocupações dos estados estacionários.

ABSTRACT

In this work, we model the charge carrier transport and injection in a metal/organic/metal device. The transport in these devices occurs via thermally activated hopping between localized states. The state energies that depend on the conjugation length of the segments and on the site neighborhood is distributed around an average energy. We model these systems with a linear chain of sites, each one containing one localized state, whose energy is Gaussianly distributed with variance σ . The population dynamics is described by a fermionic master equation, which incorporates the Pauli exclusion principle. We used for the hopping rates between the localized states both the Miller-Abrahms rate and the polaronic rate. We propose an one-dimensional model to obtain the transition rates between the metal and the organic and incorporate it in the master equation. We calculate both the injection current and the steady-state current, and investigate their dependence on the applied electric field, temperature and energetic disorder. Due to the small charge carrier mobility in these systems, the injected charges tend to accumulate inside the organic thus generating an electric field that must be added to the applied field. This space charge effect is incorporated in our model by a site energy that depends on the occupations of all other sites. We observe the space charge effect in the $I - V$ characteristics, in the site energies and in their occupations.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	6
1.1	POLÍMEROS	6
1.2	TRANSPORTE DE CARGA EM SISTEMAS DESORDENADOS . . .	9
2	EQUAÇÃO MESTRA	13
2.1	EQUAÇÃO MESTRA PARA AS PROBABILIDADES	14
2.2	EQUAÇÃO MESTRA PARA AS OCUPAÇÕES	15
2.3	AS TAXAS DE TRANSIÇÃO	17
2.3.1	TAXA DE MILLER-ABRAHAMS	17
2.3.2	TAXA POLARÔNICA	19
3	MECANISMOS DE INJEÇÃO	22
3.1	EMISSÃO TERMIÔNICA	22
3.2	EQUAÇÃO DE RICHARDSON-SCHOTTKY PARA SÓLIDOS ISO- LANTES	24
3.3	EMISSÃO DE CAMPO	26
4	CARGA ESPACIAL	30
4.1	CORRENTE LIMITADA POR CARGA ESPACIAL COM PORTA- DORES INTRÍNSECOS	31
4.2	CORRENTE LIMITADA POR CARGA ESPACIAL COM ARMA- DILHAS NEUTRAS	32
5	MODELO DA EQUAÇÃO MESTRA	35
5.1	TAXA DE TRANSIÇÃO METAL/POLÍMERO	37
5.2	CORRENTE DE INJEÇÃO	41
5.3	CORRENTE ESTACIONÁRIA	47

5.4 CARGA ESPACIAL	53
6 CONCLUSÃO	58
A MÉTODO DE NEWTON-RAPHSON	60

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 POLÍMEROS

A possibilidade de utilização de polímeros conjugados para a fabricação de dispositivos eletrônicos como LEDs [1], transistores [2], optoacopladores [3], fotodiodos [4], células solares [5], diodos [6], triodos [7] e laser [8] vem sendo extensivamente explorada. A fácil processabilidade, a flexibilidade mecânica e o baixo custo de produção faz desses materiais alvo de estudos para aplicações nas áreas tecnológicas. No caso particular de polímeros conjugados, a alternância de ligações duplas e simples ao longo da cadeia de carbonos faz com que o “gap” de energia nesses materiais esteja na faixa do espectro visível, o que os torna interessantes do ponto de vista de aplicações optoeletrônicas.

Desde 1977, com a descoberta da condutividade elétrica no poliacetileno dopado [9], (descoberta que rendeu o Prêmio Nobel de Química de 2000 aos químicos Alan G. MacDiarmid (Universidade da Pensilvânia, EUA), Hideki Shirakawa (Universidade de Tsukuba, Japão) e ao físico Alan J. Heeger (Universidade de Santa Bárbara, EUA)), tem-se feito significativos avanços na área de condução elétrica em polímeros. Mais recentemente (1990) a descoberta da eletroluminescência (emissão de luz por recombinação radiativa de elétrons e buracos) em polímeros conjugados [1] tornou possível a construção de diodos emissores de luz (LEDs) utilizando esses materiais.

O primeiro polímero usado na construção de LEDs foi o poli(p-fenileno-vinileno) (PPV)[10]. A estrutura química do PPV e a estrutura de um LED polimérico são mostrados na Fig. 1.1. O PPV é um polímero com um “gap” de energia de aproximadamente 2,7 eV, que emite na região verde do espectro. A estrutura do dispositivo constitui-se de metal/polímero não dopado/metálico;

óxido de estanho dopado com índio (ITO) como ânodo transparente e o alumínio como cátodo.

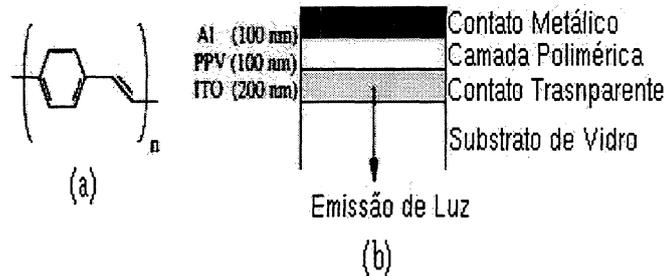


Figura 1.1: A figura (a) mostra a estrutura química do poli(p-fenileno-vinileno) (PPV) e a figura (b) mostra a estrutura de um LED polimérico. Figura tirada da Ref.[10]

A geração de fótons em materiais orgânicos ou inorgânicos requer a injeção de elétrons em um eletrodo e de buracos no outro, a formação de um estado ligado elétron-buraco (éxciton) e o posterior decaimento radiativo desse estado.

A diferença entre semicondutores orgânicos amorfos (desordenados) e inorgânicos (cristalinos) está na natureza dos estados eletrônicos envolvidos. No primeiro caso os portadores de carga se localizam em uma molécula ou em pequenos grupos de moléculas, no segundo caso os portadores possuem funções de onda bastante delocalizadas, espalhando-se por muitos átomos da rede cristalina.

A possibilidade de trabalhar com sistemas estruturalmente desordenados faz com que a construção de dispositivos emissores de luz utilizando polímeros exijam técnicas menos sofisticadas de fabricação, o que reduz em muito o seu custo.[11]

Polímeros são macromoléculas, compostas pela repetição de uma unidade básica, chamada monômero. Os monômeros estão dispostos um após o outro como pérolas num colar. Uma macromolécula assume um formato muito semelhante ao de um cordão.

Um polímero conjugado consiste em um sistema com uma alternância regular de ligações químicas simples (C–C) e duplas (C=C) ao longo da cadeia. A ligação dupla é a responsável pelas propriedades eletrônicas que tornam esses materiais de grande interesse na área eletrônica. Na Fig. 1.2 são mostrados alguns exemplos de polímeros conjugados.

A Fig. 1.3 mostra a estrutura do poliacetileno. Os ângulos entre as suas ligações são de 120° .

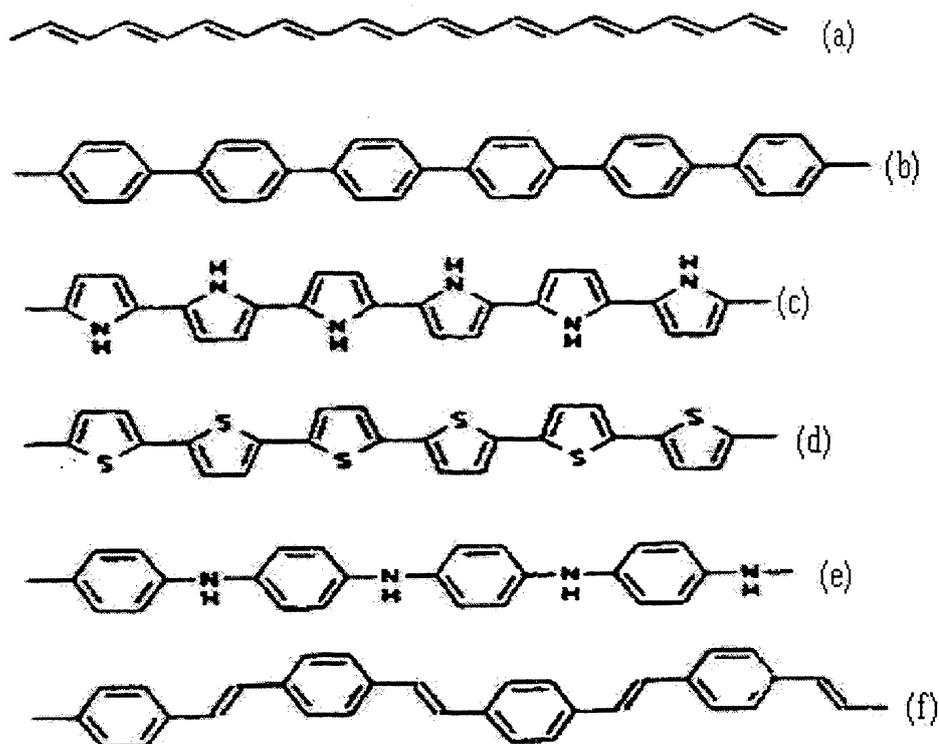


Figura 1.2: Exemplos de polímeros conjugados:(a) Poliacetileno;(b)Polifenileno; (c)Polipirrol; (d)Politiofeno; (e)Polianilina; (f)Poli-(p-fenileno-vinileno).

A sobreposição dos orbitais atômicos p_z produz a separação dos níveis de energia formando um orbital π (ligante) e um orbital π^* (anti-ligante). A ligação σ vem da sobreposição dos orbitais atômicos híbridos sp^2 . Para o caso ideal e unidimensional, os orbitais π e π^* formam uma estrutura de bandas similar a dos semicondutores, ver Fig. 1.4. À temperatura zero absoluto a banda π possui todos os estados eletrônicos ocupados e a banda π^* , todos os estados eletrônicos desocupados. Em física do estado sólido estas bandas são chamadas, respectivamente, de bandas de valência e de condução.[12]

Polímeros como o PPV, em dispositivos típicos, possuem comprimento de conjugação curto, em média 6 ou 7 monômeros. Por isso, em vez de bandas de energia, têm-se um conjunto discreto de níveis de energia e torna-se mais apropriado falar em HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de segmentos da cadeia polimérica, correspondendo a orbitais moleculares localizados. Para o comprimento médio de conjugação o espaçamento dos níveis é de vários kT à temperatura ambiente. Além disso, a energia desses

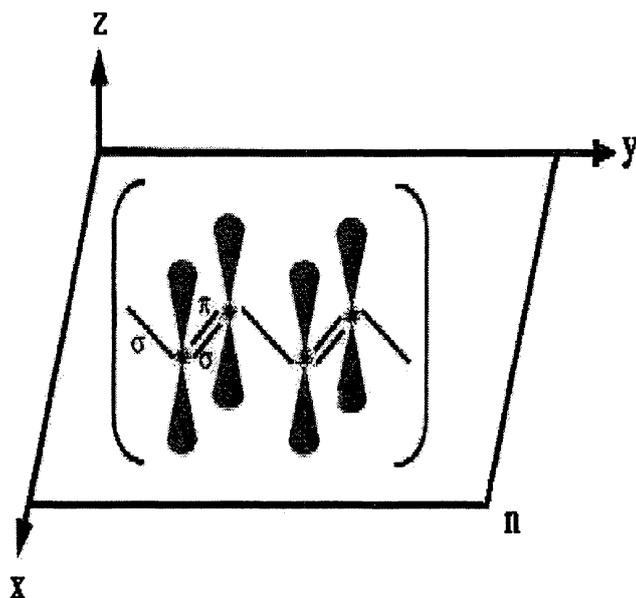


Figura 1.3: Estrutura das ligações químicas do poliacetileno.

HOMOs e LUMOs podem variar com o tamanho dos segmentos, deformações estruturais da cadeia, etc.

O transporte entre esses orbitais moleculares localizados se dá por ativação térmica num processo conhecido como “hopping”. O elétron em um dado orbital molecular localizado pode absorver ou emitir energia vibracional (fônon) e saltar para um orbital molecular distante e com energia diferente da do estado inicial.

1.2 TRANSPORTE DE CARGA EM SISTEMAS DESORDENADOS

O estudo do transporte de carga em sistemas orgânicos desordenados tem um marco importante no trabalho de BäSSLer que desenvolveu o chamado Modelo de Desordem Gaussiana (GDM) [13]. Esse modelo foi empregado inicialmente na modelagem do experimento de tempo-de-vôo, utilizado para medir a mobilidade em materiais orgânicos, com a finalidade de entender a dependência da mobilidade com a temperatura, campo aplicado e desordem energética.

No experimento de tempo-de-vôo, o material é mantido sob uma diferença de potencial constante por dois eletrodos projetados para não injetar portadores no material. Os portadores são criados no interior do material por uma fonte laser e arrastados pelo campo aplicado. Procura-se fazer como que as cargas sejam geradas na proximidade de um dos eletrodos. No

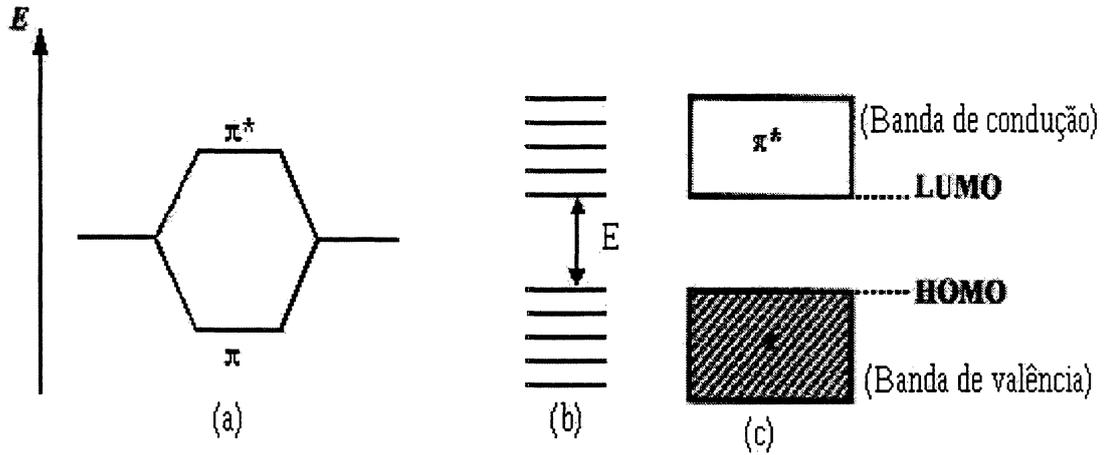


Figura 1.4: Formação de bandas. (a) sobreposição de dois orbitais p_z e o levantamento de sua degenerescência, (b) orbitais formados pela combinação de N orbitais p_z ($N = 10$) e (c) bandas formadas no limite $N \rightarrow \infty$.

experimento é medido o tempo-de-vôo médio de uma carga entre um eletrodo e outro e a mobilidade dos portadores no material é obtida por meio de $\mu = \frac{L}{\langle t \rangle F}$, onde L é o comprimento da amostra, $\langle t \rangle$ é o tempo-de-vôo médio e F é o campo elétrico aplicado.

O modelo implementado por Bäessler considera uma rede cúbica de sítios (que representam orbitais moleculares localizados) cujas energias são distribuídas gaussianamente com energia média $\bar{\epsilon}$ e variância σ . A variância σ mede a desordem energética, ela está relacionada com a largura do pico de eletroluminescência, e é da ordem de 0,1eV para polímeros típicos usados em dispositivos. O “hopping” de um sítio de energia ϵ_i para um outro sítio de energia ϵ_j ocorre com uma taxa dada por

$$\nu_{ij} = \nu_0 \exp(-2\gamma\Delta R_{ij}) \begin{cases} \exp\left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_j}{kT}\right) & \epsilon_j > \epsilon_i \\ 1 & \epsilon_j < \epsilon_i, \end{cases} \quad (1.1)$$

onde ΔR_{ij} é a distância entre os sítios e γ é um parâmetro que representa o decaimentos das funções de onda eletrônicas. Essa taxa é conhecida como a taxa de Miller-Abrahams [14] e corresponde a absorção/emissão de um único fônon, ver seção 2.3.

Para um elétron em um sítio i se considera a probabilidade de “hopping” para algum de seus vizinhos dentro de um cubo de $7 \times 7 \times 7$ sítios. A probabilidade de um elétron pular para um sítio j é

$$P_{ij} = \frac{\nu_{ij}}{\sum_{n \neq i} \nu_{in}}. \quad (1.2)$$

Com as probabilidades determinadas, um número aleatório determina para qual dos vizinhos o elétron irá se deslocar, o processo é repetido até se determinar o caminho do elétron de um eletrodo ao outro. O tempo médio que o elétron ficou no sítio i é dado por

$$t_i \propto \frac{1}{\sum_{n \neq i} \nu_{in}}, \quad (1.3)$$

a soma desses tempos de espera determina $\langle t \rangle$, o tempo-de-vôo.

Nessa dissertação utilizaremos basicamente as mesmas hipóteses do GDM (desordem energética gaussiana, transporte por ativação térmica) mas faremos uso de uma equação Mestre para determinar a dinâmica das populações nos orbitais localizados ao invés de usar uma simulação de Monte-Carlo.

Também não modelaremos o experimento de tempo-de-vôo e sim um dispositivo metal/orgânico/metal, por esta razão teremos que investigar como incorporar a injeção na equação Mestre. O transporte no interior do material orgânico será, como no GDM, governado por uma taxa. Consideraremos dois casos: a taxa de Miller-Abrahams, como no caso GDM original, e a taxa polarônica (processos que envolvem a deformação molecular dos sítios de origem e de destino). Nesse dispositivo temos uma alta densidade de portadores injetados no material orgânico, por essa razão, incluímos o princípio de exclusão de Pauli, utilizando um equação mestra fermiônica, e o efeito de carga espacial. Esses dois efeitos não estão incluídos no GDM original.

No capítulo 2 discutiremos as propriedades gerais de equações mestras e as taxas de “hopping” de Miller-Abrahams e polarônica, utilizadas para descrever o transporte em sistemas orgânicos.

Nos capítulos 3 e 4 estudaremos os conceitos básicos e os modelos geralmente utilizados na literatura para descrever os processos de injeção e transporte de portadores de carga.

