

Queda registrada esta Tesis Doctoral
en el tomo 153 número 250 del libro
correspondiente.
Sevilla, 17 JUN. 1983

T.S
85

El Jefe del Negociado de Tesis,

Alvaro Raffelle

El transporte de carga en sólidos moleculares amorfos:

Un estudio mediante simulación de Monte-Carlo.

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Física por

D. José Jorge Mejías López

7.7. Mejías

LBS 409114

Director:

Prof. Dr. D. José Manuel Casado Vázquez.

José M. Casado V.



Agradecimientos.

En primer lugar quiero expresar mi más sincero agradecimiento al profesor Dr. D. José Manuel Casado Vázquez, director de este trabajo por la confianza que depositó en mí hace ya varios años y porque más que director y compañero con el paso del tiempo se ha convertido en un amigo.

A todos los miembros del Area de Física Teórica que siempre me brindaron ayuda y amistad y en particular al profesor Dr. D. Manuel Morillo Buzón siempre dispuesto a discutir algún lado oscuro del problema, al profesor Dr. D. José Gómez Ordoñez por su ayuda en materia informática y al profesor Dr. D. José Javier Brey Abalo por su siempre inestimable ayuda en el papeleo burocrático que conllevaba mi situación excepcional en esta Universidad.

Al Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, y en particular al profesor Dr. D. Gonzalo Madurga Lacalle que facilitó en todo lo posible mi estancia durante estos cuatro últimos años en el Departamento en Comisión de Servicios.

A mis padres y hermanos por el ánimo que siempre me han brindado y muy especialmente a mi hermano Alejandro, siempre dispuesto a enviarme desde los EEUU toda la bibliografía que me hizo falta.

A todas aquellas personas que de alguna manera contribuyeron a que este



trabajo haya podido realizarse.

A todos GRACIAS.

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO 1: El problema general del transporte de carga en sólidos	
desordenados.	6
1.1- Características e historia del problema.	6
1.2- Definición de las magnitudes utilizadas para la descripción del	
transporte de carga.	17
CAPITULO 2: Breve análisis de las teorías sobre transporte de carga en	
materiales amorfos.	22
2.1- Teoría de Scher y Montroll.	22
2.2- Teoría polarónica.	28
2.3- Teoría del desorden.	32
CAPITULO 3: Simulación de Monte-Carlo.	37
CAPITULO 4: Comportamiento intrínseco.	52
4.1- Estudio de $\langle x(t) \rangle$	54
4.2- Estudio de $\mu(t)$	62

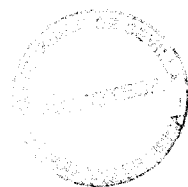
CAPITULO 5: Estudio del sistema finito.	66
5.1- Estudio de $\langle x(t) \rangle$ y $\langle (x(t) - \langle x(t) \rangle)^2 \rangle$	67
5.2- Estudio de la movilidad.	74
5.3- Estudio de los perfiles de intensidad.	85
CAPITULO 6: Estudio de la relación entre movilidad y difusividad.	93
CONCLUSIONES.	100
BIBLIOGRAFIA.	

A mi mujer.

Introducción.

La invención de las técnicas electrofotográficas, que han dado lugar a lo que se conoce comercialmente como xerografía, ha supuesto una verdadera revolución en el campo del procesado de documentos puesto que es dicha técnica la que subyace en el fondo de las hoy usuales fotocopias e impresiones láser. Su creación se debe al ingenio de Chester F. Carlson quien en 1938 fue capaz de producir la primera imagen electrofotográfica⁽¹⁾.

Los sistemas de copia e impresión electrofotográfica se basan en dos fenómenos físicos que aunque bien conocidos muestran muchos aspectos aún no comprendidos desde el punto de vista físico: el proceso de carga electrostática de un material y la propiedad de fotoconductividad^(1,2). Que algunos materiales pueden adquirir carga por contacto o fricción es un hecho bien conocido desde tiempos de Thales de Mileto -600 aC-, y han sido muchos los trabajos encaminados a clarificar este fenómeno sobre todo en los siglos XVIII y XIX; pero la base física del proceso de carga electrostática de aislantes es aún hoy día un proceso no comprendido del todo. Por su parte el fenómeno de fotoconductividad es un descubrimiento más reciente: los primeros experimentos se llevaron a cabo en 1873 por Willoughby Smith en muestras de selenio. Hoy día se estudian los fenómenos de fotoconductividad en sólidos cristalinos covalentes y muy recientemente en materiales amorfos, dentro de los cuales se enmarcan los llamados polímeros moleculares dopados (MDP).



El estudio de las propiedades de transporte de carga para estos materiales es uno de los problemas de más interés en la actualidad⁽¹⁾ dada su aplicación inmediata al mundo de la tecnología ya que sus bajos valores de movilidad y su versatilidad en función de qué molécula se introduzca como dopante o cuál sea el polímero base, los convierten en materiales idóneos en el paso denominado " de exposición " en las técnicas xerográficas.

En esta memoria sólo estamos interesados en el estudio del fenómeno de fotoconductividad en MDP, o más específicamente, en el proceso de transporte de carga que sigue a la creación de portadores en el material mediante un mecanismo excitador tal como un impulso de luz láser incidente sobre ella.

Desde el punto de vista experimental -posiblemente el aspecto más desarrollado en el estudio de los MDP- se han obtenido gran cantidad de datos tanto en lo que se refiere al comportamiento de la intensidad de corriente en el material como a la dependencia de magnitudes tales como la movilidad de los portadores en cualquiera de los parámetros relevantes del problema; campo eléctrico aplicado a la muestra, temperatura, etc. Todos estos datos experimentales han sido fundamentalmente obtenidos mediante técnicas de tiempo medio de vuelo (TOF).

Desde el punto de vista del análisis teórico de este problema, son dos las teorías más intensamente estudiadas. Una de ellas está basada en el concepto de polaron^(3,4) mientras que la otra, denominada teoría del desorden^(5,6,7,8), supone que la energía de los portadores de carga en cada uno de los sitios en que éstos pueden encontrarse está distribuida según una Gaussiana de anchura σ determinada por el entorno local de cada sitio. Todos los resultados de esta teoría han sido obtenidos mediante técnicas de simulación

con ordenador. En próximos capítulos expondremos de forma detallada sus fundamentos y limitaciones.

Recientemente^(9,10) se ha puesto muy seriamente en duda la capacidad de las simulaciones basadas en la teoría de desorden para explicar los fenómenos de transporte que tienen lugar en los MDP. Todas las críticas vertidas sobre esta teoría pueden resumirse en dos:

a) Su incapacidad para obtener los comportamientos correctos de las magnitudes estudiadas, tales como movilidad de portadores o anchura relativa de la señal de intensidad, dentro del rango de campos aplicados en que experimentalmente se obtienen. En el mejor de los casos esta teoría tan sólo sería capaz de obtener comportamientos que concuerdan cualitativamente con los datos experimentales.

b) La necesidad, y sobre todo la forma, de introducir, para explicar algunos de los comportamientos encontrados experimentalmente, lo que se conoce como desorden no diagonal o desorden geométrico.

El propósito de esta memoria es romper una lanza a favor de los métodos de simulación para el estudio del transporte de carga que tiene lugar en estos materiales, teniendo siempre presente que al construir una simulación de cualquier sistema se realiza una simplificación drástica del mismo, describiéndose tan sólo mediante algunos de sus parámetros relevantes.

En todo caso, la comparación con los datos experimentales siempre es complicada dado que, como hemos dicho antes, los MDP son compuestos tremendamente versátiles en el sentido de que pueden introducirse distintas moléculas dopantes y a distintas

concentraciones en distintos polímeros base, lo que conlleva en la mayoría de los casos cambios de varios órdenes de magnitud en las variables susceptibles de medida. Valgan como ejemplo de todo lo dicho los resultados experimentales mostrados en la Fig-Int.1. En ella se representa el comportamiento de la movilidad frente al campo aplicado a la muestra. Puede apreciarse que utilizando la misma molécula dopante (TAPC) en distintas cadenas poliméricas base (policarbonato y poliestireno) se encuentran valores de la movilidad que

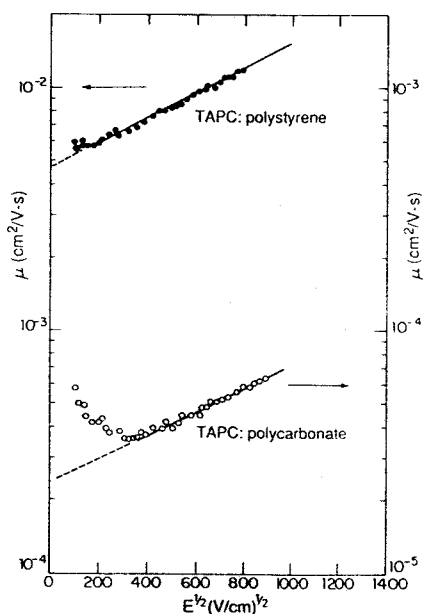


Fig-Int.1:Dependencia de la movilidad, μ , con el campo externo aplicado. Se representa $\lg \mu$ frente a $E^{1/2}$ para policarbonato y poliestireno dopados con TAPC. Figura tomada de la referencia 45.

difieren en un orden de magnitud. No es, por lo tanto, de extrañar que la comparación de cualquier resultado teórico con datos experimentales resulte altamente complicado. Un estudio detallado de todos los factores, tales como polímeros base, molécula dopante, concentración de dopante en el polímero, etc, que influyen en el comportamiento del transporte de carga en estos materiales puede encontrarse en la referencia 10. Por todo ello,

dada la gran variedad de factores que pueden afectar a los valores que toman las distintas magnitudes medidas tales como movilidad de los portadores, intensidad de la corriente, tiempo medio de vuelo, etc, la técnica más usual de comparación es, bien obtener resultados cualitativamente correctos en ciertos regímenes de los parámetros, bien ajustar comportamientos cuantitativos en ciertas zonas moviendo alguno de los parámetros que entran en juego en la simulación tales como el parámetro de la red o la anchura de la banda de desorden al que se suponen sometidos los estados localizados.

En todo caso, veremos como con la simulación que desarrollamos en la presente memoria es posible comparar en algunos casos no sólo de forma cualitativa sino también cuantitativamente nuestros resultados con datos experimentales concretos.

La presente memoria la hemos sistematizado de la siguiente forma: En el primer capítulo, en cierta manera introductorio, exponemos en qué consiste el problema del transporte de carga en sólidos desordenados. A continuación se hace un breve estudio de las teorías mas relevantes construidas hasta el momento para explicar el transporte de carga en MDP. En el capítulo 3 se expone de forma detallada la técnica de simulación utilizada para el estudio de nuestro problema. Los tres siguientes capítulos están dedicados a la exposición de los resultados más relevantes obtenidos con dicha simulación y a su comparación con los resultados experimentales a la vez que con los resultados obtenidos hasta ahora con otras simulaciones desarrolladas en el marco de la teoría del desorden. Por último se exponen las conclusiones más relevantes que a nuestro juicio pueden obtenerse de este trabajo.

CAPITULO 1:El problema general del transporte de carga en sólidos desordenados.

1.1- Características e historia del problema.

El proceso elemental de transferencia de carga que dá origen a la, por lo general, débil conductividad eléctrica de los sólidos amorfos (entre los que se encuentran los polímeros moleculares dopados o MDP), puede adoptar, en principio, dos formas distintas⁽¹⁾. La primera de ellas se describe mediante el mecanismo conocido como "trapping". En él, el paso elemental de carga implica una activación térmica desde un estado localizado a una banda de conducción en el que la carga puede difundirse hasta quedar atrapada por otro estado localizado. El segundo mecanismo consiste en el tunneling directo entre dos estados localizados. A este mecanismo se le denomina difusión a saltos o " hopping ". (fig-I.1)

Está aceptado de forma general que, en el tipo de materiales descrito más adelante, la transferencia elemental de carga ocurre mediante un proceso de hopping. En la fig-I.2 se representan esquemáticamente las estructuras de algunos polímeros que se han usado en relación con el tipo de problema de transporte que estamos estudiando.

Consideremos en primer lugar la N,N' -difeníl- N,N' -bis(3-metilfenil)-(1,1'-difeníl)-4,4'-diamina (TPD), en forma de multiestratos aglutinados mediante una sustancia inerte, usada en algunos tipos de receptores electrofotográficos (fig-I.2a). Dado que la interacción de intercambio entre moléculas es demasiado débil como para producir una banda de conducción en presencia de desorden, el transporte debe ser entendido como una cadena de reacciones redox en presencia de un campo eléctrico, lo que conlleva a un hopping de electrones desde la forma neutra de la molécula a su catión derivado. De esta forma las moléculas con bajo potencial de ionización, donadoras, permiten el tránsito de huecos vía hopping entre sitios localizados bajo la acción de un campo. Por su parte, las moléculasceptoras (alta afinidad electrónica) transportan electrones. La inequivalencia energética de los estados localizados a través de los cuales se mueven los portadores es debida bien a las fluctuaciones del potencial inducidas por el desorden local bien a procesos de relajación (formación de polarones) o, en el caso más general, por combinación de ambos mecanismos.

En polímeros tales como el PVK (fig-I.2b) la cadena polimérica principal, acoplada mediante enlaces σ , es inactiva para el proceso de transporte ejerciendo solamente una influencia estérica en los grupos activos entre los cuales los portadores pueden ejecutar hopping activado térmicamente y asistido por un campo eléctrico. Un transporte parecido ocurre cuando grupos activos π -conjugados están intercalados mediante enlace covalente en la cadena principal del polímero, quedando mutuamente aislados por eslabones inactivos para el transporte.(fig-I.2c)

Por último, y en base a los datos que se han obtenido experimentalmente, parece ser que en materiales tales como polisilenos y poligermilenos aril y alquil sustituidos, los portadores están, al menos, parcialmente deslocalizados en el enlace σ

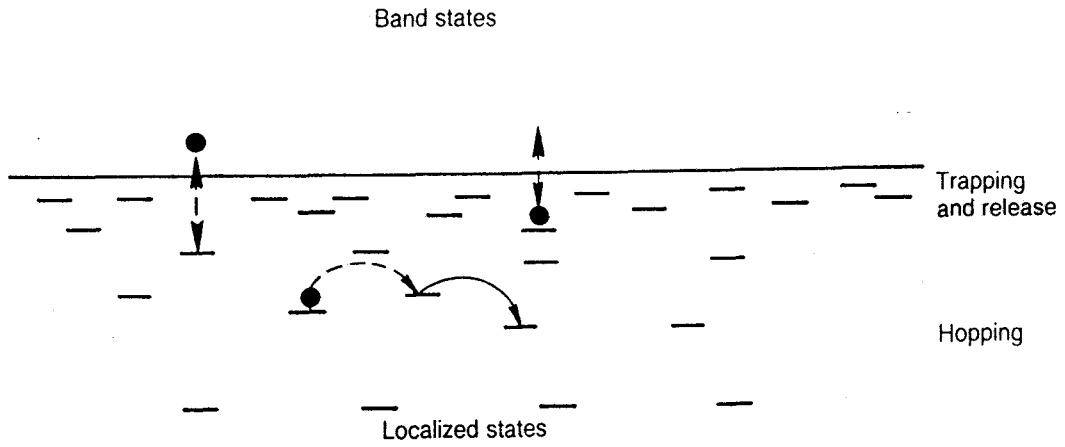


Fig-I.1:Esquema de los procesos hopping y trapping para la conducción de carga.

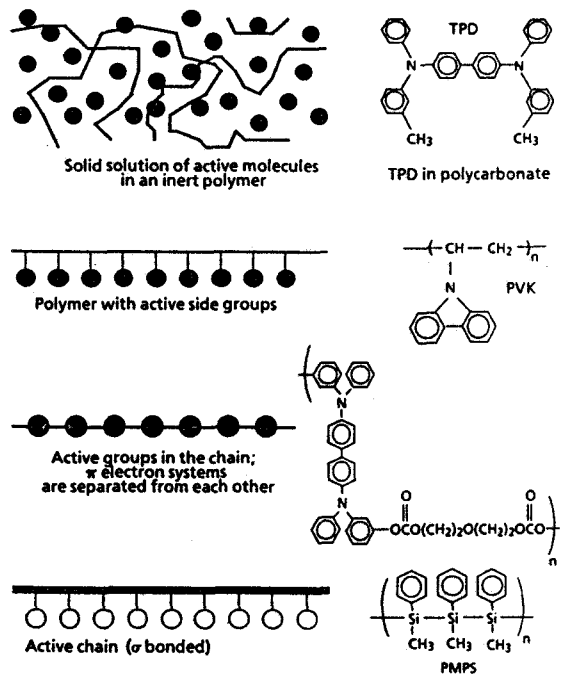


Fig-I.2:Esquema de cuatro clases de agrupaciones poliméricas usadas para fotoconducción (izquierda). Moléculas tipo de cada clase se formulan a la derecha.

principal de la cadena. Sin embargo, se ha sugerido⁽¹⁾ que, en casos como el PMSP (fig-I.2d), la cadena principal está suborganizada en conjuntos de 15-30 unidades en posición trans que se repiten a lo largo de la cadena, de forma que los portadores pueden realizar hopping tanto dentro de un mismo grupo como entre grupos.

Aunque el modelo de hopping sirve como base para la descripción del transporte de carga en este tipo de materiales, el proceso físico mediante el cual ocurre el hopping está sujeto a controversia. En estos momentos se barajan, como ya hemos dicho, dos modelos. El primero de ellos está basado en el desorden. Como veremos en el siguiente capítulo, dicho modelo considera a los estados electrónicos como estados localizados y distribuidos según una cierta función de distribución.

El segundo modelo considera de importancia secundaria al desorden energético. En esta categoría se incluye la teoría del pequeño polarón de Emin y Holstein. En ella los portadores de carga inducen, básicamente, una distorsión molecular, esto es, las moléculas experimentan cambios conformacionales cuando donan o aceptan un portador⁽³⁾.

En todo caso hay, al menos, dos características comunes a todos los materiales descritos, con independencia de su composición y estructura. Estas son:

a) El transporte de carga está controlado por la interacción entre estados localizados.

b) La presencia de un desorden energético en el sentido de que los estados localizados a través de los cuales el portador puede realizar hopping, tienen niveles de energía en los que aparece una cierta modulación aleatoria debida a causas que expondremos más adelante.

Una vez descrito en qué consiste el mecanismo de transporte por hopping y los principales materiales orgánicos cuyas propiedades de transporte de carga se pueden describir mediante este mecanismo, pasamos a describir de forma específica el origen y la naturaleza del problema en el que estamos interesados.

Con el propósito de estudiar el comportamiento fotoconductor de ciertos materiales amorfos usados en xerografía, Scharfe llevó a cabo en 1960 un conjunto de experimentos para determinar el perfil de intensidad de corriente en muestras de estos materiales al ser iluminados. El bosquejo del montaje experimental se representa en la figura I.3.

Aquí, una muestra del material ha sido colocada entre dos placas, una de ellas semitransparente, que se mantienen a distinto potencial eléctrico. Un corto impulso láser se hace incidir por la placa semitransparente. Esto provoca que fluya una corriente a través del material. En estas condiciones, la intensidad de corriente no es más que el promedio espacial de la corriente de conducción:

$$I(t) = \frac{1}{L} \int_0^L j_c(x, t) dx \quad (11)$$

donde L es la longitud de la muestra y $j_c(x,t) = q \langle v(x,t) \rangle$, siendo q la carga del portador y $\langle v(x,t) \rangle$ su velocidad media como función de su posición espacial en la muestra y del tiempo.

Antes de describir el resultado de un experimento tal como el de Scharfe,

analizaremos brevemente el comportamiento de $I(t)$ en el caso de un transporte normal (Gaussiano) tal como el que tiene lugar usualmente en materiales cristalinos (ordenados). Para este tipo de transporte la gráfica $I(t)$ frente a t sería de la forma que se representa en la figura I.4.

En este tipo de transporte la velocidad del conjunto de portadores, pasado un transitorio inicial, es constante y, por tanto, también lo es la corriente. Esto es así hasta que los portadores comienzan a ser absorbidos por el electrodo colector. El análisis del movimiento de los portadores entre los nudos de una red ordenada dá como

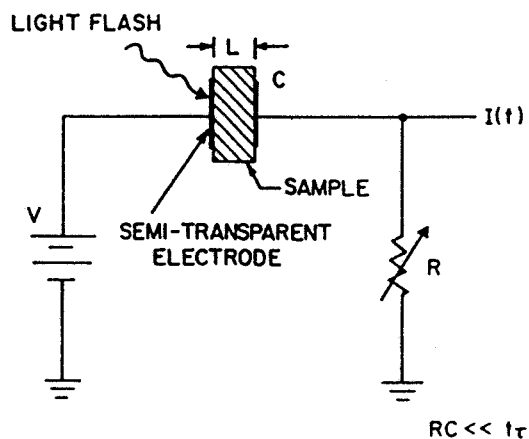


Fig-I.3:Esquema del dispositivo para la medida de fotoconductividad. Un flash láser de duración mucho más corta que el tiempo medio de tránsito¹ es absorbido por una muestra de longitud L . Portadores de un signo se mueven a través de la muestra generando una corriente dependiente del tiempo en el circuito externo.

¹- Se entiende por tiempo medio de tránsito o tiempo medio de vuelo, t_{τ} , el tiempo promedio que tarda un portador en alcanzar el electrodo colector.

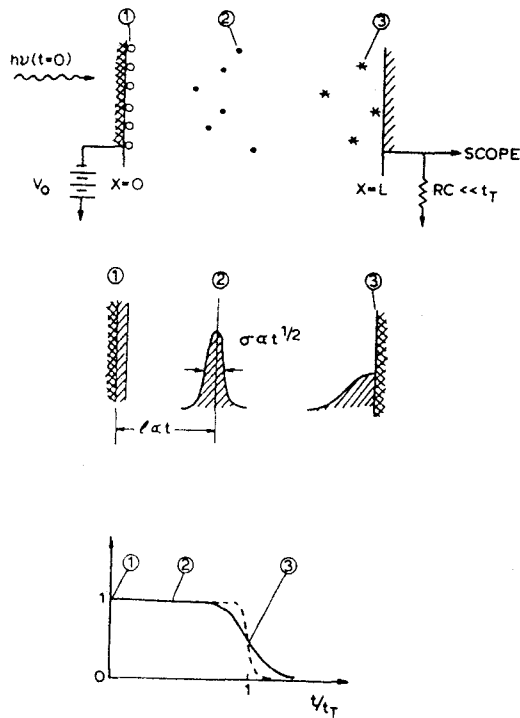


Fig-I.4: Propagación de portadores bajo condiciones Gaussianas². Arriba: Portadores en $t=0$ (o), $t < t_T$ (●) y $t = t_T$ (★). Centro: distribución de carga en los mismos tiempos. Abajo: Intensidad de la corriente en el circuito exterior en función del tiempo.

resultado el hecho de que, tras un transitorio inicial, la distribución espacial de los portadores adopte una forma Gaussiana. Si se describe el movimiento de los portadores en términos del desplazamiento medio a partir del plano donde son generados, $\langle x(t) \rangle$, y por la dispersión que caracteriza el ensanchamiento de su distribución espacial en la muestra, σ , se cumple,

$$\langle x(t) \rangle \propto t \tag{1.2}$$

²-Tanto en esta figura como en la figura I.6 t_T tiene el mismo significado que le venimos dando a t_r , esto es, tiempo medio de vuelo.

$$\sigma(t) \propto t^{\frac{1}{2}} \quad (1.3)$$

y por tanto,

$$\frac{\sigma(t)}{\langle x(t) \rangle} \propto t^{-\frac{1}{2}} \quad (1.4)$$

Esta relación es de hecho la característica definitoria del transporte Gaussiano o no dispersivo.

Por otro lado, el perfil de intensidades obtenido por Scharfe en el As_2Se_3 amorfo se presenta en la figura I.5.

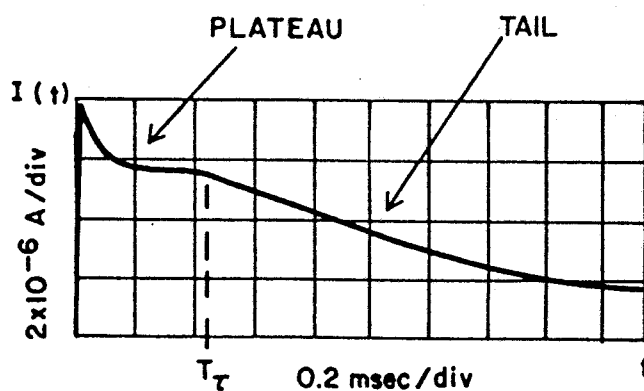


Fig-I.5: Fotocorriente $I(t)$ medida para el As_2Se_3 por Scharfe.

