

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**EXTRAÇÃO DE PORTADORES DE CARGA
POR MEIO DO AUMENTO LINEAR DA TENSÃO:
SIMULAÇÃO E ANÁLISE DA TÉCNICA CELIV**

Tulio Andre Pereira de Oliveira

Brasília, julho de 2018

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Faculdade de Tecnologia

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**EXTRAÇÃO DE PORTADORES DE CARGA
POR MEIO DO AUMENTO LINEAR DA TENSÃO:
SIMULAÇÃO E ANÁLISE DA TÉCNICA CELIV**

Tulio Andre Pereira de Oliveira

*Relatório submetido ao Departamento de Engenharia
Elétrica como requisito parcial para obtenção
do grau de Engenheiro Eletricista*

Banca Examinadora

Prof. Dr. Stefan Michael Blawid, ENE/UnB
Orientador

Prof. Dra. Artemis Marti Ceschin, ENE/UnB
Examinador interno

Prof. Dr. Daniel Chaves Café, ENE/UnB
Examinador interno

Dedicatórias

*À minha família e amigos, por todo apoio
dado nos momentos mais difíceis e por todos
aprendizados transmitidos*

Tulio Andre Pereira de Oliveira

Agradecimentos

Gostaria de agradecer em primeiro lugar à minha mãe, por se dedicar de corpo e alma para que eu pudesse atingir meu sucesso acadêmico e profissional. Sem ela nada disso seria possível.

Agradeço também aos meus amigos mais próximos que sempre estiveram comigo nos momentos mais difíceis. Em especial, meus amigos Diego Reis, Rodrigo Miranda, Yan Watanabe, Leticia Estrela e Clara Szwarcman, com os quais tive o enorme prazer de viver por um ano durante nosso intercâmbio, no qual tive a maravilhosa oportunidade de crescer pessoal e profissionalmente

Agradeço também aos meus amigos de curso, em especial àqueles que estiveram comigo durante esses 5 anos incríveis da minha vida. Muito obrigado Caroline Barbosa e Kassia Amorim por dividirem as angústias de um Trabalho de Conclusão de Curso. Muito obrigado Lúcio e Antonio por serem pessoas tão extrovertidas e que sempre estão dispostas a ajudar. Muito obrigado Luiz Gontijo e Isabel Santos por serem as pessoas nas quais eu posso confiar independente de qualquer coisa.

Agradeço também à minha maior amiga, que me acompanhou nessa jornada de fim de curso, me ajudando a manter a calma e a paciência. Muito obrigado Bianca Falcão. Por fim, mas não menos importante, agradeço ao professor Stefan e à professora Artemis por me guiarem pelo processo de aprendizado e por me ensinarem a vivenciar o mundo da pesquisa.

Tulio Andre Pereira de Oliveira

RESUMO

A incorporação dos materiais orgânicos no âmbito dos circuitos integrados e dispositivos eletrônicos é promissora. A possibilidade de aumento da capacidade produtiva por meio da produção em larga escala em ambientes atmosféricos não-restritivos, tem instigado cada vez mais os pesquisadores de todo mundo a investigar e procurar aumentar a competitividade dos materiais orgânicos diante de uma indústria já consolidada do silício. No entanto, apesar de apresentarem diversas vantagens como flexibilidade, transparência e biodegradabilidade os materiais orgânicos se mostram mais suscetíveis quando expostos às condições atmosféricas, podendo influenciar no seu desempenho. Efeitos como oxidação e exposição à umidade podem afetar de maneira irreversível a matéria orgânica e, para que o estudo à cerca de tais materiais possa avançar, é fundamental entender e mensurar tais efeitos, principalmente em termos da capacidade de condução do material e da concentração de carga. O trabalho aqui desenvolvido tem como principal intuito a simulação e a análise de uma das principais técnicas capazes de determinar a mobilidade (μ) e a densidade dos portadores de carga (n) de maneira concomitante. Por meio do aumento linear da tensão (V) e da construção do perfil transiente para a densidade de corrente (J), caracterizado por uma resistência diferencial negativa, pode-se determinar as variáveis supracitadas. A construção de um simulador numérico capaz de gerar as curvas da técnica CELIV (Charge Carrier Extraction by Linearly Increasing Voltage) permite também explicar efeitos transitórios presentes em curvas obtidas experimentalmente, bastando para isso, combinar fenômenos usualmente presentes em materiais orgânicos.

ABSTRACT

The incorporation of organic materials in integrated circuits and electronic devices is promising. The possibility of increasing the manufacturing capacity by large-scale fabrication in nonrestrictive environments, has instigate researchers from all over the world to investigate and seek to increase the competitiveness of organic materials compared to the well consolidated silicon-based industry. However, although organic materials present a variety of advantages such as flexibility, transparency and biodegradability they are also more susceptible when exposed to atmospheric conditions, which may influence their performance. Effects such as oxidation and exposure to moisture may irreversibly affect organic matter and, in order for the study of such materials to progress, it is essential to understand and measure such effects, primarily in terms of the material's carrying capacity and the concentration of charge. The main objective of this work is to simulate and analyze one of the main techniques capable of determining the mobility (μ) and the density of the charge carriers (n) concomitantly. By means of the linear increase of voltage (V) and the construction of the transient profile for the current density (J), characterized by a negative differential resistance,

the previous variables can be determined. The programming of a numerical simulator capable of generating the curves of the CELIV (Charge Carrier Extraction by Linearly Increasing Voltage) technique also allows to explain transient effects present in curves obtained experimentally by combining phenomenas usually present in organic materials.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	DEFINIÇÃO DO PROBLEMA	1
1.2	OBJETIVOS DO PROJETO	2
1.3	APRESENTAÇÃO DO MANUSCRITO	2
2	FUNDAMENTÇÃO TEÓRICA	3
2.1	INTRODUÇÃO	3
2.2	MATERIAIS ORGÂNICOS	4
2.2.1	PANORAMA GERAL	4
2.3	TRANSPORTE DE CARGAS	5
2.3.1	MOBILIDADE ELÉTRICA	5
2.3.2	MECANISMOS DE CONDUÇÃO EM SEMICONDUTORES	7
2.4	EQUAÇÃO DE POISSON	8
2.5	EQUAÇÃO DA CONTINUIDADE	9
2.6	CORRENTE LIMITADA PELA CARGA ESPACIAL	10
2.7	EXTRAÇÃO DE CARGA PELO AUMENTO LINEAR DA TENSÃO	11
2.7.1	DESCRIÇÃO DA TÉCNICA	11
2.7.2	DETERMINAÇÃO DA CORRENTE DE DERIVA	13
2.7.3	DETERMINAÇÃO DA CORRENTE DE DESLOCAMENTO	15
2.7.4	CORRENTE TOTAL	15
3	MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1	INTRODUÇÃO	17
3.2	ARQUITETURA GERAL	17
3.3	EQUACIONAMENTO	18
3.4	EQUAÇÃO DIFERENCIAL DE RICCATI	19
3.4.1	EQUAÇÃO DIFERENCIAL DE RICCATI: ABORDAGEM ANALÍTICA	20
3.4.2	EQUAÇÃO DIFERENCIAL DE RICCATI: ABORDAGEM NUMÉRICA	22
3.5	PARÂMETROS ADIMENSIONAIS	23
3.6	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS	24
3.7	CONSTRUÇÃO DO SIMULADOR	25
4	RESULTADOS	27