No capítulo 5 modelaremos um dispositivo metal/orgânico/metal utilizando uma equação mestra fermiônica para descrever a dinâmica das populações nos orbitais localizados. Proporemos um modelo unidimensional para a taxa de transição metal/orgânico e incorporaremos a injeção na equação mestra. Calcularemos as correntes de injeção e estacionária, investigando suas dependências com o campo aplicado, temperatura e desordem energética. Incorporaremos o efeito de carga espacial na corrente estacionária e estudaremos como ele influencia nas características $I - V$ do sistema, observaremos, ainda, o perfil de energia dos sítios e das populações estacionárias.

O modelo utilizado para descrever o dispositivo inclui a injeção de portadores, o transporte

de portadores e os efeitos de carga espacial no material orgânico. O modelo é capaz de descrever tanto a corrente limitada pela injeção quanto a corrente limitada por carga espacial, ele incorpora de maneira natural o transporte ativado termicamente e a desordem energética típicos de materiais orgânicos desordenados. Além disso o modelo da injeção de portadores contempla a emissão termiônica, no limite de altas temperaturas, e a emissão de campo, no limite de baixas temperaturas.

O estudo realizado é de grande interesse e importância, pois elucidando os processos de injeção e transporte, seremos capazes de entender o funcionamento de vários dispositivos construídos com materiais orgânicos e assim melhorar a eficiência desses dispositivos. Melhorar o desempenho de dispositivos, tais como LEDs poliméricos, requer um entendimento completo de processos básicos que controlam as características do dispositivo. Os processos básicos, no caso de LEDs, são a injeção de portadores de carga, o transporte de portadores de carga, a interação elétron-buraco (formação de excitons) e a recombinação radiativa. Através desse trabalho esperamos contribuir para o entendimento desses sistemas de natureza tão complexa.

Capítulo 2

EQUAÇÃO MESTRA

A equação mestra é uma equação que determina a evolução temporal das probabilidades de um sistema se encontrar em cada microestado possível. A equação mestra que iremos considerar se escreve da seguinte maneira [15]

$$\frac{dP_n}{dt} = \sum_{n'} (W_{nn'} P_{n'} - W_{n'n} P_n), \quad (2.1)$$

onde P_n é a probabilidade do sistema estar no estado n e $W_{nn'}$ é a taxa de transição para que o sistema mude do estado n' para o estado n . As taxas de transição W são determinadas pela regra de ouro de Fermi, e devem obedecer ao princípio do balanço detalhado. Elas serão discutidas mais detalhadamente nas próximas seções.

A equação mestra trata da evolução temporal da probabilidade do sistema se encontrar em cada um dos estados que compõem o universo de estados. A diferença na equação mestra para sistemas de muitas partículas distinguíveis, bósons e férmions, está no universo dos estados possíveis.

Para exemplificar iremos considerar o caso simples de N partículas em 2 estados quânticos. No caso distinguível, um conjunto de N partículas, possui um universo de 2^N estados. No caso bosônico, um conjunto de N bósons possui um universo de $N + 1$ estados, definidos pelos números de ocupação. E no caso fermiônico, cada estado também é definido pelos números de ocupação, mas devido ao princípio de exclusão de Pauli, esses só podem ser iguais a 0 ou 1.

2.1 EQUAÇÃO MESTRA PARA AS PROBABILIDADES

Para ilustrar a equação para as probabilidades vamos considerar um caso simples de 2 estados de uma partícula, A e B , e descrever a dinâmica de $P(n_A, n_B)$ nos três casos (partículas distinguíveis, bósons e férmions). $P(n_A, n_B)$ é a probabilidade de encontrarmos n_A partículas no estado A e n_B partículas no estado B . Suponha que as taxas de transição para uma única partícula sejam:

$$r : A \rightarrow B.$$

$$s : B \rightarrow A.$$

Ilustraremos o caso de um sistema aberto, para isso introduzimos um estado R para representar um reservatório de partículas, estabelecendo que ele só troca partículas com o estado A . Definimos as taxas de transição para uma única partícula:

$$t : R \rightarrow A.$$

$$t' : A \rightarrow R.$$

Sendo n_R o número fixo de partículas no reservatório, temos as equações:

i) **Caso distinguível:**

$$\begin{aligned} \frac{dP(n_A, n_B)}{dt} = & (n_A + 1)rP(n_A + 1, n_B - 1) + (n_B + 1)sP(n_A - 1, n_B + 1) \\ & - [(n_A)r + (n_B)s]P(n_A, n_B) - [(n_R)t + (n_A)t']P(n_A, n_B) \\ & + (n_R)tP(n_A - 1, n_B) + (n_A + 1)t'P(n_A + 1, n_B). \end{aligned} \quad (2.2)$$

ii) **Caso bosônico:**

$$\begin{aligned} \frac{dP(n_A, n_B)}{dt} = & (n_A + 1)(n_B)rP(n_A + 1, n_B - 1) + (n_B + 1)(n_A)sP(n_A - 1, n_B + 1) \\ & - [(n_A)(n_B + 1)r + (n_B)(n_A + 1)s]P(n_A, n_B) - [(n_R)(n_A + 1)t \\ & + (n_A)(n_R + 1)t']P(n_A, n_B) + (n_R)(n_A)tP(n_A - 1, n_B) \\ & + (n_A + 1)(n_R + 1)t'P(n_A + 1, n_B). \end{aligned} \quad (2.3)$$

iii) **Caso fermiônico:**

$$\begin{aligned}
\frac{dP(n_A, n_B)}{dt} = & (n_A + 1)(2 - n_B)rP(n_A + 1, n_B - 1) \\
& + (n_B + 1)(2 - n_A)sP(n_A - 1, n_B + 1) \\
& - [(n_A)(1 - n_B)r + (n_B)(1 - n_A)s]P(n_A, n_B) \\
& - [(n_R)(1 - n_A)t + (n_A)(1 - n_R)t']P(n_A, n_B) \\
& + (n_R)(2 - n_A)tP(n_A - 1, n_B) + (n_A + 1)(1 - n_R)t'P(n_A + 1, n_B).
\end{aligned} \tag{2.4}$$

No caso de partículas distinguíveis definimos $P(n_A, n_B)$ como a soma das probabilidades do sistema se encontrar em quaisquer dos $C_N^{n_A} = \frac{N!}{(N-n_A)!n_A!}$ estados que contém n_A partículas no estado A .

Nos casos fermiônico e bosônico, os fatores de reforço relacionados ao número de partículas no estado de destino tem sua origem na forma das funções de onda de muitos férmions ou bósons e na hipótese de que as taxas de transição são determinadas pela regra de ouro de Fermi como um elemento de matriz de um operador de 1-corpo.

2.2 EQUAÇÃO MESTRA PARA AS OCUPAÇÕES

Utilizando as equações das probabilidades podemos obter a evolução temporal das ocupações de cada estado de uma partícula. Para isso definimos

$$\langle n_A \rangle = \sum_{n_A, n_B} n_A P(n_A, n_B)$$

onde a soma é sobre todas as ocupações físicas. Multiplicando as equações para $P(n_A, n_B)$ por n_A e n_B e fazendo a soma obtemos:

i) **Caso distinguível:**

$$\frac{d\langle n_A \rangle}{dt} = -r\langle n_A \rangle + s\langle n_B \rangle + t\langle n_R \rangle - t'\langle n_A \rangle, \tag{2.5}$$

$$\frac{d\langle n_B \rangle}{dt} = r\langle n_A \rangle - s\langle n_B \rangle. \tag{2.6}$$

ii) **Caso bosônico:**

$$\begin{aligned}
\frac{d\langle n_A \rangle}{dt} = & -r\langle n_A n_B \rangle - r\langle n_A \rangle + s\langle n_A n_B \rangle \\
& + s\langle n_B \rangle + (n_R)t(1 + \langle n_A \rangle) - (n_R + 1)t'\langle n_A \rangle,
\end{aligned} \tag{2.7}$$

$$\frac{d\langle n_B \rangle}{dt} = r\langle n_A n_B \rangle + r\langle n_A \rangle - s\langle n_A n_B \rangle - s\langle n_B \rangle. \tag{2.8}$$

iii) Caso fermiônico:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle n_A \rangle}{dt} &= r\langle n_A n_B \rangle - r\langle n_A \rangle - s\langle n_A n_B \rangle \\ &\quad + s\langle n_B \rangle + (n_R)t(1 - \langle n_A \rangle) - t'\langle n_A \rangle(1 - n_R), \end{aligned} \quad (2.9)$$

$$\frac{d\langle n_B \rangle}{dt} = -r\langle n_A n_B \rangle + r\langle n_A \rangle + s\langle n_A n_B \rangle - s\langle n_B \rangle. \quad (2.10)$$

No caso dos sistemas que vamos tratar em seguida a população do reservatório é constante e permanece em equilíbrio a uma temperatura T e com potencial químico μ_R . Cada estado A , B e R , possui energia E_A , E_B e E_R . Quando as taxas de transição obedecem ao balanço detalhado,

$$\begin{aligned} s &= r \exp \left[\frac{(E_B - E_A)}{kT} \right], \\ t &= t' \exp \left[\frac{(E_R - E_A)}{kT} \right], \end{aligned} \quad (2.11)$$

a distribuição de Boltzmann é a solução estacionária do sistema de equações para partículas distinguíveis

$$\begin{aligned} t\langle n_R \rangle &= t'\langle n_A \rangle; \\ r\langle n_A \rangle &= s\langle n_B \rangle \Rightarrow \begin{cases} \langle n_A \rangle = \exp \left[-\frac{(E_A - \mu_R)}{kT} \right] \\ \langle n_B \rangle = \exp \left[-\frac{(E_B - \mu_R)}{kT} \right] \end{cases} \end{aligned} \quad (2.12)$$

onde $n_R = \exp \left[-\frac{(E_R - \mu_R)}{kT} \right]$. Em equilíbrio, μ_R torna-se o potencial químico do sistema (A, B) .

Observamos que para os casos bosônico e fermiônico aparece a média $\langle n_A n_B \rangle$ nas equações para as ocupações. Nesses casos vamos precisar supor que as probabilidades são não-correlacionadas, $P(n_A, n_B) = p(n_A)p(n_B)$. De outra maneira obteríamos uma hierarquia de equações, com a equação para $\langle n_A n_B \rangle$ envolvendo $\langle n_A^2 n_B \rangle$, etc. Próximo ao estado estacionário e em um sistema aberto e sem interações, essa hipótese de fato se verifica.

Fazendo essa hipótese, $\langle n_A n_B \rangle = \langle n_A \rangle \langle n_B \rangle$, e se as taxas obedecem ao balanço detalhado, Eq. (2.11), as distribuições de Bose e Fermi são as soluções estacionárias do sistema de equações resultante.

Caso bosônico:

$$\begin{aligned} t\langle n_R \rangle(1 + \langle n_A \rangle) &= t'\langle n_A \rangle(n_R + 1); \\ r\langle n_A \rangle(1 + \langle n_B \rangle) &= s\langle n_B \rangle(1 + \langle n_A \rangle) \Rightarrow \begin{cases} \langle n_A \rangle = \left[\exp \left[\frac{(E_A - \mu_R)}{kT} \right] - 1 \right]^{-1} \\ \langle n_B \rangle = \left[\exp \left[\frac{(E_B - \mu_R)}{kT} \right] - 1 \right]^{-1} \end{cases} \end{aligned} \quad (2.13)$$

onde foi usado $n_R = \left[\exp \left[\frac{(E_R - \mu_R)}{kT} \right] - 1 \right]^{-1}$.

Caso fermiônico:

$$\begin{aligned} t(n_R)(1 - \langle n_A \rangle) &= t' \langle n_A \rangle (1 - n_R); \\ r \langle n_A \rangle (1 - \langle n_B \rangle) &= s \langle n_B \rangle (1 - \langle n_A \rangle) \Rightarrow \begin{cases} \langle n_A \rangle = \left[\exp \left[\frac{(E_A - \mu_R)}{kT} \right] + 1 \right]^{-1} \\ \langle n_B \rangle = \left[\exp \left[\frac{(E_B - \mu_R)}{kT} \right] + 1 \right]^{-1} \end{cases} \end{aligned} \quad (2.14)$$

onde foi usado $n_R = \left[\exp \left[\frac{(E_R - \mu_R)}{kT} \right] + 1 \right]^{-1}$.

2.3 AS TAXAS DE TRANSIÇÃO

As taxas de transição na equação mestra são calculadas a partir de modelos microscópicos para a dinâmica eletrônica, usando a regra de ouro de Fermi. A desordem em sólidos, como por exemplo em polímeros, resulta na formação de estados localizados, o transporte de carga nesse caso ocorre via tunelamento entre os estados localizados. Esse tunelamento de portadores de um sítio para um sítio vizinho é assistido por vibrações moleculares e é denominado “hopping”.

O que desejamos conhecer é com que taxa um elétron muda de um estado localizado $|\psi_i\rangle$ para um estado localizado $|\psi_f\rangle$. Essa transição é intermediada pelas vibrações térmicas das moléculas no material orgânico, assim a transição não é apenas do estado eletrônico mas também do estado vibracional do sistema.

As taxas que são comumente usadas quando se discute transporte por “hopping” em polímeros conjugados são as taxas de *Miller-Abrahams* e a *polarônica*.

2.3.1 TAXA DE MILLER-ABRAHAMS

Para a determinação da taxa de “hopping” de Miller-Abrahams é assumido que o acoplamento entre a carga e os modos de vibração (acoplamento elétron-fônon) é fraco. Escrevemos o Hamiltoniano do sistema como $\hat{T}_e + \hat{V}_{e-ion} + \hat{H}_{vib}$, onde $\hat{H}_{vib} = \sum_k \hbar \omega_k (a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2})$, a_k e a_k^\dagger , são, respectivamente, os operadores de destruição e criação de fônons no modo normal k . \hat{T}_e é a energia cinética eletrônica e \hat{V}_{e-ion} é o potencial elétron-íon. [16]

O fator responsável pela interação elétron-fônon é o potencial elétron-íon, que é expandido em primeira ordem no deslocamento dos íons de sua posição de equilíbrio, dando origem a um

potencial externo eletrônico mais um termo na forma

$$\hat{V}_{int} = \sum_k A_k(x)(a_k + a_k^\dagger). \quad (2.15)$$

$A_k(x)$ é uma função da posição do elétron, essa é a parte que atua nas funções eletrônicas; $(a_k + a_k^\dagger)$ é a parte que atua nos estados vibracionais. Utilizando a regra de ouro de Fermi escrevemos a taxa de transição entre os estados $|\psi_i, \{n_k\}\rangle$ (de energia eletrônica ϵ_i) e $|\psi_f, \{n'_k\}\rangle$ (de energia eletrônica ϵ_f) como

$$\frac{2\pi}{\hbar} \sum_k |\langle \psi_f | A_k | \psi_i \rangle|^2 n_k \delta(\epsilon_f - \epsilon_i - \hbar\omega_k), \quad \text{se } \epsilon_i < \epsilon_f; \quad (2.16)$$

$$\frac{2\pi}{\hbar} \sum_k |\langle \psi_f | A_k | \psi_i \rangle|^2 (n_k + 1) \delta(\epsilon_f - \epsilon_i + \hbar\omega_k), \quad \text{se } \epsilon_i > \epsilon_f, \quad (2.17)$$

onde fizemos uma soma sobre todos os possíveis estados finais de vibração.

Se o número de fônons no estado inicial corresponde ao de equilíbrio térmico temos:

$$W = \begin{cases} \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | A | \psi_i \rangle|^2 g(\Delta) (n(\Delta) + 1) & \text{se } \epsilon_i > \epsilon_f; \\ \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | A | \psi_i \rangle|^2 g(\Delta) n(\Delta) & \text{se } \epsilon_i < \epsilon_f, \end{cases} \quad (2.18)$$

como a expressão da taxa de transição eletrônica, onde $n(\Delta) = [\exp(\frac{\Delta}{kT}) - 1]^{-1}$ é o número de fônons em um modo normal de energia $\Delta = |\epsilon_f - \epsilon_i|$ e $g(\Delta)$ é a densidade de modos normais.

Podemos observar que o elemento de matriz inibe transições entre estados eletrônicos muito distantes espacialmente, e que o fator de Planck, $n(\Delta)$, inibe as transições onde a energia do estado final está muito acima da energia do estado inicial.

Essa taxa descreve um processo envolvendo um único fônon, no primeiro caso, $\epsilon_i > \epsilon_f$, temos a emissão de um fônon. No segundo caso, $\epsilon_f > \epsilon_i$, temos a absorção de um fônon. Como a taxa foi obtida da teoria de perturbação em primeira ordem na interação elétron-vibração essa taxa deve ser usada em situações onde esse acoplamento é fraco.

Balanço Detalhado

Dados dois estados eletrônicos A e B com $\epsilon_B > \epsilon_A$, assumindo $W_0 = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | A | \psi_i \rangle|^2 g(\Delta)$ da Eq.(2.18), obtemos as seguintes taxas de transição:

$$W_{B \leftarrow A} = W_0 \frac{1}{e^{(\epsilon_B - \epsilon_A)/kT} - 1}, \quad (2.19)$$

$$W_{A \leftarrow B} = W_0 \frac{e^{(\epsilon_B - \epsilon_A)/kT}}{e^{(\epsilon_B - \epsilon_A)/kT} - 1}. \quad (2.20)$$

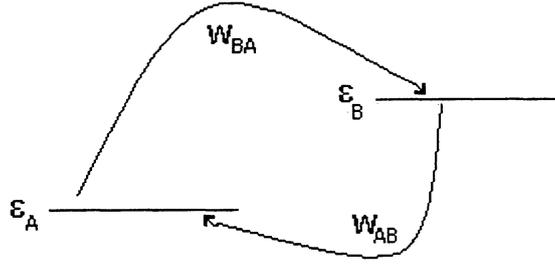


Figura 2.1: Representação da transição eletrônica de um nível A para um nível B , com $\epsilon_B > \epsilon_A$.

Temos então a seguinte relação entre as taxas dos dois processos

$$W_{AB} = W_{BA} \exp \left[\frac{(\epsilon_B - \epsilon_A)}{kT} \right], \quad (2.21)$$

como na Eq.(2.11), as taxas não são independentes, mas obedecem ao balanço detalhado. A equação do balanço detalhado garante que na situação de equilíbrio, não há fluxo líquido de partículas entre os estados.

Supondo que $(\epsilon_B - \epsilon_A) \gg kT$ obtemos a taxa de Miller-Abrahams [14]

$$W_{BA} = W_0 e^{-(\epsilon_B - \epsilon_A)/kT} \quad (2.22)$$

$$W_{AB} = W_0 \quad (2.23)$$

Notamos que o processo que absorve energia térmica tem o fator de Arrhenius enquanto o processo que emite energia térmica é constante.