Como puede apreciarse, esta curva contrasta fuertemente con la citada anteriormente para un transporte Gaussiano (fig-I.3). Puede observarse, en primer lugar, una caída brusca de la intensidad inmediatamente después del pulso láser, seguido de una pequeña región de plateau para entrar luego en una región de transición y, por último, una cola larga. Este perfil puede variar en función de cuáles sean las condiciones experimentales que se le impongan a la muestra, de forma que puede aparecer un perfil donde se haya perdido el plateau y/o la región de transición.

La forma que adopta el perfil de intensidades para este tipo de materiales sugiere un comportamiento de los portadores de la forma que se muestra en la figura I.6.

El paquete de portadores no se ensancha aquí simétricamente alrededor de la posición media sino que, inmediatamente después del pulso láser, algunos portadores se mueven rápidamente hacia el electrodo colector en tanto que el mayor número de portadores se queda en las cercanías de la posición donde han sido generados. De forma que, para tiempos largos, la distribución de portadores crece de forma asimétrica penetrando la cola en todo el material en tanto que el máximo se desplaza muy lentamente respecto de la posición inicial.

Por otro lado, Scharfe observó que, representando $I(t)/I(t_c)$ frente a t/t_c , la curva obtenida era universal³. Es decir, independiente de t_c para un material dado, (fig-I.7).

³- En las medidas experimentales se toma como tiempo de tránsito de los portadores, t_c , el tiempo donde se intersectan las asíntotas al plateau y a la cola del perfil de intensidades. A este tiempo lo designaremos por t_c .

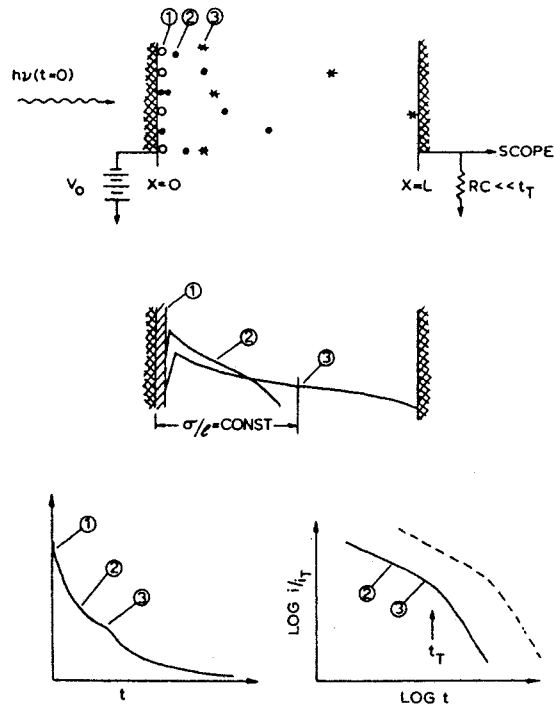


Fig-I.6: Propagación de portadores bajo condiciones no Gaussianas. Arriba: Portadores en $t=0$ (O), $t < t_T$ (●) y $t = t_T$ (*). Centro: distribución de carga en los mismos tiempos. Abajo: Intensidad de la corriente en el circuito exterior en función del tiempo.

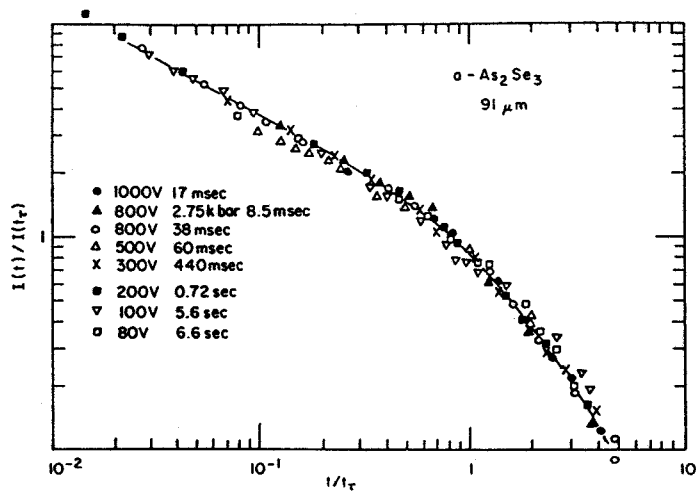


Fig-I.7

Una vez descrito el origen del problema y cuáles son algunos de los materiales que lo presentan parece interesante que el siguiente paso sea detenernos en dar una breve explicación del camino que se sigue para obtener los datos experimentales. Los detalles técnicos del montaje experimental pueden verse en cualquiera de las referencias incluidas como 12.

La técnica más utilizada para la obtención de medidas experimentales es la que se fundamenta en análisis estadístico de los tiempos de vuelo de los portadores desde que son generados hasta que alcanzan el electrodo colector (técnica TOF). En ella, se somete al material a un campo externo y una vez excitados los portadores, se recoge mediante un electrodo colector la corriente que se ha creado, obteniendo, mediante un circuito exterior, el perfil de la intensidad. Una vez obtenido dicho perfil se calcula el tiempo de tránsito tal y como muestra la fig-I.8: el punto de corte entre las dos pendientes de la representación $I(t)$ respecto a t . En el caso de que el perfil de intensidades no presentara zona de plateau se realiza el mismo cálculo pero en la representación $\log(I(t))$

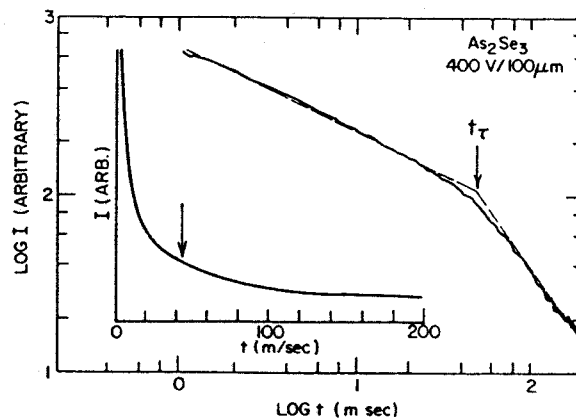


Fig-I.8: Cálculo experimental de tiempo medio de vuelo.

se realiza el mismo cálculo pero en la representación $\log I(t)$ frente a $\log(t)$. Una vez calculado el tiempo de vuelo se calcula la movilidad de los portadores usando para ello la expresión (1.7).

De esta forma es posible estudiar la variación de la magnitud en la que se esté interesado con cualquiera de los parámetros que intervienen en el experimento, ya sea variando el campo al que se somete al material, la temperatura o bien la longitud de la muestra que se estudia.

1.2- Definición de las magnitudes utilizadas para la descripción del transporte de carga.

Antes de continuar con la exposición, parece apropiado incluir en este punto una descripción de las principales magnitudes que van a ser utilizadas a lo largo de toda la memoria.

Supongamos que en un tiempo $t=0$ se generan un conjunto de portadores en el seno del material a estudiar. Si en presencia de un campo eléctrico E , constante, el paquete de portadores se mueve, después de un transitorio más o menos corto, con una velocidad media de arrastre, $\langle v \rangle$, dada por la expresión,

$$\langle v \rangle = \mu E \quad (1.5)$$

μ recibe el nombre de movilidad de los fotoportadores. Este movimiento puede ser detectado mediante la intensidad de corriente $I(t)$ que fluya por el circuito externo, de forma que

$$IV = (q\eta N_0) \langle v \rangle E \quad (1.6)$$

donde V es el voltaje aplicado a la muestra, q la carga del portador, N_0 el número de fotones absorbidos por el material y η la eficacia cuántica para la generación de un fotoportador a partir de un fotón absorbido. Por simplicidad se suele designar a la cantidad entre paréntesis de la expresión (1.6) por Q_0 , dándole el nombre de fotocarga total.

La fotocorriente $I(t)$ fluye sólo hasta que los portadores atraviesa la distancia entre los electrodos " L ". Monitorizando dicha intensidad de corriente puede calcularse, como hemos visto anteriormente, el tiempo de vuelo de los portadores (o tiempo de tránsito) t_t y, a partir de él la movilidad definida experimentalmente como:

$$\mu_d = \frac{L}{t_t E} \quad (1.7)$$

Cuando $t_t = L/\langle v \rangle$, un cálculo elemental demuestra que $\mu_d = \mu$. Es el caso del transporte normal o no dispersivo.

Estas expresiones pueden generalizarse para el caso de régimen

dispersivo^(13,14), esto es, cuando los fotoportadores inicialmente creados no viajan formando un paquete Gaussiano bien definido. En este caso, la fotocorriente depende explícitamente del tiempo a través de la velocidad de arrastre, $\langle v(t) \rangle$, de forma que

$$I(t) = Q_0 \langle v(t) \rangle E \quad (1.8)$$

expresión que es válida en tanto que un número despreciable de portadores haya llegado al colector.

En presencia de dispersión asumimos la hipótesis de un transporte lineal en el campo de la forma:

$$\langle v(t) \rangle = \mu(t) E \quad (1.9)$$

donde $\mu(t)$ recibe el nombre de movilidad de arrastre.

La relación que existe entre μ y $\mu(t)$ ha sido discutida por Parker y Schiff⁽¹⁵⁾. Estos autores observan una correlación experimental entre el tiempo de tránsito, t_t , medido a través de μ_d y el medido mediante el promedio temporal de $\mu(t)$, de forma que:

$$\mu_d = \frac{1}{t_r} \int_0^{t_r} \mu(t) dt \quad (1.10)$$

Obsérvese que, cuando $\mu(t)$ es una constante independiente del tiempo, entonces $\mu_d = \mu$. Es decir, únicamente cuando μ es constante, o en otras palabras $\langle x(t) \rangle$ es lineal en t ; es decir, en régimen no dispersivo, la movilidad real e intrínseca del material coincide con la movilidad experimental.

En presencia de dispersión no está bien definido el tiempo de tránsito " t_r " ya que, el tiempo de llegada de los portadores se distribuirá en una banda más o menos ancha. En este caso hay, por tanto, un problema para definir μ_d . En general se suelen utilizar varias definiciones de tiempo de tránsito, a saber:

- a) $\langle t \rangle$, tiempo medio de vuelo de los portadores.
- b) t_r , definido como la intersección de las asíntotas a $I(t)$ en el plateau y en la cola del perfil de intensidades.

Utilizar una u otra conlleva pequeñas diferencias numéricas, - de hecho puede haber una modificación en un factor 2 ó 3⁽¹⁶⁾ - pero no de comportamiento cualitativo de las magnitudes. Un estudio detallado de las diferencias que acarrea utilizar una u otra definición puede verse en la Referencia 7. En todo caso la primera forma de definirlo como el tiempo de vuelo medio de los portadores, es la que se suele utilizar en las simulaciones de Monte-Carlo^(7,8). La segunda definición es la más utilizada para analizar los resultados a partir de las gráficas experimentales de corriente.



En otro orden de cosas, y como es bien sabido, para sistemas donde el transporte es normal (Gaussiano), la razón entre el ensanchamiento difusivo del paquete de portadores, $\langle(\Delta x)^2\rangle$, y su desplazamiento medio, $\langle x \rangle$, cumple, para un transporte monodimensional, la siguiente relación:

$$\frac{\langle(\Delta x)^2\rangle^{1/2}}{\langle x \rangle} = \left(\frac{K_B T}{eE} \right) (2Dt)^{1/2} \quad (1.11)$$

Donde T es la temperatura absoluta, E el campo eléctrico aplicado, K_B la constante de Boltzmann y D el coeficiente de difusión. Esta expresión implica la validez de ley de Einstein que relaciona la movilidad, μ , con el coeficiente de difusión D de los portadores, mediante,

$$eD = \mu K_B T \quad (1.12)$$

Uno de los problemas básicos asociados con los regímenes dispersivos en materiales desordenados, consiste en dilucidar cuándo y en qué sentido esta ley deja de ser válida para este tipo de materiales.

CAPITULO 2: Breve análisis de las teorías sobre transporte de carga en materiales amorfos.

En tanto que los mayores avances en el estudio del transporte de carga en este tipo de materiales se han llevado a cabo desde el punto de vista experimental, no se ha conseguido una descripción teórica que sea capaz de explicar de forma clara y general los procesos y mecanismos que llevan a estos sistemas a presentar los comportamientos que venimos describiendo. En todo caso, son tres las teorías más relevantes construidas para intentar dar una explicación al problema, a saber: Teoría de Scher y Montroll^(17,18), basada en una interpretación mediante "*Continuous time random walk (CTRW)*". Teoría polarónica^(4,19) propuesta por Emin y Holstein y, por último, la teoría del desorden propuesta por H. BäSSLER⁽⁶⁾.

En este capítulo expondremos de forma concisa los aspectos y resultados más relevantes de cada una de ellas y haremos mención de algunas teorías más que han sido formuladas.

2.1- Teoría de Scher y Montroll.

La idea básica en el desarrollo de esta teoría es la suposición de que debido al desorden, el tiempo de salto de un portador desde un sitio de la red a otro cercano puede ser tomado como una variable aleatoria, caracterizada por una función de probabilidad $\psi(t)$ de forma que " $\psi(t) dt$ " representa la probabilidad de que un portador individual, que llegó

al sitio donde se encuentra en $t=0$, realice un proceso (salto) abandonando dicho sitio en un tiempo comprendido entre t y $t+dt$. Scher y Montroll propusieron estudiar el movimiento de los portadores como una secuencia de este tipo de procesos es decir, describiendo el movimiento del portador como un proceso aleatorio a tiempo continuo, CTRW⁽²⁰⁾. De este modo, especificando la forma de $\psi(t)$ y la direccionalidad espacial introducida por el campo eléctrico, fueron capaces de calcular el comportamiento de las magnitudes que reflejan las propiedades del paquete de portadores propagándose a través de la muestra^(17,21,22).

Una teoría de este tipo asume que cada portador, de forma independiente, realiza un camino aleatorio entre los nudos de la red apareciendo una dirección preferente dada por la dirección del campo eléctrico aplicado. La caracterización completa de la propagación del paquete de portadores depende de la distribución de probabilidad $\psi(t)$: Si los dos primeros momentos de dicha función de distribución existen, el transporte es normal. Si, por el contrario, el primer momento $\langle t \rangle$ de $\psi(t)$ no existe, el paquete de portadores también puede propagarse por la muestra pero mostrando, sin embargo, un comportamiento atípico.

La forma de la función de distribución de tiempos de salto propuesta por Scher y Montroll contiene una dependencia algebraica del tiempo, de tal modo que,

$$\psi(t) \sim t^{-(1+\alpha)} \quad (2.1)$$

donde, como se puede demostrar, $\langle t \rangle = \infty$ para $\alpha \leq 1$ (α debe ser mayor que cero para que $\psi(t)$ sea normalizable). A partir de esta función de distribución es posible obtener el comportamiento temporal del valor medio de la posición del paquete de portadores, $\langle x(t) \rangle$,

como

$$\langle x(t) \rangle \propto L(E) \cdot t^\alpha \quad (2.2)$$

Donde $L(E)$ representa el desplazamiento medio del portador por salto (Una discusión detallada de cómo obtener dicho resultado sobre la base de la no finitud de $\langle t \rangle$ puede encontrarse en la referencia 11). Como puede observarse en la ecuación (2.2) la dependencia temporal de $\langle x(t) \rangle$ es sublineal y es justamente esta dependencia la que lleva al comportamiento anómalo de la intensidad de corriente $I(t)$. En la fig-II-1 se muestra la evolución en el tiempo de $P(x,t)$, distribución espacial de portadores, para dos tipos diferentes de distribución de tiempos de salto $\psi(t)$.

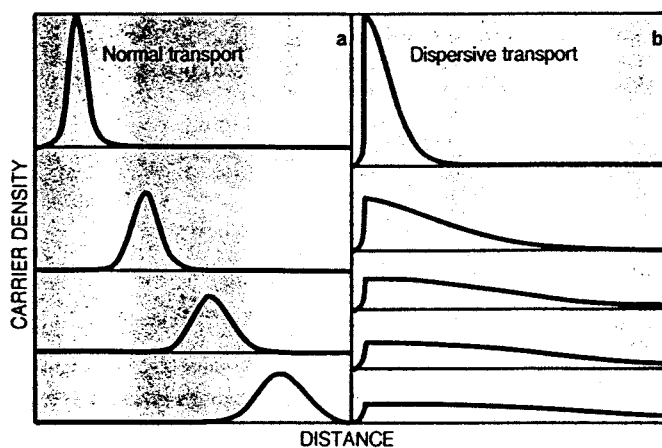


Fig-II.1: Evolución de $P(x,t)$ con el tiempo. El transporte normal a) corresponde a la evolución lineal con el tiempo del valor medio de la posición. En b) el desplazamiento de los portadores está controlado por la dispersión de los tiempos de llegada de los portadores al electrodo. El valor medio de la posición es una función sublineal con el tiempo. Figura tomada de la referencia 11.

En el transporte normal o Gaussiano la posición del máximo de la distribución $P(x,t)$ coincide con el valor medio de la posición de los portadores. No ocurre así cuando se emplea una distribución algebraica de tiempos como la dada por la ecuación (2.1) con $\alpha \leq 1$. Aquí, a medida que el tiempo aumenta, el máximo de $P(x,t)$ permanece en la posición inicial de los portadores, en tanto que el valor medio va creciendo continuamente. Este comportamiento, poco usual, origina una finita pero relativamente pequeña probabilidad de que un salto de una posición a otra cercana tenga un tiempo de realización mucho mayor que el valor típico de dichas realizaciones. Estos sucesos, aunque poco probables, pueden ser de gran importancia en el comportamiento del paquete de portadores en su movimiento a través de la muestra dado que dichos tiempos pueden ser comparables al tiempo medio de tránsito en la muestra. Por tanto, si bien la mayor parte de los portadores viajan ejecutando saltos elementales con tiempos de salto típicos de esta clase de procesos, a lo largo del tiempo alguno de ellos puede experimentar uno de estos procesos de tiempo largo. Esto es lo que lleva a que, aunque el valor medio de la posición de los portadores se desplace continuamente aumentando con el tiempo, la razón de aumento decrezca continuamente, llevando a un comportamiento global de tipo sublineal como el descrito anteriormente.

La intensidad de la corriente medida se obtiene tomando el promedio espacial de la corriente de conducción en la muestra. Dicha cantidad será proporcional a la velocidad media del paquete de portadores, esto es:

$$I(t) \propto \frac{d\langle x(t) \rangle}{dt} \sim t^{-(1-\alpha)} \quad t < t_c \quad (2.3)$$

Como puede apreciarse en esta ecuación, la intensidad de corriente decrece

incluso antes de que los portadores sean absorbidos por el electrodo colector. Cuando una apreciable cantidad de éstos (en torno al 10 %) ha alcanzado el electrodo colector, la corriente comienza a decrecer de una forma más rápida debido a la pérdida de portadores. Una detallada resolución del problema mediante una teoría CTRW con un campo aplicado y un plano absorbente⁽²¹⁾, simulando el electrodo colector, demuestra que,

$$I(t) \propto t^{-(1+\alpha)} \quad t > t_\tau \quad (2.4)$$

Una representación de $\log(I(t))$, para las intensidades dadas por las ecuaciones (2.3 y 2.4), frente al $\log(t)$ a lo largo del tiempo muestra dos líneas rectas con pendientes $-(1-\alpha)$ y $-(1+\alpha)$ separadas por una región de transición. Nótese que la suma de estas dos pendientes es -2 independientemente del parámetro α utilizado en la función de distribución de tiempos de salto $\psi(t)$.

Una estimación del tiempo medio de tránsito se puede obtener haciendo $\langle x(t_\tau) \rangle = L$ (siendo L la longitud de la muestra) obteniéndose a partir de la ecuación (2.2)

$$t_\tau \propto \left(\frac{L}{L(E)} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (2.5)$$

Donde, en primera aproximación⁽²³⁾, se puede suponer $L(E) \sim E$.

A modo de resumen podemos concluir que la base propuesta por Scher y Montroll para describir el transporte anómalo de carga observado experimentalmente en este

tipo de materiales radica en suponer al sistema gobernado por una distribución de tiempos de salto muy específica que lleve a que la velocidad media de los portadores decrezca continuamente con el tiempo y por tanto el paquete de portadores se desplace de forma no lineal.

Es también interesante observar que, conceptualmente, Scher y Montroll se basan en la idea de que todo el efecto del desorden, tomado como responsable de las anomalías, puede ser modelado en términos de una teoría CTRW mediante la introducción de una función de distribución de tiempos de salto de la forma $\psi(t) \sim t^{-(1+\alpha)}$ siendo α un parámetro que controla ese desorden, parámetro que, en esta teoría, se considera una constante. Por otra parte, si bien la teoría se apoya en la idea de un mecanismo de transporte vía hopping, no dice nada acerca de la naturaleza exacta de la transferencia individual de carga en cada paso.

Cuando esta teoría se compara con los datos reales de experimentación se observa una concordancia casi exacta con los datos obtenidos para los perfiles de intensidad en el As_3Se_2 ⁽²³⁾.

Sin embargo, en las medidas experimentales para MDP se muestran aspectos en clara discordancia. De forma que, por ejemplo, medidas hechas para la p-dietilenoaminobenzaldehído-difenilhidrazona (DEH)⁽²⁴⁾ muestran perfiles de intensidad donde la suma de las pendientes de la dependencia temporal antes y después del tiempo medio de tránsito no suman -2 sino números mucho mayores en valor absoluto. De igual manera, medidas realizadas en policarbonatos dopados con TPD⁽²⁵⁾ muestran como el tiempo medio de tránsito de los portadores sigue comportamientos distintos a la dependencia $1/\alpha$ respecto del cociente

L/E. Son muchos también los ejemplos de medidas experimentales en MDP que muestran comportamientos de intensidad intermedios entre el puramente dispersivo y el puramente no dispersivo, pudiéndose pasar de uno a otro, por ejemplo cambiando la temperatura.

2.2 Teoría polarónica.

La teoría de polarones se enmarca dentro de aquellas teorías basadas en el mecanismo de hopping que consideran al desorden de una importancia secundaria. Su base radica en considerar que, en los MDP, el portador de carga sufre una fuerte interacción con las vibraciones moleculares de la molécula dopante en la que dicho portador reside. Esta interacción produce una distorsión en la molécula formándose una *pseudopartícula* que puede moverse como un todo. Esto es, cuando se produce un nuevo salto a otra molécula dopante se desplaza tanto el portador como la distorsión producida. Esta *pseudopartícula* formada recibe el nombre de polarón.

La teoría del transporte de polarones conduce, por una parte, a que la movilidad de los portadores, es proporcional al producto de dos factores:

a) La probabilidad de una coincidencia energética. Para que se produzca el paso del polarón de un sitio a otro debe ocurrir, en un cierto instante de tiempo, una coincidencia energética entre la energía del polarón en la posición donde se encuentra en ese instante y la energía que tendría en alguno de sus vecinos más cercanos. La probabilidad de que dicha coincidencia se produzca viene gobernada por un factor de

Boltzmann de la forma: $\exp(-((E_p/2) - J)/K_B T)$, donde E_p denota la energía de enlace del polarón y J la integral de transferencia.

b) La probabilidad P , dada la coincidencia energética, de que el polarón salte⁽²⁶⁾.

Se tiene entonces,

$$\mu \propto P e^{-\frac{E_p/2 - J(\rho)}{K_B T}} \quad (2.6)$$

donde ρ es una medida de la distancia media entre moléculas dopantes.

Por otro lado, este modelo predice la existencia de dos regímenes⁽³⁾ fundamentales de transporte. En uno de ellos, llamado adiabático, $P=1$ por definición. En este régimen lo que esencialmente ocurre es que los posibles sitios susceptibles de ser ocupados están lo suficientemente cerca como para que, dada la coincidencia energética, se lleve a cabo la transición. Este régimen se caracteriza básicamente por dos aspectos: el primero de ellos es que P es independiente de ρ y el segundo es que el factor de Boltzmann decrece cuando ρ aumenta, debido, justamente a que J disminuye cuando aumenta la distancia entre moléculas dopantes.

Ahora bien, si se va aumentando la distancia entre las moléculas dopantes, esto es si vamos aumentando ρ , llegará el momento en que ya P tome valores menores que 1. En este caso, llamado régimen no adiabático, $P \propto J^2 \propto \exp(-2\rho/\rho_0)$, donde ρ_0 es una

constante, mientras que la energía de activación es aproximadamente constante e igual a $E_p/2$.

Sin embargo los datos experimentales muestran que la energía de activación - exponente del factor del Boltzmann- depende del polímero base⁽⁹⁾, lo cual sugiere que las interacciones intermoleculares contribuyen a la energía de enlace del polarón, contribución no tomada en cuenta por los autores de la teoría que estamos exponiendo. Además, cuando se intentan ajustar los datos experimentales a la expresión (2.6) los valores de los parámetros J y P son mucho mayores de los esperados.