4.1	INTRODUÇÃO	27
4.2	VALIDAÇÃO DA TÉCNICA	27
4.3	APROXIMAÇÃO DE BAIXA CONDUTIVIDADE.....	30
4.4	ANÁLISE DOS DADOS SIMULADOS	34
4.4.1	VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS.....	34
4.4.2	EXTRAÇÃO DOS PARÂMETROS.....	36
4.5	EXTENSÕES	38
4.5.1	CORRENTE LIMITADA PELA CARGA ESPACIAL.....	39
5	CONCLUSÕES	44
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46
	ANEXOS.....	47
I	CÓDIGOS IMPLEMENTADOS - MATLAB	48

LISTA DE FIGURAS

2.1	Desafios na escolha de Materiais Orgânicos.....	4
2.2	Estrutura química de alguns polímeros semicondutores [1]	5
2.3	Comparação entre mobilidade de polímeros semicondutores e semicondutores inorgânicos [1]	6
2.4	Técnicas de medida da Mobilidade [1]	7
2.5	Esquemático Ilustrativo apresentando o funcionamento da técnica CELIV[2]	11
3.1	Imagem Ilustrativa mostrando as curvas típicas de tensão aplicada à amostra com velocidade A' e de densidade de corrente J [2].....	19
3.2	Funções de Airy de primeiro e segundo tipo e suas respectivas derivadas.....	22
4.1	Comparação entre Resultado gerado pelo simulador Analítico e Numérico para a profundidade de extração l_{ad} . Curva gerada considerando-se $A' = 25V/s$ $\mu = 9.10^{-5}cm^2V^{-1}s^{-1}$	28
4.2	Comparação entre Resultado gerado pelo simulador Analítico e Numérico para a densidade de corrente J_{ad} . Curva gerada considerando-se $A' = 25V/s$ $\mu = 9.10^{-5}cm^2V^{-1}s^{-1}$	28
4.3	Densidade de Corrente Adimensional ($Jad(t)$) gerada por solução analítica e numérica para diferentes valores de velocidade de Rampa A' . Do magenta para o amarelo, em ordem crescente, têm-se $A' = 0.0075V/s, A' = 0.111V/s, A' = 21.25V/s, A' = 25V/s$	29
4.4	Comportamento da Profundidade de Extração para baixas condutividades.....	31
4.5	Análise Comparativa entre profundidade de extração adimensional l_{ad} para aproximação de baixa condutividade e para a solução geral considerando-se $\mu = 5.10^{-6}$	32
4.6	Análise Comparativa entre profundidade de extração adimensional l_{ad} para aproximação de baixa condutividade e para a solução geral considerando-se $\mu = 5.10^{-3}$	32
4.7	Análise Comparativa entre profundidade de extração adimensional l_{ad} para aproximação de baixa condutividade e para a solução geral considerando-se uma gama de valores para a mobilidade μ	33
4.8	Análise Comparativa entre perfil para densidade de corrente J gerado pela aproximação de baixa condutividade e para a solução geral considerando-se $\mu = 5.10^{-3}$	34
4.9	Comportamento temporal da densidade de corrente gerado a partir de simulador numérico para uma série de valores de mobilidade μ	35
4.10	Comportamento temporal da densidade de corrente gerado a partir de simulador numérico para uma série de valores de velocidade de rampa A'	36

4.11 Perfis de densidade de corrente utilizados na extração dos parâmetros a partir da técnica CELIV.....	38
4.12 Diagrama temporal de medida para a unidade de alimentação e medição Keithley Model 2400 Series [3]	40
4.13 Resposta temporal da densidade de corrente J para a combinação da técnica CELIV com a SCLC considerando-se diversos valores de mobilidade μ . Resultado gerado por simulador numérico	41
4.14 Curva $J \times V$ gerada por simulador numérico considerando-se diversos valores para mobilidade μ e que ressalta resistência diferencial negativa	41
4.15 Resposta temporal da densidade de corrente J para a combinação da técnica CELIV com a SCLC considerando-se diversos valores de velocidade de rampa A' . Resultado gerado por simulador numérico	42
4.16 Curva $I \times V$ obtida experimentalmente destacando resistência diferencial negativa e comportamento transitório da corrente	43

LISTA DE TABELAS

3.1	Conjunto de Métodos numéricos disponíveis para resolução de equações diferenciais ordinárias no MATLAB	23
4.1	Valores Utilizados para Simulação referente à aproximação de Baixa condutividade .	31
4.2	Valores Utilizados para Simulação referente à extração dos dados a partir das curvas de J	37
4.3	Extração de Dados a partir do perfil de corrente gerado por simulador numérico	37
4.4	Modos de Operação SMU	40

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Latinos

A	Área	$[m^2]$
A'	Velocidade da rampa de tensão	$[V/s]$
d	Espessura da Amostra	$[cm]$
E	Campo elétrico	$[V/cm]$
e	Carga de um elétron = $1,6 \times 10^{-19}$	$[C]$
I	Corrente elétrica	$[A]$
J	Densidade de corrente	$[A/cm^2]$
n	Densidade de elétrons	$[cm^{-3}]$
p	Densidade de lacunas	$[cm^{-3}]$
V	Tensão elétrica	$[V]$
μ	Mobilidade elétrica	$[cm^2V^{-1}s^{-1}]$
ϵ	Permissividade elétrica	$[F/cm]$

Grupos Adimensionais

l_{ad}	Profundida de Extração
t_{ad}	Tempo adimensional
J_{ad}	Densidade de corrente
A'_{ad}	Velocidade de rampa

Siglas

CELIV	Charge Carrier Extraction by Linearly Increasing Voltage
SCLC	Space Charge Limited Current
HOMO	Orbital molecular mais energético ocupado
LUMO	Orbital molecular menos energético não ocupado

Capítulo 1

Introdução

O estudo e exploração de novos materiais constitui uma das áreas do conhecimento mais impactantes atualmente. Isso se deve, principalmente, ao fato de praticamente todos os ramos da engenharia estarem de alguma forma atrelados à microeletrônica, seja por meio de sistemas de controle, de amplificadores de sinais ou de quaisquer outros circuitos com topologia baseada em dispositivos eletrônicos.

Os materiais orgânicos, os quais constituem a base dos estudos aqui realizados, se propõem à solucionar problemas modernos por meio da utilização de recursos de fácil acesso ou síntetização e que podem possuir propriedades bastante interessantes para aplicações específicas, como compatibilidade biológica e biodegradabilidade, por exemplo. Além disso, tais materiais possibilitam a síntetização de amostras com propriedades físicas peculiares de grande valia, como a transparência e a flexibilidade.

As vantagens dos materiais orgânicos se estendem também para a fabricação, uma vez que não é necessária a utilização de ambientes restritivos, aumentando assim a capacidade produtiva de dispositivos eletrônicos à base de tais materiais. Em contrapartida, busca-se continuamente aumentar a eficiência desses dispositivos, os quais ainda se mostram muito inferiores quando comparados aqueles à base de silício.

Entretanto, para saber se um material de fato se adequa às especificações e necessidades de uma aplicação, é preciso antes de mais nada caracterizá-lo em termos de suas propriedades físicas, químicas e elétricas.

1.1 Definição do problema

Diferentemente dos materiais inorgânicos, os orgânicos caracterizam-se por sua baixa mobilidade e capacidade de condução, o que constitui uma barreira na utilização de métodos convencionais de caracterização de amostras semicondutoras. Dessa forma, faz-se necessário o estudo de novas maneiras de se classificar tais materiais em termos de sua condutividade elétrica, e para isso, o correto entendimento de como ocorre a condução neles é crucial.