2.3.2 TAXA POLARÔNICA

Em um cristal molecular com forte interação elétron-fônon, a presença de um elétron em uma determinada molécula desloca átomos adjacentes, alterando suas posições de equilíbrio e alterando a energia eletrônica do orbital molecular. O elétron junto com a deformação molecular criada por ele recebe o nome de pôlaron. A Fig 2.3.2 ilustra a formação de um polaron [17]. Holstein [18] desenvolveu um modelo para estudar a dinâmica de elétrons em um cristal molecu-

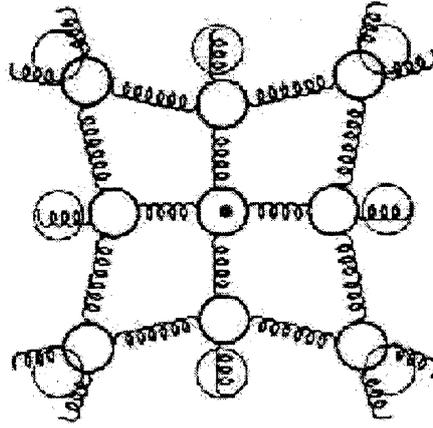


Figura 2.2: Formação de um polaron. O desenho mostra o deslocamento dos átomos de uma rede, devido a presença de um elétron. Tirado da Ref. [17].

lar e a inclusão do efeito da deformação deu origem à taxa de “hopping” conhecida como *taxa de hopping polarônica* (ou taxa de Marcus [19]). No modelo de Holstein os estados que os elétrons podem ocupar são orbitais moleculares de moléculas diatômicas. Essas moléculas possuem um único parâmetro de deformação X_i . Além disso, nesse modelo a energia de um elétron em uma molécula é linearmente dependente do parâmetro de deformação daquela molécula. Explicitamente, a energia do elétron na molécula i , é escrita como $\epsilon_i - AX_i$ (uma aproximação linear para uma função $E(X_i)$ genérica), onde A reflete a intensidade do acoplamento elétron-vibração. Temos,

$$[\hat{T}_e + \hat{V}_i] |\varphi_i\rangle = (\epsilon_i - AX_i) |\varphi_i\rangle, \quad (2.24)$$

onde \hat{T}_e é a energia cinética eletrônica, \hat{V}_i é o potencial (fixo) da molécula i e $|\varphi_i\rangle$ é o orbital molecular centrado nessa molécula.

Como consequência do termo linear obtemos um Hamiltoniano vibracional na forma

$$\hat{H}_{vib} - AX_i = \hat{T}_i \hat{H}_{vib} \hat{T}_i^\dagger - E_p \quad (2.25)$$

onde \hat{H}_{vib} é o Hamiltoniano de vibração original (não perturbado), \hat{T}_i é um operador de translação espacial da coordenada vibracional da molécula i e E_p é uma constante chamada de energia de relaxação da rede (ou energia de ligação do pôlaron). Essa energia mede a diferença entre as energias dos estados fundamentais de vibração com e sem a presença do elétron.

Claramente os autoestados desse Hamiltoniano vibracional são os autoestados originais mo-

dificados pelo deslocamento da coordenada vibracional da molécula i

$$\left[\hat{T}_i \hat{H}_{vib} \hat{T}_i^\dagger - E_p \right] \hat{T}_i |\{n_k\}\rangle = \left[\sum_k (n_k + \frac{1}{2}) \hbar \omega_k - E_p \right] \hat{T}_i |\{n_k\}\rangle. \quad (2.26)$$

Dessa forma, a base natural a utilizar nesse modelo é o estado polarônico,

$$|\varphi_i\rangle \hat{T}_i |\{n_k\}\rangle, \quad (2.27)$$

que corresponde a um elétron no orbital molecular i mais as vibrações da rede modificada pela deformação da molécula i .

Esse pôlaron pode efetuar transição para orbitais moleculares vizinhos devido a o termo eletrônico de “hopping”,

$$\langle \varphi_n | \Delta \hat{V}_i | \varphi_i \rangle = -J \delta_{n,i\pm 1}, \quad (2.28)$$

onde $\Delta \hat{V}_i$ é a diferença entre o potencial devido a todas as moléculas e o potencial da molécula i (como no Hamiltoniano *tight-binding* usual) e J é a integral de transferência entre moléculas vizinhas.

Emin [20] obteve uma expressão para a taxa de hopping no limite de fraca dispersão (moléculas vibrando quase-independentemente) e pequeno J ($J \ll E_p$, pôlaron pequeno). Para altas temperaturas ($\hbar\omega_0 \ll kT$) temos a taxa polarônica:

$$W = \frac{J^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{2E_p kT}} \exp \left[-\frac{(\epsilon_f - \epsilon_i + 2E_p)^2}{8E_p kT} \right], \quad (2.29)$$

onde $E_p = \frac{A^2}{2M\omega_0^2}$ é a energia de ligação do polaron, ω_0 é a freqüência de vibração molecular e M é a massa efetiva da vibração molecular. Note que $M\omega_0^2$ pode ser visto como a constante de mola efetiva da molécula, moléculas facilmente deformáveis dando origem a grandes valores de E_p .

Balanco Detalhado

Dados os estados eletrônicos A e B com $\epsilon_B > \epsilon_A$ obtemos as seguintes taxas de transição:

$$W_{B \leftarrow A} = C \exp \left[-\frac{(\epsilon_B - \epsilon_A + 2E_p)^2}{8E_p kT} \right], \quad (2.30)$$

$$W_{A \leftarrow B} = C \exp \left[-\frac{(\epsilon_A - \epsilon_B + 2E_p)^2}{8E_p kT} \right]. \quad (2.31)$$

Temos então que as taxas dos dois processos obedecem ao balanço detalhado:

$$W_{AB} = W_{BA} \exp \left[\frac{(\epsilon_B - \epsilon_A)}{kT} \right]. \quad (2.32)$$

Capítulo 3

MECANISMOS DE INJEÇÃO

Nesse capítulo iremos descrever alguns modelos de injeção comumente encontrados na literatura. Estudar o mecanismo de injeção de portadores é de fundamental importância para entender e melhorar a eficiência de dispositivos orgânicos, pois o processo de injeção de portadores desempenha um papel dominante na determinação da performance de vários dispositivos tais como LEDs poliméricos, fotodetectores e células solares.

3.1 EMISSÃO TERMIÔNICA

Um mecanismo de injeção de carga é a emissão termiônica a qual pode ser calculada usando o modelo de *Richardson-Schottky* [21]. Esse modelo descreve a emissão dos portadores de carga que absorvem energia térmica suficiente para escapar de um eletrodo metálico para o vácuo (o caso onde a carga é injetada em um isolante será discutida depois). Para um elétron ser injetado do eletrodo metálico para o vácuo, ele deve adquirir energia térmica suficiente para transpor o máximo de um potencial $W(x)$, formado pela superposição do potencial elétrico externo e do potencial de ligação coulombiano do elétron com sua carga imagem:

$$W(x) = \xi + \phi_m - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x} - eFx, \quad (3.1)$$

onde ϕ_m é a função trabalho do metal, ξ é a energia de Fermi (o zero de energia corresponde a energia de um elétron em repouso no interior do metal, ver Fig 3.1), x é a distância da interface metal/vácuo, e é a carga elementar, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo e F é o módulo do campo externo aplicado [22]. O máximo de $W(x)$ é localizado a uma distância x_m da interface, onde a força imagem é igual à força do campo externo no elétron: $\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x_m^2} = eF$.

$$x_m = \sqrt{\frac{e}{16\pi\epsilon_0 F}} \quad (3.2)$$

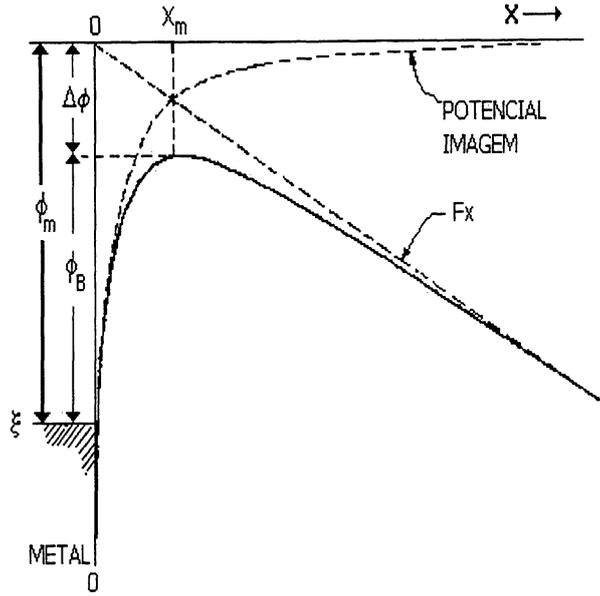


Figura 3.1: Energia potencial do elétron nas proximidades de uma interface metal/vácuo. A função trabalho do metal é ϕ_m . A barreira é diminuída de $\Delta\phi$ quando um campo elétrico é aplicado. Tirado da Ref.[22]

A força imagem e o campo externo juntos diminuem a barreira de potencial por, ver Fig. 3.1,

$$\Delta\phi = \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x_m} + eFx_m = \sqrt{\frac{e^3 F}{4\pi\epsilon_0}}. \quad (3.3)$$

Então o valor efetivo da função trabalho é dada por

$$\phi_B = \phi_m - \Delta\phi. \quad (3.4)$$

O cálculo da emissão termiônica é feito considerando que o elétron transpõe uma barreira unidimensional na direção x . A energia de um elétron livre, fora do metal, é dada por

$$E = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \xi + \phi_B. \quad (3.5)$$

A densidade de corrente é determinada pelo número de elétrons com $p_x > 0$. Obtemos para o módulo da densidade de corrente

$$J = \int_0^\infty dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \frac{p_x 2e}{m h^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\xi}{kT}\right) + 1}, \quad (3.6)$$

onde $\frac{p_x}{m}$ é a velocidade do elétron na direção x , k é a constante de Boltzmann e h é a constante de Planck. O cálculo da corrente de injeção termiônica é feito no limite de baixas temperaturas, $e\phi_B \gg kT$, e encontramos

$$J_{RS} = \frac{4\pi emk^2 T^2}{h^3} \exp(-\phi_m/kT) \exp\left(\beta_0 \sqrt{F}\right), \quad (3.7)$$

com $\beta_0 = \sqrt{e^3/4\pi\epsilon_0 k^2 T^2}$.

Ignorando o termo Coulombiano na Eq. (3.1), a corrente de injeção se torna independente do campo aplicado. Essa é a corrente conhecida como corrente de Richardson-Dushman.

$$J_{RD} = \frac{4\pi emk^2 T^2}{h^3} \exp(-\phi_m/kT). \quad (3.8)$$

Para campos suficientemente altos, a espessura da barreira começa a se aproximar da ordem da magnitude do comprimento de onda dos elétrons mais energéticos do metal. Nesse caso alguns elétrons tunelam através da barreira, e a dependência da corrente de emissão com a temperatura e com o campo possui um comportamento diferente da descrita pela equação Richardson-Schottky. O efeito do tunelamento na corrente de injeção será tratado mais adiante.

3.2 EQUAÇÃO DE RICHARDSON-SCHOTTKY PARA SÓLIDOS ISOLANTES

A expressão da corrente termiônica determinada acima para uma interface metal-vácuo, frequentemente é usada para descrever as características $J-V$ em dispositivos Metal/Isolante/Metal quando o mecanismo limitante para o transporte de portadores encontra-se na injeção de portadores de carga na interface metal/isolante, ver Fig. 3.2(c). Simmons [23] mostrou como modificar a expressão de Richardson-Schottky, levando em conta que no isolante a corrente se escreve como

$$J = en(x)\mu F(x), \quad (3.9)$$

onde $n(x)$ é a densidade de carga a uma distância x do cátodo, $F(x)$ é o módulo do campo elétrico e μ é a mobilidade do elétron no isolante. Na interface, $x = 0$, temos

$$J = en_0\mu F_0, \quad (3.10)$$

onde a densidade de portadores com energia suficiente para deixar o metal é

$$n_0 = 2 \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \exp(-\phi_m/kT) \exp\left(\beta\sqrt{F_0}\right), \quad (3.11)$$

onde F_0 é o módulo do campo elétrico na interface, $\beta = \sqrt{e^3/4\pi\epsilon k^2 T^2}$, ϵ é a constante dielétrica do isolante e as outras constantes possuem seus significados usuais.

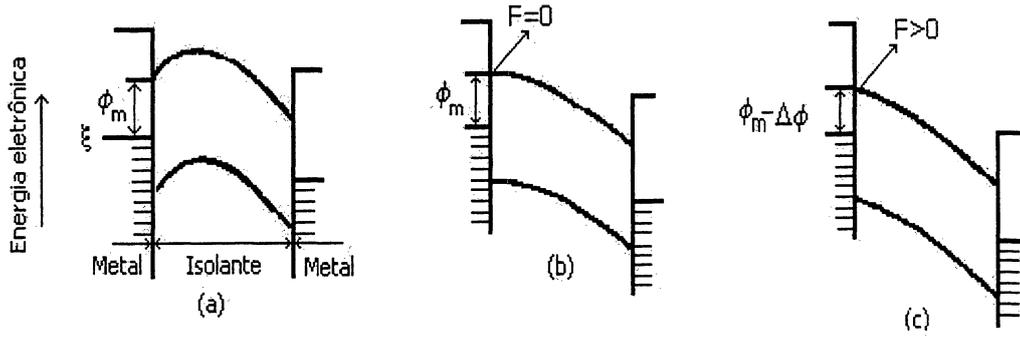


Figura 3.2: Diagrama de banda de energia da junção metal/isolante/metal. a) condição de corrente limitada por carga espacial, note a barreira eletrostática criada pelas cargas acumuladas; b) transição da condição de corrente limitada por carga espacial para corrente limitada pela injeção; e c) condição da corrente limitada pela injeção, a barreira é determinada pela posição do nível de condução relativo ao nível de Fermi. Tirado da Ref.[23]

Substituindo (3.11) em (3.10) chegamos a

$$J_S = 2e \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \mu F_0 \exp(-\phi_m/kT) \exp(\beta \sqrt{F_0}) \quad (3.12)$$

Para comparar as expressões (3.12) e (3.7), calculamos os pré-fatores das exponenciais para $T = 300\text{K}$, temos (fazendo $\epsilon = \epsilon_0$)

$$J_{RS} = (1,08 \times 10^7) \exp(-\phi_m/kT) \exp(\beta_0 \sqrt{F_0}) [\text{A}/\text{cm}^2],$$

$$J_S = (1,6) F_0 \mu \exp(-\phi_m/kT) \exp(\beta_0 \sqrt{F_0}) [\text{A}/\text{cm}^2].$$

Assumindo $\mu = 10\text{cm}^2/\text{V.s}$ e a mesma altura de barreira ϕ_m , podemos ver que campos (na interface) de $10^6 \text{ V}/\text{cm}$ são necessários para a característica $J - V$ ser descrita pela equação (3.7).

A Fig. 3.2, mostra os diagramas de energia para um isolante sobre várias condições de tensão aplicada. A Fig. 3.2(a) mostra o diagrama de energia em uma situação de corrente limitada por carga espacial. A baixas tensões, o cátodo injeta mais elétrons do que o isolante consegue drenar, conseqüentemente existe uma região de acúmulo de carga negativa nas proximidades do cátodo e a criação de uma barreira eletrostática para a injeção. A Fig. 3.2(b) ilustra o estágio transicional, a barreira eletrostática é menor pois o campo mais elevado é capaz de drenar as cargas acumuladas e o ponto onde o campo é nulo coincide com a interface. A Fig. 3.2(c) ilustra

o processo de condução limitada pela injeção. A barreira de injeção é determinada pela posição no nível de condução relativa ao nível de Fermi do metal e independe da tensão aplicada.

3.3 EMISSÃO DE CAMPO

Para campos suficientemente altos, não apenas os elétrons com energia superior a $\phi_B + \xi$ contribuem para corrente, elétrons com energia inferior podem sair do metal pelo efeito túnel, em um processo descrito pelo modelo de *Fowler-Nordheim* [24].

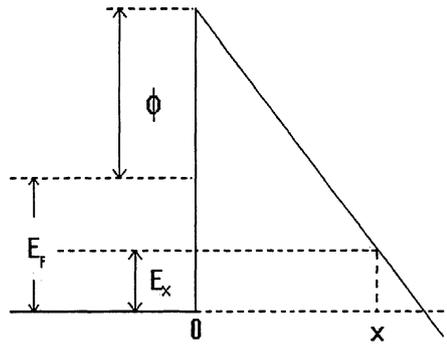


Figura 3.3: Esquema de banda de energia para uma junção metal/vácuo/metal com campo elétrico externo aplicado

Por simplicidade vamos ignorar o efeito Schottky, o termo Coulombiano na Eq. (3.1), e considerar o caso de uma barreira triangular como mostrado na Fig. 3.3. O zero da energia, como na seção anterior, corresponde a energia de um elétron em repouso no interior do metal. Se um campo elétrico constante é aplicado, os elétrons fora do metal experimentam uma energia potencial $W(x) = -eFx + \xi + \phi_m$. Como as cargas livres neutralizam o campo no interior do metal, a contribuição do campo para a energia potencial só ocorre fora do metal. Definimos a parte x da energia como

$$E_x = E - \frac{p_y^2}{2m} - \frac{p_z^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} + W(x), \quad (3.13)$$

onde E é a energia total do elétron, m é a massa do elétron (vamos ignorar a diferença entre a

massa efetiva do elétron no interior do metal e a massa do elétron no vácuo) e $W(x)$ é a energia potencial.

A corrente de tunelamento é encontrada integrado-se, para todos os valores possíveis de energia, o fluxo em equilíbrio térmico dos elétrons incidentes na superfície do metal, $N(E_x)$, vezes a probabilidade de que um elétron penetre a barreira, $D(E_x)$:

$$J_T = e \int_0^{\infty} N(E_x) D(E_x) dE_x. \quad (3.14)$$

A função $N(E_x)$ é chamada de função suprimento e $D(E_x)$ de coeficiente de transmissão.