Como podemos apreciar perfectamente en la figura II.2 la concordancia con los datos experimentales es francamente deficiente, pudiéndose, en todo caso y de una forma grosera, aproximar en la región de más alto campo.

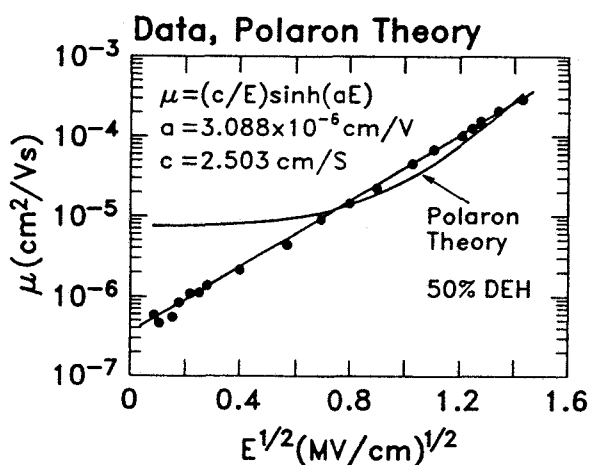


Fig-II.2:Figura tomada de la referencia 27. En ella se muestra la dependencia de la movilidad con el campo eléctrico aplicado E . Esta dependencia se puede poner de la forma $\mu = b E^{-1} \text{sh}(aE)$, siendo a y b dos constantes independientes del campo.

Como resumen, la teoría polarónica no soporta una comparación con los datos experimentales en lo que se refiere a la dependencia de la movilidad con el campo eléctrico aplicado. De igual manera, los parámetros J y P obtenidos por comparación directa entre experimentos y la teoría de Emin y Holstein son mucho mayores que los esperados. Se ha sugerido⁽⁹⁾ resolver estas dificultades partiendo de la hipótesis de que el campo eléctrico tenga algún otro efecto sobre la frecuencia de salto además del conocido sobre los niveles de energía. En esta dirección se ha propuesto lo que se denomina " efecto de compensación " en el que las frecuencias de salto están correlacionadas con la energía de activación de forma que la primera aumenta cuando lo hace la segunda.

Ultimamente⁽²⁸⁾ se ha propuesto una nueva teoría denominada " Teoría polarónica desordenada ". A grandes rasgos esta teoría se basa en lo siguiente:

- a) Los portadores son polarones que siempre están en el régimen no adiabático.
- b) El desorden debe jugar un papel clave. (Recuérdese que la teoría polarónica relega al desorden a un papel secundario).
- c) El punto crucial es la competencia entre el desorden energético y el desorden espacial.(En la teoría polarónica convencional, el punto crucial es la transición adiabático no adiabático. Dicha transición ocurría porque las energías correspondientes a las transferencias entre sitios cambiaba de ser " más grande que " a " más pequeña que" otra energía relevante del sistema).

Aunque esta teoría no ha sido suficientemente desarrollada, todo parece indicar que sigue teniendo los mismos problemas con los parámetros J y P que la teoría polarónica convencional.

2.3 Teoría del desorden.

Una particularidad importante⁽²⁹⁾ de los sólidos orgánicos proviene de la propia naturaleza molecular de dichos materiales: En el estado sólido, las moléculas orgánicas siguen conservando, esencialmente, su propia identidad, interaccionando solamente a través de las débiles fuerzas de Van der Waals. El resultado directo de que las fuerzas de interacción que enlazan las moléculas de un cristal sean débiles es que las anchuras de las bandas energéticas son pequeñas. De forma que, si dichas fuerzas son del tipo de Van der Waals como es el caso, las bandas electrónicas tienen una anchura comprendida entre 0.01 y 0.1 eV. Consecuentemente los modelos de transporte desarrollados para metales y semiconductores, en las que se obtienen bandas energéticas anchas no son apropiados cuando tratamos sólidos orgánicos.

Si, además, los materiales que se estudian son polímeros hay que añadir una particularidad más: la variación espacial en la composición y estructura local de la cadena. Todo ello llevó a pensar⁽³⁰⁾ que los modelos de transporte que se formularon para describir el comportamiento de estos materiales no podían estar basados en estados extendidos de Bloch utilizados en la descripción de metales sino en modelos descritos por estados localizados como consecuencia del desorden originalmente propuestos por Anderson⁽³¹⁾.

Consideremos el modelo simple de la transferencia de un electrón entre dos estados centrados en dos sitios moleculares distintos. Sean ϵ_1 y ϵ_2 las energías del estado 1 y del estado 2, respectivamente, cuando los núcleos atómicos están todos en reposo. Por ω_n denotamos las frecuencias de los modos normales de las vibraciones moleculares. El

hamiltoniano, en el lenguaje de la segunda cuantización, de un sistema que consiste en dos sitios electrónicos cada uno de los cuales está acoplado a un espectro de modos normales de vibración viene dado por

$$H=H_e+H_v+H_c+H_T , \quad (2.7)$$

donde H_e corresponde a las energías electrónicas:

$$H_e=\epsilon_1 a_1^\dagger a_1 + \epsilon_2 a_2^\dagger a_2 , \quad (2.8)$$

H_v a las energías vibracionales:

$$H_v = \sum_n \hbar \omega_n (b_n^\dagger b_n + \frac{1}{2}) , \quad (2.9)$$

H_c es el hamiltoniano de acoplamiento electrón-fonón:

$$H_c = \sum_n g_{1n}^2 \hbar \omega_n a_1^\dagger a_1 (b_n^\dagger + b_n) + \sum_n g_{2n}^2 \hbar \omega_n a_2^\dagger a_2 (b_n^\dagger + b_n) , \quad (2.10)$$

y por último, H_T representa al hamiltoniano de transferencia:

$$H_T = t_0 (a_2^+ a_1 + a_1^+ a_2) \quad , \quad (2.11)$$

donde a_i^+ y b_n^+ representan al operador de creación de un electrón en el estado i y de un fonón del modo n , respectivamente. Por otra parte t_0 representa la integral de solapamiento.

A partir de este hamiltoniano se puede obtener las propiedades de transporte de la mayoría de los cristales inorgánicos⁽³²⁾. Sin embargo en cristales orgánicos hay dos razones fundamentales por las que este modelo no describe de forma adecuada el transporte de carga.

La primera es que, como ya hemos dicho, la integral de solapamiento, t_0 , en sólidos orgánicos es muy pequeña. Mientras que en metales y sólidos covalentes la integral de solapamiento es del orden de 1 eV; grande comparada con las demás energías del sistema ($\hbar\omega \sim 0.01$ eV., $g_n \hbar\omega_n \sim 0.05$ eV., etc.), en sólidos orgánicos es del orden de 0.01 eV., comparable o menor que cualquiera de las otras energías presentes en el sistema.

En segundo lugar, en los polímeros tanto las energías electrónicas, aquí descritas como ϵ_1 y ϵ_2 como las integrales de solapamiento, varían de un sitio a otro de la red debido a las variaciones locales de estructura y composición. En tanto que el modelo hamiltoniano resultante de tener en cuenta estas particularidades es prácticamente intratable⁽³³⁾, H. Bässler propuso estudiar el problema en términos de ciertas magnitudes características:

* $\bar{\epsilon}$, que denota la energía media del sitio.

* $\Delta = (\langle (\epsilon_i - \bar{\epsilon})^2 \rangle)^{1/2}$, desviación cuadrática media respecto de dicho

valor medio.

* \bar{t} , valor medio de la integral de solapamiento.

A las variaciones del valor medio de las energías de un sitio se le denomina "*desorden diagonal*". De igual manera a las variaciones del valor medio de la integral de solapamiento se le denomina "*desorden no diagonal*". Si estas variaciones son provocadas por variaciones locales de composición y estructura independientes del tiempo se habla de un desorden estático, mientras que si son provocadas por vibraciones térmicas dependientes del tiempo se habla de un desorden dinámico.

Resumiendo todo lo dicho hasta ahora, podemos exponer de forma concisa la línea de razonamiento de la teoría del desorden: Debido a la carencia de un orden de largo alcance asociado a la red, las unidades que constituyen el material, llamadas genéricamente sitios, están localizadas en entornos estadísticamente diferentes. Como consecuencia de ello las energías de interacción entre sitios están sujetas a una distribución estadística. La determinación del espectro de autoenergías de los sólidos orgánicos desordenados requiere la diagonalización de una matriz que contiene las autoenergías moduladas por el desorden como elementos diagonales y los términos de intercambio, igualmente modulados por el desorden, como elementos no diagonales. Este resulta ser un problema altamente complicado. Como ya hemos mencionado los términos de intercambio son del orden de 0.01 eV. Por tanto, dado que los valores de las fluctuaciones de las energías de los sitios son del orden de 0.1 eV. es de esperar que los estados electrónicos estén completamente localizados. Su distribución refleja la distribución de los elementos diagonales de la matriz de energías.

Bässler y sus colaboradores proponen que las energías de los posible sitios

susceptibles de hopping estén distribuidas según una Gaussiana (suposición que justificaremos más adelante) caracterizada por una anchura σ . Los resultados de esta teoría han sido obtenidos casi en su totalidad por simulaciones.

Por último, los aciertos y deficiencias de esta teoría los iremos exponiendo a lo largo del trabajo, dado que siempre compararemos nuestros resultados con los datos experimentales y con los resultados obtenidos por ella.

CAPITULO 3: Simulación de Monte-Carlo.

Una vez expuesto en qué consiste el problema y revisadas las principales teorías y el montaje experimental para la toma de datos, pasamos a describir la simulación mediante el método de Monte-Carlo del transporte de carga en materiales desordenados.

Como ya dijimos, ciertas propiedades de los sólidos orgánicos desordenados pueden describirse mediante un conjunto de estados localizados cuyas energías están afectadas por una cierta cantidad de desorden. Asumiremos entonces un modelo de conductor desordenado en el que describiremos a éste como un conjunto de sitios activos para el transporte entre los cuales los portadores pueden realizar hopping. Estos sitios, como ya se ha hecho notar, pueden entenderse como unidades moleculares discretas, caso del PVK, o como segmentos de una cadena principal como ocurría en materiales como el PMSP.

Un concepto importante en este contexto es la escala de tiempo en la cual estamos interesados en describir el movimiento de los portadores. En experimentos que permiten resolver procesos cuya escala de tiempos sea del orden del femtosegundo puede observarse el movimiento intramolecular de los portadores, esto es, la dinámica de éstos mientras se mantienen confinados en un sitio determinado. Por otro lado, en el dominio de tiempos en el cual las técnicas convencionales de TOF son útiles lo que se observa es el transporte de cargas a lo largo de una distancia "macroscópica" (de 5 a 30 μm en muestras de PMSP, por ejemplo). Este transporte será el que esté controlado por un mecanismo de hopping entre sitios.

En el modelo de simulación que vamos a desarrollar, se supone al sistema como un red cúbica de parámetro a cuyos nudos pueden ser ocupados por los portadores, de forma que uno de éstos situado en un sitio dado puede saltar a cualquiera de sus seis vecinos próximos en cada paso de tiempo.

El primer punto a tratar en el desarrollo del modelo es la asignación de energía a cada uno de los sitios de la red. Dicha energía consta de dos contribuciones:

a) Dado que al sistema se le supone sometido a un campo eléctrico externo constante dirigido según una de las direcciones espaciales (a la que denominaremos x), cada sitio de la red tendrá una energía asociada a dicho campo. Esta contribución será común tanto al caso en que el sistema se considere ordenado energéticamente como a los casos desordenados.

b) La energía asociada a la existencia de desorden. Esta parte es propia, obviamente, de los sistemas que consideremos desordenados.

Por tanto, lo primero que tendremos que dilucidar será cómo vamos a distribuir el desorden energético, en otras palabras, cómo están distribuidas las energías asociadas a cada uno de los nudos de la red.

Una de las características de los espectros de absorción óptica de los sólidos que estamos considerando, sólidos moleculares desordenados, es el ensanchamiento inhomogéneo de las líneas, ensanchamiento asociado de forma habitual tanto a transiciones excitónicas como a procesos de transferencia de carga entre unidades moleculares. Su carácter inhomogéneo traduce la variación de los saltos de energía en las transiciones entre

sitios, lo que a su vez proviene de la distribución de las energías de interacción de Van der Waals. Dicha distribución está asociada a una variación aleatoria del empaquetamiento molecular en el entorno de cada sitio.

En este tipo de materiales, las transiciones entre la banda de valencia y la de conducción (o en las transiciones Homo-Lumo entre el orbital molecular ocupado de más alta energía y el de más baja energía) están enmascaradas por la producción de excitones debido a que éstos presentan un menor "band gap". Por tanto la densidad de estados entre los cuales tienen lugar dichas transiciones no puede ser estudiada detalladamente mediante espectroscopía de absorción. Sin embargo, es posible suponer^(34,35,36) que el perfil de la densidad de estados para esta clase de transiciones, es similar al de las excitónicas (es decir las que producen el perfil experimental) ya que en el fondo, el mecanismo de acoplamiento es análogo. De hecho, las interacciones de los excitones con su entorno se realizan vía acoplo dipolo-dipolo lo que lleva a un comportamiento de la forma r^{-6} , mientras que la energía de polarización de los portadores de carga se determina por la interacción entre la carga y el dipolo que induce en su entorno, lo que lleva a un comportamiento del tipo r^4 .

Debido al hecho de que las energías de intercambio en sólidos moleculares de Van der Waals son pequeñas, - típicamente del orden de 10^{-3} - 10^{-4} eV-, los elementos no diagonales de la matriz de autoenergías pueden considerarse constantes dentro de la banda de absorción y considerar por tanto el perfil de absorción como determinado únicamente por el desorden diagonal. De forma habitual dicho perfil viene representado por una Gaussiana de acuerdo con la idea de que las energías de interacción de Van der Waals dependen de un gran número de parámetros internos independientes sujetos a pequeñas variaciones locales.

Estas ideas junto con el hecho de que el transporte en este tipo de materiales sea incoherente lleva a la reducción del problema a un modelo de transporte relativamente simple. El portador que participa en el transporte se asocia a una distribución regular de sitios cuyas energías están sujetas a una distribución Gaussiana, lo que es equivalente a ignorar el desorden no diagonal y quedarse tan sólo con el desorden diagonal.

El problema se reduce, entonces, a modelar una excitación elemental que se mueve de forma aleatoria en una red de sitios energéticamente desordenados y distribuidos según una distribución Gaussiana.

Una vez decididos por un desorden que obedezca a una distribución de energías de este tipo, el segundo punto a tratar es la elección de las probabilidades de transición por unidad de tiempo de un sitio a otro.

El hecho de que las velocidades de transición W_{ij} deban ser compatibles con el principio de balance detallado en sistemas donde el acoplamiento entre sitios sea vía interacción de intercambio lleva a la elección de una velocidad de transición de tipo Miller y Abrahams⁽³⁷⁾ como:

$$W_{ij} = \begin{cases} W_0 \exp\left(-\frac{(\epsilon_j - \epsilon_i)}{K_B T}\right) & \epsilon_j > \epsilon_i \\ W_0 & \epsilon_j < \epsilon_i \end{cases} \quad (3.1)$$



donde W_0 viene dado por la expresión

$$W_0 = v_0 \exp(-2\gamma|\Delta R_{ij}|) \quad (3.2)$$

Aquí, γ es la inversa del radio de localización de la función de onda, v_0 una constante del orden de la frecuencia típica de los fonones en el material, ΔR_{ij} es la distancia entre sitios, ϵ_j es la energía del j -ésimo sitio y T la temperatura absoluta.

Utilizar esta velocidad de transición supone básicamente dos cosas:

- a) El movimiento hacia "menores energías" no está impedido por una condición de activación energética.
- b) No se considera la, por otra parte posible, formación de polarones y sus efectos asociados.

La primera suposición no parece tener demasiada trascendencia dado que el tiempo de salto de un portador de carga en polímeros como los que tratamos es del orden del nanosegundo o mayor, esto es, muy largo comparado con el tiempo de "enfriamiento" vibracional.

La segunda suposición es algo más delicada. En principio, la geometría de una molécula y de su entorno cambia cuando se añade o se pierde un portador y, por tanto, habrá que ver cómo de grande es la energía de relajación de la molécula en comparación con la energía propia del sitio. Es obvio que la primera dependerá fuertemente de cómo sea la geometría de la molécula. Recientes experimentos

espectroscópicos⁽³⁸⁾ en materiales como el PMSP han venido a demostrar que no existe evidencia alguna de la existencia de excitaciones polarónicas. En todo caso, computacionalmente, el efecto producido por los polarones puede incorporarse sin más que añadir a las velocidades de transición W_{ij} un factor de Boltzmann que contenga la energía de enlace del polarón. De esta forma, se puede estimar qué parte de la dependencia con la temperatura de las diversas magnitudes de transporte puede ser achacadas más a efectos polarónicos que al desorden.

En nuestra simulación no tendremos en cuenta este factor, principalmente por dos razones:

a) La espectroscopía óptica confirma el argumento intuitivo de que un rasgo genérico de los polímeros que tratamos es el reflejo de su propio desorden estructural en las variaciones de energía de los sitios activos para el transporte.

b) Pretendemos llevar a cabo un modelo simple que, previo a otros refinamientos como la introducción de deformaciones asociadas con la formación de polarones, dé lugar a resultados que pueden ser comparados ya con datos experimentales.

En base a todo lo dicho consideraremos en nuestro modelo que el desorden está distribuido según una Gaussiana de anchura σ y de valor medio igual a la energía debida al campo en cada sitio.

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(\epsilon - eEx)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.3)$$

Por su parte las probabilidades de transición por unidad de tiempo siguen la forma de Miller y Abrahams⁽³⁷⁾.

Una vez descritas las razones y limitaciones de nuestra elección para el desorden energético así como la expresión para la probabilidad de transición por unidad de tiempo, estamos en condiciones de describir la realización concreta del proceso de simulación.

El primer paso consiste en generar, en un cierto plano del sistema, un gran número, N , de portadores independientes. De esta forma todos los portadores parten con posiciones cuya coordenada x es igual a x_0 . Esta condición inicial simula la producción experimental de portadores en uno de los extremos de la muestra mediante la incidencia de un pulso láser sobre ella a través de un electrodo construido con material semitransparente (Véase la fig-I.3).

La asignación de energía a cada portador así generado se lleva a cabo de la siguiente forma: Se crea una distribución Gaussiana centrada en el valor de la energía debida al campo, E (esto es, en el valor eEx para un portador cuya posición sea x) y cuya anchura σ , mide el desorden asignado al material. Es útil referir la anchura de la distribución de las energías a la temperatura mediante un coeficiente adimensional σ' . De esta forma:

$$\sigma = \sigma' k_B T \quad (3.4)$$

Se asigna, entonces, a cada portador (en x , por ejemplo) una energía según esta distribución. Es necesario resaltar que las energías se asocian en primer lugar a los sitios, de forma que al hablar de energía de un portador en un sitio determinado nos referimos a la energía potencial total que asignamos al portador por ocupar dicho sitio.

Una vez hecho esto, se le asigna una energía a cada uno de los vecinos próximos, seis en total. De manera análoga se emplea una Gaussiana centrada en eEx si el salto es perpendicular a la dirección del campo y $eE(x \pm 1)$ en función de que el vecino próximo se encuentre situado delante o detrás del portador en la dirección del campo. Es interesante observar que los sitios no han sido generados a priori asignándoles una energía determinada, sino que se generan a raíz de que el portador pueda tener cierta probabilidad de saltar a ellos.

La elección del sitio concreto al cual salta el portador se lleva a cabo mediante un sorteo. En primer lugar y admitiendo que el portador se encuentra en el sitio i -ésimo, cada W_{ij} se normaliza a un intervalo comprendido entre 0 y 1, obteniéndose así un conjunto de números η_{ij} ,

$$\eta_{ij} = \frac{W_{ij}}{W_t} \quad (j=1, \dots, 6) \quad (3.5)$$

con

$$W_t = \sum_{j=1}^6 W_{ij} \quad (3.6)$$

De esta forma η_{ij} representa la amplitud de probabilidad W_{ij} referida al intervalo $[0,1]$. Una vez hecho esto, dividimos el intervalo $[0,1]$ en intervalos dados por $[0,\eta_{i1}), [\eta_{i1},\eta_{i2}), \dots, [\eta_{i5},\eta_{i6}]$. Seguidamente sorteamos un número aleatorio comprendido en $[0,1]$ y elegimos la dirección del salto del portador.

Por otra parte el tiempo de salto del portador lo tomaremos siempre constante e igual a la unidad de paso de máquina, esto es, cada vez que en la simulación pase una unidad de tiempo el portador salta a alguno de sus vecinos próximos. La conversión a tiempo real se obtiene mediante la expresión,

$$t_{ij} = \frac{1}{6W_0} \quad (3.7)$$

donde t_{ij} representa el tiempo que tarda el portador en saltar de la posición i a la posición j .

Una vez efectuado el salto de los N portadores no se guardan las energías de los sitios anteriormente ocupados sino que se vuelven a sortear las energías de los seis vecinos próximos a la nueva posición. De esta forma se puede generar un sólido tan grande como se desee sin necesidad de guardar en memoria la energía de todos los posibles sitios que pueden ser visitados por el portador. Este proceso tiene sus ventajas pero también tiene sus inconvenientes. La principal ventaja desde el punto de vista computacional es el ahorro de memoria lo que nos permite simular materiales de mayor tamaño. El principal inconveniente es que en cada salto hay que hacer seis cálculos de energía por portador y sus correspondientes sorteos. Ahora bien, el procedimiento presenta dos grandes ventajas:

a) No es necesario imponer condiciones periódicas en ninguna de las tres direcciones del espacio.

b) El material puede ser tan grande como permita el tiempo de CPU ya que no hay que almacenar en memoria las energías de los portadores.

Por otra parte, no es necesario saber cuáles son las tres coordenadas espaciales de cada portador sino sólo aquella que es paralela al campo ya que, en todos los planos $x=\text{cte}$. el portador tiene la misma energía debida al campo y, como ya hemos visto, ésta sólo depende de la posición del portador en la dirección paralela a él. Convertimos entonces el problema básicamente en monodimensional.

El proceso de simulación implica llevar a cabo la evolución del comportamiento del sistema realizando en cada paso de tiempo y para cada portador el proceso anteriormente descrito.

Aunque, como hemos dicho, el material puede ser tan grande como se quiera, el problema que estamos tratando nos impone dos condiciones de contorno. La primera de ellas es que en el plano $x=x_0$ el portador no tiene vecino en el sentido opuesto al campo ya que lo que se encuentra es el electrodo. Por tanto, en esa posición le impondremos al portador que la probabilidad de salto a ese vecino es cero, es decir: el portador en la posición inicial sólo tiene cinco vecinos próximos. La segunda es consecuencia de la existencia de un electrodo colector a una distancia L del electrodo donde se generan los portadores. Por tanto si un portador llega a la posición $x=L$ es absorbido por el colector y desaparece de la muestra. Es este, quizás, el mayor problema que presenta una simulación realista de este fenómeno de transporte ya que, a medida que van saliendo portadores

de la muestra se va perdiendo fiabilidad estadística. Esta es en todo caso, una condición impuesta por la naturaleza del problema que se quiere estudiar.

Para medir $\langle x(t) \rangle$ se toma la coordenada paralela al campo de cada portador en cada paso de tiempo y se promedia sobre el número de portadores. De igual manera podemos obtener $\langle (x(t) - \langle x(t) \rangle)^2 \rangle$, que denominaremos de aquí en adelante como $\langle (\Delta x)^2(t) \rangle$. Otras magnitudes de gran interés que pueden estudiarse con facilidad son, por un lado la movilidad de los portadores, $\mu(t)$, dada por la expresión (1.9) y la movilidad experimental de la técnica TOF, μ_d , dada por la expresión (1.7). Para calcular la primera basta con representar gráficamente $\langle x(t) \rangle$ frente a t y, a partir de su pendiente calcular $\mu(t)$. Para la segunda es necesario conocer el tiempo medio de vuelo de los portadores. Para ello contabilizamos el tiempo que tarda cada portador en alcanzar la posición $x=L$ y luego promediamos sobre el número de portadores. Esta magnitud siempre se ha contabilizado estando seguro que han alcanzado el plano $x=L$ al menos el 95% de los portadores.

La siguiente magnitud a calcular es la intensidad de corriente definida como⁽³⁹⁾:

$$I(t) = qN(t) \frac{\langle x(t) \rangle}{Lt} \quad (3.8)$$

donde q es la carga del portador, $N(t)$ el número de portadores que quedan en la muestra en el instante t y L , como ya dijimos, la longitud de ésta.

Por último una magnitud interesante de medir es la distribución espacial

de portadores en un instante de tiempo determinado. Esto es sencillo: basta con guardar la posición de cada uno de los portadores en el instante de tiempo que se desee y obtener un histograma que representa una aproximación de la función de distribución espacial $P(x,t)$ para ese instante de tiempo.