Nesse contexto, têm-se diversas técnicas capazes de determinar a mobilidade de materiais orgânicos, como será mostrado posteriormente no Capítulo 2. No entanto, em se tratando de materiais sintetizados em ambiente atmosférico e que estão em constante contato com oxigênio e umidade, a simples determinação da mobilidade pode não traduzir integralmente as características do material orgânico em questão.

A explicação para isso está no fato do contato com oxigênio possibilitar a inserção de dopagem não intencional no material, alterando assim a concentração dos portadores (n) e possivelmente a mobilidade μ dele.

Dessa forma, seria de grande interesse um método capaz de caracterizar ambas grandezas de maneira concomitante. A técnica CELIV (do inglês, *Charge Carrier Extraction by Linearly Increasing Voltage*) viabiliza tal caracterização e por essa razão é alvo de diversos estudos mundialmente.

1.2 Objetivos do projeto

O trabalho aqui realizado tem como principal objetivo apresentar e analisar a técnica CELIV, por meio do estudo dos fenômenos físicos e das equações envolvidas em seu funcionamento, e construir um simulador utilizando-se o MATLAB capaz de gerar as curvas a serem adquiridas experimentalmente no laboratório com intuito de caracterizar um determinado material.

Essas curvas geradas pelo simulador poderiam ser utilizadas efetivamente na caracterização de amostras por meio de um processo de *fitting* entre a curva obtida no laboratório e a gerada computacionalmente.

Como último objetivo central, tem-se a análise da combinação da técnica CELIV com a corrente limitada pela carga espacial (do inglês, *Space Charge Limited Current*, SCLC), com o objetivo de explicar efeitos transitórios encontrados nas curvas experimentais.

1.3 Apresentação do manuscrito

O texto encontra-se dividido em 5 Capítulos. O primeiro se dedica à introdução do assunto a ser desenvolvido, o segundo busca consolidar a teoria necessária para o entendimento das análises realizadas, o terceiro se compromete à explicar o funcionamento e o equacionamento da técnica CELIV, base para o desenvolvimento do simulador, e por fim, são apresentados os principais resultados gerados pelo simulador desenvolvido.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 Introdução

As vantagens da utilização de semicondutores orgânicos diante de uma indústria majoritariamente dependente de materiais inorgânicos, a se destacar o silício, se mostram cada vez mais atraentes.

Intensas pesquisas têm sido desenvolvidas nesse âmbito nas últimas duas décadas, buscando produção em larga escala e de menor custo com razoável estabilidade e performance por parte dos materiais. Nesse contexto, é interessante ressaltar os avanços que foram realizados com o silício no passado e a possibilidade do mesmo ocorrer com os semicondutores orgânicos nos próximos anos. Em se tratando de células solares, por exemplo, desde de seu primeiro design, lançado pelo BellsLab com eficiência de apenas 6% e custo exorbitante, até os dias de hoje passaram-se apenas 64 anos. Diante disso, é possível entender o potencial de novas tecnologias baseadas em semicondutores orgânicos.

As vantagens que se destacam são a produção de materiais orgânicos em ambientes não-restritivos, possibilitando dessa forma um aumento exponencial na capacidade de produção por meio da utilização de técnicas de impressão e revestimento, por exemplo, e a possibilidade de fabricação e armazenamento de dispositivos eletrônicos sem a necessidade de salas limpas, reduzindo drasticamente os custos de produção [4, 5].

Entretanto, tais benefícios são acompanhados de alguns problemas a serem estudados e contornados. Entre eles se destaca a exposição dos materiais orgânicos à ambientes atmosféricos, os quais podem acelerar o processo de oxidação dos contatos metálicos devido à alta concentração de moléculas de oxigênio e à umidade, entre outros efeitos. Como exemplo disso tem-se a interação do P3HT (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)) com oxigênio formando um complexo de transferência de carga reversível, no qual o oxigênio age como aceitador de elétrons causando assim uma dopagem não intencional do tipo p [6, 7]. Além disso, o oxigênio pode reagir diretamente com o semicondutor orgânico, formando ligações covalentes, degradando-o de maneira irreversível.

De maneira geral, pode-se traduzir os desafios na produção de dispositivos eletrônicos orgânicos

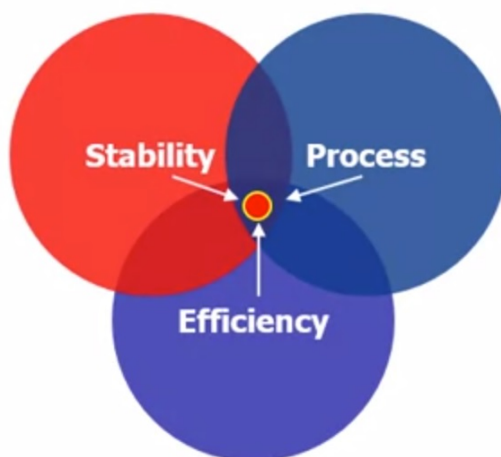


Figura 2.1: Desafios na escolha de Materiais Orgânicos

a partir do organograma apresentado na figura 2.1.

A constante busca por materiais orgânicos que apresentem um comportamento estável, uma eficiência alta e que sejam de fácil produção em larga escala, requer técnicas capazes de caracterizar tais materiais e classificá-los como adequados ou não para aplicações específicas. Esse trabalho se propõe a analisar e construir um simulador numérico de uma das técnicas mais utilizadas nessa caracterização, a técnica CELIV (charge carrier extraction by linearly increasing voltage).

Para isso, é fundamental um entendimento de como os materiais orgânicos possuem propriedades semicondutoras e podem ser amplamente utilizados na fabricação de dispositivos eletrônicos. Ainda nesse contexto, é de suma importância o conhecimento das equações que regem o fenômeno de transporte de cargas em tais materiais permitindo caracterizá-los da melhor maneira possível.

2.2 Materiais Orgânicos

2.2.1 Panorama Geral

A utilização de cadeias poliméricas com propriedades semicondutoras e razoável capacidade de condução permitiu a introdução dos materiais orgânicos no mundo da eletrônica. No entanto, as estruturas moleculares dessas cadeias que possibilitam características físicas e elétricas de interesse, possuem certas peculiaridades que merecem ser ressaltadas.

Em geral, polímeros saturados à base de carbono, os quais tem sido alvo de diversas pesquisas nos últimos anos, possuem seus elétrons em seu estado ligado e portanto indisponíveis para condução elétrica. No entanto, o cenário se altera com a ajuda de elétrons- π deslocalizados em polímeros conjugados, nos quais a condução é possível [1]. A conjugação de um polímero é definida pela alternância de ligações simples e duplas na cadeia polimérica, como pode ser observado na Figura 2.2.