A função suprimento é determinada pela densidade de elétrons no interior do metal com momento linear no intervalo dp_x , dp_y e dp_z ,

$$dn = \frac{2}{h^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\xi}{kT}\right) + 1} dp_x dp_y dp_z. \quad (3.15)$$

O fluxo de elétrons com coordenada x do momento no intervalo p_x e $p_x + dp_x$ é calculado multiplicando a equação acima pela componente da velocidade na direção x e integrando sobre todos os valores de p_y e p_z

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2}{h^3} \frac{p_x}{m} \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\xi}{kT}\right) + 1} dp_x dp_y dp_z. \quad (3.16)$$

De acordo com a expressão de energia E_x , $p_x dp_x$ é equivalente a $m dE_x$ ($W = 0$ no interior do metal). Fazendo as devidas substituição de variáveis obtemos o fluxo de elétrons, incidentes na superfície do metal, com energia no intervalo dE_x , pela definição, $N(E_x) dE_x$:

$$N(E_x) dE_x = \frac{2}{h^3} dE_x \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp_y dp_z}{\exp\left[\left(\frac{E_x-\xi}{kT}\right) + \left(\frac{p_y^2+p_z^2}{2mkT}\right)\right] + 1}. \quad (3.17)$$

A integral dupla pode ser facilmente calculada utilizando coordenadas polares, o que resulta

$$N(E_x) = \frac{4\pi mkT}{h^3} \ln \left[1 + \exp\left(\frac{\xi - E_x}{kT}\right) \right]. \quad (3.18)$$

A probabilidade de tunelamento para uma barreira de potencial triangular pode ser calculada com o auxílio da aproximação WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin) [25]. Segundo esta aproximação, o fator determinante para o cálculo da probabilidade de tunelamento está na extensão da região classicamente proibida a ser atravessada pela partícula. O coeficiente de transmissão, dado pela aproximação WKB, se escreve:

$$D(E_x) = \exp \left[- \int_0^{x_1} \sqrt{\frac{8m}{\hbar^2} (-eFx + \xi + \phi_m - E_x)} dx \right], \quad (3.19)$$

onde x_1 é o ponto de retorno clássico para a partícula com energia E_x . A integral acima pode ser facilmente calculada, o que resulta em

$$D(E_x) = \exp \left[- \frac{4\sqrt{2m}(\xi + \phi_m - E_x)^{3/2}}{3eF\hbar} \right]. \quad (3.20)$$

Substituindo as Eqs. (3.18) e (3.20) acima na expressão da densidade de corrente, Eq. (3.14), obtemos

$$J_T = \frac{4\pi m k T e}{h^3} \int_0^\infty \exp \left[- \frac{4\sqrt{2m}(\xi + \phi_m - E_x)^{3/2}}{3eF\hbar} \right] \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\xi - E_x}{kT} \right) \right] dE_x. \quad (3.21)$$

A aproximação de Fowler-Nordheim consiste em usar

$$\ln \left[1 + \exp \left(\frac{\xi - E_x}{kT} \right) \right] = \begin{cases} \frac{1}{kT}(\xi - E_x), & E_x < \xi \\ 0, & E_x > \xi \end{cases} \quad (3.22)$$

Esta aproximação só é válida para baixas temperaturas ou altas barreiras de potencial, ou seja, para $\phi_m \gg kT$, para outros casos ver [26].

A função suprimido diminui à medida que a energia aumenta. Por outro lado, a probabilidade de tunelamento aumenta com aumento da energia das partículas. Desta forma, podemos assumir que a contribuição predominante para a corrente de tunelamento provem dos portadores de carga com energia ao redor do nível de Fermi, de maneira que a probabilidade de tunelamento pode ser aproximada pelos dois primeiros termos de uma expansão em série de Taylor do argumento da exponencial de $D(E_x)$, na vizinhança de $E_x = \xi$. Obtemos

$$J_T = \frac{4\pi mkTe}{h^3} \exp\left[-\frac{4\sqrt{2m\phi_m^3}}{3eF\hbar}\right] \int_0^\xi \frac{(\xi - E_x)}{kT} \exp\left[-\frac{2\sqrt{2m\phi_m}}{eF\hbar}(\xi - E_x)\right] dE_x. \quad (3.23)$$

Calculando a integral acima encontramos

$$J_T = \frac{e^3 F^2}{8\pi h\phi_m} \exp\left[-\frac{4\sqrt{2m\phi_m^3}}{3\hbar eF}\right]. \quad (3.24)$$

Capítulo 4

CARGA ESPACIAL

Nesse capítulo estudaremos alguns modelos encontrados na literatura os quais descrevem o efeito da carga espacial na corrente. As cargas injetadas para o interior de um isolante podem criar regiões onde a neutralidade de carga não se verifica. A carga líquida em um determinado ponto no interior do isolante gera um campo elétrico que deve ser adicionado ao campo gerado pelos eletrodos (campo aplicado).

As características e a magnitude dos efeitos de carga espacial são determinados pela presença de estados localizados no material capazes de aprisionar cargas.

Para ilustrar o efeito de carga espacial, vamos considerar que o material isolante possui uma banda de condução onde os elétrons se movimentam com mobilidade μ (independente do campo). Vale lembrar que essa hipótese não necessariamente se aplica aos materiais orgânicos desordenados que queremos estudar, embora o tratamento a seguir seja por vezes usado para esses materiais.

Considere um dispositivo eletrodo/isolante/eletrodo, onde os eletrodos são constituídos do mesmo metal, e onde temos injeção unipolar (um único tipo de portador). Considere ainda que os contatos são ôhmicos; entende-se por contato ôhmico aquele que é capaz de fornecer mais portadores de carga por unidade de tempo do que a amostra pode transportar. Nessas circunstâncias o campo elétrico F no contato injetor é tomado como sendo zero (ver Fig. 3.2).

De uma maneira geral a característica $J - V$ do regime de corrente limitada por carga espacial é determinada pelo seguinte par de equações:

$$J = eD \frac{dn(x)}{dx} + en(x)\mu F(x), \quad (4.1)$$

$$\frac{dF}{dx} = \frac{-e[n(x) - n_0 + n_t(x)]}{\epsilon}, \quad (4.2)$$

onde o primeiro termo da equação (4.1) refere-se à corrente de difusão e o segundo à corrente de arrasto, devida ao campo aplicado.

Nas equações acima, $n(x)$ representa a densidade de elétrons livres na banda de condução, n_0 é a densidade de portadores intrínsecos na banda de condução, $n_t(x)$ é a densidade de elétrons presos em armadilhas, $F(x)$ é o campo elétrico total, como função da coordenada x , D é a constante de difusão e ϵ é a constante dielétrica do material. Estamos supondo uniformidade na direção perpendicular.

A seguir vamos determinar a densidade de corrente para algumas situações particulares.

4.1 CORRENTE LIMITADA POR CARGA ESPACIAL COM PORTADORES INTRÍNSECOS

Vamos supor um isolante com densidade n_0 de portadores intrínsecos e livre de armadilhas, $n_t = 0$ na Eq. (4.2).[28]

Utilizando a relação de Einstein

$$eD = \mu kT, \quad (4.3)$$

e considerando que $eD|\frac{dn}{dx}| = \mu kT|\frac{dn}{dx}| \ll e\mu n|F|$, válido para tensões aplicadas $eV \gg kT$, vamos desprezar a corrente de difusão. Obtemos então

$$J = \mu F(x) \left[-\epsilon \frac{dF}{dx} + en_0 \right]. \quad (4.4)$$

Como supomos contato ôhmico, temos $F(0) = 0$ como condição de contorno.

A diferença de potencial na amostra é dada por

$$-V = \int_0^d F(x) dx, \quad (4.5)$$

onde d é a espessura da amostra.

A equação (4.4) pode ser integrada numericamente para fornecer $F(x; J)$. A equação (4.5) então permite relacionar V e J . Vamos analisar a densidade de corrente em dois regimes:

i) **baixas tensões:** $\epsilon|\frac{dF}{dx}| \ll en_0$, sendo $F = -\frac{V}{d}$.

$$J = -en_0\mu\frac{V}{d}, \quad (4.6)$$

que corresponde ao regime ôhmico

ii) **altas tensões:** $\epsilon \left| \frac{dF}{dx} \right| \gg en_0$. A solução da Eq. (4.4) fica

$$F(x; J) = -\sqrt{\frac{2|J|x}{\epsilon\mu}}. \quad (4.7)$$

Utilizando (4.5) chegamos a

$$V = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2|J|}{\epsilon\mu}} d^{3/2}, \quad (4.8)$$

ou

$$J = -\frac{9}{8} \epsilon\mu \frac{V^2}{d^3}. \quad (4.9)$$

A expressão acima é conhecida como a lei de Mott-Gurney [29].

A solução completa da Eq. (4.4) mostra a transição entre os dois regimes, ver Fig. 4.1. Pode-se observar que $\epsilon \frac{dF}{dx} = -e[n(x) - n_0]$ é a densidade de carga injetada no material, portanto o regime ôhmico ocorre quando essa densidade de carga injetada é bem menor que a densidade de carga intrínseca, isto é, o eletrodo injeta menos elétrons na banda de condução do que já existiam em equilíbrio. A corrente é devida aos portadores de cargas livres pré-existentes na amostra.

No regime de carga espacial $|n - n_0| \gg n_0$, há muito mais elétrons injetados de que intrínsecos.

Na Fig. 4.1 observa-se que há uma região de transição entre o regime ôhmico e o regime de carga espacial, nesta região podemos igualar as densidades de correntes (4.6) e (4.9) e determinar a tensão de transição

$$V_{tr} = \frac{8en_0d^2}{9\epsilon}. \quad (4.10)$$

4.2 CORRENTE LIMITADA POR CARGA ESPACIAL COM ARMADILHAS NEUTRAS

Sabe-se que na natureza não existem sólidos perfeitos, em semicondutores os defeitos criam níveis de energia no interior da lacuna de energia. Estes defeitos aprisionam os portadores e controlam as características das curvas $J - V$. Vários modelos para a distribuição dos níveis de armadilhas são encontradas na literatura.[27]

Para exemplificar discutiremos o caso de um nível discreto de armadilha para elétrons, e suporemos que não existem portadores intrínsecos, $n_0 = 0$ na Eq. (4.2) .

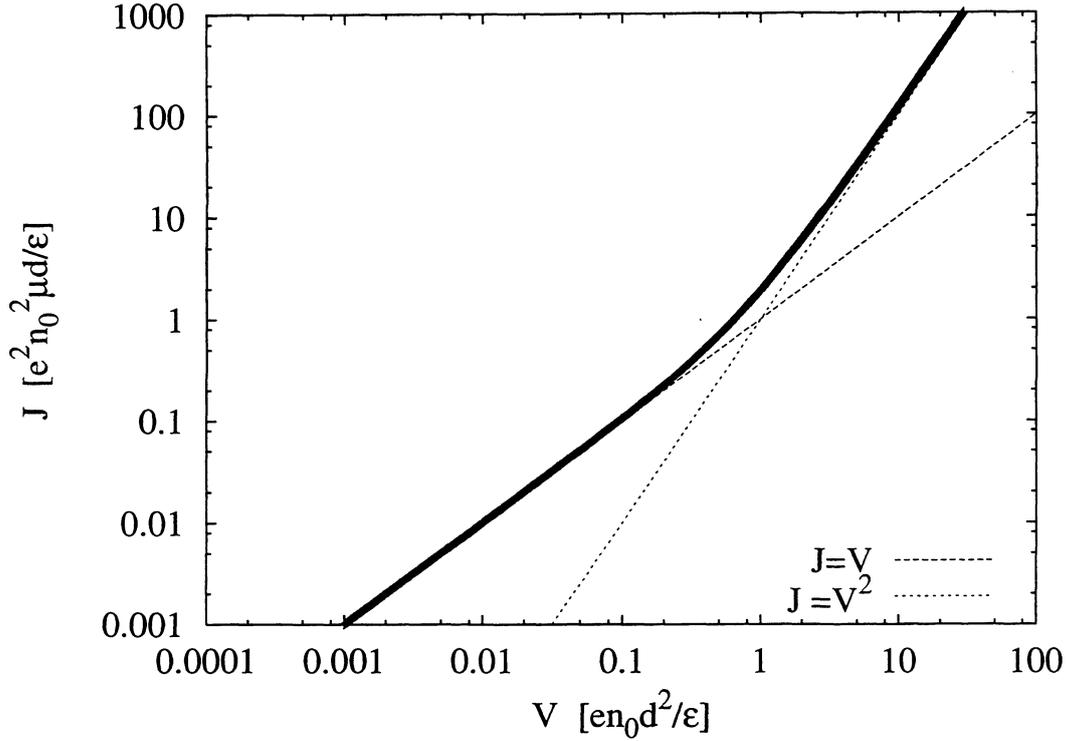


Figura 4.1: Característica $J - V$ obtida a partir da solução numérica da Eq. (4.4).

A densidade de elétrons presos nas armadilhas na situação estacionária é dada por

$$n_t(x) = \frac{N_t}{1 + \frac{1}{g} \exp\left(\frac{E_t(x) - E_F(x)}{kT}\right)}, \quad (4.11)$$

onde N_t é a densidade (suposta uniforme) de armadilhas, g é o fator de degenerescência para as armadilhas ($g=2$ se a dupla ocupação for proibida), E_F é o quase nível de Fermi, que é função da posição, E_t é o nível de energia da armadilha e que também é uma função da posição, pois nele se inclui a energia potencial elétrica.

As armadilhas podem ser classificadas em rasas e profundas. Armadilhas rasas, para elétrons, são aquelas que $E_t - E_F \sim -kT$ e armadilhas profundas, são aquelas que $E_t - E_F \sim kT$.

A densidade de elétrons livres na banda de condução é

$$n(x) = N_c \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_c(x) - E_F(x)}{kT}\right)} \quad (4.12)$$

onde E_c é a energia do fundo da banda de condução e, assim como E_F , é uma função da posição. N_c é a densidade efetiva de estados na banda de condução.

Eliminando $E_F(x)$ dessas duas equações, obtemos

$$n_t(x) = \frac{N_t}{1 + \frac{1}{g} \exp\left(\frac{E_t - E_c}{kT}\right) \left(\frac{N_c}{n} - 1\right)}. \quad (4.13)$$

Considerando $\frac{N_c}{n(x)} \gg 1$, temos

$$n_t(x) = \frac{N_t}{1 + \frac{N_c}{gn} \exp\left(\frac{E_t - E_c}{kT}\right)}. \quad (4.14)$$

Para o caso de armadilhas rasas, $\frac{N_t}{n_t(x)} \gg 1$ e podemos aproximar o denominador pela exponencial apenas. Dessa forma, a razão entre a densidade de elétrons livres e a densidade de elétrons presos nas armadilhas é independente da posição, uma vez que a diferença $E_t - E_c$ não depende de x (a dependência de ambos com a posição é devida a energia potencial elétrica):

$$\frac{n(x)}{n_t(x)} = \frac{N_c \exp\left(\frac{E_t - E_c}{kT}\right)}{gN_t} = \theta. \quad (4.15)$$

Essa relação agora pode ser usada no par de equações (4.1) e (4.2), que se escrevem

$$J = e\mu n(x)F, \quad (4.16)$$

$$\frac{dF}{dx} = \frac{-e[n(x) + n_t(x)]}{\epsilon}. \quad (4.17)$$

Usando (4.15), obtemos

$$\frac{dF}{dx} = \frac{-e}{\epsilon} \left(1 + \frac{1}{\theta}\right) n(x). \quad (4.18)$$

Supondo que $\theta \ll 1$ podemos escrever

$$J = -\mu\theta\epsilon F \frac{dF}{dx}. \quad (4.19)$$

Como anteriormente supomos um contato ôhmico, assim

$$F(x; J) = -\sqrt{\frac{2|J|x}{\mu\theta\epsilon}}, \quad (4.20)$$

compare com (4.7). Utilizando a equação (4.5) e integrando, obtemos

$$J = -\frac{9}{8}\mu\theta\epsilon \frac{V^2}{d^3}, \quad (4.21)$$

compare com (4.9). Esta equação é conhecida como a lei de Childs para um isolante com armadilhas rasas.

Capítulo 5

MODELO DA EQUAÇÃO MESTRA

Nesse capítulo iremos modelar os mecanismos de injeção e transporte em dispositivos metal/polímero/metal usando uma equação mestra. Veremos também como extrair dessa equação a corrente de injeção e a corrente estacionária (que determina a característica $J - V$ do dispositivo).

O transporte eletrônico nesses materiais se dá por ativação térmica entre estados eletrônicos localizados. A energia desses estados depende do tamanho do segmento conjugado e da vizinhança, sendo distribuída em uma faixa em torno de um nível médio de energia.

Modelamos o polímero como uma cadeia linear de sítios, contento cada um deles um único estado localizado. Esse estado pode ser pensado como o nível HOMO ou o nível LUMO do segmento conjugado. Poderíamos também tratar mais de um nível por sítio, mas focaremos nessa tese o caso de transporte unipolar (de um único tipo de portador, elétron no LUMO ou buraco no HOMO). A equação mestra tem como variáveis as ocupações eletrônicas de cada sítio. As taxas de transição inter-sítio são dadas pela taxa de Miller-Abrahams ou pela taxa polarônica.

A equação mestra para ocupação eletrônica do n -ésimo sítio pode ser escrita como

$$\frac{dP_n}{dt} = \sum_{n'} W_{nn'} P_{n'} - \sum_{n'} W_{n'n} P_n, \quad (5.1)$$

onde $W_{nn'}$ é a taxa de transição do sítio n' para n , P_n é a probabilidade de ocupação do sítio n (cada sítio contém um estado eletrônico). A primeira soma descreve o aumento da ocupação do sítio n , devido às transições de outros sítios para n , a segunda soma descreve a diminuição da ocupação do sítio n devido às transições para outros sítios da cadeia.

Como sabemos, as taxas envolvem elementos de matriz que inibem as transições entre estados muito distantes espacialmente, de modo que, por simplicidade, vamos considerar apenas as transições entre sítios primeiros-vizinhos.

Como queremos levar em conta o princípio da exclusão de Pauli, faremos o uso da equação mestra fermiônica. As ocupações dos sítios estarão portanto sempre restritas a $0 \leq P_n \leq 1$.

A equação mestra para a ocupação do estado n fica

$$\begin{aligned} \frac{dP_n}{dt} = & W_{n,n+1}P_{n+1}(1 - P_n) + W_{n,n-1}P_{n-1}(1 - P_n) \\ & - [W_{n+1,n}(1 - P_{n+1}) + W_{n-1,n}(1 - P_{n-1})] P_n. \end{aligned} \quad (5.2)$$

As taxas W obedecem ao princípio do balanço detalhado, fazendo com que a taxa $W_{n,n+1}$ não seja independente da taxa do processo reverso, $W_{n+1,n}$. Definimos a taxa de hopping “para frente” como $W_{n+1,n} = \nu_n$ e a taxa reversa fica $W_{n,n+1} = \nu_n \exp[(u_{n+1} - u_n)/kT]$, onde u_n é a energia do sítio n .