Como dijimos cuando expusimos las ideas de la teoría del desorden, los principales resultados obtenidos por ella han sido realizados mediante técnicas de simulación. La simulación llevada a cabo por el grupo de H. Bässler^(40,41) difiere de la nuestra en cuatro puntos esencialmente:

a) En dicha simulación se imponen al sistema condiciones de contorno periódicas.

b) Los promedios son realizados sobre configuraciones. Esto es, se asigna energías a cada uno de los sitios creados, luego se hace que los portadores recorran la muestra. Una vez realizado esto se vuelve a cambiar la configuración y se vuelve a repetir el proceso. Por último se promedia sobre el número de configuraciones creadas.

c) Los tiempos de salto están distribuidos de una forma exponencial, de modo que,

$$t_{ij} = \frac{1}{\sum_{l \neq i} W_{il}} x_{ei} \quad (3.9)$$

donde W_{il} corresponden a las probabilidades de transición por unidad de tiempo a cada uno de sus vecinos próximos y x_{ei} un número aleatorio distribuido según una distribución exponencial.

d) Inicialmente, los portadores son distribuidos de una forma aleatoria en la red, haciendo que cada uno de ellos recorra N planos perpendiculares a la dirección del campo.

Los dos primeros puntos, si bien no deben influir en diferencias de resultado, si tienen una gran importancia a la hora de la optimización de la simulación. Dado que es necesario conservar en memoria todas y cada una de las energías asignadas a cada uno de los nudos de la red (sitios) no es posible crear una red grande de sitios por lo que se recurre a condiciones periódicas. Pero además ello conlleva la no posibilidad de crear un gran número de portadores ya que también hay que conservar cada una de las posiciones de éstos, además de otras magnitudes como la intensidad de corriente. De hecho, en esta simulación se usa un número de portadores que ronda la veintena.

Mucha más trascendencia deben acarrear las dos últimas diferencias descritas. Así, es interesante observar cómo en las simulaciones realizadas anteriormente el desorden energético (e incluso en su caso el desorden no diagonal) introducido en el problema incide directamente, mediante la expresión (3.9), tanto en las probabilidades de transición por unidad de tiempo como en el tiempo de salto de un portador desde la posición donde se encuentra en un instante determinado a cualquiera de sus vecinos próximos.

Nuestra hipótesis consiste en admitir que el desorden energético tan sólo incide en la distribución de estados energéticos y, por tanto, en las probabilidades de transición por unidad de tiempo pero no sobre los tiempos de salto de los portadores que se suponen todos iguales independientemente de la posición del portador tal como si su movimiento se desarrollara en un conjunto de estados localizados isoenergéticos.

Sin embargo esta hipótesis no lleva a que un portador en un sistema desordenado tarde, en promedio, el mismo tiempo en recorrer n sitios que si el conjunto de estados es isoenergético. Obsérvese la figura III.1. En ella hemos representado el caso de una distribución isoenergética de sitios y una posible de las infinitas posibilidades de distribución de estados en el caso desordenado. En el primero de ellos, si un portador se encuentra en la posición n en un instante de tiempo determinado t_0 tienen la misma probabilidad de salto a cualquiera de sus dos vecinos próximos. No es ese el caso cuando existe desorden energético. En la distribución representada el portador tiene mucha mayor probabilidad de ir a uno de sus vecinos próximos (el de la izquierda en nuestro caso) que al otro (el de su derecha). Ello implica que aún suponiendo que en ambos casos el tiempo de salto en cualquiera de los sitios de la red sea el mismo, el portador para ir de la posición n a la $n+1$ en forma efectiva, esto es contribuyendo a la corriente total en el caso desordenado necesitará, en promedio, mayor número de saltos y por tanto mayor cantidad de tiempo.

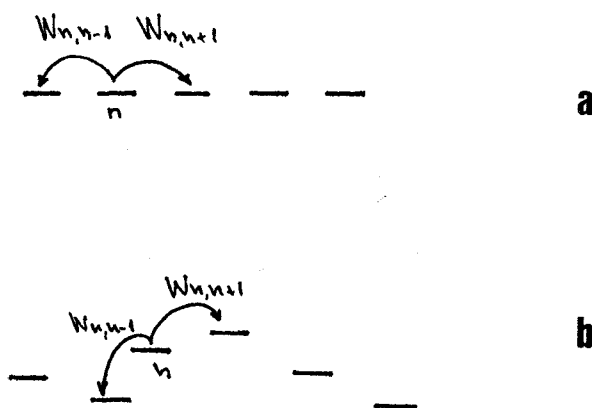


Fig-III.1:a) Disposición isoenergética de sitios. b) Disposición de sitios admitiendo la existencia de desorden diagonal.

Por último, es un hecho experimental⁽⁴²⁾ que la profundidad de penetración de la luz láser en experimentos reales es de $1\mu\text{m}$ o menos, por lo tanto, dado que las longitudes reales de muestra están comprendidas entre 5 y $20\mu\text{m}$ es lógico suponer a todos los portadores inicialmente creados en una posición vecina al electrodo simitransparente. Adoptamos entonces como condición inicial una distribución de portadores que es el límite de esta situación experimental ya que escogemos $x=0$ como posición inicial de todos los portadores. Esto es, $P(x,0)=\delta(x)$.

CAPITULO 4:Comportamiento intrínseco

Gran parte de las características del transporte de carga que tiene lugar en los materiales que estamos estudiando y bajo las condiciones experimentales expuestas anteriormente provienen de la existencia tanto de una frontera donde se generan los portadores como de una frontera colectora, es decir, provienen de la finitud de la muestra real.

Parece interesante, sin embargo, estudiar en primer lugar ciertas características del proceso sin la limitación de la frontera colectora, esto es, estudiar el transporte de carga en base a las propiedades intrínsecas del material introducidas por el modelo y, a lo sumo, al efecto de la frontera que marca el comienzo del material, es decir, a la presencia del electrodo semitransparente por donde incide el flash láser generador de portadores. Veremos como la presencia de esta frontera, lejos de tener un efecto despreciable será determinante en la aparición de un régimen dispersivo en el transporte de carga.

Comenzaremos, por tanto, imponiendo en la simulación un sistema formalmente semiinfinito; lo que en realidad significa que se estudia el comportamiento de los portadores antes de que hayan podido ser absorbidos por el electrodo colector.

Consideraremos la muestra tan grande como sea preciso (dentro de las limitaciones inherentes a un tiempo de cálculo limitado) con el fin de observar los fenómenos que nos interesen a tiempo suficientemente grande. Hay que recordar que por propia construcción de la simulación, en ningún momento aparece la frontera colectora ya que se generan nuevos nudos en la red a medida que exista una probabilidad finita de que puedan ser alcanzados.

La elección de la temperatura a la que se lleva a cabo la simulación está inducida por los datos experimentales. Una temperatura absoluta de 290 K permite simular un sistema real a la temperatura ambiente a la que se llevan a cabo dichos experimentos. En cuanto al desorden hemos elegido como característico un valor $\sigma'=3.5$. La razón última de esta elección radica en que la magnitud de las fluctuaciones energéticas en este tipo de materiales es del orden de 0.1 eV⁽⁹⁾. Eligiendo este valor de σ' tendremos que a la temperatura de 290 K

$$\sigma = \sigma' K_B T = 0.1 \text{ eV} \quad (4.1)$$

que es del mismo orden que dichas fluctuaciones.

Por otra parte, como ya hemos dicho, imponemos un campo eléctrico constante en una de las direcciones del espacio. Dicho campo tendrá un valor que variará en función del régimen que queramos encontrar y se irá señalando en todo momento.

4.1- Estudio de $\langle x(t) \rangle$.

Comenzamos estudiando la evolución temporal del valor medio de la posición de los portadores para el sistema semiinfinito descrito anteriormente.

En primer lugar debemos tomar valores para los parámetros que aparecen en la probabilidad de transición por unidad de tiempo descrita mediante la ecuación (3.1) y para el parámetro de la red; dichos valores han sido los siguientes:

$$v_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1} \quad , \quad 2\gamma a = 10 \quad , \quad a = 6 \text{ \AA} \quad (4.2)$$

que son cantidades que, según la literatura, son del orden apropiado para describir los tipos de sustancias tales como el PMSP, PVK, etc.

Curva	E (V/Å)
1	0.8×10^{-4}
2	0.2×10^{-3}
3	0.4×10^{-3}
4	0.8×10^{-3}
5	0.1×10^{-2}
6	0.3×10^{-2}
7	0.5×10^{-2}
8	0.7×10^{-2}
9	0.1
10	0.5

Tabla-4.1

Los resultados obtenidos para los distintos campos aplicados que se muestran en la tabla-4.1, aparecen en la figura IV.1.

En dicha gráfica podemos apreciar cómo para campos eléctricos aplicados del orden de $0.1 \times 10^{-2} \text{ V/\AA}$ existe una transición en el comportamiento de las curvas de forma que, a campos más bajos que éste aparece un transitorio, más largo cuanto menor sea el campo, donde la dependencia de $\langle x(t) \rangle$ con t no es lineal. Sin embargo a campos mayores dicho transitorio o no existe o es tan corto que no es apreciable en la curva. Esto es, para un desorden fijo, es posible encontrar un régimen de campo aplicado donde existe un transitorio apreciablemente largo donde $\langle x(t) \rangle$ no se comporta de forma lineal en su dependencia con el tiempo.

La siguiente figura, fig-IV.2, permite apreciar más detalladamente estos diferentes regímenes. En ella se muestra la representación de $\log(\langle x(t) \rangle / t)$ frente a $\log(t/t_n)$, donde t_n no es más que un tiempo de normalización que tomamos como el tiempo promedio que tardan los portadores en recorrer 600 \AA . En ella observamos que para campos mayores que $0.1 \times 10^{-2} \text{ V/\AA}$ se obtiene rápidamente una línea paralela al eje de tiempos lo que nos indica que, pasado un transitorio inicial muy corto, se alcanza un régimen en el que la posición crece de forma lineal con el tiempo. Para campos menores observamos como la curva tiende hacia la linealidad, alcanzándose ésta a tiempos más largos cuanto menor sea el campo. Aunque en las curvas 1 y 2 dicho comportamiento no es evidente en el tiempo total en que se ha llevado a cabo la simulación no nos cabe duda de que, esperando suficiente tiempo, se observará dicho comportamiento.

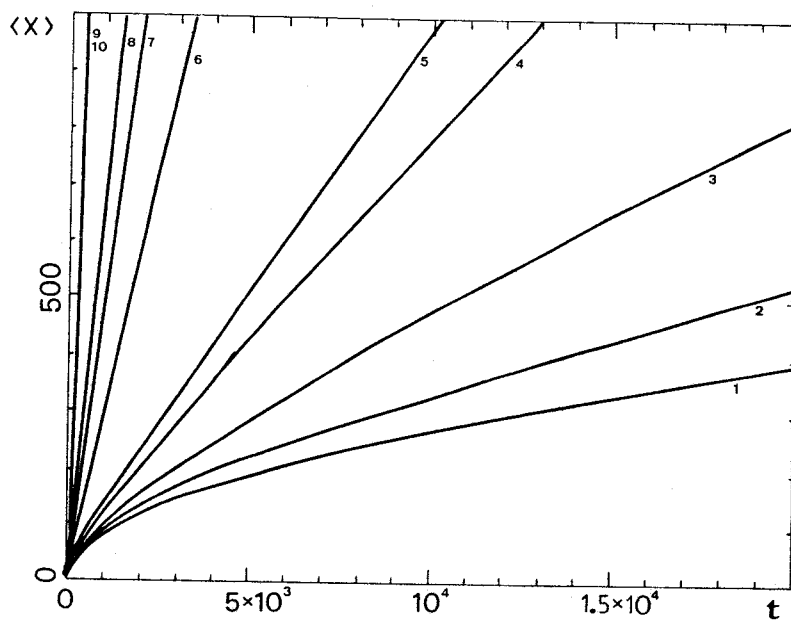


Fig-IV.1: Representación de $\langle x(t) \rangle$ (en Å) frente a t (en tpm^1) para una temperatura de 290 K y un parámetro de desorden $\sigma=3.5$.

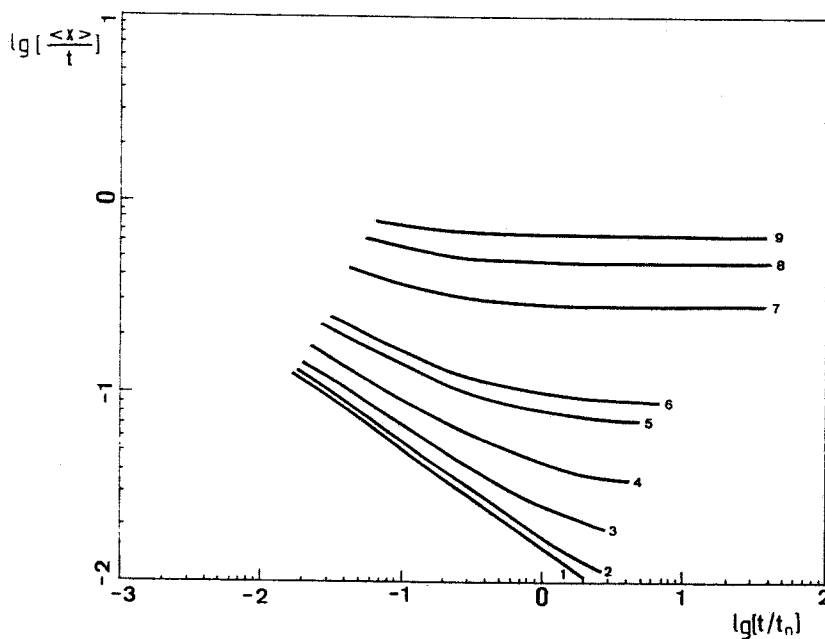


Fig-IV.2: Representación de $\log(\langle x(t) \rangle / t)$ frente a $\log(t/t_n)$. $\sigma=3.5$.

¹ tpm denota "tiempo paso de máquina". La conversión a tiempo real se puede realizar mediante la ecuación (3.7)

De estas dos representaciones podemos sacar, al menos, dos consecuencias:

a) En función de la intensidad del campo aplicado puede existir o no un transitorio inicial apreciablemente largo en donde el valor medio de la posición no evoluciona linealmente con el tiempo.

b) A diferencia de los resultados de Scher y Montroll⁽¹⁶⁾, cuando aparece el comportamiento no lineal de $\langle x(t) \rangle$ con el tiempo dicho comportamiento no es del tipo t^α con $\alpha < 1$ y constante, sino que para tiempos suficientemente largos, o lo que es lo mismo para una muestra suficientemente grande, el exponente α tiende a 1.

Hemos visto, entonces, la posibilidad de encontrar transitorios donde la dependencia de $\langle x(t) \rangle$ con el tiempo no sea lineal en función del campo eléctrico aplicado para un desorden diagonal fijo. Comparemos los resultados con los que obtendríamos repitiendo la simulación para el caso en que el parámetro de desorden sea nulo, $\sigma' = 0$, esto es, en el caso en que se supone la muestra perfectamente ordenada. Los resultados obtenidos son los que se muestran en las figuras IV.3 y IV.4 donde se representan, respectivamente, $\langle x(t) \rangle$ frente a t y $\log(\langle x(t) \rangle / t)$ frente a $\log(t/t_n)$ para diversos campos (tabla-4:2).

Como podemos observar el comportamiento de las curvas es similar al descrito para el caso en el que existía desorden diagonal. Volvemos a encontrar que, a partir de un cierto campo aplicado aparece un transitorio apreciablemente grande en el tiempo en el cual la dependencia del valor medio de la posición con el mismo no es lineal. Parece claro, por tanto, que la aparición de un régimen donde la dependencia de la posición media de los portadores con el tiempo no sea lineal no está asociado, en principio, a la existencia o no de un desorden diagonal en la muestra dado que en el caso perfectamente ordenado existen campos para los cuales es posible encontrar dichos comportamientos.

Curva	E (V/Å)
1	0.5
2	0.1
3	0.7×10^{-2}
4	0.5×10^{-2}
5	0.3×10^{-2}
6	0.1×10^{-3}
7	0.8×10^{-3}
8	0.4×10^{-3}
9	0.2×10^{-4}
10	0.8×10^{-4}
11	0.5×10^{-4}

Tabla-4.2

Parece entonces, por todo lo expuesto hasta ahora, que la existencia de la frontera generadora de portadores es de vital importancia en la aparición de regímenes donde la dependencia del desplazamiento medio de los portadores con el tiempo no es lineal. En todo caso, con el fin de confirmar esta hipótesis realizamos una simulación bajo las mismas condiciones que la curva 1 de la Fig-IV.1 pero imponiendo que los portadores son generados en una posición muy alejada de la frontera. Los resultados se muestran en la figura IV.5. Claramente puede observarse que el comportamiento de $\langle x(t) \rangle$ es lineal básicamente desde el principio. Podemos concluir pues que es justamente la imposibilidad de los portadores de difundirse en el sentido donde se encuentra dicha frontera lo que determina la dependencia no lineal. Es fácil entender que cuanto mayor sea la intensidad del campo aplicado más rápidamente salen los portadores de las inmediaciones de la frontera y, por ende, más corto es el transitorio no lineal. A su vez si se supone al material con cierta cantidad de desorden serán necesarios campos más fuertes para poder sacar a los portadores de las inmediaciones de la frontera. En próximos capítulos veremos como dicha frontera interviene en los perfiles de intensidad de corriente refrendando todo lo dicho.

Si comparamos las figuras IV.1 y IV.3 con las IV.2 y IV.4, podemos describir de forma cualitativa la influencia del desorden de la forma siguiente:

a) La presencia de desorden frena el movimiento de los portadores.

Esto es, cuando se alcanza una velocidad promedio constante o en otras palabras, cuando se alcanza el régimen lineal la magnitud de dicha velocidad es mayor en el caso ordenado que en el desordenado.

b) El desorden influye también en el tiempo que tarda el sistema en alcanzar el régimen lineal. Si tomamos como referencia de tiempos $t/t_n = 1$, para un campo $E = 0.3 \times 10^{-2} \text{ V/Å}$ el material ordenado ya ha alcanzado el régimen lineal en tanto que para el caso con desorden el sistema está aún relajando (compárese IV.2 y IV.4).

c) Para el caso desordenado la aparición de un transitorio inicial donde la dependencia de $\langle x(t) \rangle$ con el tiempo no es lineal se produce para campos más fuertes que para el caso ordenado.

A la vista de los resultados obtenidos, podemos concluir que la aparición de una dependencia no lineal de $\langle x(t) \rangle$ con t no es la consecuencia directa de la existencia de un desorden energético en la muestra, si bien éste influye tanto en la duración del transitorio hacia un comportamiento lineal de $\langle x(t) \rangle$ como en la magnitud del campo a partir del cual aparece dicho régimen. De esta forma cuando los portadores son creados en las cercanías de la frontera por donde incide el flash láser aparece en su movimiento hacia el electrodo colector un transitorio, más o menos largo en función del campo aplicado, donde $\langle x(t) \rangle$ no se comporta de forma lineal con el tiempo. Por tanto, dado que las muestras experimentales son finitas podemos concluir que para que experimentalmente sea observable un comportamiento dispersivo es necesario que la longitud de la muestra sea tal que el tiempo medio de vuelo de los portadores sea menor que el tiempo necesario para que el

comportamiento de $\langle x(t) \rangle$ con el tiempo relaje a un comportamiento lineal. Si por el contrario este tiempo es menor que el tiempo medio de vuelo de los portadores el perfil que se obtenga experimentalmente será básicamente no dispersivo. Esta conclusión será analizada con detalle en un capítulo posterior.

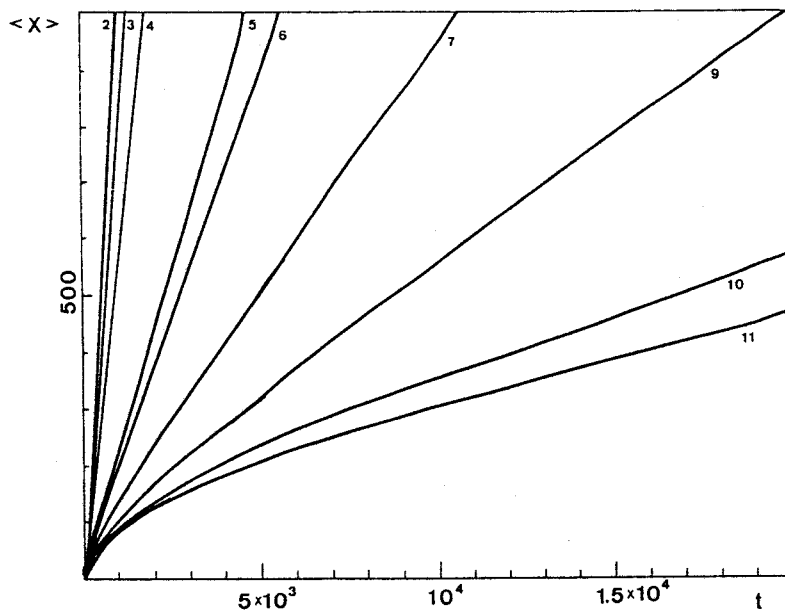


Fig-IV.3: Representación de $\langle x(t) \rangle$ (en Å) frente a t (en tpm) para una temperatura de 290 K y un parámetro de desorden $\sigma=0$.

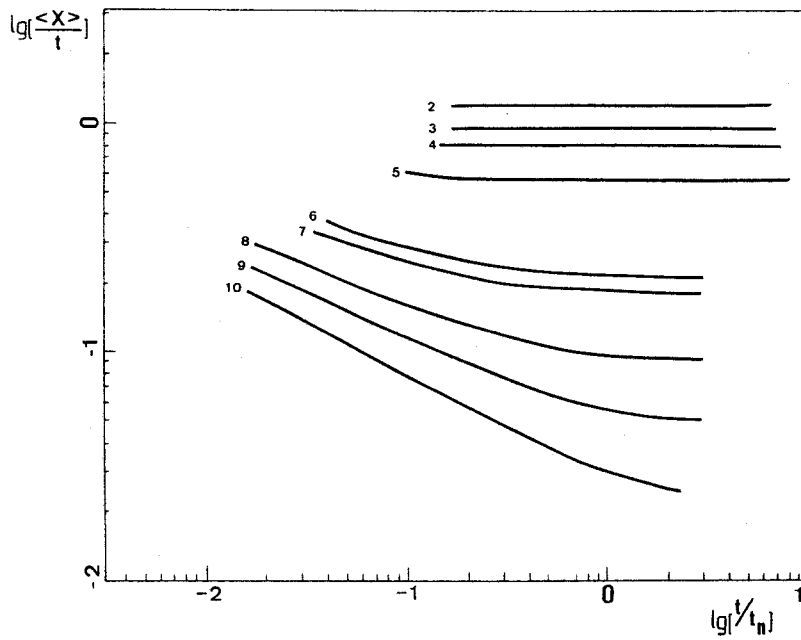


Fig-IV.4: Representación de $\log(\langle x(t) \rangle / t)$ frente a $\log(t/t_n)$. $\sigma' = 0$.

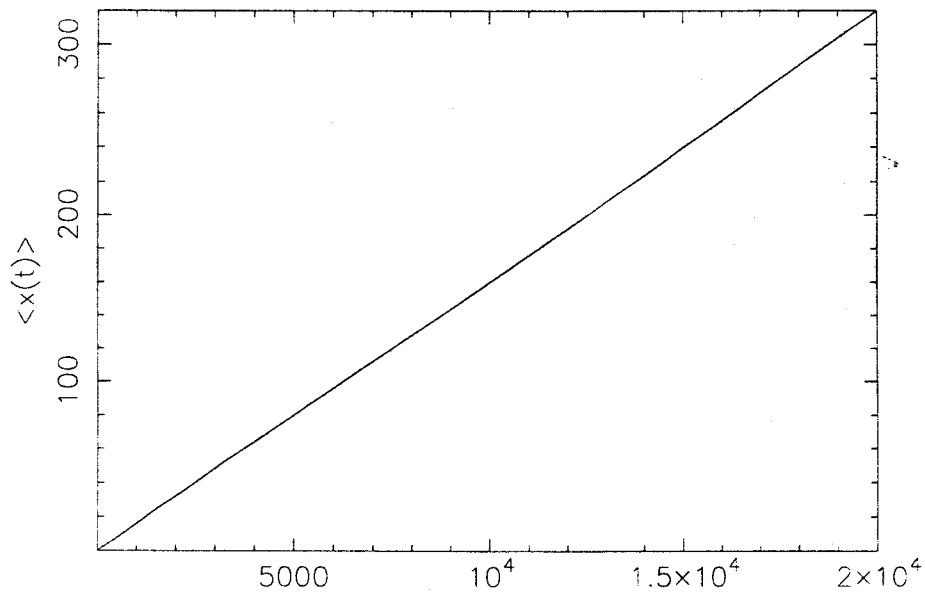


Fig-IV.5: $\langle x(t) \rangle$ frente a t para una posición inicial de los portadores muy alejada de la frontera. $E = 0.8 \cdot 10^4$ V/Å, $\sigma = 3.5$

4.2.- Estudio de $\mu(t)$

Estudiemos ahora el comportamiento de la movilidad, la cual como vimos en el capítulo primero, está íntimamente relacionada con el comportamiento de la velocidad media. En las figuras IV.5 y IV.6 hemos obtenido $\mu(t)$, definida mediante la ecuación (1.9), frente a t para el caso $\sigma'=0$ y $\sigma'=3.5$, respectivamente, para diferentes valores del campo aplicado dados por las tablas 4.1 y 4.2.