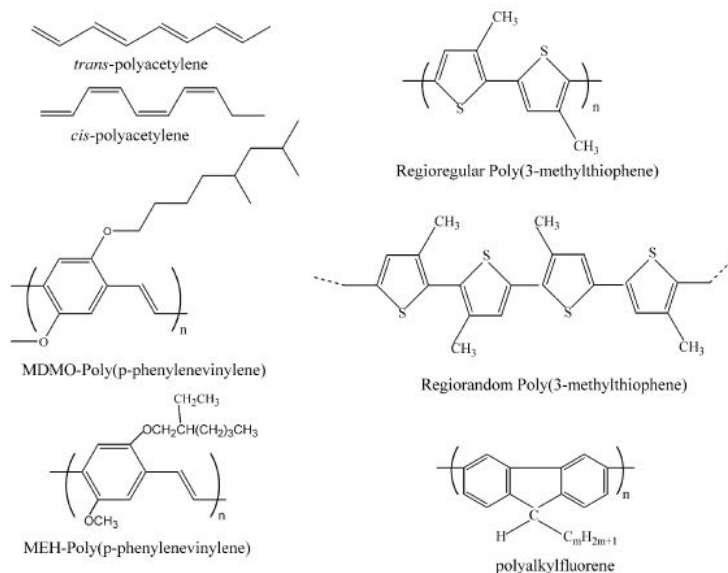


Figura 2.2: Estrutura química de alguns polímeros semicondutores [1]

Dentro dessa estrutura o orbital- π , que se caracteriza pela formação de ligações de menor intensidade, encontra-se perpendicular ao plano da macromolécula, no qual também se encontram os orbitais- σ . A superposição de elétrons- π ao longo dos diversos átomos de carbono que compõem a cadeia, permite a formação de uma banda- π . O gap de energia entre as bandas preenchidas e vazias fornece ao polímero uma natureza semicondutora. A figura 2.2 apresentada acima mostra algumas estruturas de polímeros semicondutores.

De maneira geral, a formação dos elétrons- π pode ocorrer por meio dos orbitais p_z dos átomos de carbono com hibridização sp^2 . Dos quatro elétrons de valência que compõem o átomo de carbono, três realizam ligação- σ , frontal e de maior intensidade, e um elétron ocupa o orbital não hibridizado p_z por meio de ligação π .

Por fim, ressalta-se que o gap existente em polímeros conjugados, o qual é definido como a diferença entre o mais baixo orbital molecular não ocupado (LUMO), que pode ser comparado à banda de condução em semicondutores inorgânicos, e o mais alto orbital molecular ocupado (HOMO), equivalente à banda de valência, varia na faixa de 0.8 a 4 eV [1], cobrindo o espectro desde o infra-vermelho até o ultravioleta a depender da extensão dos elétrons deslocalizados.

2.3 Transporte de Cargas

2.3.1 Mobilidade Elétrica

Uma vez definido o comportamento geral dos materiais orgânicos, tem-se como próximo passo a definição dos parâmetros elétricos que definirão a qualidade e as possíveis aplicações deles. Em se tratando dos aspectos de condução, a mobilidade é a variável que melhor traduz o quão bom pode ser o transporte de cargas em um determinado material.

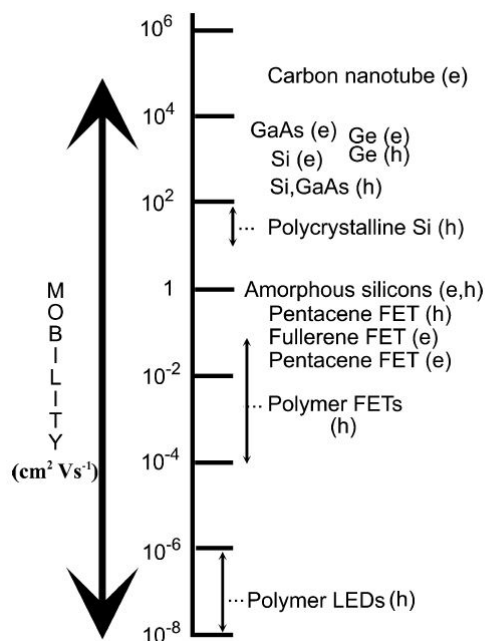


Figura 2.3: Comparação entre mobilidade de polímeros semicondutores e semicondutores inorgânicos [1]

Define-se a mobilidade elétrica (μ) em semicondutores inorgânicos como a razão entre a velocidade média de deriva dos portadores de carga (v_d) e o campo elétrico aplicado (E) responsável por impulsionar o movimento dos portadores [8]. A equação (2.1) resume a definição.

$$\mu = \frac{v_d}{E} \quad (2.1)$$

Em se tratando de materiais inorgânicos os valores assumidos para a mobilidade são relativamente altos ($\mu \gg 1 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) quando comparados aos dos materiais orgânicos, como mostrado na Figura 2.3. Outra característica que vale ressaltar é a maneira como se dá o transporte de carga em cada um desses materiais e como certas variáveis podem afetar a mobilidade. Enquanto nos inorgânicos o movimento das cargas é em geral limitado pelas vibrações da rede (phonons) e indiretamente proporcional à temperatura ($\mu \propto T^{-3/2}$), nos polímeros semicondutores o transporte se dá por meio de saltos entre estados localizados os quais podem ser maximizados com as vibrações, e portanto com a temperatura, já que elas auxiliam na superação das diferenças de energia entre esses estados.

Essas diferenças se estendem para como caracterizar a mobilidade em cada tipo de material. A alta mobilidade nos inorgânicos, por exemplo, é medida por meio do efeito Hall e medidas de condutividade. Tais técnicas no entanto não se adequam aos polímeros, tipicamente de alta resistência e baixa condutividade. Nesse contexto, têm-se variadas técnicas que se propõem à realizar medidas de mobilidade para os materiais orgânicos. Essas técnicas encontram-se sumarizadas na Figura 2.4.

Como evidenciado anteriormente, o trabalho aqui desenvolvido tem como objetivo detalhar a

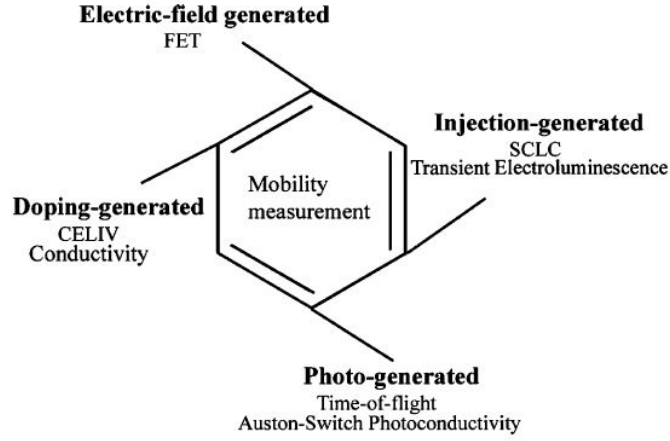


Figura 2.4: Técnicas de medida da Mobilidade [1]

técnica CELIV por meio do equacionamento e da simulação das curvas que permitem determinar, entre outros parâmetros, a mobilidade.

Além disso, esse trabalho se propõe também a analisar curvas que combinam a técnica CELIV com a corrente limitada pela carga espacial (do inglês Space Charge Limited Current, SCLC) com intuito de entender as curvas experimentais. Cada uma das técnicas será posteriormente apresentada em detalhes.

2.3.2 Mecanismos de condução em semicondutores

Para o correto entendimento, tanto da técnica CELIV como para qualquer uma das mostradas na Figura 2.4, é importante frisar os dois fenômenos responsáveis por gerar o movimento das cargas em um semicondutor, sendo eles, o de difusão e o de deriva.

A corrente de difusão se estabelece em um material devido à diferença na concentração das cargas. Em termos matemáticos, essa diferença é representada como um gradiente (taxa de variação espacial) da concentração de cada tipo de portador presente no semicondutor. Diante de uma agitação térmica, esse desbalanceamento das cargas tende a se regularizar graças a corrente de difusão. As equações (2.2) e (2.3) apresentam como tal grandeza pode ser determinada considerando-se o movimento de elétrons e lacunas, respectivamente.

$$\vec{J}_{n,diff} = eD_n \nabla n(x, y, z) \quad (2.2)$$

e

$$\vec{J}_{p,diff} = -eD_p \nabla p(x, y, z) \quad (2.3)$$

em que e (C) representa a carga elementar, $n(x, y, z)$ e $p(x, y, z)$ (cm^{-3}) representam a concentração de elétrons e lacunas, respectivamente, D_n e D_p (cm^2/s) representam os coeficientes de difusão de cada espécie de portador e $\nabla n(x, y, z)$ e $\nabla p(x, y, z)$ os gradientes de concentração.