Para modelarmos a injeção de carga dos eletrodos, incluímos vários sítios fictícios ao longo da cadeia, para representar os eletrodos (injetor e coletor). A ocupação desses sítios não varia, não há trocas de partículas entre os “sítios-eletrodo”, e cada “sítio-eletrodo” troca partículas com um único sítio da cadeia polimérica. O modelo é representado na Fig. 5.1.

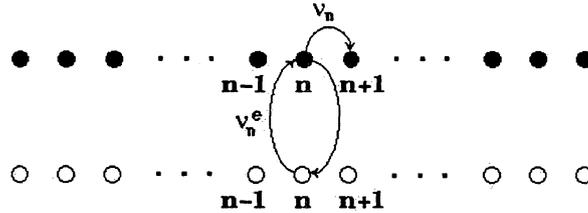


Figura 5.1: Representação esquemática de um sistema eletrodo/polímero/eletrodo. O símbolo (•) representa os sítios da cadeia polimérica e o símbolo (○) representa os “sítios-eletrodo”.

A equação mestra para o modelo é

$$\begin{aligned} \frac{dP_n}{dt} = & P_{n-1}(1 - P_n)\nu_{n-1} + P_{n+1}(1 - P_n)\nu_n \exp[(u_{n+1} - u_n)/kT] + f_n^e(1 - P_n)\nu_n^e \\ & - P_n [(1 - P_{n+1})\nu_n + (1 - P_{n-1})\nu_{n-1} \exp[(u_n - u_{n-1})/kT] + (1 - f_n^e)\nu_n^e], \end{aligned} \quad (5.3)$$

onde f_n^e é a ocupação do “sítio-eletrodo” que troca partículas com o sítio n da cadeia polimérica. Ela é dada pela distribuição de Fermi calculada na energia u_n e com o potencial químico do eletrodo em questão (μ para o eletrodo injetor e $\mu + qV$ para o eletrodo coletor, onde V é a

diferença de potencial aplicada no material e q é a carga do portador, $qV < 0$). ν_n^e é a taxa de transição do “sítio-eletrodo” para o sítio n da cadeia polimérica. De acordo com nosso modelo de injeção discutido abaixo, os dois processos, eletrodo-sítio e sítio-eletrodo, ocorrem com a mesma taxa.

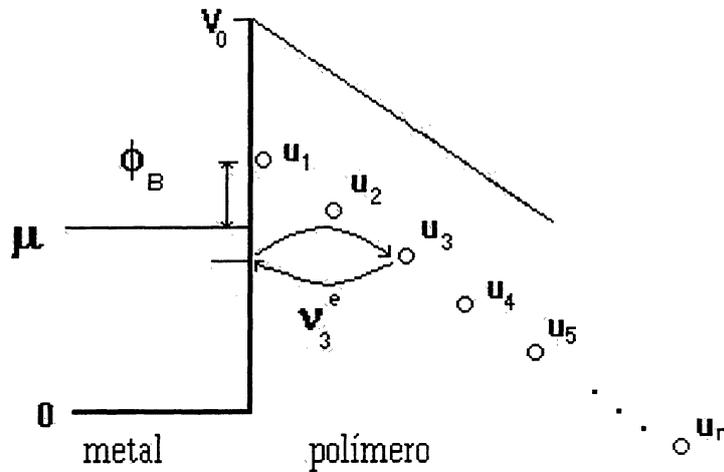


Figura 5.2: Representação esquemática da troca de partículas entre o eletrodo injetor e os sítios da cadeia polimérica. Os círculos abertos correspondem às energias dos sítios e incluem a energia eletrostática.

5.1 TAXA DE TRANSIÇÃO METAL/POLÍMERO

A injeção de portadores de carga de um metal para um sistema orgânico é de importância crucial na performance de dispositivos poliméricos, e muitos esforços vem sendo feitos na tentativa de descrever corretamente esse processo. [30, 31, 26, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41]

Alguns trabalhos encontrados na literatura [30, 32, 33, 35, 37] modelam o processo de injeção como um processo ativado termicamente, inteiramente análogo ao processo de “hopping” no interior do material orgânico, entre um estado de energia igual à do potencial químico do eletrodo e outro de energia igual à de um estado localizado no interior do orgânico. A taxa de transição usada sendo a taxa de Miller-Abrahams. Esse modelo é questionável, pois o processo de transição de um estado estendido no interior do metal para um estado localizado, no interior do sólido orgânico, deve envolver uma física diferente da transição entre dois estados localizados no interior do material orgânico.

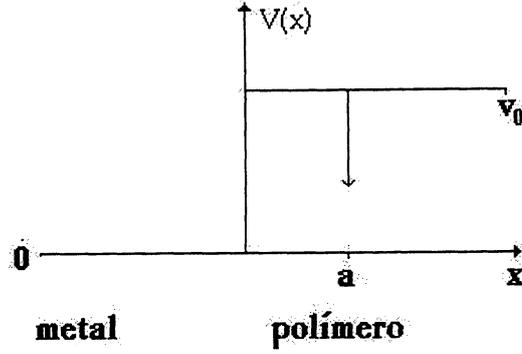


Figura 5.3: Representação esquemática da potencial na interface eletrodo/polímero. A seta representa um potencial delta atrativo a uma distância a da interface que dá origem ao estado localizado.

Propomos a seguir um modelo unidimensional simples para determinar a maneira de incorporar a injeção dos eletrodos na equação mestra. Queremos determinar com que taxa decai a probabilidade do elétron ser encontrado em um estado localizado no interior de um sistema orgânico devido à sobreposição com estados metálicos estendidos do eletrodo. Para isso vamos considerar o potencial,

$$V(x) = V_0 \Theta(x) - \frac{\hbar^2 \lambda}{2m} \delta(x - a), \quad (5.4)$$

onde $\Theta(x) = 0$ para $x < 0$ (no eletrodo), e $\Theta(x) = 1$ para $x > 0$ (no orgânico).

O estado localizado do polímero é determinado pelo potencial delta, λ é um parâmetro com dimensão de inverso de comprimento. No metal o elétron está sob ação de um potencial constante e é considerado livre, V_0 pode ser pensado como o nível do vácuo no sistema orgânico.

O estado ligado do potencial $V_{\text{org}}(x) = V_0 - \frac{\hbar^2 \lambda}{2m} \delta(x - a)$, é dado por

$$\phi(x) = \sqrt{\tilde{q}} \exp(-\tilde{q}|x - a|). \quad (5.5)$$

O autovalor de energia é $\tilde{E} = V_0 - \hbar^2 \tilde{q}^2 / 2m$ e $\tilde{q} = \lambda/2$.

Os autoestados metálicos são definidos como os autoestados do potencial $V_{\text{met}}(x) = V_0 \Theta(x)$.

$$\psi_k(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{L_k}} [\exp(ikx) + r_k \exp(-ikx)], & x \leq 0, \\ \frac{1}{\sqrt{L_k}} t_k \exp(-qx), & x > 0, \end{cases} \quad (5.6)$$

onde $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = V_0 - \frac{\hbar^2 q^2}{2m}$. Os coeficientes de reflexão e transmissão são

$$r_k = -\frac{q + ik}{q - ik}, \quad (5.7)$$

$$t_k = -\frac{2ik}{q - ik}, \quad (5.8)$$

e L_k é um fator de normalização da ordem do comprimento do eletrodo.

Claramente o Hamiltoniano completo acopla esses estados, vamos calcular abaixo os elementos de matriz que serão usados posteriormente na teoria de perturbação de primeira ordem que será usada para obter a taxa de transição entre o estado localizado e os estados metálicos.

$$\langle \phi | \psi_k \rangle = \sqrt{\frac{\tilde{q}}{L_k}} \left[\exp(-\tilde{q}a) \left(\frac{1}{\tilde{q} + ik} + \frac{r_k}{\tilde{q} - ik} \right) + t_k \left(\frac{\exp(-qa) - \exp(-\tilde{q}a)}{\tilde{q} - q} \right) + t_k \left(\frac{\exp(-qa)}{\tilde{q} + q} \right) \right]. \quad (5.9)$$

Para calcular elementos de matriz do Hamiltoniano completo usamos $H = T + V_{\text{met}}(x) - \frac{\hbar^2 \lambda}{2m} \delta(x - a)$ ou $H = T + V_{\text{org}}(x) - V_0 \Theta(-x)$, onde T é a energia cinética do elétron. Obtemos

$$\langle \phi | H | \psi_k \rangle = E_k \langle \phi | \psi_k \rangle - \frac{\hbar^2 \tilde{q}}{m} \sqrt{\frac{\tilde{q}}{L_k}} t_k \exp(-qa), \quad (5.10)$$

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = \tilde{E} - \frac{V_0}{2} \exp(-2\tilde{q}a), \quad (5.11)$$

$$\langle \psi_{k'} | H | \psi_k \rangle = E_k \delta_{kk'} - \frac{\hbar^2 \tilde{q}}{2m} t_k t_{k'} \exp[-(qa + q'a)]. \quad (5.12)$$

Escrevemos o estado eletrônico como (ignorando os estados do contínuo)

$$|\Psi(t)\rangle = c_0(t) \exp(-i\omega_0 t) |\phi\rangle + \sum_k c_k(t) \exp(-i\omega_k t) |\psi_k\rangle, \quad (5.13)$$

onde $\omega_0 = \langle \phi | H | \phi \rangle / \hbar$ e $\omega_k = \langle \psi_k | H | \psi_k \rangle / \hbar$.

Seguindo o roteiro da teoria de perturbação dependente do tempo [25], escrevemos

$$i\hbar \frac{|\Psi\rangle}{\partial t} = [i\hbar \dot{c}_0 + \hbar\omega_0 c_0] \exp(-i\omega_0 t) |\phi\rangle + \sum_k [i\hbar \dot{c}_k + \hbar\omega_k c_k] \exp(-i\omega_k t) |\psi_k\rangle. \quad (5.14)$$

Projetando a equação de Schrödinger, encontramos

$$i\hbar \dot{c}_0 + \sum_k (i\hbar \dot{c}_k + \hbar\omega_k c_k) \exp(i\omega_0 t) \langle \phi | \psi_k \rangle = \sum_k c_k \exp(i\omega_0 t) \langle \phi | H | \psi_k \rangle, \quad (5.15)$$

$$i\hbar \dot{c}_k + (i\hbar \dot{c}_0 + \hbar\omega_0 c_0) \exp(i\omega_k t) \langle \psi_k | \phi \rangle = c_0 \exp(i\omega_k t) \langle \psi_k | H | \phi \rangle + \sum_{k' \neq k} c_{k'} \exp(i\omega_{kk'} t) \langle \psi_k | H | \psi_{k'} \rangle, \quad (5.16)$$

onde $\omega_{0k} = \omega_0 - \omega_k$, etc.

Vamos supor que inicialmente o elétron está no estado localizado. Determinamos $c_k(t)$ em primeira ordem nos elementos de matriz e em seguida $|\langle \psi_k | \Psi(t) \rangle|^2$ (selecionando apenas os termos em $o(t^2)$ na condição de ressonância, $E_k = \tilde{E}$), isso nos leva a uma taxa de transição metal-orgânico

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_k | H | \phi \rangle - \hbar\omega_0 \langle \psi_k | \phi \rangle|^2 \delta(\hbar\omega_0 - \hbar\omega_k). \quad (5.17)$$

Podemos observar da equação acima que as transições do metal para o sistema orgânico só ocorrem entre estados de mesma energia. Tomando $E_k = \tilde{E}$ e $q = \tilde{q}$ (ignorando termos de ordem e^{-2qa} temos $E_k = \hbar\omega_k$ e $\tilde{E} = \hbar\omega_0$)

$$\langle \psi_k | H | \phi \rangle - \hbar\omega_0 \langle \psi_k | \phi \rangle = -\frac{\hbar^2 q}{m} t_k \sqrt{\frac{q}{L_k}} \exp(-qa) + \frac{V_0}{2} \exp(-2qa) \langle \phi | \psi_k \rangle. \quad (5.18)$$

Desprezando $\exp(-2qa)$ frente à $\exp(-qa)$, encontramos

$$\Gamma(\tilde{E}) = \gamma(\tilde{E}) \delta(E_k - \tilde{E}), \quad (5.19)$$

$$\gamma(\tilde{E}) = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{16V_0^2}{k_0 L_k} \left(1 - \tilde{E}/V_0\right)^{3/2} (\tilde{E}/V_0) \exp\left(-2k_0 a \sqrt{1 - \tilde{E}/V_0}\right), \quad (5.20)$$

onde definimos $k_0 = \frac{\sqrt{2mV_0}}{\hbar}$.

Usaremos $V_0 = 10\text{eV}$ nos cálculos numéricos a seguir.

Na equação mestra cada sítio troca elétrons com um nível metálico ressonante com taxa $\gamma(u_n)\rho(u_n)$ onde $\rho(u_n)$ é a densidade de estados metálicos ressonantes e u_n é a energia do estado localizado. Na equação mestra deve aparecer portanto

$$\begin{aligned} \frac{dP_n}{dt} &= \rho(u_n)\gamma(u_n)f(u_n)(1 - P_n) - \rho(u_n)\gamma(u_n)(1 - f(u_n))P_n + \dots \\ &= \rho(u_n)\gamma(u_n)(f(u_n) - P_n) + \dots \end{aligned} \quad (5.21)$$

No equilíbrio $P_n = f(u_n)$ e nessa situação a injeção líquida é zero. O produto $\rho(u_n)\gamma(u_n)$ foi representado como ν_n^e na Eq. (5.3) e $f(u_n)$ como f_n^e .

A probabilidade de um elétron no estado localizado ser encontrado na interface ($x = 0$) é proporcional a $e^{-2\tilde{q}a}$ e a probabilidade do estado metálico ressonante ser encontrado em ($x = a$) é proporcional a e^{-2qa} , sendo que $q = \tilde{q}$ na ressonância. Assim podemos observar que a exponencial que aparece na taxa de transição nos dá simplesmente essa probabilidade.

O efeito do campo elétrico é deslocar o estado localizado em energia, sem modificá-lo em primeira aproximação. A ressonância ocorre com um estado metálico de energia $E_k = \tilde{E} - \Delta$, onde Δ é a energia eletrostática na posição do estado localizado e \tilde{E} é a energia do estado localizado sem o campo. Esse estado metálico tem a forma,

$$\psi_k(x) \sim \exp(-qx), \quad x > 0, \quad (5.22)$$

com $q = \frac{\sqrt{2m(V_0 - \tilde{E} + \Delta)}}{\hbar}$. Enquanto o estado localizado tem a mesma forma do caso sem campo

$$\phi(x) \sim \exp(-\tilde{q}|x - a|), \quad (5.23)$$

com $\tilde{q} = \frac{\sqrt{2m(V_0 - \tilde{E})}}{\hbar}$.

A probabilidade de um elétron no estado localizado ser encontrado na interface é a mesma do caso sem campo, $e^{-2\tilde{q}a}$, enquanto a probabilidade do estado metálico ressonante ser encontrado em ($x = a$) é e^{-2qa} , mas agora $\tilde{q} < q$ e essa probabilidade é menor que no caso sem o campo.

Pode ser mostrado que, com o campo, a taxa da regra de ouro é uma soma dessas probabilidades, na forma

$$\gamma = |\exp(-qa)A + \exp(-\tilde{q}a)B|^2, \quad (5.24)$$

que aproximamos pela maior das exponenciais (ignorando a dependência dos pré-fatores com a energia),

$$\gamma = w_0 \exp(-2\tilde{q}a). \quad (5.25)$$

Essa foi a forma usada em nossos cálculos. A dependência exponencial na distância entre os estados localizados e a interface faz com que as trocas de partículas ocorram principalmente entre o eletrodo e os primeiros sítios da cadeia.

A diferença $V_0 - \tilde{E}$ pode ser pensada como a afinidade eletrônica do estado localizado (se o nível de energia corresponder ao LUMO) e é independente do campo aplicado. A distância do estado localizado ao eletrodo, a , varia conforme o sítio considerado ao longo da cadeia.

5.2 CORRENTE DE INJEÇÃO

A corrente de injeção é definida como

$$I_{inj} = q \sum_{n=1}^N f_n^e \nu_n^e, \quad (5.26)$$

onde $f_n^e = [\exp[(u_n - \mu)/kT] + 1]^{-1}$ (μ é o potencial químico do eletrodo injetor) e ν_n^e é a taxa de transição metal/polímero discutida acima,

$$\nu_n^e \propto \exp \left[-2\sqrt{1 - \epsilon_n/V_0} k_0 x_n \right], \quad (5.27)$$

onde x_n é a distância do sítio ao eletrodo (a agora representa o parâmetro de rede da cadeia) e ϵ_n é a energia intrínseca do sítio (sem incluir a energia eletrostática).

Da mesma forma, podemos definir a corrente de recombinação, ou a corrente total do polímero para o eletrodo, como

$$I_{rec} = q \sum_{n=1}^N P_n^{est} \nu_n^e. \quad (5.28)$$

A justificativa para essas definições está na forma como o eletrodo aparece na Eq. (5.3).

$$\frac{dP_n}{dt} = \dots + (f_n^e - P_n)\nu_n^e, \quad (5.29)$$

com os pontos representando as trocas de partículas dentro do polímero.

Investigaremos a dependência da corrente de injeção com o campo aplicado, temperatura e com o parâmetro de rede a . Vamos comparar nossos resultados com as expressões de Fowler-Nordheim e de Richardson-Dushman discutidas nas seções anteriores.

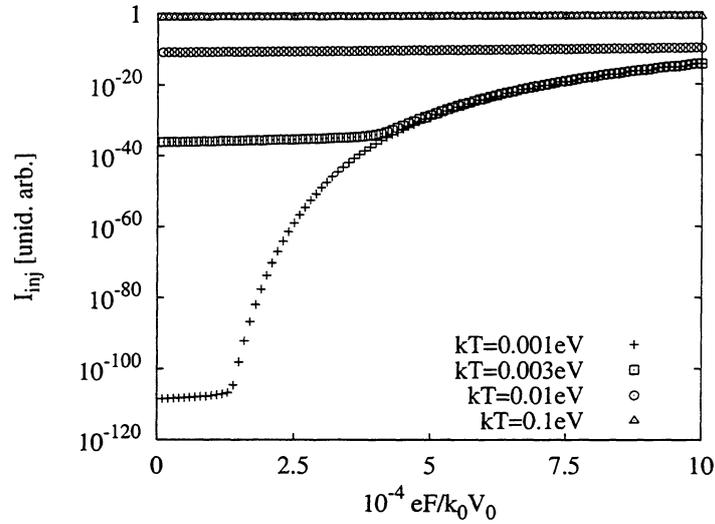


Figura 5.4: Dependência da corrente de injeção com o campo aplicado, para várias temperaturas, $\phi_B = 0, 25\text{eV}$, $a = 1\text{Å}$, $V_0 = 10\text{eV}$, $\mu = 5\text{eV}$.