Como puede observarse en dichas gráficas existe una región de campos donde la movilidad es prácticamente constante desde un principio de la simulación o, todo lo más, salvo un corto transitorio. Esa región de campo corresponde, obviamente, a la misma región de campos donde el valor medio de la posición tiene un comportamiento lineal con el tiempo. En la región de campos donde la dependencia del valor medio no es lineal durante un largo transitorio, la movilidad también tiene un comportamiento no constante con el tiempo decreciendo lentamente, tanto más cuanto menor sea el campo, para tender a un valor constante en el régimen de tiempos largos.

Sin embargo entre ambas figuras hay diferencias cualitativas. Aparte del hecho de que, al igual que ocurría en el estudio de $\langle x(t) \rangle$, el régimen donde no existe transitorio apreciable se alcanza a campos más altos cuando existe desorden energético, existe una diferencia quizás más importante. Si observamos la figura IV.5 ($\sigma'=0$) apreciamos que todas las movilidades parecen tender a un mismo valor en la región de campos bajos en tanto que, como se observa en la figura IV.6 y mejor aún en las figuras IV.7 y IV.8, que son, respectivamente, una ampliación de la figura IV.6 y una simulación a un tiempo muy largo,

para el caso desordenado a medida que decrece el campo la movilidad tiende a un valor límite más bajo.

Si recordamos la expresión de la movilidad (1.9) y la de la intensidad de corriente (1.8) podemos concluir que, en el caso ordenado y en la región de campo débiles, la velocidad se vuelve, en el límite de tiempos largos, una función lineal del campo ya que la movilidad se vuelve independiente de él. En otras palabras, la intensidad de la corriente toma una dependencia lineal con el campo y, por tanto, el comportamiento del material sería óhmico.

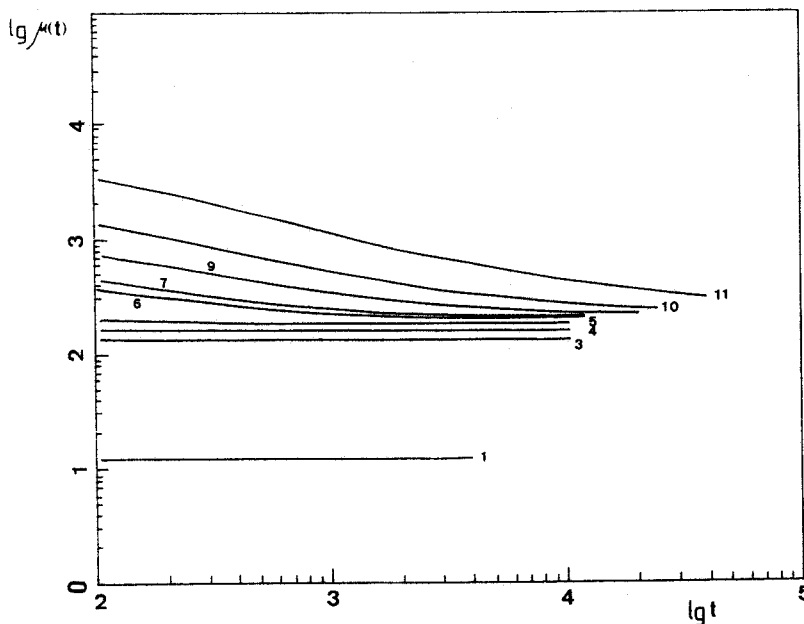


Fig-IV.5: Representación de $\log(\mu(t))$ frente a $\log t$ para $\sigma=0$, $T=290$ K. Las curvas corresponden a los campos dados por la tabla-1.

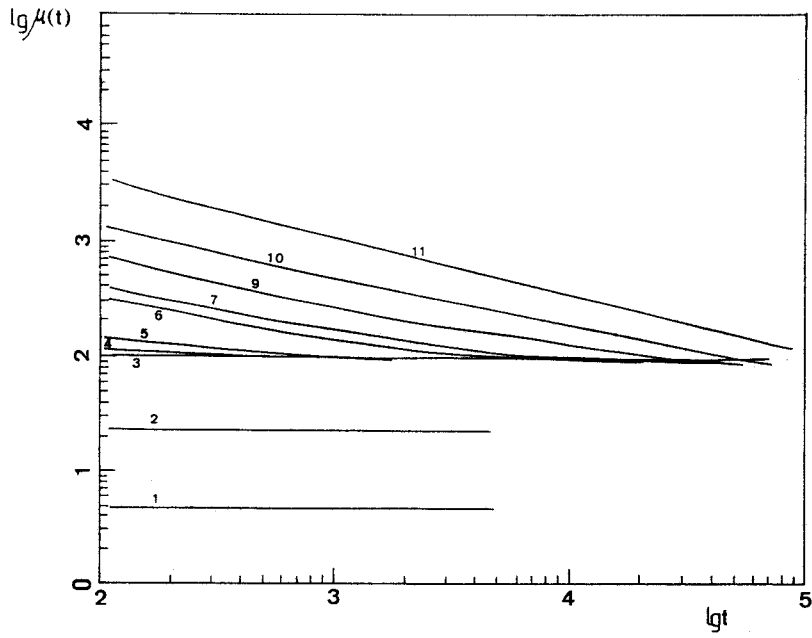


Fig-IV.6: Representación de $\log(\mu(t))$ frente a $\log t$ para $\sigma'=3.5$. $T=290$ K. Las curvas corresponden a los datos por la tabla-2.

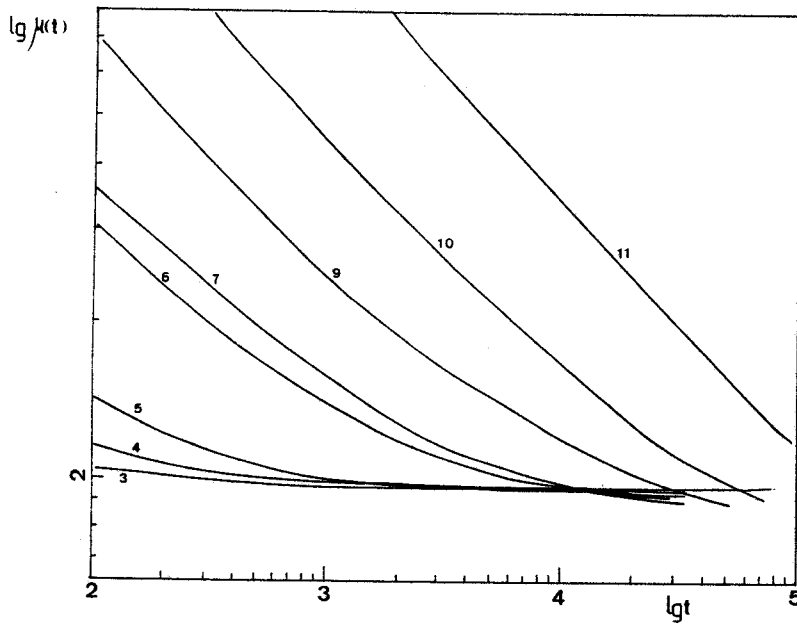


Fig-IV.7: Ampliación de la figura-IV.6.

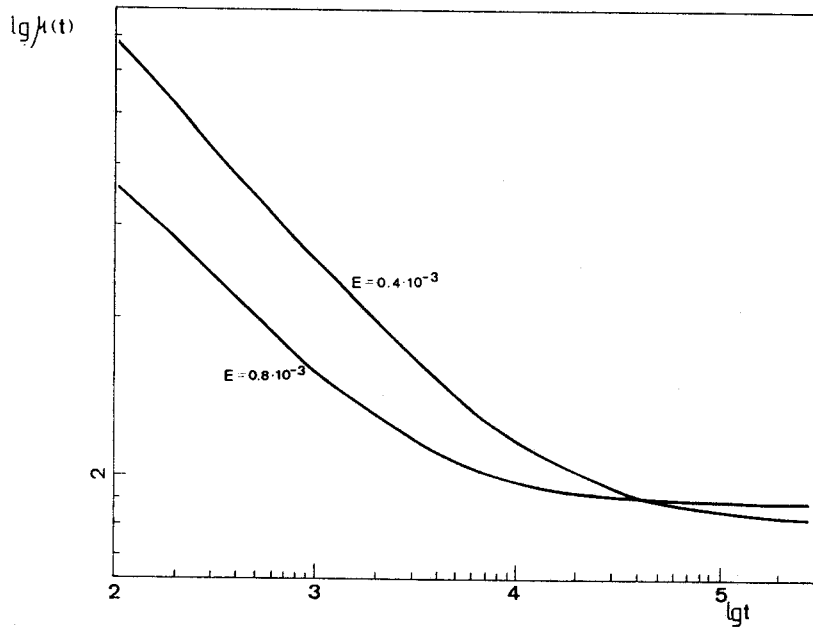


Fig-IV.8: Representación de $\log(\mu(t))$ frente a $\log t$ para $\sigma=3.5$.

Por el contrario, en el caso desordenado la movilidad estacionaria (en el límite de tiempo largo) decrece a medida que vamos disminuyendo el campo, esto es, el sistema deja de tener un comportamiento óhmico; dicho de otra forma : la velocidad media de los portadores deja de ser una función lineal del campo.

CAPITULO 5 : Estudio del sistema finito.

Hasta el momento nos hemos ocupado de las magnitudes más relevantes que describen el transporte de carga suponiendo que la muestra era lo suficientemente grande como para que la existencia de una frontera colectora no ejerciese su posible influencia sobre el comportamiento de los portadores durante un tiempo significativo en su movimiento a lo largo del material. Esto es, supusimos una muestra formalmente semiinfinita.

Sin embargo, no es éste el caso real. Las muestras que se utilizan para tomar datos experimentales en el laboratorio son, obviamente, muestras finitas colocadas, como ya vimos, entre dos electrodos a distinto potencial de forma que los portadores que alcanzan el electrodo colector entran en un circuito externo y, por lo tanto, dejan de participar en la conducción de carga a través de la muestra.

Nuestro propósito en este capítulo será estudiar el comportamiento de los portadores aceptando la existencia del mencionado electrodo colector o, lo que es lo mismo, suponiendo una muestra finita de longitud L con la consiguiente pérdida de portadores a lo largo del tiempo.

Hemos visto ya como la existencia de un electrodo generador de portadores lejos de no tener importancia en el comportamiento de los mismos es el responsable de, a bajo campo, introducir un transitorio no lineal para el comportamiento del valor medio del desplazamiento de los portadores con el tiempo incluso para un sistema perfectamente ordenado.

Para el estudio de la muestra finita impondremos a la simulación los siguientes parámetros:

$$L= 600\text{\AA} \qquad \sigma'=3.5 \qquad T=290 \text{ K}$$

y los parámetros de costumbre (4.2) para la probabilidad de transición por unidad de tiempo.

5.1- Estudio de $\langle x(t) \rangle$ y $\langle (x(t) - \langle x(t) \rangle)^2 \rangle$.

Los resultados obtenidos en la simulación para la evolución temporal del valor medio de la posición son los que se muestran en la fig-V.1.

En ella puede observarse claramente dos zonas bien diferenciadas, a saber:

a) La primera de ellas indica que, inicialmente, $\langle x(t) \rangle$ crece de forma monótona a medida que lo hace el tiempo.

b) Una segunda zona muestra un comportamiento que, aproximadamente, puede ser considerado independiente del tiempo.

En la fig-V.2 se representan los resultados obtenidos para la evolución de $\langle (\Delta x)^2 \rangle$. Al igual que en el caso anterior también es posible diferenciar a simple vista dos zonas de comportamientos distintos:

a) A tiempos cortos la desviación cuadrática media crece, en todos los casos, linealmente con el tiempo.

b) Una segunda parte de la curva donde se puede observar, en

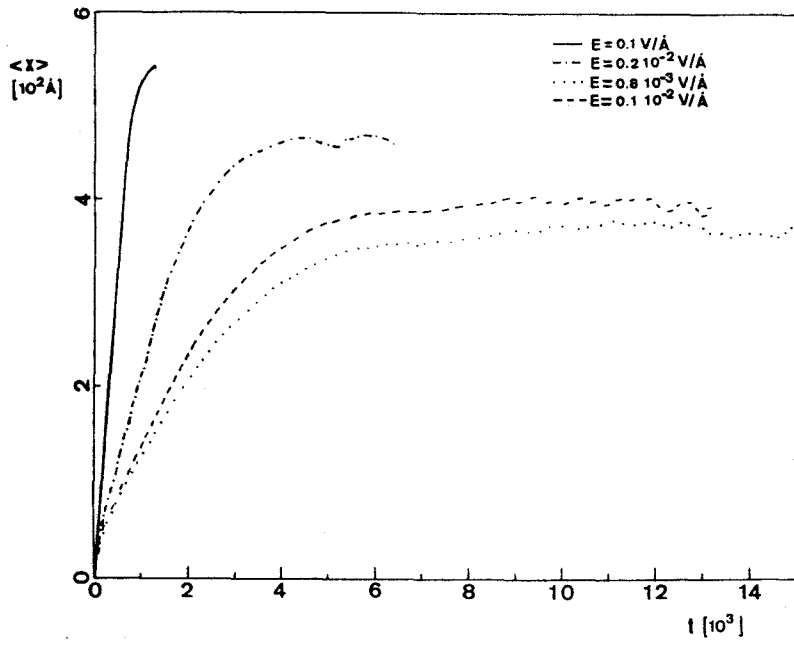


Fig-V.1: $\langle x(t) \rangle$ frente a t para distintos campos aplicados.

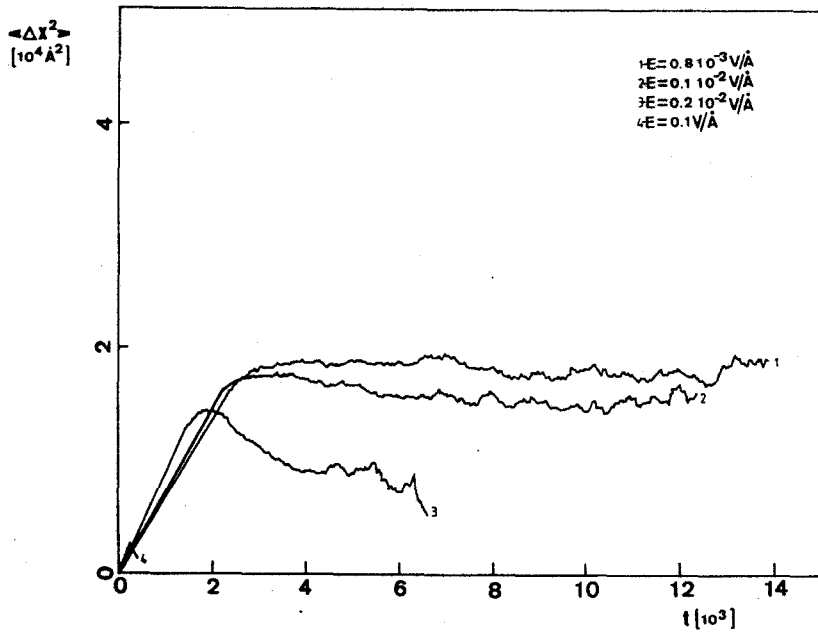


Fig-V.2: $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ frente a t para distintos campos aplicados.

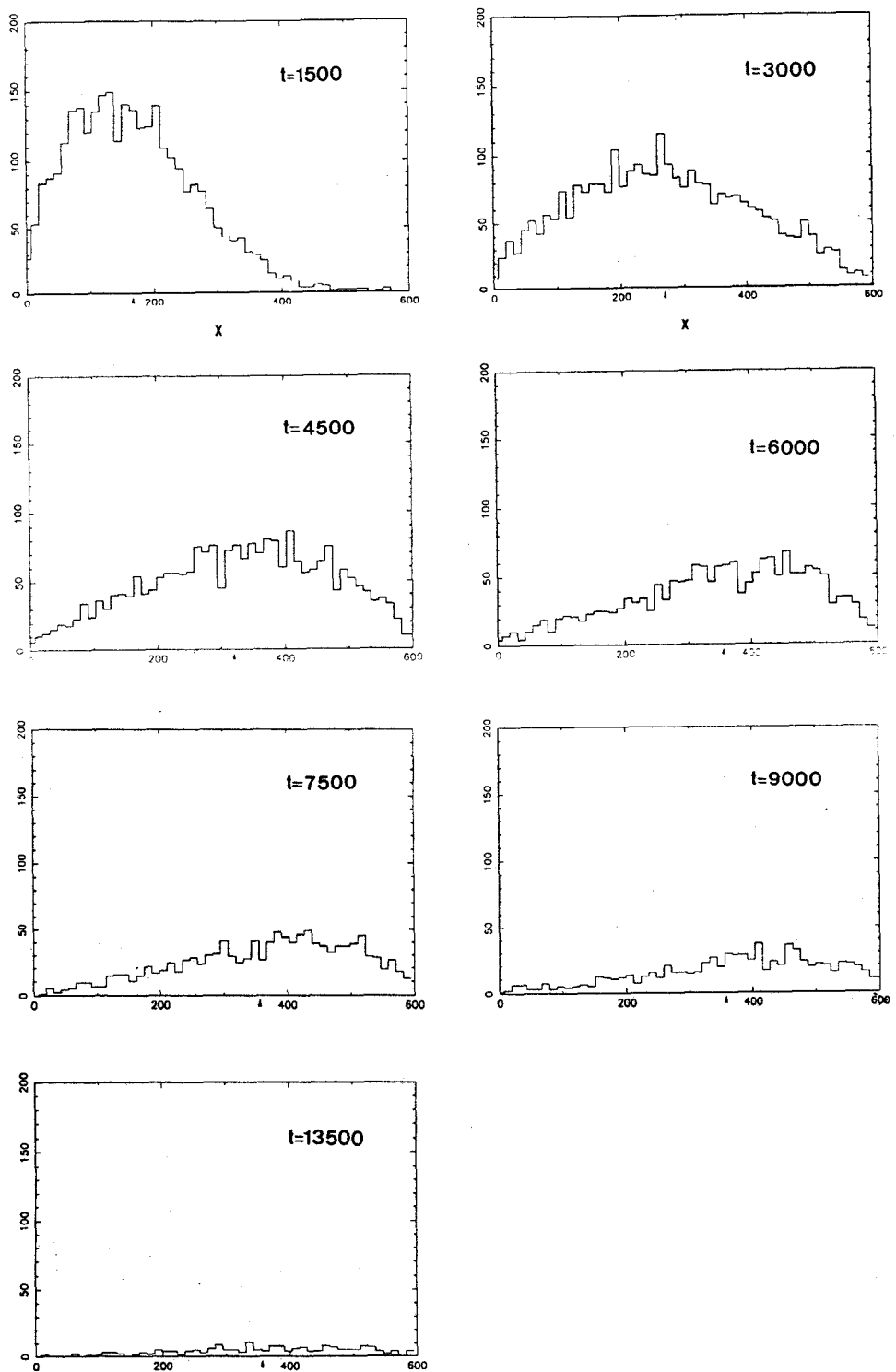


Fig-V.3: Evolución de la densidad de portadores para $E= 0.8 \cdot 10^3$ V/Å. El tiempo está dado en tpm.

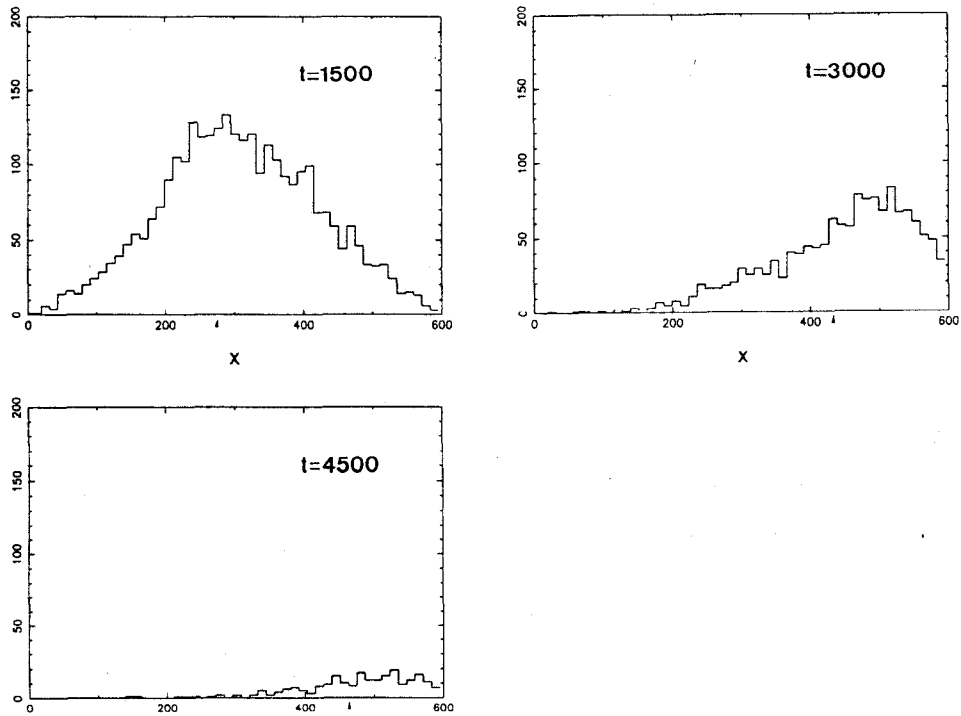


Fig-V.4: Distribución de portadores para $E= 0.2 \cdot 10^2 \text{ V/\AA}$. Tiempo en tpm.

función del campo aplicado, un cambio continuo desde una dependencia que puede considerarse constante en el tiempo (curvas 1 y 2) a un comportamiento donde la magnitud considerada decrece con él (curvas 3 y 4).

Por último, en la figura V.3 se muestra la evolución en el tiempo de la función de distribución de portadores a lo largo de la muestra para un campo aplicado $E=0.8 \cdot 10^3 \text{ V/\AA}$ en las condiciones de trabajo expuestas. Asimismo, en la fig-V.4 se muestra la misma magnitud pero para un campo $E=0.2 \cdot 10^2 \text{ V/\AA}$.

Es necesario recordar que en la simulación existe el problema impuesto por

la pérdida de portadores con el tiempo y, por ende, de pérdida de estadística con el tiempo. Esta es la razón última de la existencia en las curvas de fluctuaciones a tiempos donde comienzan a perderse portadores en la muestra.

A la luz de todos estos resultados vamos a intentar entender cómo se comportan los portadores en su movimiento a través de una muestra finita.

Comencemos por las curvas que describen el comportamiento de $\langle x(t) \rangle$. Como ya dijimos podemos diferenciar dos zonas de comportamiento. La primera de ellas no es más que el reflejo de los resultados obtenidos en el capítulo anterior. Esto es, inicialmente los portadores se comportan en su movimiento a través de la muestra como si no existiera frontera colectora. Recuérdese que, en este caso, la aparición de una zona de comportamiento lineal de $\langle x(t) \rangle$ frente a t dependía de la capacidad que tuviera el campo eléctrico aplicado para poder retirar a los portadores de las inmediaciones de la frontera donde eran generados. Por tanto, la parte de la curva que estamos tratando muestra las mismas particularidades que se mostraban en el caso semiinfinito. Esto puede apreciarse claramente si nos referimos a las figuras V.3 y V.4. En la primera de ellas, $E = 0.8 \cdot 10^{-3} \text{ V/Å}$, observamos como en $t=1500$ y $t=3000$ (tpm) aún queda buena parte de los portadores en las inmediaciones de su posición inicial, sin embargo, en la segunda de las figuras mencionadas, $E = 0.2 \cdot 10^{-2} \text{ V/Å}$, en $t=1500$ prácticamente no quedan portadores en la posición inicial y aún menos en $t=3000$. Si volvemos nuevamente a las curvas para $\langle x(t) \rangle$ observamos como para un campo $E = 0.8 \cdot 10^{-3} \text{ V/Å}$ no llega a alcanzarse la linealidad en tanto que para el segundo de los campos que estamos tratando dicha linealidad se consigue antes de los 1000 pasos de tiempo. Tal como ocurría en el caso de muestra semiinfinita el comportamiento lineal de $\langle x(t) \rangle$ frente a t se hace más patente a medida que crece el campo aplicado.