Por outro lado, tem-se também a corrente de deriva, que se estabelece quando da presença de

um campo elétrico, capaz de orientar os portadores e acelerá-los até que atinjam uma velocidade de deriva (v_d). As equações (2.4) e (2.5) apresentam como tal grandeza pode ser determinada considerando-se o movimento de elétrons e lacunas, respectivamente.

$$\vec{J}_{n,drift} = -env_{dn} = e\mu_n n \vec{E} \quad (2.4)$$

e

$$\vec{J}_{p,drift} = epv_{dp} = e\mu_p p \vec{E} \quad (2.5)$$

Portanto, tem-se como corrente total a soma de cada uma das contribuições, tanto da parcela proveniente do desequilíbrio de concentração das cargas quanto da parcela devido ao campo elétrico:

$$\vec{J}_n = e\mu_n n \vec{E} + eD_n \nabla n(x, y, z) \quad (2.6)$$

e para as lacunas,

$$\vec{J}_p = e\mu_p p \vec{E} - eD_p \nabla p(x, y, z) \quad (2.7)$$

2.4 Equação de Poisson

Diante do equacionamento previamente apresentado, fica evidente a importância da determinação de uma série de variáveis, a exemplo do campo elétrico, para que o perfil de densidade de corrente possa ser construído, sendo essa a base para desenvolvimento da técnica CELIV.

Uma vez que o movimento das cargas nos materiais orgânicos se dá majoritariamente pela ação de um campo elétrico sobre elas, e como a técnica de extração pelo aumento linear de tensão se baseia na aplicação de um campo elétrico para movimentar as cargas, gerando assim uma corrente de deriva, tem-se como principal objetivo a determinação do campo elétrico.

Considerando a Lei de Gauss em sua forma pontual, tem-se uma primeira expressão que permite determinar a densidade de fluxo elétrico (\vec{D}) devido a uma distribuição de cargas no material (ρ_v) [9]:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_v \quad (2.8)$$

Pela definição da densidade de fluxo elétrico, tem-se:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (2.9)$$

Dessa forma, o campo elétrico pode ser determinado uma vez conhecida a distribuição das cargas elétricas no material e sua permissividade elétrica:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho_v}{\epsilon} \quad (2.10)$$

Ainda nesse contexto, tem-se que o campo elétrico pode ser relacionado à tensão aplicada por meio de seu gradiente como evidenciado na equação (2.11).

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}V \quad (2.11)$$

Essa relação é crucial, uma vez que a técnica CELIV se baseia na aplicação de um pulso de tensão e a partir desse pulso tem-se a densidade de corrente estabelecida no dispositivo. A equação (2.11) ressalta uma relação indireta da densidade de corrente de deriva, a qual depende do campo elétrico (2.6), com a tensão aplicada.

Por fim, a tensão pode ser determinada diretamente, dada as condições de contorno, por meio da equação de Poisson, que pode ser construída substituindo a equação (2.11) na (2.10):

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho_v}{\epsilon} \quad (2.12)$$

2.5 Equação da Continuidade

Ainda no contexto de determinar uma expressão para a densidade de corrente, tem-se um último fenômeno que merece ser destacado em se tratando do movimento das cargas em um semicondutor, o da continuidade temporal e espacial da concentração de cargas.

Para definir tal continuidade é interessante ressaltar que existem dois mecanismos básicos que permeiam o transporte das cargas dentro do material. O primeiro deles é o da geração, no qual o número de portadores é aumentado devido à algum processo externo que age sobre o material. Um dos principais fatores utilizados como vetor de geração é a luz, a partir da qual pode-se gerar um par elétron-buraco. O segundo mecanismo é o da recombinação, que tende a diminuir o número de portadores disponíveis para condução uma vez que o par elétron-buraco não desempenha mais o papel de carga livre, uma vez que o equilíbrio foi restabelecido, e para que volte a atuar como tal precisa novamente ser excitado para um nível de energia superior.

Dito isso, define-se como continuidade o processo de conservação no tempo e no espaço da concentração total de carga, gerada e recombinada, dentro de um material semicondutor. Em termos matemáticos, tal definição pode ser entendida da seguinte maneira [8]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{e} \left(\frac{\partial J_{nx}}{\partial x} + \frac{\partial J_{ny}}{\partial y} + \frac{\partial J_{nz}}{\partial z} \right) = \frac{1}{e} \nabla \cdot \vec{J}_n \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{e} \left(\frac{\partial J_{px}}{\partial x} + \frac{\partial J_{py}}{\partial y} + \frac{\partial J_{pz}}{\partial z} \right) = \frac{1}{e} \nabla \cdot \vec{J}_p \quad (2.14)$$

Em outras palavras, a taxa de variação temporal da concentração de elétrons ou buracos se traduz em variação espacial da densidade de corrente no dispositivo.

Dessa forma, pode-se afirmar que a equação da continuidade, associada aos fenômenos de deriva e difusão responsáveis por estabelecer uma corrente no dispositivo e às leis que relacionam campo

elétrico e tensão no material, são capazes de explicar quase que completamente a técnica aqui estudada.

As próximas seções se dedicam à reunir a teoria explicada e mostrar como a junção desses fenômenos culmina em uma técnica capaz de determinar parâmetros fundamentais em semicondutores orgânicos.

2.6 Corrente Limitada pela Carga Espacial

Muito comum em semicondutores, a corrente limitada pela carga espacial [10] (Space Charge Limited Current, SCLC) constitui um dos principais fenômenos que permitem caracterizar um semicondutor em termos da sua capacidade de condução, como evidenciado anteriormente.

Por meio de uma alta injeção de portadores em um semicondutor, de tal forma que a taxa de injeção seja mais alta que a de extração, é possível deixar o material momentaneamente carregado, alterando-se assim o campo elétrico responsável pela deriva das cargas. Nesse caso especial, duas componentes do campo são responsáveis por acelerar as cargas. A primeira proveniente da tensão aplicada diretamente ao material (Lei de Ohm) e a segunda devido ao carregamento do semicondutor proveniente da elevada injeção de cargas livres. A combinação desses dois campos provoca uma dependência quadrática da corrente com a tensão aplicada à amostra. Posteriormente são apresentados os cálculos que comprovam tal dependência.