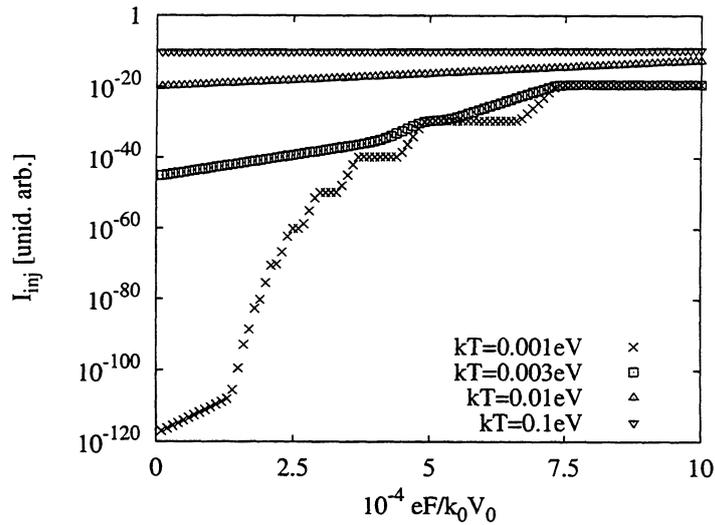


Figura 5.5: Dependência da corrente de injeção com o campo aplicado, para várias temperaturas, $\phi_B = 0, 25\text{eV}$, $a = 10\text{Å}$, $V_0 = 10\text{eV}$, $\mu = 5\text{eV}$.

Nas Fig. 5.4 e 5.5 temos os gráficos $\ln I \times F$ para dois valores de a (sem desordem energética, todas as energias ϵ_n são iguais), para várias temperaturas e $\phi_B = 0,25\text{eV}$. A barreira, no nosso modelo de cadeia ordenada, é simplesmente $\phi_B = \epsilon - \mu$. ϵ é a energia intrínseca comum a todos os sítios.

Podemos observar que, para $a = 10\text{\AA}$, há degraus na curva da corrente, o que reflete a natureza discreta dos níveis de energia do sistema. Na curva para $kT = 0,001\text{eV}$ os degraus se sucedem quando um nível cruza a energia de Fermi e passa a receber elétrons. Além disso, a corrente para $a = 10\text{\AA}$ é ligeiramente menor que para $a = 1\text{\AA}$ (para um mesmo valor de campo aplicado), pois menos sítios são capazes de receber carga do eletrodo. Os sítios que recebem carga do eletrodo são aqueles cuja energia u_n resulta em um fator de Fermi f_n^e não nulo. Os sítios com $u_n < 0$ não têm estados metálicos ressonantes e portanto não recebem elétrons. Como antes, definimos o zero de energia como o estado metálico menos energético.

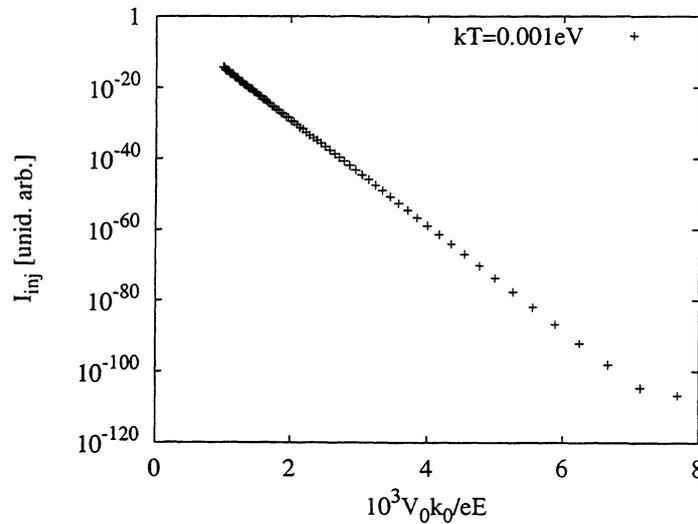


Figura 5.6: Checando a dependência de Fowler-Nordheim para $T = 0,001\text{eV}$, $\phi_B = 0,25\text{eV}$, $a = 1\text{\AA}$, $V_0 = 10\text{eV}$, $\mu = 5\text{eV}$.

O parâmetro de rede $a = 1\text{\AA}$ está mais próximo de uma situação contínua. E por isso utilizaremos tal parâmetro para comparar os nossos resultados com as expressões da emissão termiônica (Richardson-Dushman)

$$J_{RD} = \frac{4\pi emk^2 T^2}{h^3} \exp(-\phi_m/kT), \quad (5.30)$$

e de campo (Fowler-Nordheim)

$$J_T = \frac{e^3 F^2}{8\pi h \phi_m} \exp\left[-\frac{4\sqrt{2m\phi_m^3}}{3\hbar eF}\right]. \quad (5.31)$$

Para temperaturas baixas observamos que a curva $\ln I \times 1/F$, mostrada na Fig. 5.6, é uma reta como previsto pela equação de Fowler-Nordheim (5.31).

Na Fig. 5.7 plotamos as curvas $\ln I \times T$ para 3 valores de campos aplicados. Observa-se que, para baixas temperaturas, a corrente independe da temperatura, característica da emissão de campo. E, para altas temperaturas a corrente é independente do valor do campo, característica prevista pela equação da emissão termiônica (5.30).

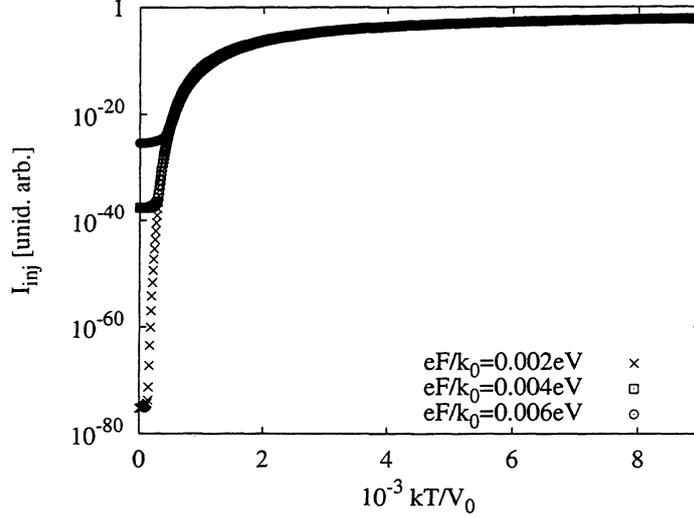


Figura 5.7: Dependência da corrente de injeção com a temperatura, para diferentes campos aplicados, $\phi_B = 0,25\text{eV}$, $a = 1\text{\AA}$, $V_0 = 10\text{eV}$, $\mu = 5\text{eV}$.

Na Fig. 5.8 plotamos as curvas $\ln I \times \phi_B/T$ para três valores distintos de barreira. As curvas variam linearmente e todas possuem a mesma inclinação, o que corresponde à emissão termiônica, ver Eq. (5.30).

Daqui em diante trabalharemos com parâmetro de rede $a = 10\text{\AA}$. Agora vamos considerar o efeito da desordem energética na corrente de injeção. Para incorporarmos a desordem energética, fazemos as energias intrínsecas dos sítios, ϵ_n , variáveis estocásticas distribuídas gaussianamente com média $\bar{\epsilon}$ e variância σ

$$p(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(\epsilon - \bar{\epsilon})^2}{2\sigma^2}\right], \quad (5.32)$$

como proposto por Bäessler no modelo conhecido por Modelo da Desordem Gaussiana (GDM) [13].

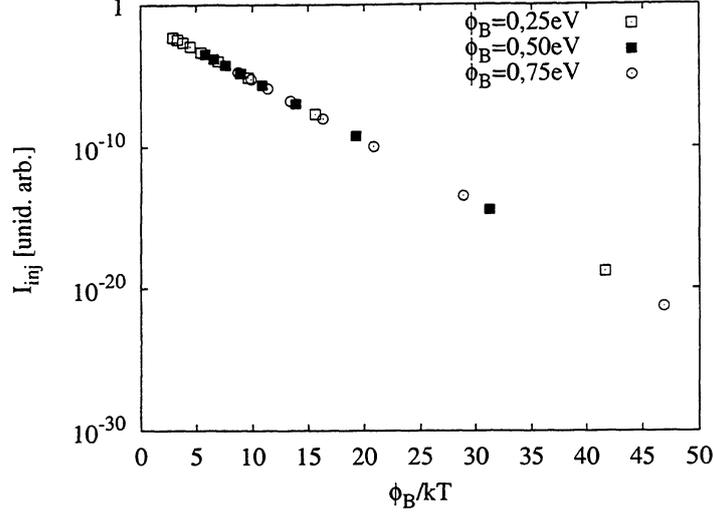


Figura 5.8: Checando a dependência de Richardson-Dushman para $a = 1\text{\AA}$, $V_0 = 10\text{eV}$, $\mu = 5\text{eV}$ e $eF/k_0 = 0,002\text{eV}$.

Assim, a corrente de injeção, além de ser uma função de F e T , torna-se uma função do conjunto de energias $\{\epsilon_n\}$ da cadeia. Incorporamos a desordem energética tomando a média da expressão (5.26), usando a função de distribuição acima. Para uma cadeia de N sítios

$$I_{inj}(F, T, \sigma) = \int d\epsilon_1 d\epsilon_2 \dots d\epsilon_n p(\epsilon_1) p(\epsilon_2) \dots p(\epsilon_N) I_{inj}(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_N, F, T). \quad (5.33)$$

Vamos supor que as energias dos sítios são não-correlacionadas, como no GDM original, embora recentemente tenha sido sugerido que uma distribuição correlacionada pode ser responsável pela observada dependência da mobilidade com o campo aplicado na forma $\exp(\sqrt{F/F_0})$ [42].

Na prática, para determinarmos as correntes de injeção e estacionária, geramos cerca de 100.000 cadeias usando a distribuição $p(\epsilon)$ e tomamos a média aritmética das correntes obtidas.

$$\langle I \rangle = \frac{1}{N_{cad}} \sum_{k=1}^{N_{cad}} I_k, \quad (5.34)$$

o erro nessa avaliação é estimado por

$$\Delta I = \sqrt{\frac{\langle I^2 \rangle - \langle I \rangle^2}{N_{cad}}}. \quad (5.35)$$

Procuramos manter o erro relativo $\Delta I / \langle I \rangle$ abaixo de 5%.

Na Fig. 5.9 mostramos a curva $\ln I \times F$ para $\sigma = 0,1\text{eV}$, $\phi_B = 0,25\text{eV}$ e para diferentes temperaturas. Essa figura deve ser comparada com o caso ordenado mostrado na Fig. 5.5. Vemos que os degraus não estão mais presentes, uma vez que a energia dos sítios não é mais bem definida e vemos também que as curvas não parecem convergir para uma curva universal

(a temperaturas baixas) da mesma forma que a encontrada no caso ordenado (que correspondia a corrente de injeção por tunelamento na forma $\sim e^{-F_0/F}$).

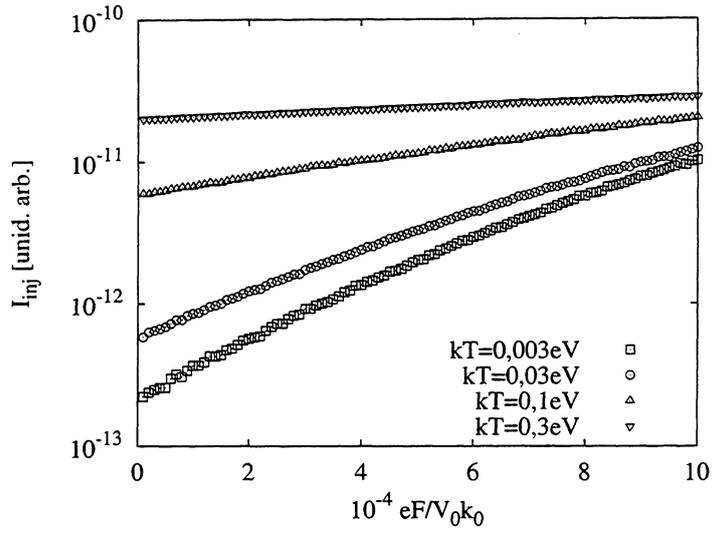


Figura 5.9: Dependência da corrente de injeção com o campo aplicado, para várias temperaturas, $\sigma = 0,1\text{eV}$, $\phi_B = 0,25\text{eV}$, $a = 10\text{\AA}$, $V_0 = 10\text{eV}$, $\mu = 5\text{eV}$.

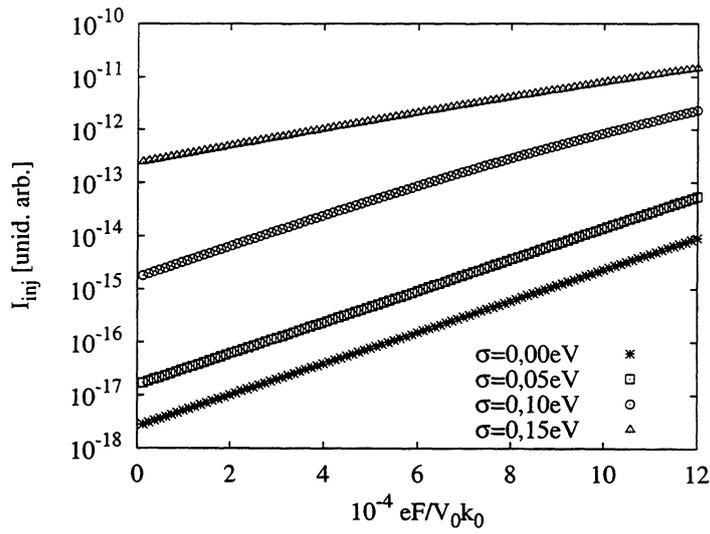


Figura 5.10: Dependência da corrente de injeção com o campo aplicado para vários parâmetros de desordem energética, $\phi_B = 0,5\text{eV}$, $a = 10\text{\AA}$, $V_0 = 10\text{eV}$, $\mu = 5\text{eV}$ e $kT = 0,025\text{eV}$.

Comparando as curvas correspondentes a uma mesma temperatura nas duas figuras, vemos que a corrente de injeção é favorecida pela desordem. Isso acontece porque um valor de σ não nulo faz com que algumas cadeias tenham sítios próximos ao eletrodo com energia abaixo do nível de Fermi do metal, tornando-se capazes de receber elétrons do eletrodo e fazendo com que a corrente de injeção seja muito superior à da situação onde as energias dos sítios são determinadas exclusivamente pela sua distância ao eletrodo.

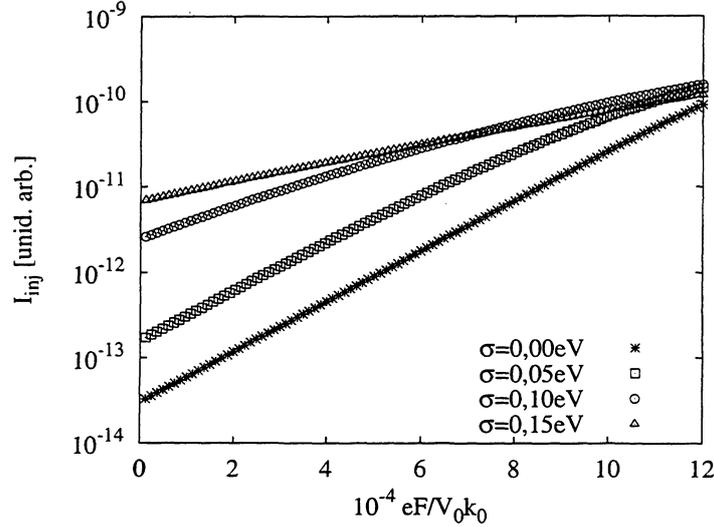


Figura 5.11: Dependência da corrente de injeção com o campo aplicado para vários parâmetros de desordem energética, $\phi_B = 0,25\text{eV}$, $a = 10\text{\AA}$, $V_0 = 10\text{eV}$, $\mu = 5\text{eV}$ e $kT = 0,025\text{eV}$.

Esse fato, ilustrado mais precisamente nas Figs. 5.10 e 5.11, foi também observado nos trabalhos de Conwell e colaboradores [32], Arkhipov e colaboradores [33, 36], Barth e colaboradores [37], Wolf e colaboradores [35, 38] e Ratner e colaboradores [40].

5.3 CORRENTE ESTACIONÁRIA

Na equação mestra (5.3) as energias dos sítios se escrevem

$$u_n = \epsilon_n - qF an, \quad (5.36)$$

onde ($n = 1, \dots, N$), a é o parâmetro de rede, F é o campo aplicado ϵ_n é a energia intrínseca do sítio e q é a carga do portador.

A corrente que é medida no laboratório é a corrente estacionária. Em nosso modelo devemos obter uma solução estacionária para a equação mestra e calcular a corrente resultante.

Na situação estacionária $\frac{dP_n}{dt} = 0$, e o sistema de equações a resolver é

$$\begin{aligned}
0 &= P_2(1 - P_1)\nu_1 \exp[(u_2 - u_1)/kT] - P_1(1 - P_2)\nu_1 + (f_1^e - P_1)\nu_1^e, \\
0 &= P_1(1 - P_2)\nu_1 + P_3(1 - P_2)\nu_2 \exp[(u_3 - u_2)/kT] \\
&\quad - P_2 \left[(1 - P_3)\nu_2 + (1 - P_1)\nu_1 \exp[(u_2 - u_1)/kT] \right] + (f_2^e - P_2)\nu_2^e, \\
&\dots \\
0 &= P_{N-1}(1 - P_N)\nu_{N-1} - P_N(1 - P_{N-1})\nu_{N-1} \exp[(u_N - u_{N-1})/kT] + (f_N^e - P_N)\nu_N^e.
\end{aligned} \tag{5.37}$$

O sistema de equações acima é não linear e para obtermos sua solução fizemos uso do Método de Newton-Raphson descrito no Apêndice.