Dado que hemos impuesto al sistema una frontera que absorbe portadores, pasado un cierto intervalo de tiempo éstos comienzan a llegar a dicha frontera con lo que obviamente, el comportamiento de $\langle x(t) \rangle$ comienza a verse influenciado por este hecho. La curva que muestra el comportamiento de $\langle x(t) \rangle$ comienza una transición hacia un comportamiento que prácticamente puede describirse como constante en el tiempo. Para entender con mayor claridad lo que refleja este comportamiento volvamos nuevamente a las curvas de la densidad de portadores en la muestra a lo largo del tiempo. Lo primero que debemos resaltar es como en el caso de campo bajo, fig-V.3, existen, durante un largo intervalo de tiempo, portadores a lo largo de toda la muestra. Por otra parte obsérvese como el valor medio de la distribución -marcada en la figura con una pequeña punta de flecha- se desplaza más lentamente a partir del momento en que comienzan a llegar portadores a la frontera colectora (estamos en la zona de transición de la curva). Llegado un cierto momento el valor medio del desplazamiento se estabiliza indicando que durante todo un intervalo de tiempo existen tantos portadores en las inmediaciones del electrodo colector como muy alejado de él. Lógicamente a medida que el campo aplicado sea más intenso el plateau se alcanza antes y es más corto en duración. Todo ello es la consecuencia del mayor arrastre que sienten los portadores hacia el electrodo colector. De hecho a campos muy fuertes dicho plateau puede casi no existir; ya que en tal caso los portadores se mueven como un bloque en su desplazamiento hacia el electrodo.

A modo de resumen podemos concluir que el comportamiento del valor medio de la posición con el tiempo es inicialmente igual al de la muestra semiinfinita. Sin embargo la finitud de la muestra lleva a una estabilización de $\langle x(t) \rangle$ reflejando el hecho de que, durante un intervalo de tiempo, más o menos corto en función del campo aplicado, existen portadores prácticamente a lo largo de toda la muestra.

Centremos ahora nuestra atención en la fig-V.2 donde se representa, como ya dijimos, la evolución temporal de $\langle(\Delta x)^2\rangle$. La zona inicial de tiempos nos muestra, en todos los casos, una dependencia lineal con el tiempo lo que conlleva un coeficiente de difusión constante. Es la zona de tiempos donde los portadores aún no se ven influidos por la frontera colectora de portadores. Ahora bien, una vez que los primeros portadores alcanzan el extremo de la muestra el comportamiento de la curva cambia y lo hace además en función del campo aplicado. Así, a campo bajo la desviación cuadrática media se estabiliza en el tiempo pero a medida que el campo aumenta comienza una caída de dicha magnitud con el tiempo. Para entender lo que ocurre volvamos a las gráficas de la densidad de portadores en la muestra. En el caso de campo débil (fig-V.3) la forma de la distribución se estabiliza y la única evolución temporal de la misma es la disminución de su altura debido a la pérdida de portadores, manteniendo prácticamente constante la anchura de la misma: existen portadores a lo largo de toda la muestra, lo que conlleva, efectivamente a una estabilización en el tiempo de $\langle(\Delta x)^2\rangle$ (curvas 1 y 2 de la figura V.2).

Sin embargo a campo más intenso el comportamiento es cualitativamente distinto. Si observamos la figura V.5 la función de distribución de portadores baja su máximo a la vez que se estrecha cuando aumenta el tiempo. La bajada en el máximo muestra nuevamente la pérdida de portadores de la muestra a medida que pasa el tiempo en tanto que el estrechamiento de la función de distribución es debido a que los portadores abandonan más rápidamente las inmediaciones de la posición donde fueron creados. Aún así el valor medio de la distribución se sigue manteniendo constante porque, aunque pocos, aún quedan portadores suficientemente alejados de la frontera colectora.

5.2- Estudio de la movilidad.

Una de las cuestiones que han suscitado mayor interés y esfuerzo durante los últimos años ha sido el comportamiento de la movilidad con el campo eléctrico externo aplicado.

Los resultados experimentales obtenidos para μ_d pueden resumirse de la siguiente forma:

a) Para campos altos siempre se encuentra en un rango de campos una dependencia de la forma:

$$\log \mu \propto E^{\frac{1}{2}} \quad (5.1)$$

b) Para campos bajos se han encontrado hasta tres comportamientos:

b.1) La movilidad disminuye cuando aumenta el campo hasta alcanzar un mínimo⁽⁶⁾ tras el cual su comportamiento sigue la forma descrita por (5.1).

b.2) La movilidad se vuelve independiente del campo⁽²⁵⁾.

b.3) La movilidad sufre una caída más pronunciada que la dada por (5.1) cuando disminuye el campo^(12d).

Como ya señalamos en el capítulo 2 la teoría polarónica falla a la hora de describir esta dependencia, obteniendo una dependencia de tipo seno hiperbólico. Por su

parte la teoría del desorden si bien es capaz de dar cuenta del comportamiento (5.1)^(6,40) tiene fundamentalmente dos problemas importantes, a saber:

a) El rango de campos donde se encuentra esta dependencia no es el rango de campos donde aparece experimentalmente⁽⁹⁾. Este contratiempo se intenta solucionar renormalizando el campo aplicado por factores relacionados con la longitud de salto del portador, con posibles impurezas existente en el material en incluso factores relacionados con la utilización de $\langle t \rangle$ en vez de t_c .

b) Para obtener el primer comportamiento de los descritos anteriormente para campo bajo se necesita introducir en el problema la existencia de desorden no diagonal.

Tanto la necesidad de introducir desorden no diagonal como la renormalización por diferentes factores para acomodar los resultados al rango de campos experimental ha sido puesto en tela de juicio muy recientemente⁽⁹⁾. Pero más aún tan problemático se ha vuelto este punto que últimamente⁽⁴³⁾ se ha puesto en duda la forma de tomar datos para μ_d en las técnicas convencionales TOF.

En la fig-V.5 representamos los datos obtenidos en nuestra simulación para el $\log \mu$ frente a $E^{1/2}$ bajo las condiciones de un parámetro de desorden, $\sigma' = 3.5$ y a la temperatura $T = 290$ K, para tres casos: $L = 600$ Å, $L = 1200$ Å y una muestra semiinfinita. Lógicamente, en los dos primeros tomamos para la movilidad los obtenidos mediante el cálculo de μ_d en tanto que para el tercer caso hemos obtenido el límite asintótico a tiempo largo de $\mu(t)$.

Si nos centramos en primer lugar en esta última encontramos que, para

campos comprendidos entre $1.6 \cdot 10^5$ y 10^6 V/cm, el logaritmo de la movilidad se comporta de una forma aproximadamente lineal con la raíz cuadrada del campo en tanto que para campos más bajos muestra una caída más pronunciada. Este es justamente el tercero de los comportamientos descritos experimentalmente y que fue mencionado anteriormente. Nótese que esta movilidad es el límite a tiempo largo de la movilidad $\mu(t)$ y por tanto el material debe tener la longitud suficiente como para que el sistema pueda relajarse a una movilidad constante. Ahora bien, la técnica TOF permite el cálculo de μ_d y no el cálculo de $\mu(t)$; sin embargo en el mismo trabajo al que hicimos referencia (12d) puede encontrarse una curva en la que se refleja que en el experimento llevado a cabo, μ_d no dependía de la longitud de la muestra. Esto no significa otra cosa sino que para el material estudiado y las longitudes de muestra utilizadas para tal fin, la movilidad $\mu(t)$ ya ha alcanzado el régimen estacionario.

En todo caso, para estar seguro de ello; es decir, para asegurarnos que aumentando la longitud de la muestra se alcanza un régimen estacionario en μ_d , hicimos un estudio de la dependencia de la movilidad con L . Los resultados obtenidos son los que se muestran en la fig-V.6. Observando dicha curva encontramos dos datos importantes:

a) μ_d tiende, efectivamente, a un valor límite a medida que aumenta la longitud de la muestra. Más aún, dicho límite coincide con el límite asintótico de $\mu(t)$ en las mismas condiciones de trabajo.

b) A longitudes grandes las curvas se cruzan, como puede apreciarse en la figura insertada en la fig-V.6, de forma que, según era de esperar del punto a), μ_d estacionario también disminuye cuando lo hace el campo.

Si ahora atendemos a los datos para una longitud de muestra de 600 Å obtenemos el primero de los comportamientos experimentales descritos. Esto es, a campo bajo

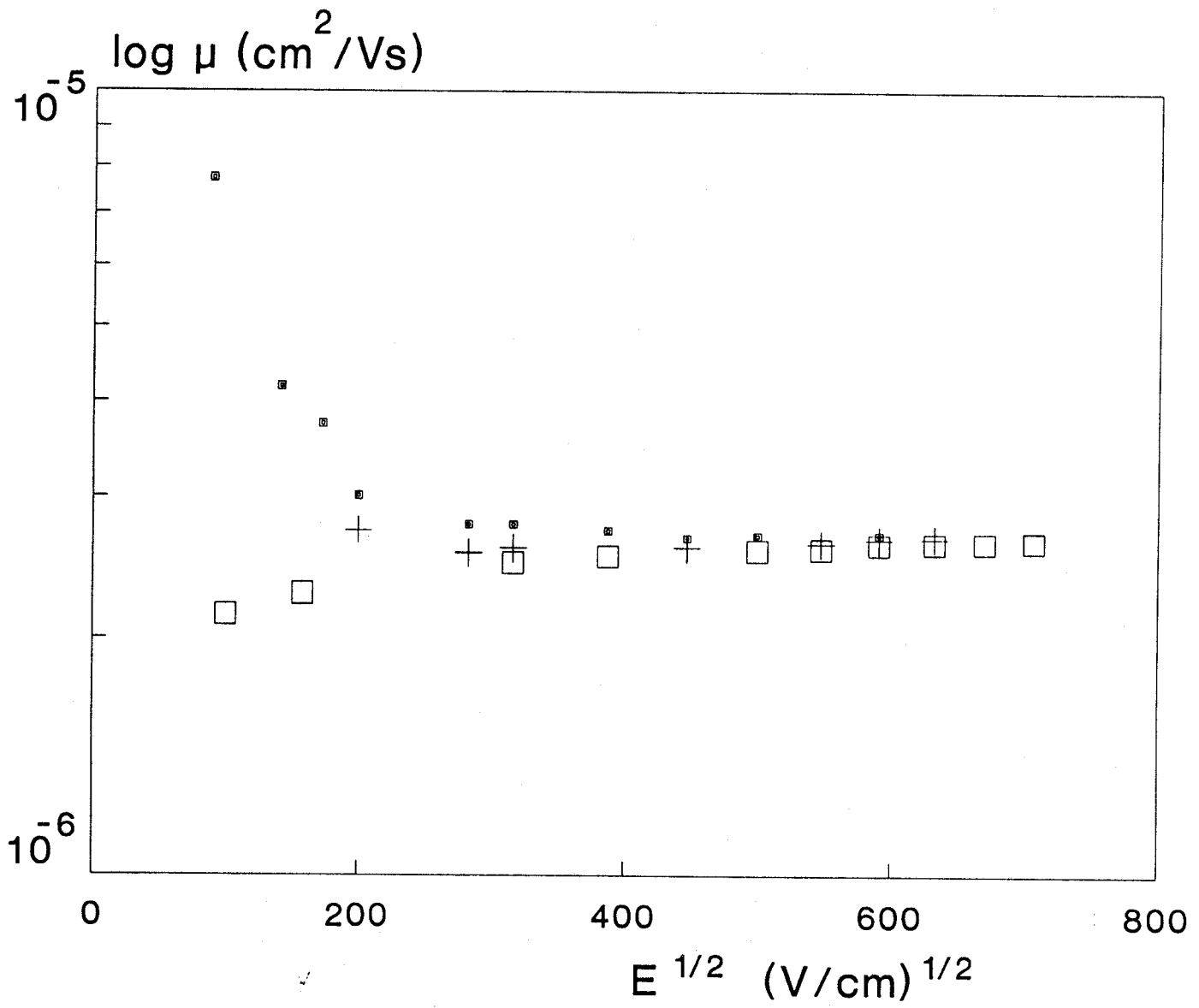


Fig-V-5: $\log \mu$ frente a $E^{1/2}$ (\square): $\log \mu$ para $L=600 \text{ \AA}$ ($+$): $\log \mu$ para $L=1200 \text{ \AA}$ (\circ): $\log \mu$ asintótico.

la movilidad disminuye a medida que lo hace el campo hasta llegar a un mínimo para luego seguir una ley aproximadamente $E^{1/2}$. Si aumentamos la longitud de muestra la curva se aproxima, como era de esperar, al caso semiinfinito.

Obtenemos por tanto que dos de los comportamientos experimentales para campos bajos descritos anteriormente, en concreto el primero (caída de la movilidad cuando el campo aumenta) y el tercero (caída de la movilidad cuando el campo disminuye), son compatibles. El hecho experimental de que se produzca una subida abrupta de la movilidad cuando disminuye el campo es resultado de la finitud de la muestra de trabajo. Si el material empleado tiene la longitud y características de transporte necesarias como para que la movilidad alcance el régimen estacionario antes de que los portadores alcancen el electrodo colector obtendremos una caída de la movilidad. Sin embargo no nos ha sido posible alcanzar el comportamiento independiente del campo que también ha sido descrito experimentalmente.

En todo caso hemos sido capaces de encontrar el comportamiento que más controversia ha levantado (crecimiento de la movilidad con la disminución del campo) sin necesidad de introducir en el problema la existencia de desorden no diagonal, obteniéndolo además dentro del régimen de campo adecuado.

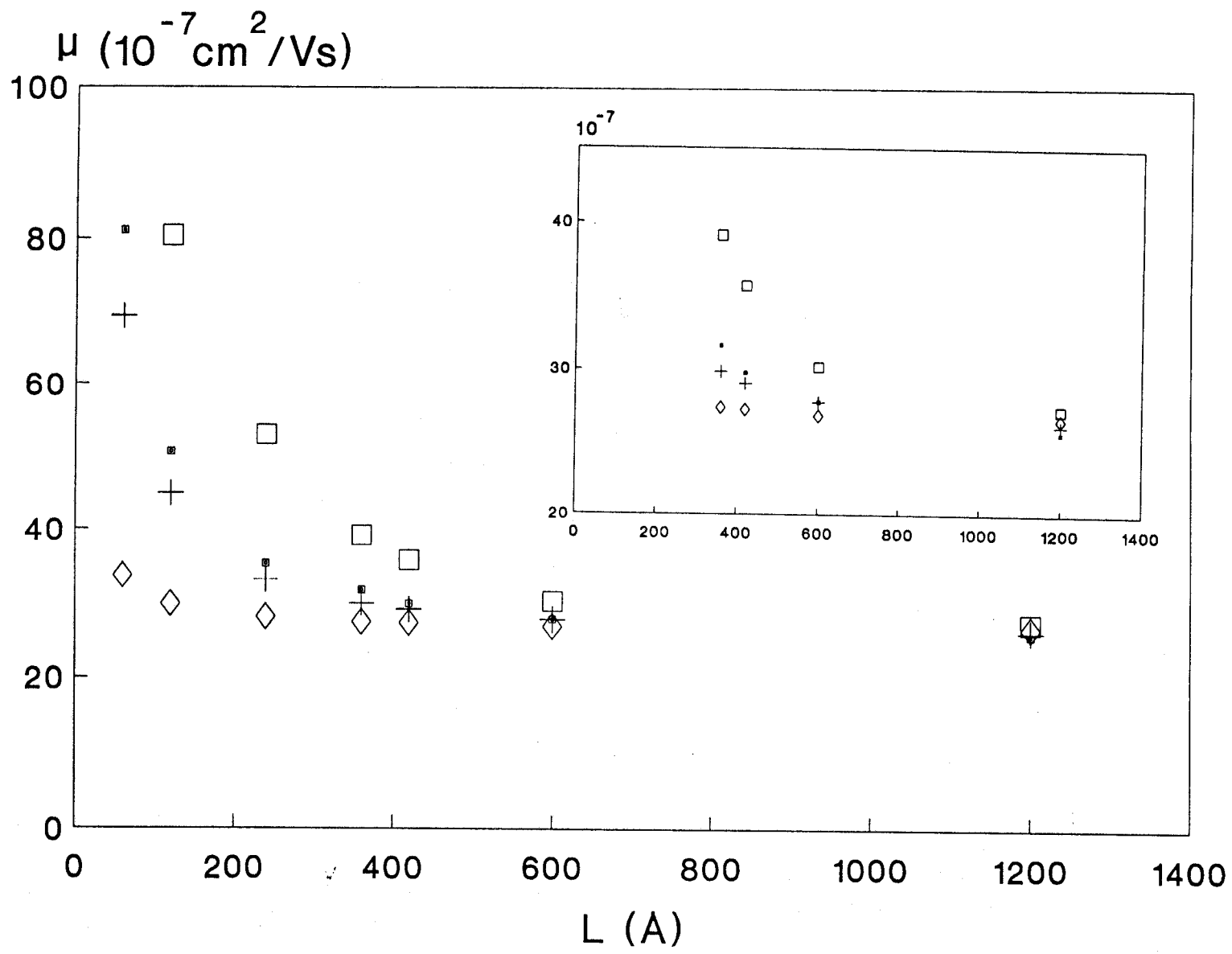
Nos encontramos, entonces, por segunda vez que el comportamiento de los portadores en su viaje a lo largo de la muestra está muy influido por la existencia de las fronteras impuestas al mismo. Llegado este punto, nos parece interesante exponer una idea que va tomando cuerpo y que ya hemos dejado entrever anteriormente. Si bien el desorden tiene una importancia manifiesta en el transporte de carga en este tipo de materiales, no es

menos cierto que la propia existencia de frontera es en gran medida la responsable de la aparición de un régimen dispersivo. Más adelante expondremos otros resultados que avalarán este tipo de razonamiento.

Como ya hemos mencionado en varias ocasiones a lo largo del trabajo, gran parte de los esfuerzos llevados a cabo en el estudio de transporte de carga en MDP han sido realizados con el fin de encontrar la dependencia de la movilidad experimental con el campo aplicado E y sobre todo la caída de aquella a campo bajo cuando éste aumenta. También insistimos en la introducción al trabajo que la comparación con los datos experimentales resulta complicada por la alta versatilidad de los MDP y las diferencias de ordenes de magnitud que ello conllevaba. Sin embargo, hemos podido llevar a cabo una comparación con los resultados experimentales obtenidos para el BPPC(bisfenol-A-policarbonato) dopado con TAPC⁽⁶⁾. En la figura V.7 hemos representado los datos experimentales encontrados para dicho compuesto para un parámetro de desorden experimental $\sigma'=3.52$ junto con los datos encontrados con nuestra simulación a un parámetro de desorden $\sigma'=3.5$.

Antes de comentar los resultados es conveniente resaltar que los datos obtenidos por simulación han tenido que ser reescalados multiplicándolos por un factor aproximadamente de 100. La explicación de este factor radica en la necesidad de reescalar el campo aplicado debido a que la longitud de la muestra experimental es del orden de 100 veces mayor que la longitud de la muestra simulada⁽⁴⁴⁾. La última razón de este reescalamiento radica en que la magnitud verdaderamente importante que rige el comportamiento del transporte de carga en estas condiciones es la caída de potencial electrostático a lo largo de la muestra, por tanto, la relación entre los campos y las longitudes de muestra experimental y de simulación viene descrita por la igualdad,

Fig- V.6: μ frente a L , longitud de la muestra. (□) $E=0.4 \cdot 10^{-2} \text{V}/\text{Å}$; (◻) $E=0.8 \cdot 10^{-2} \text{V}/\text{Å}$; (+) $E=0.1 \cdot 10^{-2} \text{V}/\text{Å}$; (◇) $E=0.4 \cdot 10^{-2} \text{V}/\text{Å}$. La gráfica que se inserta es una ampliación para valores de μ comprendido entre 20 - $45 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{Vs}$.



$$E_{MC}L_{MC} = E_{EXP}L_{EXP} \quad (5.2)$$

donde " MC " denota Monte-Carlo y " Exp " experimental. A partir de ella se entiende facilmente que para que la simulación sea comparable con los experimentos es necesario que los campos de simulación sean 100 veces mayores que los experimentales si la longitud de la muestra experimental es 100 veces mayor que la simulada.

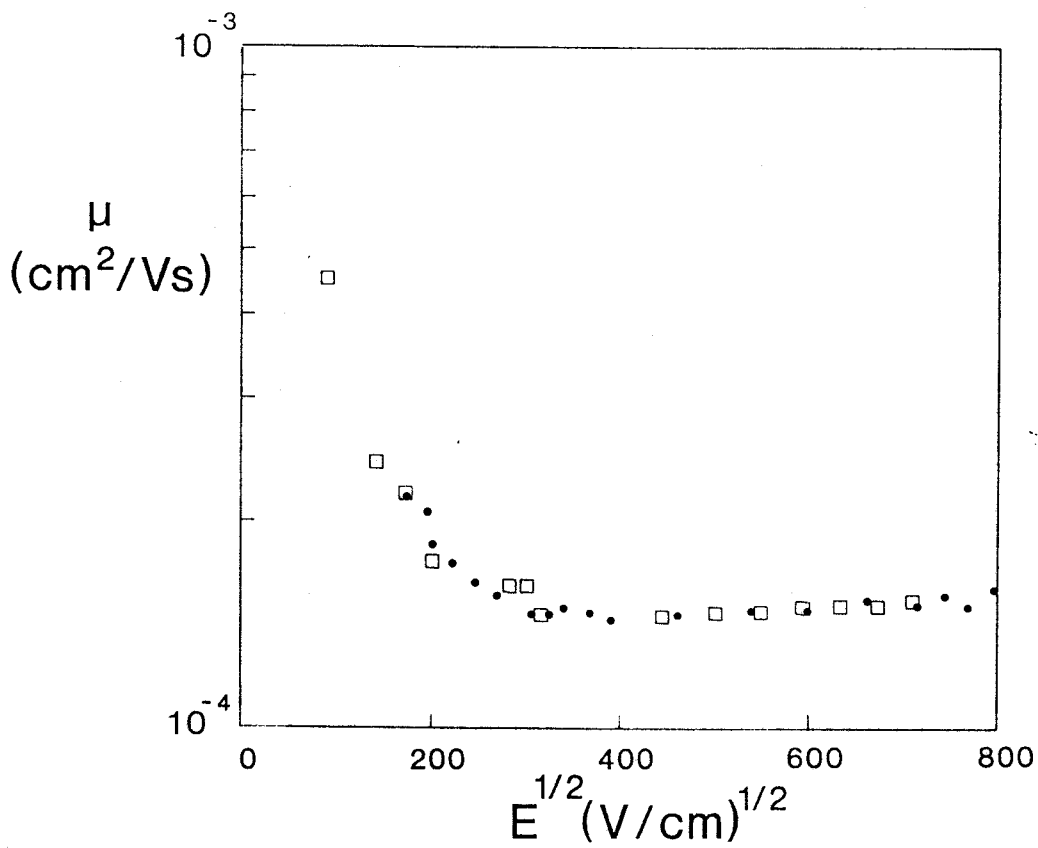


Fig-V.7: $\log \mu$ frente a $E^{1/2}$. (•): datos experimentales $\sigma=3.52$. (□): resultados de simulación, $\sigma=3.5$.