Considerando que o transporte de cargas se dá majoritariamente pelo movimento de elétrons injetados no canal de condução temos que a corrente de deriva pode ser calculada da seguinte forma:

$$J = e\mu_n n(x) \vec{E}(x) \quad (2.15)$$

Dessa forma, considerando que a distribuição de cargas pode ser relacionada ao campo elétrico pela Lei de Gauss previamente apresentada em (2.10), tem-se que:

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{\rho(x)}{\epsilon} = \frac{en(x)}{\epsilon} \quad (2.16)$$

Assim, a corrente de deriva mostrada em (2.15), fica sendo:

$$J = \mu_n \epsilon \frac{dE(x)}{dx} E(x) \quad (2.17)$$

ou ainda,

$$J = \frac{\mu_n \epsilon}{2} \frac{dE^2(x)}{dx} \quad (2.18)$$

Tomando-se a integral de ambos lados e sabendo-se que o campo elétrico no contato de injeção é nulo ($E(0) = 0$), tem-se que:

$$E^2(x) = \frac{2J}{\mu_n \epsilon} x \quad (2.19)$$

$$E(x) = \sqrt{\frac{2J}{\mu_n \epsilon} x} \quad (2.20)$$

Por fim, para determinar a tensão (V), utiliza-se a equação de Poisson:

$$V = - \int_0^d E(x) dx = \sqrt{\frac{2J}{\mu_n \epsilon} \frac{d^3}{3/2}} \quad (2.21)$$

Isolando-se a corrente, tem-se que fórmula geral para a corrente limitada pela carga espacial [11] (SCLC), também conhecida como Lei de Mott-Gurney [12] é dada por:

$$J = \frac{9\epsilon\mu_n V^2}{8d^3} \quad (2.22)$$

2.7 Extração de Carga pelo aumento linear da Tensão

2.7.1 Descrição da Técnica

De maneira geral, o funcionamento da técnica CELIV se baseia na extração dos portadores de carga no equilíbrio de densidade n e mobilidade μ de um filme com permissividade ϵ e espessura d por meio da aplicação de um pulso de tensão [2]. Morfologicamente, a técnica se dá com o dispositivo representado como um capacitor com o filme entre dois eletrodos, no qual pelo menos um atua como bloqueador de tal forma que fluxo dos portadores ocorra de maneira assimétrica [13]. Para a determinação dos parâmetros do material é primordial a construção do perfil da densidade de corrente quando da aplicação desse pulso de tensão. O esquemático representando a técnica é mostrado na Figura 2.5:

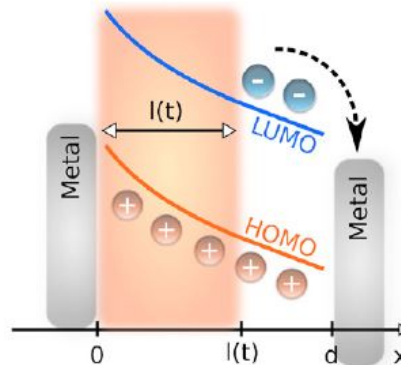


Figura 2.5: Esquemático Ilustrativo apresentando o funcionamento da técnica CELIV[2]

A explicação da técnica em maiores detalhes assim como o equacionamento utilizado na construção do simulador são trazidos no capítulo 3. No entanto, as origens das equações apresentadas posteriormente estão nos fenômenos previamente mostrados e serão deduzidas aqui.

O primeiro passo é a determinação da distribuição de cargas no material. Considerando um material intrínseco, tem-se que a densidade de cargas se estabelece a medida que uma quantidade n_i é retirada através de um dos contatos e não é realimentada por meio do outro, uma vez que ele se encontra bloqueado. Essa retirada altera continuamente a distribuição espacial das cargas no dispositivo. Por essa razão a densidade é tanto uma função temporal como também uma função espacial ($\rho(x, t)$).

A variável que traduz essa relação espacial e temporal é a profundidade de extração $l(t)$. Ela descreve a região no espaço que encontra-se carregada devido ao desequilíbrio causado pela extração assimétrica dos portadores de carga no dispositivo. Como esperado, tal grandeza é função do tempo uma vez que as cargas são progressivamente retiradas a medida que o pulso de tensão é aplicado à amostra.

Dito isso, pode-se expressar a densidade de cargas que se estabelece na amostra, dentro da região definida pela profundidade de extração $l(t)$, da seguinte forma:

$$\rho(x, t) = \begin{cases} e.n_i, & 0 \leq x \leq l(t) \\ 0, & x \geq l(t) \end{cases} \quad (2.23)$$

Realizando a integração no espaço, do ponto inicial ao final do filme, tem-se que:

$$\int_0^d \rho(x, t) dx = en_i l(t) \quad (2.24)$$

Dessa forma, fica clara a dependência temporal da densidade de cargas, a qual afeta tanto o comportamento da corrente quanto do campo elétrico. Isso pode ser justificado, uma vez que o campo é uma consequência imediata da forma como as cargas encontram-se distribuídas no espaço, como mostrado na equação (2.10), assim como a corrente de deriva se comporta de acordo com o campo, como evidenciado em (2.4) e (2.5).

Dito isso, pode-se determinar o campo elétrico a partir de (2.10):

$$\frac{\partial E(x, t)}{\partial x} = \frac{\rho(x, t)}{\epsilon} \quad (2.25)$$

sendo assim,

$$E(x, t) = \begin{cases} E(0) + \frac{en_i}{\epsilon} x, & 0 \leq x \leq l(t) \\ E(l) = E(d), & x \geq l(t) \end{cases} \quad (2.26)$$

A partir da determinação do campo elétrico, pode-se chegar à uma expressão do campo em função da tensão aplicada à amostra utilizando a equação (2.11):

$$V(t) = \psi(d, t) - \psi(0) = A't = - \int_0^d E(x, t) dx \quad (2.27)$$

Separando a integral para os intervalos nos quais o campo está definido, tem-se que:

$$\psi(d, t) - \psi(0) = A't = - \int_0^{l(t)} E(x, t) dx - \int_{l(t)}^d E(x, t) dx \quad (2.28)$$

$$\psi(d, t) - \psi(0) = A't = - \int_0^{l(t)} \left(E(0) + \frac{en_i}{\epsilon} x \right) dx - \int_{l(t)}^d E(d) dx \quad (2.29)$$

$$A't = - \left(E(0)l(t) + \frac{en_i}{\epsilon 2} l^2(t) \right) - E(d)(d - l(t)) \quad (2.30)$$

$$E(d) \left(1 - \frac{l(t)}{d} \right) = - \left(E(0)l(t) + \frac{en_i}{\epsilon 2} l^2(t) \right) - \frac{A't}{d} \quad (2.31)$$

Sabendo que o valor de $E(0) = 0$ e que o termo $(1 - l(t)/d)$ está associada à média da densidade de corrente no espaço, como explicitado posteriormente, temos:

$$E(d) \left(1 - \frac{l(t)}{d} \right) = - \left(\frac{en_i}{2\epsilon} l^2(t) \right) - \frac{A't}{d} \quad (2.32)$$

O termo A' nas expressões acima representa a taxa de variação da tensão aplicada à amostra. Para o caso em que o pulso aplicado é uma reta, A' representa o crescimento linear dessa curva no tempo e é uma constante.

Nas próximas três subseções são descritas todas as parcelas de corrente que contribuem durante o processo de aplicação da técnica CELIV.

2.7.2 Determinação da Corrente de Deriva

Primordialmente, para a determinação da corrente de deriva tem-se a necessidade do conhecimento do campo elétrico responsável por acelerar as cargas e colocá-las em movimento. Tal campo foi previamente calculado e a princípio pode-se determinar a corrente que flui no ponto d da seguinte forma:

$$J(d) = en_i \mu E(d) \quad (2.33)$$

No entanto, sabe-se que a densidade de corrente é tanto uma função do tempo como também do espaço e não é interessante possuir o valor apenas para um ponto específico. Dessa forma, toma-se a média da densidade de corrente no espaço e trata-se tal variável como uma função apenas do tempo:

$$\bar{J}(t) = \frac{1}{d} \int_0^d J(x, t) dx \quad (2.34)$$

$$\bar{J}(t) = \frac{1}{d} \int_0^{l(t)} J(x, t) dx + \frac{1}{d} \int_{l(t)}^d J(x, t) dx \quad (2.35)$$

Sabendo que a primeira parcela possui valor nulo, já que entre 0 e $l(t)$ não há cargas livres e portanto corrente de deriva, tem-se:

$$\bar{J}(t) = \frac{1}{d} \int_{l(t)}^d en_i \mu E(d) dx \quad (2.36)$$

$$\bar{J}(t) = en_i \mu E(d) \left(1 - \frac{l(t)}{d}\right) \quad (2.37)$$

A partir desse resultado pode-se também extrair umas das principais equações para a técnica CELIV, a equação de Riccati, que define o comportamento temporal da profundidade de extração $l(t)$.