Após encontrarmos as populações estacionárias, P_n^{est} , calculamos a corrente. Isso pode ser feito entre qualquer par de sítios (longe o suficiente dos eletrodos para não trocarem partículas com os mesmos), uma vez que a corrente é uniforme espacialmente na situação estacionária. Definimos

$$I_{est} = q \left[\nu_n P_n^{est} (1 - P_{n-1}^{est}) - \nu_n \exp[(u_{n+1} - u_n)/kT] P_{n+1}^{est} (1 - P_n^{est}) \right]. \tag{5.38}$$

Uma alternativa a essa expressão é usar a diferença entre a corrente de injeção da Eq. (5.26) e a corrente de recombinação (na situação estacionária) da Eq. (5.28).

$$I_{est} = I_{inj} - I_{rec}, \tag{5.39}$$

$$= q \sum_n (f_n^e - P_n^{est}) \nu_n^e. \tag{5.40}$$

Para considerar o efeito da desordem energética, procedemos como no caso da corrente de injeção, supomos que as energias intrínsecas dos sítios $\{\epsilon_n\}$ são distribuídas gaussianamente e tomamos a média das correntes estacionárias de um conjunto de cadeias

$$I_{est}(F, T, \sigma) = \int d\epsilon_1 d\epsilon_2 \dots d\epsilon_N p(\epsilon_1) p(\epsilon_2) \dots p(\epsilon_N) I_{est}(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_N, F, T). \tag{5.41}$$

Nessa seção estudaremos a dependência da corrente estacionária com o campo aplicado, a temperatura e a desordem energética. Utilizamos tanto a taxa de Miller-Abrahams quanto a taxa polarônica.

Nas Figs. 5.12 e 5.13 mostramos a curva $\ln I \times F$ para $\sigma = 0$, $\sigma = 0,05\text{eV}$, $\sigma = 0,1\text{eV}$ e $\sigma = 0,15\text{eV}$, para dois valores de barreiras diferentes $\phi_B = 0,25\text{eV}$ e $\phi_B = 0,5\text{eV}$, utilizando a taxa de Miller-Abrahams ($kT = 0,025\text{eV}$). Observamos que, para valores maiores de σ , a transição do regime de corrente limitada por transporte, a baixos campos, para o regime limitado pela injeção, a altos campos, quando $I_{est} = I_{inj}$.

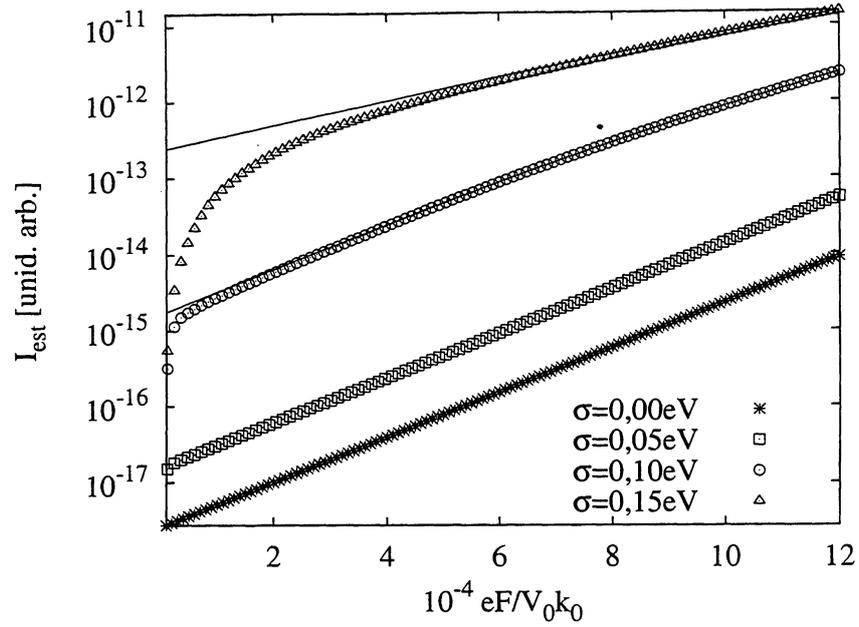


Figura 5.12: Dependência da corrente estacionária (pontos) com o campo aplicado, para vários parâmetros de desordem energética, $\phi_B = 0,50\text{eV}$, $a = 10\text{\AA}$, $V_0 = 10\text{eV}$, $\mu = 5\text{eV}$, $kT = 0,025\text{eV}$. As linhas sólidas são as correntes de injeção. Nas duas curvas de baixo a corrente estacionária coincide com a corrente de injeção, o regime de corrente limitada por transporte ocorre a campos muito pequenos que não podem ser resolvidos na escala usada.

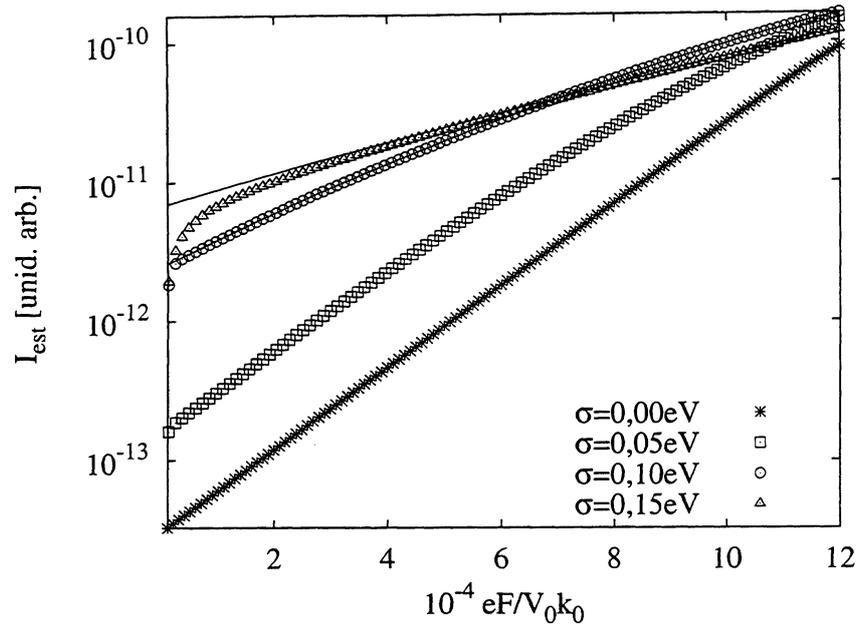


Figura 5.13: Dependência da corrente estacionária (pontos) com o campo aplicado, para vários parâmetros de desordem energética, $\phi_B = 0,25 \text{ eV}$, $a = 10 \text{ \AA}$, $V_0 = 10 \text{ eV}$, $\mu = 5 \text{ eV}$, $kT = 0,025 \text{ eV}$. As linhas sólidas são as correntes de injeção. O regime de corrente limitada por transporte ocorre em uma faixa menor de campo em comparação com o caso da barreira maior da Fig. 5.12.

Na Fig.5.14 mostramos a curva $\ln I \times F$ para duas temperaturas diferentes $kT = 0,017\text{eV}$ e $kT = 0,025\text{eV}$, para um mesmo valor de desordem. O aumento de I_{est} com a temperatura é característico de transporte ativado termicamente.

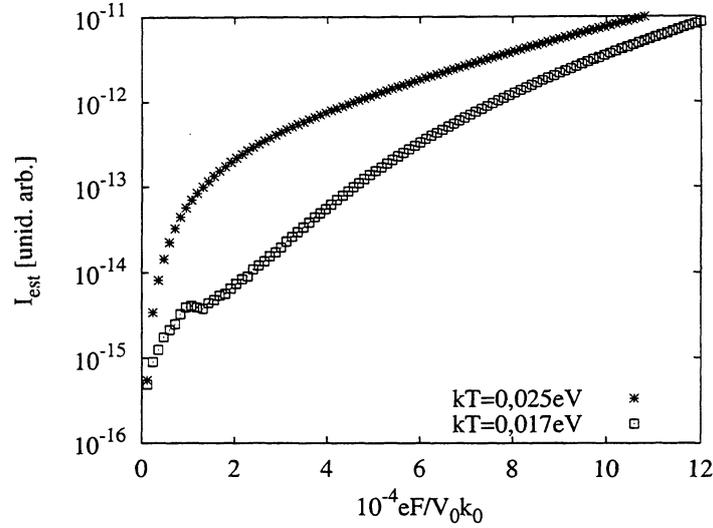


Figura 5.14: Dependência da corrente estacionária com o campo aplicado, para $kT = 0,017\text{eV}$ e $kT = 0,025\text{eV}$, $\phi_B = 0,5\text{eV}$, $a = 10\text{\AA}$, $V_0 = 10\text{eV}$, $\mu = 5\text{eV}$, $\sigma = 0,15\text{eV}$.

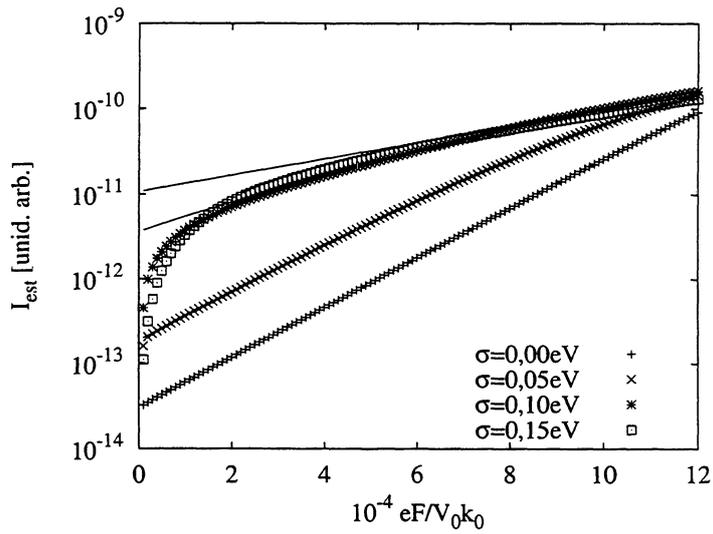


Figura 5.15: Taxa polarônica com $E_p = 0,5\text{eV}$. Dependência da corrente com o campo aplicado, para vários parâmetros desordem energética, $\phi_B = 0,25\text{eV}$, $a = 10\text{\AA}$, $V_0 = 10\text{eV}$, $\mu = 5\text{eV}$, $kT = 0,025\text{eV}$.

Nas Figs.5.15 e 5.16 plotamos as curvas $\ln I \times F$, para diversos valores de σ , utilizando a taxa polarônica. Fixamos a energia de ligação do polaron, ver Eq. (2.29), como $E_p = 0,5\text{eV}$. Consideramos dois valores de barreiras diferentes $\phi_B = 0,25\text{eV}$ e $\phi_B = 0,5\text{eV}$. As curvas obtidas com as duas taxas só diferem a baixos campos, ver Fig.5.17, no regime de corrente limitada por transporte. A altos campos a corrente estacionária se torna igual a corrente de injeção que não depende da forma da taxa de “hopping” no interior da cadeia. Pode-se observar ainda, que as curvas obtidas utilizando a taxa polarônica são mais sensíveis às variações da desordem energética e possuem uma região de campos maior onde a corrente é limitada pelo transporte.

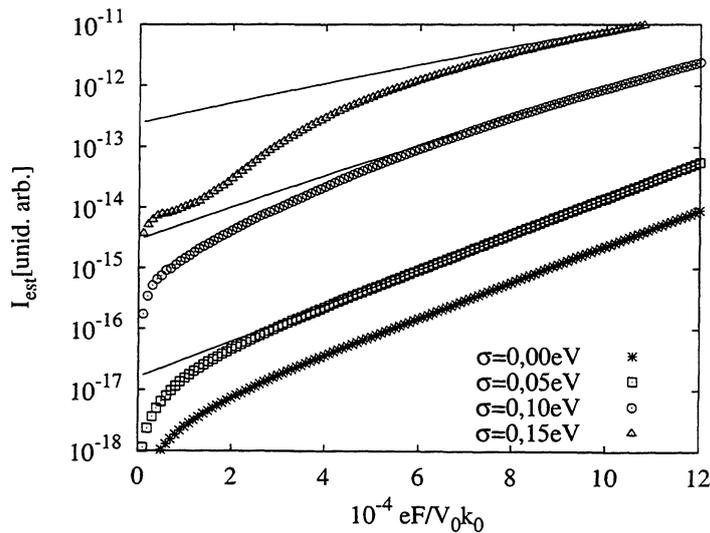


Figura 5.16: Taxa polarônica com $E_p = 0,5\text{eV}$. Dependência da corrente com o campo aplicado, para vários parâmetros desordem energética, $\phi_B = 0,5\text{eV}$, $a = 10\text{Å}$, $V_0 = 10\text{eV}$, $\mu = 5\text{eV}$, $kT = 0,025\text{eV}$.

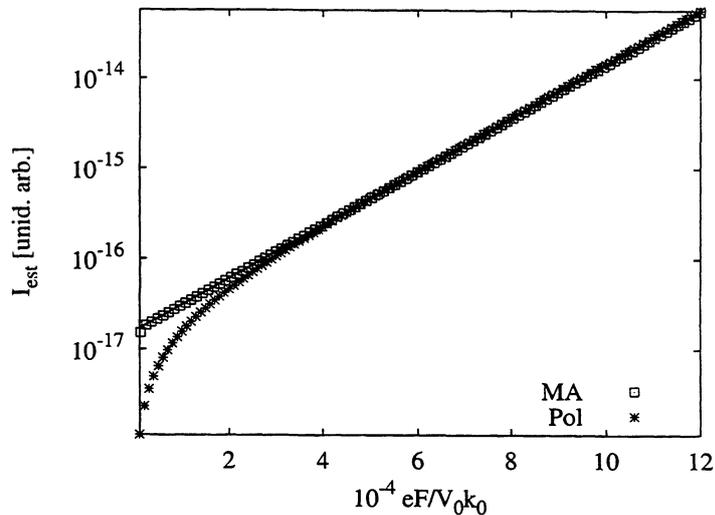


Figura 5.17: Dependência da corrente com o campo aplicado, para as taxas de Miller-Abrahams (MA) e polarônica (Pol). $\sigma = 0,05\text{eV}$, $E_p = 0,5\text{eV}$, $\phi_B = 0,5\text{eV}$, $a = 10\text{Å}$, $V_0 = 10\text{eV}$, $\mu = 5\text{eV}$, $kT = 0,025\text{eV}$.

5.4 CARGA ESPACIAL

Em materiais poliméricos, a mobilidade de portadores geralmente é baixa. Isso faz com que ocorra acúmulo de carga em certas regiões do polímero, o que gera um campo elétrico além daquele aplicado externamente. Esse efeito, como vimos anteriormente, recebe o nome de carga espacial. Para incluirmos o efeito de carga espacial na nossa equação mestra (5.3) escrevemos as energias dos sítios da seguinte maneira

$$u_n = \epsilon_n + q\varphi_n, \quad (5.42)$$

onde φ_n é o potencial eletrostático aplicado mais o potencial gerado pela não neutralidade de carga existente em alguns sítios do material. Compare com (5.36).

Estudaremos apenas o caso ordenado $\epsilon_n = \epsilon$. O potencial eletrostático em um sítio é devido às cargas da própria cadeia e das cadeias vizinhas. Faremos a hipótese de uniformidade na direção perpendicular, deste modo o potencial não varia na direção perpendicular à cadeia. Assim a equação de Poisson fica

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon}, \quad (5.43)$$

onde usamos ϵ para a constante dielétrica do material.

Utilizando a aproximação discreta da derivada e calculando no n -ésimo sítio escrevemos

$$\left. \frac{d^2\varphi}{dx^2} \right|_{x=na} = \frac{\varphi_{n+1} - 2\varphi_n + \varphi_{n-1}}{a^2}. \quad (5.44)$$

A densidade de carga no sítio n pode ser escrita como

$$\rho(x) = \frac{qP_n}{a^3}. \quad (5.45)$$

Usando $\varphi_0 = 0$ (o potencial do eletrodo injetor) e $\varphi_{N+1} = V$ (potencial do eletrodo coletor), como condição de contorno podemos escrever

$$\varphi_n = V \frac{n}{N+1} - \frac{n}{N+1} \sum_{k=1}^N \left(\frac{qP_k}{2\epsilon a} \right) (2k - N - 1) + \sum_{k=1}^N \left(\frac{qP_k}{2\epsilon a} \right) (k - |n - k|), \quad (5.46)$$

$$= V \frac{n}{N+1} + \sum_{k=1}^N \left(\frac{qP_k}{\epsilon a} \right) \min(n, k) \left[1 - \frac{\max(n, k)}{N+1} \right]. \quad (5.47)$$

É fácil checar que a expressão acima obedece a equação Poisson e satisfaz às condições de contorno. Obtemos a corrente estacionária resolvendo o sistema de equações (5.37), com as energias dos sítios dadas por (5.42) e usando o Método de Newton-Raphson descrito no Apêndice.

Por último observaremos como a carga espacial influencia na corrente estacionária, na energia dos sítios e nas populações estacionárias. O parâmetro $q2 = q^2/V_0\epsilon a$ nos dá a intensidade do efeito de carga espacial. Variando esse parâmetro podemos simular diferentes situações. Utilizaremos $q2 = 0$, $q2 = 0,603$ (correspondendo ao caso $q = e$, $a = 10\text{\AA}$ e $\epsilon = 3\epsilon_0$) e $q2 = 3,015$. Nessa seção utilizaremos apenas a taxa de Miller-Abrahams.

As Figs. 5.18 e 5.19, mostram a dependência da corrente com a tensão aplicada para diferentes parâmetros de carga espacial, com duas barreiras $\phi_B = 0,125\text{eV}$ e para $\phi_B = 0,25\text{eV}$. Pode-se ver das figuras que o aumento do efeito da carga espacial diminui a corrente.