Tal como puede apreciarse en la fig-V.7 la concordancia entre ambos resultados es altamente satisfactoria tanto desde el punto de vista del comportamiento cualitativo de la movilidad a bajo campo como del rango de campos donde dicho comportamiento se produce. Recuérdese que una de las mayores críticas que siempre se le ha hecho a las simulaciones basadas en la teoría del desorden es que si bien podían dar cuenta del comportamiento cualitativo de la movilidad no eran capaces de ajustar el rango de campos donde dicho comportamiento aparece. Para comprobar que estas críticas tenían

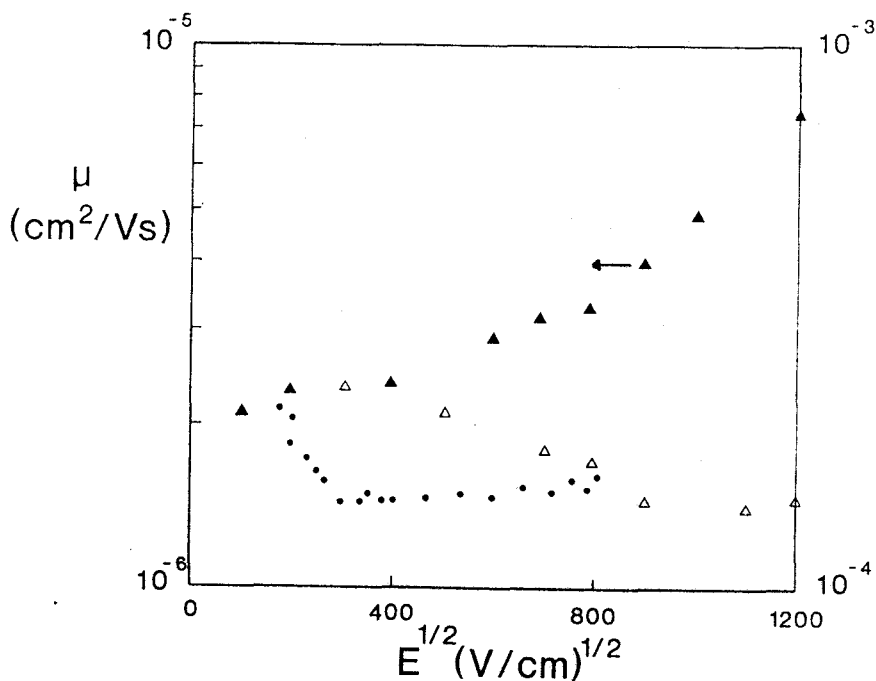


Fig-V.8: Representación de $\log \mu$ frente a $E^{1/2}$. (•): datos experimentales $\sigma'=3.52$. (▲): resultados para $\sigma'=3.0$ y $\Sigma=0^1$. (△): resultados obtenidos para $\sigma'=3.0$ y $\Sigma=2.83$. Datos tomados de la referencia-6.

¹ Σ representa el parámetro de desorden no diagonal en las simulaciones llevadas a cabo por el grupo de Marburg⁽⁶⁾.

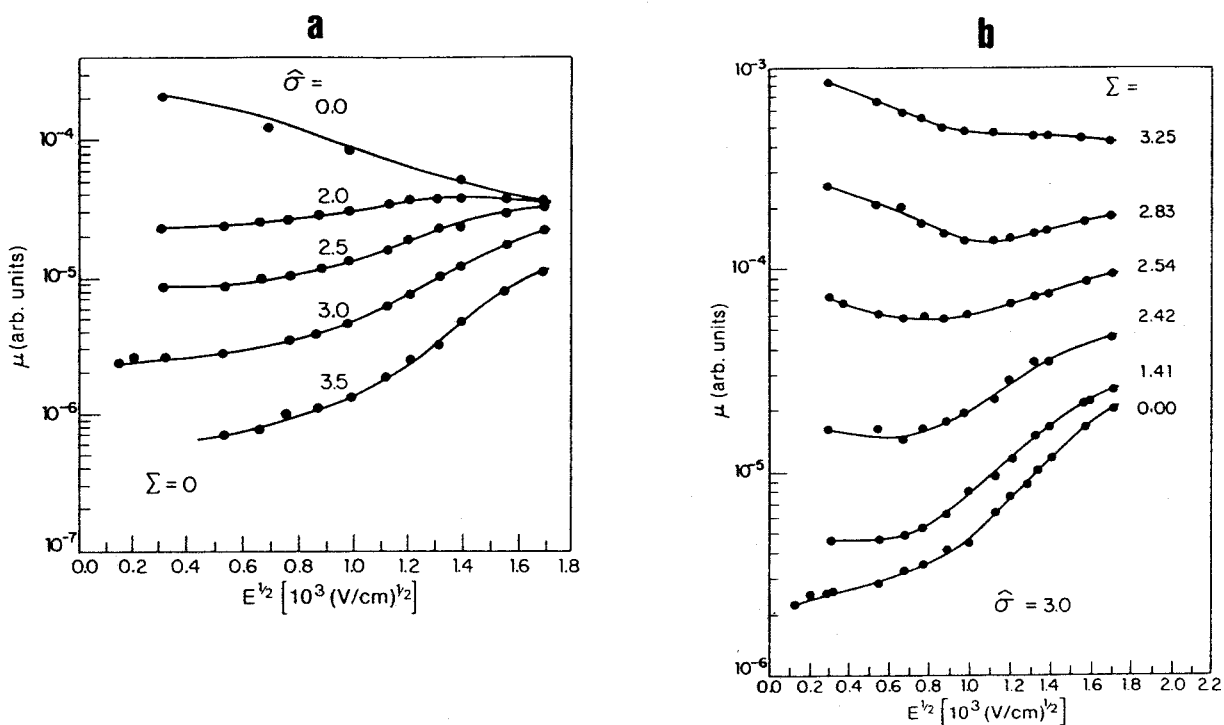


Fig-V.9: Representación de $\log \mu$ frente a $E^{1/2}$ en las simulaciones descritas en la referencia-6.a) Sin desorden diagonal.b) con desorden diagonal.

su fundamento hemos representado en la figura V.8 los mismos datos experimentales junto con los resultados de las simulaciones llevadas a cabo hasta el momento. En dicha figura puede apreciarse como los resultados tan sólo soportan una comparación cualitativa en el comportamiento de la movilidad con el campo. En las figuras V.9a y b puede apreciarse con mayor precisión lo que venimos discutiendo. En las simulaciones llevadas a cabo anteriormente a la realizada en este trabajo^(6,45) es necesario introducir desorden no diagonal para poder ajustar el comportamiento cualitativo. Pero aún así los regímenes de campo en que se obtienen comportamientos cualitativamente análogos están muy alejados de los que resultan experimentalmente. Sin embargo, son muchos los autores^(9,46,36) que sostienen que los aspectos más importantes del transporte de carga en los MDP vienen regidos por el desorden diagonal y que, por tanto, con la sola introducción de éste deberían encontrarse todos los comportamientos más relevantes aunque fuese de forma cualitativa. Como hemos

podido apreciar, los resultados de la simulación desarrollada en esta memoria explican, incluso de forma cuantitativa, los aspectos más relevantes en el comportamiento de la movilidad sin necesidad de introducir la existencia de un desorden no diagonal.

5.3-Estudio de los perfiles de intensidad.

El interés del estudio de los perfiles de intensidad en el transporte de carga en MDP es doble. Primero porque históricamente fue, como ya vimos en el capítulo 1, la primera magnitud que reflejó la existencia de un transporte dispersivo en este tipo de materiales. Segundo porque es justamente la evolución temporal de la intensidad de corriente la magnitud que se obtiene directamente en los experimentos mediante técnicas TOF.

Recuérdese que la característica esencial de un transporte no dispersivo en lo que se refiere al perfil de la intensidad de corriente es la existencia de un plateau inicial y luego una caída rápida reflejando la pérdida de portadores. Por su parte un régimen puramente dispersivo no refleja dicho plateau, pudiéndose por otra parte, encontrar regímenes intermedios.

Nuestro primer propósito en este apartado será intentar dilucidar las condiciones que llevan a que la intensidad de corriente refleje un perfil propio de régimen dispersivo. Para ello llevamos a cabo distintas simulaciones manteniendo una longitud de muestra constante, 600\AA , un parámetro de desorden también fijo, $\sigma=3.5$ y una temperatura $T=290\text{ K}$ variando el campo aplicado. A partir de la definición (3.8) de intensidad es lógico pensar que deben ser dos las magnitudes que pueden influir en ella a lo largo del tiempo: $N(t)$, números de portadores en la muestra a lo largo del tiempo y $\langle v(t) \rangle$ valor medio de la velocidad de los portadores en función del tiempo. En la fig-V.8 hemos representado las tres magnitudes que hemos mencionado -intensidad, velocidad media de los portadores y número de portadores en la muestra- normalizadas al valor de cada una de ellas en el tiempo medio

de vuelo para cuatro intensidades de campo distintas.

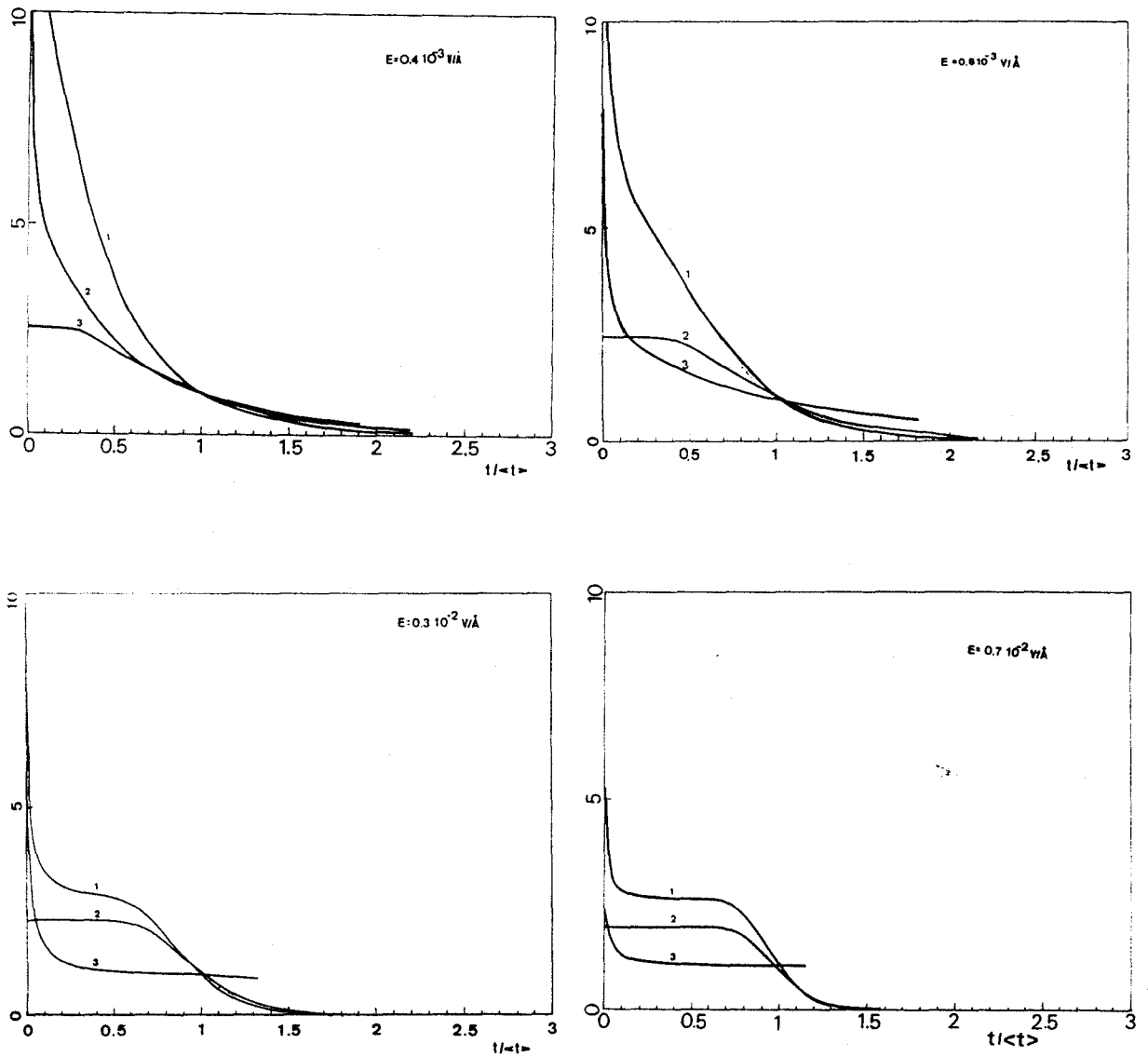


Fig-V.8: Representación de $I(t)/I(\langle t \rangle)$, $N(t)/N(\langle t \rangle)$ y $\langle v(t) \rangle / \langle v(\langle t \rangle) \rangle$ frente a $t/\langle t \rangle$ para cuatro campos distintos. En los cuatro paneles (1): $I(t)/I(\langle t \rangle)$; (2): $N(t)/N(\langle t \rangle)$; (3): $\langle v(t) \rangle / \langle v(\langle t \rangle) \rangle$ y donde $\langle t \rangle$ representa al tiempo medio de vuelo.

Si atendemos en primer lugar a la evolución del perfil de la intensidad de la corriente a medida que variamos el campo eléctrico aplicado nos encontramos, como era de esperar, que a medida que el campo aplicado es más débil el perfil de intensidad muestra un carácter más dispersivo como consecuencia lógica de que cuanto menor sea el campo aplicado menor arrastre sienten los portadores, permaneciendo por tanto mayor cantidad de tiempo en las inmediaciones del electrodo generador de portadores.

A lo largo de las cuatro gráficas podemos entender el porqué de la forma de los perfiles de intensidad. Para ello debemos describir primero las características que presentan las curvas para $N(t)$ y $\langle v(t) \rangle$. La primera de ellas presenta siempre la misma forma a lo largo del tiempo: un plateau inicial y luego una caída más o menos pronunciada. Este comportamiento es fácilmente entendible. Durante un periodo de tiempo todos los portadores están en el interior de la muestra, es la zona de plateau; sin embargo, a partir de un cierto instante de tiempo comienzan a llegar portadores al electrodo colector y, por tanto, a desaparecer portadores comenzando de esa forma la caída de la curva. Es, sin embargo, interesante observar cómo la razón $t/\langle t \rangle$ donde comienza la caída de la curva es tanto menor que uno cuanto menor sea la intensidad del campo. Dicho comportamiento no es más que el reflejo de que cuanto menor sea el campo aplicado a la muestra mayor es la distancia temporal existente entre el instante en que comienzan a llegar los primeros portadores al electrodo colector y el tiempo en el que llegan los últimos portadores lo que de nuevo nos lleva al hecho de que en tanto que los primeros portadores llegan al electrodo colector cuanto menor sea el campo mayor número de ellos se encuentran todavía muy alejados del mismo. En otras palabras, la banda de tiempos de llegada de los portadores es tanto más ancha cuanto menor sea el campo.

Por su parte el perfil de las curvas que representan $\langle v(t) \rangle$ también muestran un comportamiento similar en todos los casos: inicialmente una caída muy rápida para luego relajarse más lentamente hacia un valor límite constante, observándose que dicha relajación es tanto más lenta cuanto menor sea el campo.

Estamos entonces en condiciones de estudiar los perfiles de intensidad. Podemos concluir que la caída inicial de la intensidad es el reflejo de la caída rápida de la velocidad media de los portadores. Dicha caída es tanto más pronunciada cuanto menor sea la intensidad del campo, dicho de otra forma, cuanto mayor sea el efecto del desorden frente al arrastre debido al campo, de los portadores. Por su parte la aparición o no de plateau procede de una competencia entre las escalas temporales de $N(t)$ y $\langle v(t) \rangle$ en el sentido de que si la velocidad media logra relajarse antes de que los portadores comiencen a llegar al electrodo colector; esto es, antes de que comience a decaer $N(t)$, aparecerá un plateau bien diferenciado en la curva de la intensidad de la corriente. Es el caso de los paneles superiores de la fig-V.8. Los otros dos paneles de la misma figura muestran como para campo bajos los portadores comienzan a salir de la muestra mucho antes de que la velocidad haya podido relajarse y, por lo tanto, el plateau es mucho menos marcado.

Así pues, el perfil de la intensidad de corriente procede de una competencia entre $N(t)$ y $\langle v(t) \rangle$ siendo el punto crucial para la aparición de un plateau el hecho de que la velocidad media de los portadores haya podido relajarse antes de que comiencen a perderse portadores de la muestra. Esto debe depender, a campo constante, de dos factores: el desorden y la longitud de la muestra.

Comencemos por estudiar el segundo de los factores. Es lógico pensar que

si se consigue una longitud de muestra tal que la velocidad tenga el tiempo suficiente para relajarse antes de que los portadores comiencen a salir por el electrodo colector debe poder obtenerse un perfil menos dispersivo de la intensidad de corriente. Para ello realizamos una simulación donde mantuvimos constantes tanto el campo como el desorden y la temperatura variando solamente la longitud de la muestra. Los datos obtenidos son los que se reflejan en la fig-V.9

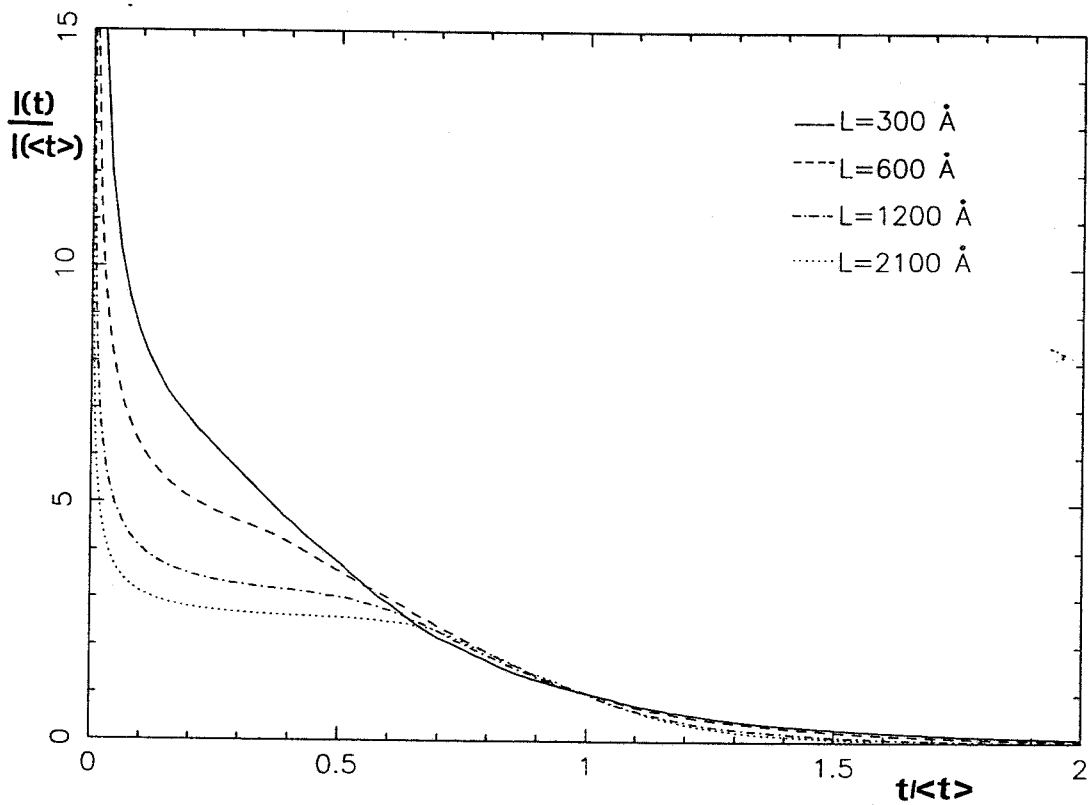


Fig-V.9: Representación de $I(t)/I(\langle t \rangle)$ frente a $t/\langle t \rangle$ para distintas longitudes de muestra. $E=10^3 \text{ V\AA}^{-1}$. $\sigma=3.5$

En ella podemos comprobar como efectivamente, a medida que aumentamos la longitud de la muestra el perfil de intensidad se va haciendo cada vez menos dispersivo desarrollando un plateau bien definido.

Antes de estudiar el segundo de los factores, el desorden, retomemos una idea que venimos desarrollando a lo largo de todo el trabajo. A la luz de distintos resultados hemos sugerido que un factor muy importante en la aparición de un régimen dispersivo era la existencia de una frontera en la posición donde los portadores son generados, dicho de otro modo, el hecho de que los portadores inicialmente tienen la restricción de no poder avanzar más allá de la frontera física del material. Con el fin de poner claramente de manifiesto este argumento hicimos otro estudio de simulación. En él, manteniendo constante los parámetros del sistema se especificaron dos distribuciones iniciales de portadores. En un caso la distribución fue $P(x) \propto \delta(x)$ mientras que en un segundo caso donde la posición inicial de los portadores se encontraba alejada de las fronteras del sistema: $P(x) \propto \delta(x-L/4)$. Los resultados son concluyentes, fig-V.10; cuando los portadores no tienen la restricción inicial de la frontera el perfil de la intensidad es puramente no dispersivo como consecuencia clara de que la velocidad media de los portadores relaja a un valor constante prácticamente desde el principio.

Este resultado puede inducir a pensar que el desorden poco tiene que ver en la aparición del régimen dispersivo. Obviamente esto no es así. Recuérdese que la cantidad de desorden energético presente en el sistema es determinante en lo que respecta al tiempo y a la intensidad de campo eléctrico necesarios para alcanzar la dependencia lineal del valor medio de posición con el tiempo. El resultado que hemos obtenido es que el efecto del desorden es un parámetro importante una vez impuestas las condiciones iniciales del

problema. Si fijamos la posición inicial de los portadores mediante una distribución dada por $P(x) \propto \delta(x)$ y fijamos un campo y una temperatura el régimen de transporte es dispersivo o no en función de la cantidad de desorden impuesto al sistema. Es lo que se refleja en la fig-V.11. En ella puede apreciarse como fijada una condición inicial, en este caso todos los portadores generados en el origen, al aumentar el desorden aparece un perfil cada vez más dispersivo.

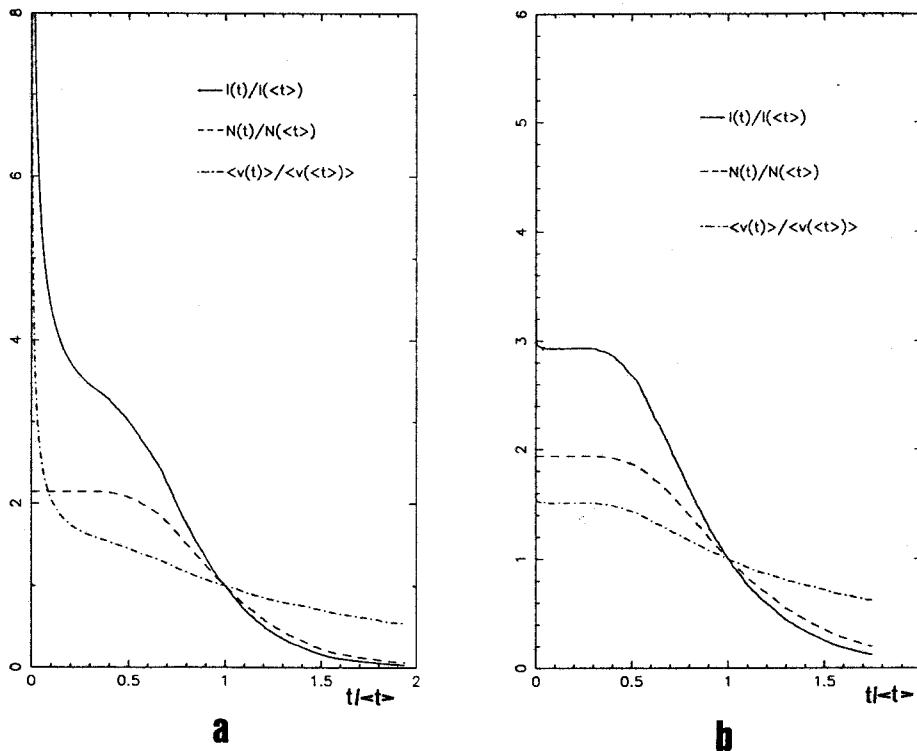


Fig-V.10: $I(t)/I(\langle t \rangle)$, $v(t)/v(\langle t \rangle)$ y $N(t)/N(\langle t \rangle)$ frente a $t/\langle t \rangle$. a) Distribución inicial de portadores $P(x) \propto \delta(x-0)$. b) $P(x) \propto \delta(x-L/4)$ (L es la longitud total de la muestra). En ambos casos $E=0.8 \cdot 10^3 \text{ V/\AA}$ y $\sigma=3.5$

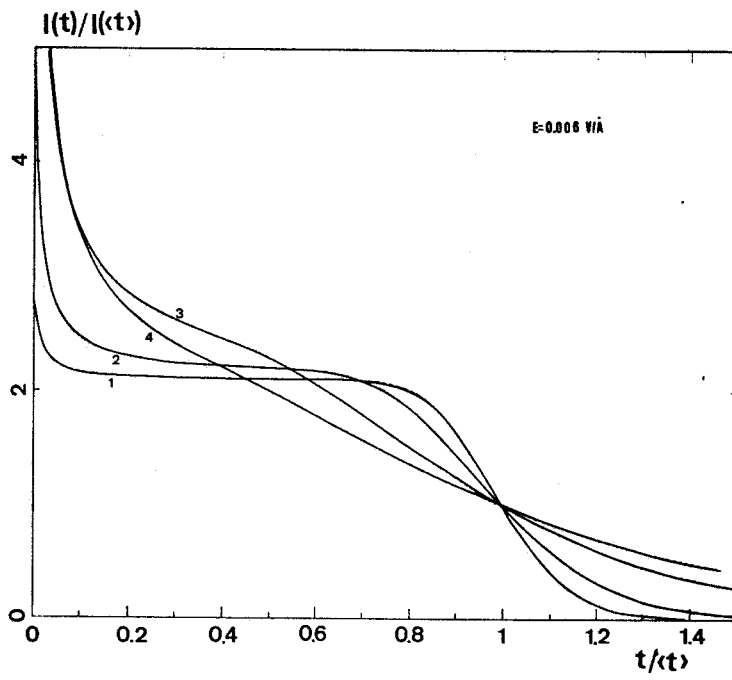


Fig-V.11: $I(t)/I(\langle t \rangle)$ frente a $t/\langle t \rangle$. $L=600\text{\AA}$. $T=290 \text{ K}$. $1-\sigma=0 \text{ eV}$, $2-\sigma=0.1 \text{ eV}$, $3-\sigma=0.5 \text{ eV}$ y $4-\sigma=0.8 \text{ eV}$.