Com a equação da continuidade (2.13 e 2.14) somos capazes de relacionar a densidade de corrente que flui pelo dispositivo com a densidade de cargas $\rho(x, t)$.

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} \quad (2.38)$$

Tomando a integral de ambos lados da equação, temos:

$$\int_0^d \frac{\partial J}{\partial x} dx = - \int_0^d \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} dx \quad (2.39)$$

Sabendo que $J(0) = 0$ e realizando-se a substituição da equação (2.24) na (2.39), tem-se que:

$$J(d) - J(0) = -\frac{d(en_i l(t))}{dt} \quad (2.40)$$

$$J(d) = -en_i \frac{dl(t)}{dt} \quad (2.41)$$

Da mesma maneira, é interessante trabalhar com a média espacial da densidade de corrente, que nos leva a seguinte expressão:

$$\bar{J}(t) = -en_i \frac{dl(t)}{dt} \left(1 - \frac{l(t)}{d}\right) \quad (2.42)$$

Dessa forma, pode-se encontrar uma relação direta para a taxa de variação da profundidade de extração uma vez que a seguinte identidade é verdadeira:

$$\bar{J}(t) = en_i \mu E(d) \left(1 - \frac{l(t)}{d}\right) = -en_i \frac{dl(t)}{dt} \left(1 - \frac{l(t)}{d}\right) \quad (2.43)$$

Substituindo a expressão encontrada para $E(d)$ em (2.32), tem-se finalmente que:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{\mu}{d} A' t - \frac{en_i \mu}{2\epsilon d} l^2(t) \quad (2.44)$$

A determinação da profundidade de extração constitui um dos principais passos para a caracterização do material utilizando-se a técnica CELIV, pois como mostrado nas próximas seções, a densidade de corrente depende diretamente de tal variável.

2.7.3 Determinação da Corrente de Deslocamento

Uma outra componente contribui para corrente total que flui pelo dispositivo, estando essa diretamente ligada à topologia utilizada para aplicação da técnica CELIV, que se assemelha muito a de um capacitor. Essa componente é a corrente de deslocamento, característica de dispositivos desse tipo.

A corrente de deslocamento depende diretamente do material que separa os dois eletrodos e da forma como o campo elétrico se altera. De maneira geral pode-se realizar o cálculo de tal grandeza da seguinte forma:

$$J(t) = \epsilon \frac{dE(x, t)}{dt} \quad (2.45)$$

A média da corrente de deslocamento pode ser determinado da seguinte maneira:

$$\bar{J}(t) = \frac{1}{d} \int_0^d J(t) dx \quad (2.46)$$

$$\bar{J}(t) = \frac{\epsilon}{d} \frac{d}{dt} \int_0^d E(x, t) dx \quad (2.47)$$

$$\bar{J}(t) = -\frac{\epsilon}{d} \frac{d}{dt} \int_0^d \frac{d\psi}{dx} dx \quad (2.48)$$

$$\bar{J}(t) = -\frac{\epsilon}{d} \frac{d}{dt} [\psi(d) - \psi(0)] \quad (2.49)$$

e portanto,

$$\bar{J}(t) = J_0 = -\frac{\epsilon}{d} A' \quad (2.50)$$

2.7.4 Corrente Total

Como último passo na construção do perfil da densidade de corrente que se estabelece no material, tem-se a determinação de todas as contribuições existentes. A soma da corrente de deriva e de deslocamento compõem a corrente total que flui pelo dispositivo e pode ser calculada da seguinte forma:

$$J(t) = \bar{J}_0 + en_i \left(1 - \frac{l(t)}{d}\right) \frac{dl(t)}{dt} \quad (2.51)$$

Substituindo a expressão para a derivada da profundidade de extração apresentada em (2.44), tem-se:

$$J(t) = \bar{J}_0 + en_i \left(1 - \frac{l(t)}{d}\right) \left(\frac{\mu}{d} A' t - \frac{en_i \mu}{2\epsilon d} l^2(t)\right) \quad (2.52)$$

No capítulo seguinte as fórmulas utilizadas para simulação da técnica são apresentadas com detalhe.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Introdução

De maneira geral, esse capítulo têm como principal objetivo guiar o leitor pelo processo de criação do simulador da técnica CELIV por meio da apresentação das principais ferramentas, equações e modelos utilizados durante o desenvolvimento da solução computacional.

Para alcançar tal objetivo no entanto, é de fundamental importância a formação de uma base sólida, a qual será construída fazendo-se uma apresentação do funcionamento da técnica, do equacionamento matemático que traduz o comportamento físico dela e dos resultados que podem ser extraídos a partir de tal experimento.

Explicitam-se também os maiores desafios encontrados na resolução do problema e as principais saídas para eles, bem como as estratégias utilizadas para tal.

3.2 Arquitetura geral

O funcionamento da técnica CELIV é relativamente simples e se baseia na determinação de variáveis intrínsecas de certos materiais, como a mobilidade (μ) e a concentração dos portadores de carga (n), por meio da análise de suas respostas elétricas quando submetidos à um estímulo de tensão de curta duração.

Como previamente citado no capítulo 2, tais parâmetros são indispensáveis na caracterização e escolha de certos materiais para aplicações específicas, sendo a principal delas a construção de fotovoltaicos orgânicos.

Também como foi ressaltado no capítulo anterior, todo o processo se dá por meio da extração de portadores de carga no equilíbrio com densidade n a partir de um filme fino com espessura d e permissividade elétrica ϵ . A estrutura básica capaz de sumarizar o experimento é mostrada na Figura 2.5.

A estrutura apresentada na Figura 2.5 se assemelha muito à de um capacitor de placas paralelas. Limitado em suas extremidades $x = 0$ e $x = d$ por dois eletrodos metálicos, o dispositivo tem os portadores do filme fino encapsulado extraídos de maneira assimétrica. Tal extração se dá como fruto da grande barreira de potencial imposta pelos contatos metálicos, como previamente explicitado no capítulo 2.

Dentro desse contexto tem-se a geração de um pico de corrente, o qual representa o movimento instantâneo das cargas intrínsecas presentes no filme fino e que cessa uma vez extraídas todas essas cargas. É a partir desse comportamento transitório da corrente que torna-se possível a determinação dos parâmetros como a mobilidade (μ) e a concentração dos portadores (n).

3.3 Equacionamento

Por meio da aplicação de um pulso de tensão, o qual cresce linearmente com o tempo como explicitado pela equação (3.1), pode-se extrair os portadores de carga no equilíbrio.

$$V(t) = A't \quad (3.1)$$

A extração dos portadores provoca uma redistribuição das cargas no material de maneira contínua. Esse processo é finalizado após transcorrido o tempo t_{tr} (transient time) em que todas as cargas móveis livres são extraídas. Ainda nesse contexto de drenagem das cargas pelos contatos metálicos, tem-se que para um dado instante de tempo t , dentro dos limites de extração $0 \leq x \leq l(t)$, todos os elétrons já foram removidos e tal região fica positivamente carregada. A equação (2.23) é capaz de descrever a distribuição de cargas no dispositivo para cada instante de tempo t .