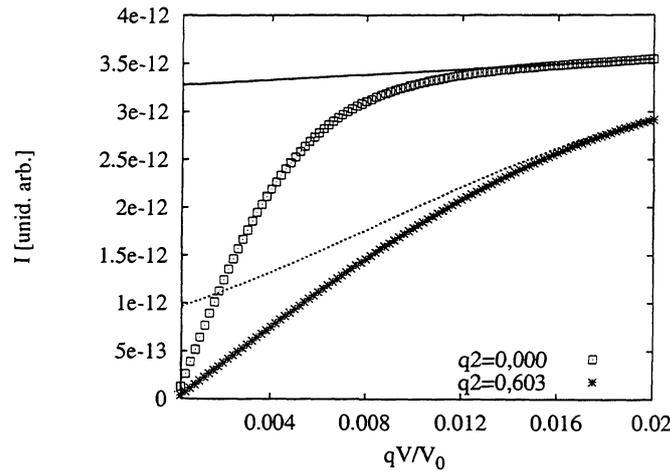


Figura 5.18: Dependência da corrente estacionária com a tensão aplicada, para dois parâmetros de carga espacial $q2 = 0$ (sem carga espacial) e $q2 = 0,603$. $\phi_B = 0,125\text{eV}$, $a = 10\text{\AA}$, $V_0 = 10\text{eV}$, $\mu = 5\text{eV}$, $kT = 0,025\text{eV}$. As linhas sólidas correspondem às correntes de injeção.

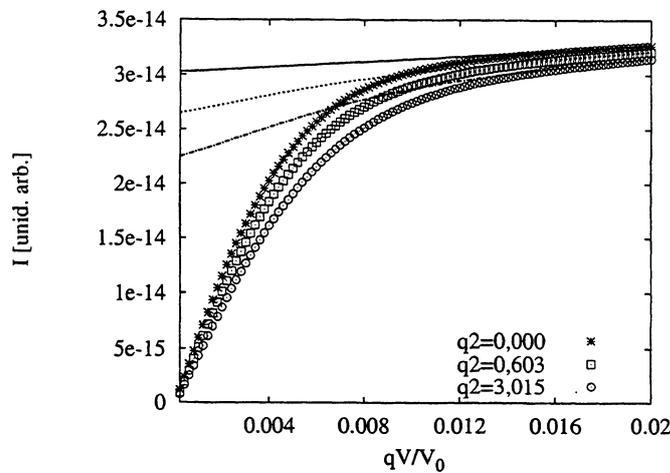


Figura 5.19: Dependência da corrente estacionária com a tensão aplicada, para três parâmetros de carga espacial $q2 = 0$ (sem carga espacial), $q2 = 0,603$ e $q2 = 3,015$. $\phi_B = 0,25\text{eV}$, $a = 10\text{\AA}$, $V_0 = 10\text{eV}$, $\mu = 5\text{eV}$, $kT = 0,025\text{eV}$. As linhas sólidas correspondem às correntes de injeção.

A Fig.5.20 mostra o perfil de energia dos sítios para uma situação na qual a tensão aplicada é baixa. Percebe-se que há uma barreira de energia que dificulta a injeção dos elétrons. Observa-se ainda que quanto maior o parâmetro de carga espacial maior a barreira; para essa tensão aplicada a corrente é limitada pelo transporte. Na Fig.5.21 temos o perfil de energia para duas tensões, em altas tensões podemos ver que não há mais barreira devido à carga acumulada, neste caso a corrente é limitada pela injeção. Compare com a Fig. 3.2.

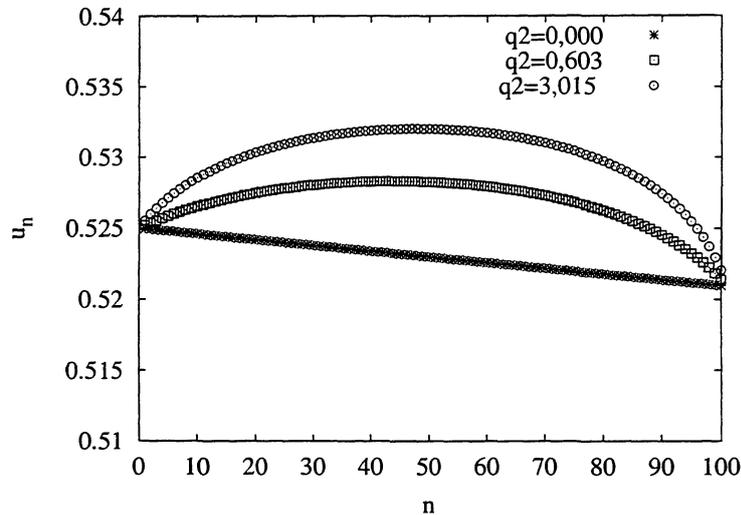


Figura 5.20: Perfil de energia, para três parâmetros de carga espacial $q2 = 0$ (sem carga espacial), $q2 = 0,603$ e $q2 = 3,015$, $\phi_B = 0,25\text{eV}$, $a = 10\text{\AA}$, $V_0 = 10\text{eV}$, $\mu = 5\text{eV}$, $kT = 0,025\text{eV}$ e $V = 0,04\text{V}$. A barreira eletrostática aumenta com o aumento de $q2$.

As Figs.5.22 e 5.23 mostram as populações estacionárias em duas tensões diferentes, vemos que em baixas tensões, nas situações onde o efeito carga espacial é levado em conta, temos uma maior concentração de portadores junto aos dois eletrodos, nessa situação a corrente é limitada pelo transporte. Em altas tensões temos uma maior concentração de portadores apenas no eletrodo coletor, o transporte é limitado pela injeção.

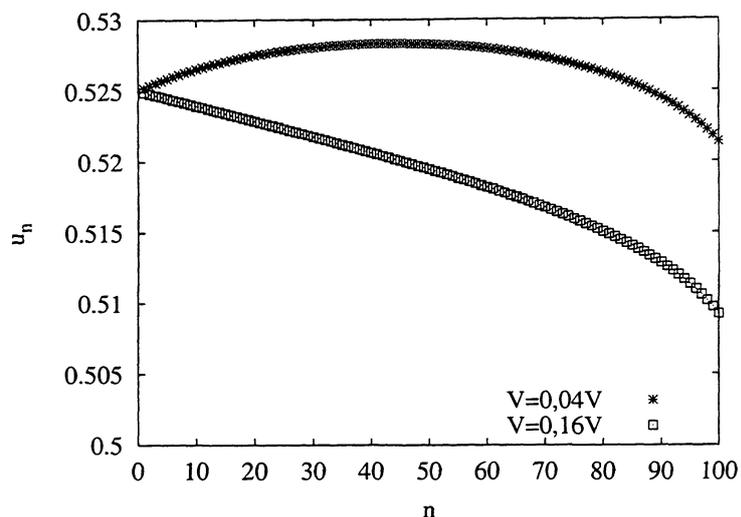


Figura 5.21: Perfil de energia, para $q_2 = 0,603$, $\phi_B = 0,25eV$, $a = 10\text{\AA}$, $V_0 = 10eV$, $\mu = 5eV$, $kT = 0,025 eV$ e para duas tensões aplicadas, $V = 0,04V$ e $V = 0,16 eV$. A barreira eletrostática desaparece com o aumento da tensão aplicada.

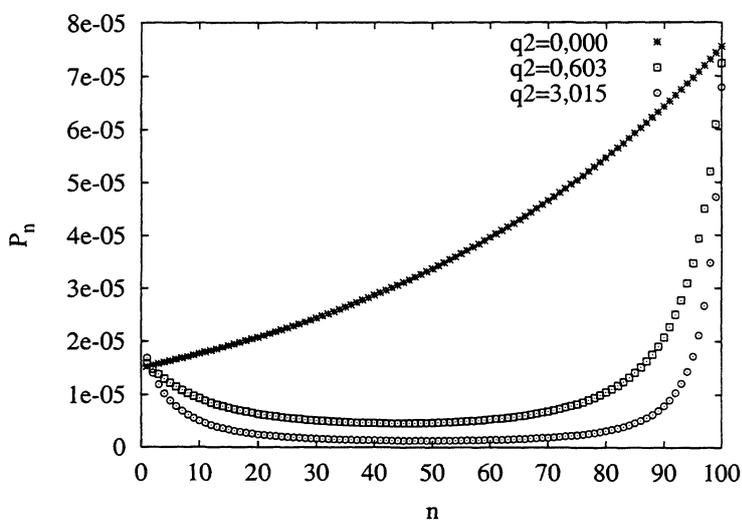


Figura 5.22: População estacionária em baixas tensões, para três parâmetros de carga espacial $q_2 = 0$ (sem carga espacial), $q_2 = 0,603$ e $q_2 = 3,015$, $\phi_B = 0,25eV$, $a = 10\text{\AA}$, $V_0 = 10eV$, $\mu = 5eV$, $kT = 0,025eV$ e $V = 0,04V$.

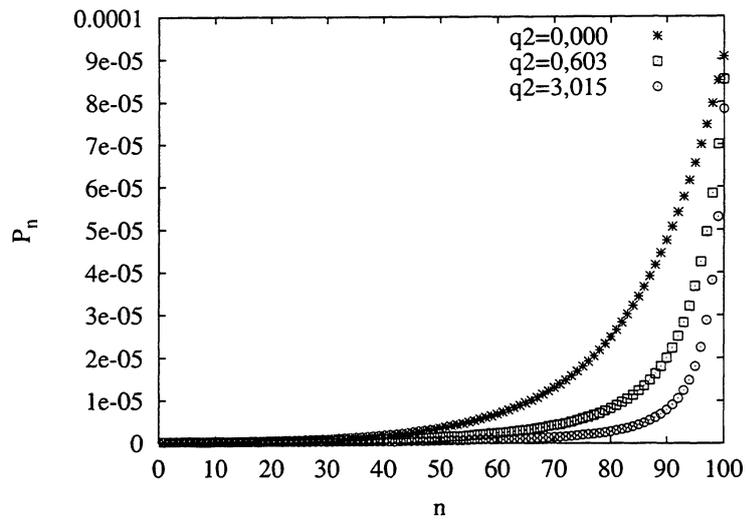


Figura 5.23: População estacionária em altas tensões, para três parâmetros de carga espacial $q_2 = 0$ (sem carga espacial), $q_2 = 0,603$ e $q_2 = 3,015$, $\phi_B = 0,25\text{eV}$, $a = 10\text{\AA}$, $V_0 = 10\text{eV}$, $\mu = 5\text{eV}$, $kT = 0,025\text{eV}$ e $V = 0,16\text{V}$.

Capítulo 6

CONCLUSÃO

Nessa tese foi apresentado um modelo baseado na equação mestra para modelar o transporte de carga em um dispositivo metal/orgânico/metal. Esse modelo consegue incorporar de maneira natural o transporte ativado termicamente e a desordem energética encontrados em materiais poliméricos desordenados. Nesses aspectos nosso modelo é muito semelhante ao modelo da desordem gaussiana de Bäessler [13], embora façamos uso de uma equação mestra para a dinâmica das populações nos estados eletrônicos do sistema orgânico. Essa equação mestra incorpora o princípio de exclusão de Pauli como é necessário fazer em situações de grandes densidades de portadores.

Mostramos como incorporar a injeção na equação mestra de uma maneira que contempla a emissão termiônica, no limite de altas temperaturas, e a emissão de campo, no limite de baixas temperaturas.

A corrente em dispositivos ora é limitada pelo transporte e ora pela injeção, nosso modelo trata os dois processos em pé de igualdade e pudemos investigar a transição da corrente entre esses regimes. Pudemos investigar o efeito da desordem energética sobre a corrente de injeção e observar que essa é favorecida pela desordem. Pudemos investigar o efeito de diferentes taxas de “hopping” no transporte no interior do orgânico, concretamente consideramos as taxas de Miller-Abrahams e a taxa polarônica.

Mostramos como incorporar o efeito de carga espacial na equação mestra. Pudemos observar a diminuição da corrente estacionária devido à formação de uma barreira eletrostática devido ao acúmulo de carga próximo ao eletrodo injetor.

Trabalhos futuros

Alguns aspectos de nosso modelo precisam ainda ser melhor desenvolvidos.

Precisamos incorporar transporte entre cadeias para realmente simular um sistema tridimensional. Vale notar porém que nossos resultados referentes à corrente de injeção, por não dependerem do transporte no material, são válidos em 3D.

Precisamos incluir a desordem na posição, para descrevermos de modo mais realista os sistemas estudados.

Precisamos entender melhor como é possível reproduzir a corrente de carga espacial dependente da tensão como $I_{CE} \sim V^2/L^3$, frequentemente observada em dispositivos orgânicos.

Precisamos tratar desordem energética e carga espacial em conjunto.

Após termos lidado com esses pontos poderemos tentar analisar curvas $I - V$ experimentais e ajustar parâmetros do modelo.

Apêndice A

MÉTODO DE NEWTON-RAPHSON

No sistema de equações (5.37) temos N variáveis, P_N^{est} , e N equações. Representaremos as N equações na forma de um vetor \vec{F} e as N variáveis como \vec{P} , temos que encontrar

$$\vec{F}(\vec{P}) = \vec{0}. \quad (\text{A.1})$$

Escolhemos um valor inicial \vec{P}_0 , para o qual $\vec{F}_0 = \vec{F}(\vec{P}_0) \neq 0$ e modificamos \vec{P}_0 do modo que

$$\vec{F}(\vec{P}_0 + \delta\vec{P}) = \vec{0}. \quad (\text{A.2})$$

O passo acima nos levará à solução buscada. Se $\delta\vec{P}$ é pequeno podemos expandir o lado esquerdo em série de Taylor encontrando

$$\vec{F}_0 + \mathbf{J} \cdot \delta\vec{P} = \vec{0}. \quad (\text{A.3})$$

A matriz \mathbf{J} é chamada matriz Jacobiana da função vetorial \vec{F} e é avaliada em \vec{P}_0 .

$$J_{ij} = \frac{\partial F_i}{\partial P_j}(\vec{P}_0). \quad (\text{A.4})$$

Resolvendo o sistema linear encontramos $\delta\vec{P}$ e construímos

$$\vec{P}_1 = \vec{P}_0 + \delta\vec{P}, \quad (\text{A.5})$$

que deve estar mais próximo da solução do que \vec{P}_0 . Repetimos o procedimento até que \vec{F} esteja próximo o suficiente de zero.

Referências Bibliográficas

- [1] J. H Burroughes et al., Nature, **347**, 539 (1990)
- [2] F. Garnier et al., Science, **265**, 1684 (1994)
- [3] G. Yu, K. Pakbaz and A. J Heeger, J. Electron. Mater., **23**, 925 (1994)
- [4] G. Yu, K. Pakbaz and A. J Heeger, J. Appl. Phys. **64**, 3422 (1994)
- [5] Sean E. Shaheen, Christoph J. Brabec and N. Serdar Sariciftci, Appl. Phys. Lett., **78**, 841 (2001)
- [6] L. S. Roman, M Berggren, O. Inganäs, Appl. Phys. Lett., **75**, 3557 (1999)
- [7] A. J. Heeger, Trends in Polymer Science, **3**, 39 (1995)
- [8] M. Berggren et al., Nature **389**, 466 (1997)
- [9] C. k Chiang et al., Phys. Rev. Lett., **39**, 1098 (1977).
- [10] G. Hadziioannou and P. F. Van Hutten; Semiconducting Polymers. Chemistry, Physics and Engineering. (Wiley, New York, 2000)
- [11] M. Koehler, Tese de Doutorado em Ciências, UFPR, Curitiba (2000)
- [12] J.I. Krainski Dissertação de Mestrado em Ciências, UFPR, Curitiba (2000); R. Toniolo Dissertação de Mestrado em Ciências, UFPR, Curitiba (2000).
- [13] H. Bässler, Phys. Stat. Sol. (b), **175**, 15 (1993)
- [14] A. Miller, e E. Abrahams, Phys. Rev. **120**, 750 (1960)
- [15] N.G. Van Kampen, Stochastic Processes in Physics e Chemistry (North-Holland, 1992)
- [16] O. Madelung, Introduction to Solid-State Theory (Springer-Verlag, 1981)

- [17] D.Emin, Phys. Today, **35(6)**, 34 (1982)
- [18] T. Holstein, Ann. Phys., **8**, 325 (1959)
- [19] R.A. Marcus, Annu. Rev. Phys. Chem., **15**, 155 (1964)
- [20] D.Emin, Adv. Phys., **24**, 305 (1975)
- [21] B. Wayne. Nottingham, Termionic Emission, Handbuch der Physic, Bd.XXI, 1 (1956)
- [22] S.M. Sze, Physics of Semiconductor Device (Wiley, New York, 1981)
- [23] J.G. Simmons, Phys.Rev.Lett.,**15**, 967 (1965)
- [24] R.H.Good. e E.W. Müller, Handbuch der Physic, Bd.XXI, 173 (1956)
- [25] Sakurai, J.J , Modern Quantum Mechanicis (Addison Wesley, 1994)
- [26] M. Koehler and I. A Hümmelgen, Appl. Phys. Lett., **70**, 3254 (1997)
- [27] Kao, K.C e Hwang, W, Electrical Transport in Solids (Pergamon, Oxford,1981)
- [28] Lamb, D.R., Electrical Conduction Mechanisms in Thin Insulating Films (Methuen and Co, London, 1967)
- [29] Mott, N.F. and Gurney, R.W., Electronic Process in Ionic Cristals (O.U.P., New York, 1940)
- [30] Yu. N. Gartstein and E. M Conwell, Chem. Phys. Lett., **225**, 93 (1996)
- [31] P. S. Davids, Sh. M. Kogan, I. D. Parker, and D. L. Smith, Appl. Phys. Lett., **69**, 2270 (1996)
- [32] E. M Conwell and M. W. Wu, Appl. Phys. Lett., **70**, 1867 (1997)
- [33] V. I Arkhipov, et al., J. Appl. Phys., **84**, 848 (1998)
- [34] M. N. Bussac, et al., Phys. Rev. Lett., **81**, 1678 (1998)
- [35] U. Wolf et al, Phys. Rev.B, **59**, 7507 (1999)
- [36] V. I Arkhipov et al, Phys. Rev.B, **59**, 7514 (1999)
- [37] S. Barth et al, Phys. Rev.B, **60**, 8791, (1999)

- [38] U.Wolf and H. Bässler, Appl. Phys. Lett., **74**, 3848 (1999)
- [39] J. Campbell Scott, et al., Chem. Phys. Lett., **299**, 115 (1999)
- [40] Alexander L. Burin and Mark A Ratner, J. Chem. Phys., **113**, 3941 (2000)
- [41] T. Van Woudenbergh and P. W. M. Blom, Appl. Phys. Lett., **79**, 1697 (2001)
- [42] S.V. Rakhmanova and E.M Conwell, Appl. Phys. Lett., **76**, 3822 (2000); Yu.N.Gartstein
e E.M Conwell Chem. Phys. Lett., **245**, 351 (1995)