CAPITULO 6: Estudio de la relación entre movilidad y difusividad.

Otro punto que ha suscitado interés en el problema del transporte de carga en sólidos moleculares es el estudio del rango de validez, caso que sea válida, de la relación entre movilidad y coeficiente de difusión denominada relación de Einstein.

Como es bien sabido, para sistemas ordenados tal como un sólido cristalino ideal, el transporte presenta una naturaleza Gaussiana. Dicha naturaleza implica que la razón entre el ensanchamiento difusivo de los portadores y su desplazamiento medio viene dado, para un transporte monodimensional, por la relación

$$\frac{\langle (\Delta x)^2 \rangle^{\frac{1}{2}}}{\langle x \rangle} = \frac{K_B T}{eE} (2Dt)^{-\frac{1}{2}} \quad (6.1)$$

donde T, como de costumbre, representa la temperatura absoluta, E el campo eléctrico aplicado y D el coeficiente de difusión.

Dicha relación implica la validez de la relación de Einstein entre la movilidad de los portadores, μ , y el coeficiente de difusión, D, vía

$$\frac{eD}{\mu} = K_B T \quad (6.2)$$

Será la verificación de la validez de esta relación entre movilidad y coeficiente

de difusión para medios desordenados el objetivo central de la simulación de este apartado.

Datos experimentales obtenidos recientemente^(6,18) para el 1,1-bis(di-4-tolilaminofenil) ciclohexano (TAPC), muestran dos aspectos fundamentales:

a) Para bajo campo la razón eD/μ se vuelve independiente de la intensidad del campo. Dicha saturación se da a un valor numérico que no está de acuerdo con el valor previsto por la relación de Einstein.

b) Para campos altos eD/μ es una función aproximadamente lineal con el campo. El paso de uno a otro comportamiento se produce para un campo del orden de 10^4 V/cm.

Al igual que ocurría cuando tratamos los datos experimentales de la dependencia de la movilidad con el campo eléctrico, el comportamiento descrito experimentalmente para la relación movilidad-difusión no ha podido ser obtenido ni por la teoría polarónica ni por las simulaciones llevadas a cabo dentro del marco de la teoría del desorden. Ello lleva a que este sea un punto importante a tratar.

En la fig-VI.1 hemos representado los resultados obtenidos mediante simulación así como los datos experimentales antes mencionados.

Para el caso de un sistema puramente ordenado los resultados de la simulación coinciden con el resultado exacto para un sistema ideal⁽⁷⁾,

$$\frac{eD}{\mu} = \frac{eEa}{2} \coth\left(\frac{eEa}{K_B T}\right) \quad (6.3)$$

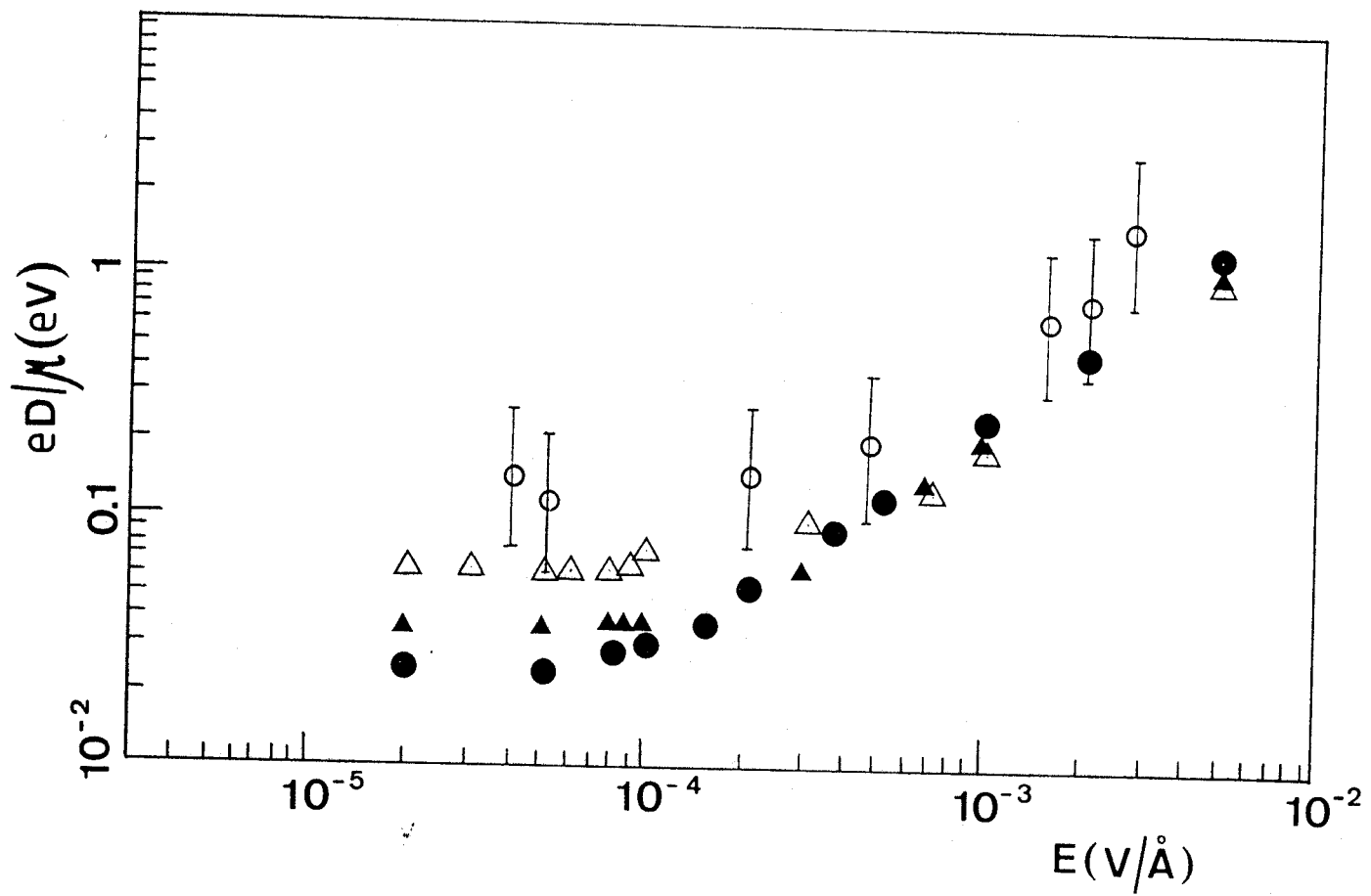


Fig-VI.1: eD/μ frente a E . (●): $\sigma=0$, (▲): $\sigma=1.5$, (△): $\sigma=3.5$, (○): datos experimentales.

La relación de Einstein (6.2) corresponde al límite $T \rightarrow \infty$, $E \rightarrow 0$ de esta expresión.

Como podemos apreciar en la figura, la introducción de una cierta cantidad de desorden no altera de forma apreciable el comportamiento de la relación eD/μ en el régimen de campos fuertes. Esto era de esperar. Para campos altos los portadores se mueven como si no " sintieran " la existencia de desorden debido al fuerte arrastre producido por el campo aplicado. Para campos bajos, sin embargo, el efecto del desorden es de gran importancia, de forma que el límite a campo bajo de eD/μ aumenta en función del aumento de la cantidad de desorden introducido en la simulación. A su vez, el campo en que se produce la transición de una dependencia constante con el campo a la dependencia lineal se va desplazando hacia campos más elevados.

Es conveniente resaltar que este comportamiento, obtenido para una longitud de muestra de 600 Å, se obtiene tanto si utilizamos μ_d como si utilizamos el valor de $\mu(t)$ asintótico hasta campos del orden de $2.5 \cdot 10^5$ V/cm. Para campos menores si queremos mantener el comportamiento hay que tomar la movilidad asintótica, esto es, la movilidad intrínseca del material.

En todo caso es importante hacer notar que de nuevo para poder ajustar los datos de simulación a los datos experimentales hemos tenido nuevamente que reescalar los campos de simulación por un factor 100.

Llegado este punto, es interesante observar que los datos de nuestra simulación reflejan tanto cualitativa como cuantitativamente el comportamiento experimental. Sin embargo, las simulaciones llevadas a cabo por el grupo de Marburg⁽⁴⁰⁾

fallan a campo bajo. Tal como puede apreciarse en la figura VI.2, cuando no se introduce desorden diagonal -líneas discontinúas en dicha figura- tan sólo se es capaz de ajustar el comportamiento experimental a campo alto, esto es, la zona de campos donde el desorden juega ya poco papel frente a la fuerte intensidad del campo aplicado. La introducción de desorden no diagonal mejora algo los resultados obteniendo un mejor ajuste en la subida de la curva pero vuelve a fallar a campo bajo donde, como puede observarse predice una continuación de la caída cuando disminuye el campo.

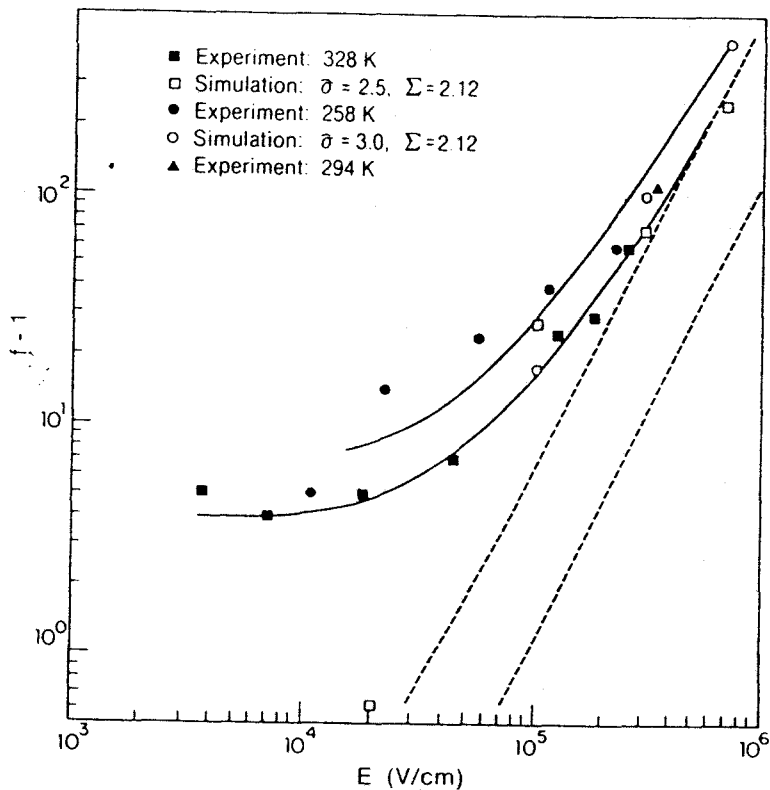


Fig-VI.2: $(eD/\mu k_B T) - 1 = f(E) - 1$ (ver 6.7) frente a E . Figura tomada de la referencia-40

Como último punto a tratar en el trabajo nos ocuparemos de lo que se denomina " ensanchamiento relativo " definido como:

$$w = \frac{t_{1/2} - t_0}{t_{1/2}} \quad (6.6)$$

donde t_0 es el tiempo de tránsito obtenido mediante la intersección de las tangentes a la curva de intensidad de corriente tal como se explicó en el primer capítulo y $t_{1/2}$ es el tiempo para el cual la corriente ha decrecido a la mitad del valor que tenía en el tiempo medio de tránsito. Si experimentalmente se construye la gráfica de w frente al campo aplicado se encuentra que dentro de un amplio intervalo de campos w es independiente de $E^{(9)}$. Este resultado se obtiene para distintos MDP tales como DEASP:PC⁽⁹⁾, TDP:PC⁽²⁵⁾, DEH:PC⁽⁹⁾ y para sistemas polisilénicos⁽⁴⁸⁾.

En tanto la teoría polarónica no permite predecir nada acerca del ensanchamiento relativo, la teoría del desorden sí obtiene resultados para $w(E)^{(7)}$. En esta última $w(E)$ puede expresarse de la siguiente forma:

$$w(E) \propto \left(\frac{f(E)}{E} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{con} \quad f(E) = \frac{eD}{\mu K_B T} \quad (6.7)$$

y mediante simulación obtiene que $f(E)$ es una función cuadrática en E hasta campos del orden de $10^{-2} \text{ V\AA}^{-1}$, a partir de ahí la dependencia se suaviza llegando a una estrecha región donde $f(E)$ es proporcional a E , luego una región estrecha donde se vuelve independiente de E y a partir de ahí un decrecimiento con el campo. Por tanto los resultados de la teoría de desorden se pueden resumir en que $w(E) \propto E^{1/2}$ para campo bajo, independiente de E para campos cercanos a los $10^{-2} \text{ V\AA}^{-1}$ y luego una caída con el campo. Estos resultados son

inconsistentes con los obtenidos experimentalmente⁽⁹⁾ donde $w(E)$ es independiente del campo eléctrico aplicado en por lo menos el intervalo $0.2 \cdot 10^{-2} \text{ V/\AA} - 10^{-2} \text{ V/\AA}$.

Nuestros resultados sin embargo son muy distintos de los obtenidos hasta ahora por la teoría del desorden. Si volvemos a la figura VI.1 observamos que eD/μ , y por tanto $f(E)=eD/\mu K_b T$, para un parámetro de desorden $\sigma'=3.5$, crece linealmente con el campo a partir de campos del orden de 10^{-3} V/\AA hasta, por lo menos campos del orden de 10^{-2} V/\AA , en concordancia con los resultados experimentales.

CONCLUSIONES.

1.-Se han revisado los aspectos más relevantes del problema del transporte de carga en materiales amorfos (desordenados) especialmente con referencia a los polímeros moleculares dopados. Se han descritos los hechos experimentales básicos en las experiencias de fotoconductividad en dichos materiales. Se han revisado, asimismo, las teorías actuales elaboradas para explicar el transporte de carga en estos materiales.

2.-Se ha llevado a cabo el desarrollo de un programa de simulación, mediante el método de Monte-Carlo, del transporte de carga en una red cúbica cuyos sitios tienen energías distribuidas aleatoriamente; aplicando este procedimiento de simulación a un sistema que modela a un sólido desordenado sometido a un campo eléctrico externo.

3.-Se ha analizado, en primer lugar, un sistema semiinfinito poniendo de manifiesto la importancia de la frontera donde se generan los portadores en la aparición de transitorios no lineales. Se concluye que la aparición de dichos regímenes es la consecuencia de la imposibilidad de los portadores de difundirse más allá de los límites de la muestra, obteniéndose que tanto la intensidad del campo a la que aparecen dichos transitorios como la duración de éstos depende de un balance entre la capacidad del campo para arrastrar a los portadores lejos de las cercanías de dicha frontera y el desorden energético presente en el sistema que frena dicho arrastre.

4.- En el estudio del sistema semiinfinito se ha puesto también de manifiesto que, a bajo

campo tan sólo es posible hablar de la movilidad intrínseca del sistema en el límite de tiempo largo, cuando se ha obtenido una relajación a un valor estacionario. La conclusión más importante del estudio del sistema semiinfinito ha sido que la aparición experimental de regímenes dispersivos depende de la competencia entre el tiempo que tardan los portadores en su movimiento a través de la muestra en relajarse a una distribución estacionaria para sus velocidades y el tiempo medio de vuelo. Si éste último es menor que el primero se encontrará un comportamiento dispersivo para el transporte en el material. En el caso contrario el transporte será no dispersivo. Ello lleva a que, a parámetros constantes (temperatura, campo aplicado, desorden energético, etc) es la longitud de la muestra la que rige la transición entre el comportamiento dispersivo y no dispersivo.

5.-Se ha aplicado la simulación a un sistema finito poniendo claramente de manifiesto el comportamiento de los portadores tanto a bajo como a campo alto, basándonos para ello en el estudio de la evolución temporal de los perfiles de la densidad de portadores en la muestra. Se han obtenido resultados para la movilidad de los portadores en función del campo aplicado que presentan un excelente ajuste cuantitativo - y no sólo cualitativo- con los datos experimentales obtenidos para ciertas sustancias.

6.-Mediante el estudio de los perfiles de intensidad hemos puesto de manifiesto cómo nuevamente la competencia entre las dos escalas de tiempo características del sistema es esencial para la aparición del plateau en dichos perfiles. De igual manera hemos puesto en evidencia la importancia crucial de la posición inicial de los portadores en la obtención de perfiles dispersivos.

7.-Se ha hecho un estudio de la razón entre movilidad y difusividad obteniendo que a campo

alto el comportamiento básicamente no es dependiente del desorden impuesto al problema. A campo bajo éste es, sin embargo, de vital importancia obteniéndose comportamientos que difieren de los obtenidos en materiales ordenados. También en este punto hemos podido hacer una comparación con los datos experimentales obteniéndose resultados que mejoran en mucho a los obtenidos hasta el momento con otras simulaciones.

8.-Hemos puesto de manifiesto que los métodos de simulación siguen siendo válidos para describir este tipo de transporte aún con las limitaciones que implica una descripción que tan sólo maneja unos pocos parámetros relevantes del sistema. Se han obtenido los resultados más relevantes en este tipo de transporte con la inclusión sólo del desorden diagonal.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.-M. Pai and B. E. Springett, *Rev. Mod. Phys.* **65** 163 (1993)
- 2.-D. Burland and L. B. Schein, *Phys. Today* Mayo 1986
- 3.-L. B. Schein, D. Glatz and J. C. Scott, *Phys. Rev. Lett.* **65** 472 (1990)
- 4.-D. Emin and A. M. Kriman, *Phys. Rev. B* **34** 7278 (1986)
- 5.-H. Bässler. *Hopping and Related Phenomena*. World Scientific, Singapore (1990)
- 6.-P. M. Borsenberger, L. Pautmeier and H. Bässler, *J. Chem. Phys.* **94** 5447 (1991)
- 7.-L. Pautmeier, R. Richter and H. Bässler, *Philos. Mag. B* **63** 587 (1991)
- 8.-L. Pautmeier, R. Richter and H. Bässler, *Philos. Mag. B* **59** 325 (1989)
- 9.-L. B. Schein, *Philos. Mag. B* **65** 795 (1992)
- 10.-M. A. Abkowitz, *Philos. Mag. B* **65** 817 (1992)
- 11.-H. Scher, M. Shlesinger and J. Bendler, *Phys. Today* January 1991
- 12.-a)P. M. Borsenberger, T. M. Kung and W. B. Vreeland, *J. Appl. Phys.* **68** 4100 (1990)
b)P. M. Borsenberger, *J. Appl. Phys.* **68** 5188 (1990)
c)P. M. Borsenberger, *J. Appl. Phys.* **68** 5682 (1990)
d)P. M. Borsenberger, *J. Appl. Phys.* **68** 6263 (1990)
e)P. M. Borsenberger, L. Pautmeier and H. Bässler, *J. Chem. Phys.* **94** 8276 (1991)
f)P. M. Borsenberger, L. Pautmeier and H. Bässler, *J. Chem. Phys.* **95** 1258 (1991)
- 13.-P. N. Butcher and J. D. Clark, *Philos. Mag. B* **42** 191 (1980)
- 14.-M. Antoniadis and E. A. Schiff, *Phys. Rev. B* **43** 13957 (1981)
- 15.-M. A. Parker and A. Schiff, *Phys. Rev. B* **37** 10426 (1988)
- 16.-P. M. Borsenberger and H. Bässler, *Journal of Imaging Science* **35** 79 (1991)
- 17.-H. Scher and E. W. Montroll, *Phys. Rev. B* **12** 2445 (1975)

- 18.-G. Pfister and H. Scher, *Phys. Rev. B* **15** 2062 (1977)
- 19.- N. Mott. **Conduction in Non-crystalline materials**. Oxford University Press. New York. 1987. Capítulo-6.
- 20.-E. W. Montroll and G. H. Weiss, *J. Math. Phys.* **6** 167 (1965)
- 21.-H. Scher and E. W. Montroll, *J. Stat. Phys.* **9** 101 (1973)
- 22.-M. F. Shlesinger, *J. Stat. Phys.* **10** 421 (1974)
- 23.-G. Pfister and H. Scher, *Adv. Phys.* **27** 747 (1978)
- 24.-P. M. Borsenberger, L. T. Pautmeier and H. Bässler, *Phys. Rev. B* **46** 12145 (1992)
- 25.-H. Yuh and M. Stolka, *Philos. Mag. B* **58** 539 (1988)
- 26.-J. X. Mack, L. B. Schein and A. Peled, *Phys. Rev. B* **39** 7500 (1989)
- 27.-L. B. Schein, A. Peled and D. Glatz, *J. Appl. Phys.* **66** 686 (1989)
- 28.-V. M. Kenkre and D. H. Dulap, *Philos. Mag. B* **65** 831 (1992)
- 29.-C. Duke and L. B. Schein, *Phys. Today* Febrero 1980.
- 30.-C. Duke, W. R. Saleneck, T. J. Fabish, J. J. Ritsko, H. R. Thomas, A. Paton, *Phys. Rev. B* **18** 5717 (1978)
- 31.-P. W. Anderson, *Rev Mod. Phys.* **50** 191 (1978)
- 32.-C. Kittel, **Quantum Theory of Solids**. Wiley. New York (1963)
- 33.-N. Mott, *Rev. Mod. Phys.* **50** 203 (1978)
- 34.-U. Rauscher and H. Bässler, *Macromolecules* **23** 398 (1990)
- 35.-R. Elerman, G. M. Parkinson, H. Bässler and J. M. Thomas, *J. Chem. Phys.* **87** 544 (1983)
- 36.-R. Jankowiak, K. D. Rockwitz and H. Bässler, *J. Phys. Chem.* **87** 552 (1983)
- 37.-A. Miller and E. Abrahams, *Phys. Rev.* **120** 745 (1960)
- 38.-M. Abkowitz, H. Bässler and M. Stolka, *Philos. Mag. B* **63** 201 (1991)
- 39.-P. M. Borsenberger and L. J. Rossi, *J. Chem. Phys.* **96** (1992)
- 40.-P. M. Borsenberger, L. Pautmeier, R. Richert and H. Bässler, *J. Chem. Phys.* **94** 8276 (1991)
- 41.-L. Pautmeier, R. Richert and H. Bässler, *Philos. Mag. Lett.* **59** 325 (1983)

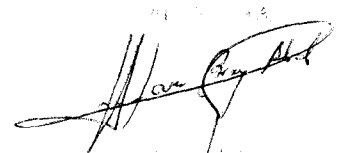
- 42.-D. Adam, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, D. Haarer, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher and K. Jiemesmeyer, Phys. Rev Lett. 70 457 (1993)
- 43.-J. C. Scott, L. T. Pautmeier and L. B. Schein, Phys. Rev. B 46 8603 (1992)
- 44.-J. M. Casado and J. J. Mejias, Enviado a Philos. Mag. B
- 45.-P. M. Borsenberger and H. Bässler, J. Chem. Phys. 95 5327 (1991)
- 46.-B. Ries and H. Bässler, Phys. Rev. B 35 2295 (1987)
- 47.-L. B. Schein. A. Rosenberg and L. Rice, J. Appl. Phys. 60 4287 (1986)
- 48.- M. A. Abkowitz, M. J. Rice and M. Stolka, Philos. Mag. B 61 25 (1990)

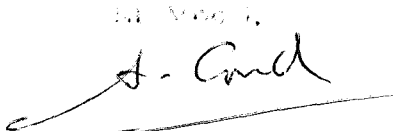
Reunido el Tribunal de Examen de Tesis de Doctorado en el día de la fecha, para evaluar el trabajo de tesis de D. JOSE JORGE MEJIAS LOPEZ

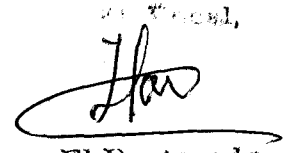
UNIDAD EL TRANSPORTE DE CARGA EN SÓLIDOS MOLECULARES AMORFOS: UN ESTUDIO MEDIANTE SIMULACIÓN DE MONTE-CARLO

se le otorga la calificación de APTO. CON LAUDE POR UNANIMIDAD

Fecha: 24 de SEPTIEMBRE de 1993


El Examinador,


El Examinador,


El Doctorado,