Pode-se também descrever a distribuição de cargas livres no dispositivo como mostrado na equação (3.2). Nesse caso, quando a profundidade de extração $l(t)$ se iguala à espessura do material d , todos os elétrons já foram removidos e a densidade de cargas livres é igual a zero.

$$\rho(t) = \begin{cases} e.n \left[1 - \frac{l(t)}{d}\right], & 0 \leq l(t) \leq d \\ 0, & l(t) \geq d \end{cases} \quad (3.2)$$

Uma vez determinada a distribuição das cargas livres, pode-se calcular a densidade de corrente $j(t)$ que se estabelece no material por meio da equação (3.3). Essa densidade de corrente é uma medida externa do circuito e descreve a redistribuição das cargas devido ao campo elétrico presente na amostra. É importante reparar que para sua determinação, é crucial conhecer a função que descreve o comportamento da profundidade de extração $l(t)$, que será descrita adiante. É de fundamental importância reparar também que duas componentes (termos entre parênteses em (3.3)) contribuem para o transitório da corrente. O primeiro termo é devido ao campo elétrico proveniente da fonte de tensão utilizada para extrair as cargas. O segundo termo por sua vez representa o campo elétrico devido à redistribuição das cargas na amostra e como será mostrado posteriormente esse termo pode ser desprezado para materiais com baixa condutividade.

$$j(t) = j_0 + \rho(t) \left(\frac{\mu A'}{d} t - \frac{en\mu}{2\epsilon_0\epsilon d} l^2(t) \right) \quad (3.3)$$

É interessante notar também que o termo j_0 , que pode ser calculado por meio da equação (3.4), representa uma corrente de deslocamento similar à que se estabelece em um capacitor de placas paralelas como mostrado no capítulo 2 e que seu valor depende apenas de parâmetros intrínsecos da amostra e da curva de tensão aplicada.

$$j_0 = \frac{\epsilon\epsilon_0 A'}{d} \quad (3.4)$$

A curva de tensão aplicada com intuito de extrair os portadores, bem como a curva esperada para a densidade de corrente são mostradas na Figura 3.1

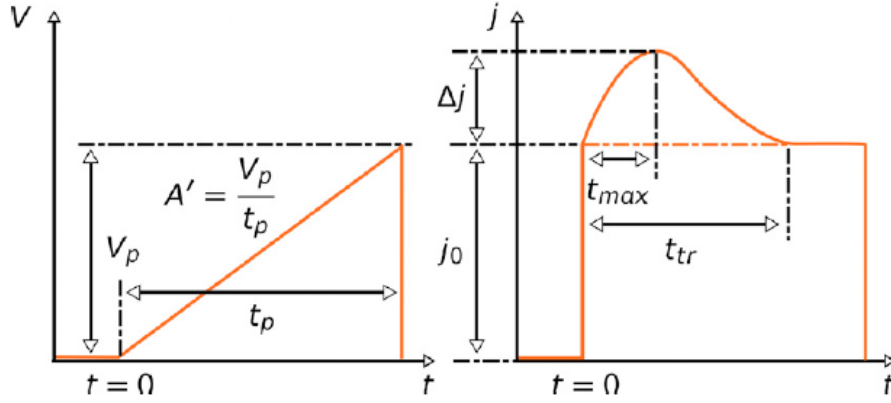


Figura 3.1: Imagem Ilustrativa mostrando as curvas típicas de tensão aplicada à amostra com velocidade A' e de densidade de corrente J [2]

3.4 Equação Diferencial de Riccati

A função $l(t)$ é denominada profundidade de extração e é responsável por descrever a região na qual os elétrons já foram removidos e que se encontra positivamente carregada devido à incapacidade de um dos contatos metálicos de suprir o dispositivo. Tal grandeza é dependente do tempo, e sua taxa de variação é descrita por uma equação diferencial de Riccati de primeira ordem como mostrado em (2.44). As condições iniciais são apresentadas nas equações (3.5) e (3.6)

$$l(0) = 0 \quad (3.5)$$

$$\frac{dl(t)}{dt} \Big|_{t=0} = 0 \quad (3.6)$$

Como esperado, tendo-se em mente o funcionamento básico da técnica, a profundidade de extração para o instante de tempo $t = 0$ é também igual a zero, como evidenciado em (3.5), pois nesse instante nenhuma carga foi extraída do material. Da mesma maneira, espera-se que a taxa de variação de tal grandeza em torno da origem seja também igual a zero como mostrado na equação (3.6).

Fica evidente dentro desse contexto que o primeiro passo para a construção de um simulador numérico capaz descrever a técnica CELIV é a resolução da equação diferencial mostrada em (2.44). As seções a seguir apresentam como o trabalho foi desenvolvido no que tange à montagem do simulador e a metodologia utilizada para tal.

3.4.1 Equação Diferencial de Riccati: abordagem analítica

Como previamente explicitado o primeiro passo para construção do simulador foi buscar solucionar a equação diferencial (2.44).

A solução analítica para a equação diferencial de Riccati de primeira ordem é realizável, contudo esbarra em problemas de estabilidade que limitam a abrangência de sua aplicação, especialmente em se tratando da análise de semicondutores orgânicos.

Apesar disso, como uma primeira abordagem e baseando-se na literatura, foi realizada a construção de um simulador capaz de solucionar a (2.44) analiticamente. Dessa maneira seria possível corroborar os resultados a serem gerados pelo simulador numérico posteriormente elaborado.

3.4.1.1 Descrição da Solução Analítica

Para resolver a equação diferencial (2.44) analiticamente, o primeiro passo é realizar a seguinte substituição:

$$\frac{dL(t)}{dt} = \frac{en\mu}{2\epsilon\epsilon_0d}l(t)L(t) \quad (3.7)$$

Tomando a derivada de ambos os lados da equação, obtém-se uma expressão de maior utilidade na resolução do problema, como mostrado na equação (3.8):

$$\frac{d^2L(t)}{dt^2} = \frac{en\mu}{2\epsilon\epsilon_0d} \left(\frac{dl(t)}{dt}L(t) + l(t)\frac{dL(t)}{dt} \right) \quad (3.8)$$

Fica evidente a viabilidade de substituição da equação (2.44) na expressão previamente apresentada, levando ao resultado mostrado em (3.9).

$$\frac{d^2L(t)}{dt^2} = \frac{en\mu}{2\epsilon\epsilon_0d} \left[\left(-\frac{en\mu}{2\epsilon\epsilon_0d}l(t)^2 + \frac{\mu A'}{d}t \right) L(t) + \frac{en\mu}{2\epsilon\epsilon_0d}l^2(t)L(t) \right] \quad (3.9)$$

Rearranjando os termos após realizar as devidas simplificações, chega-se às equações (3.10) e (3.11), sendo esta última uma representação mais direta de uma equação diferencial de segunda

ordem.

$$\frac{d^2L(t)}{dt^2} = \frac{en\mu}{2\epsilon\epsilon_0d} \frac{\mu A'}{d} L(t)t \quad (3.10)$$

$$\frac{d^2L(t)}{dt^2} - \frac{en\mu}{2\epsilon\epsilon_0d} \frac{\mu A'}{d} L(t)t = 0 \quad (3.11)$$

A solução para a equação (3.11) é dada por uma combinação linear das funções de Airy de primeiro ($A_i(x)$) e segundo tipo ($B_i(x)$), sendo cada uma delas uma solução independente para (3.11).

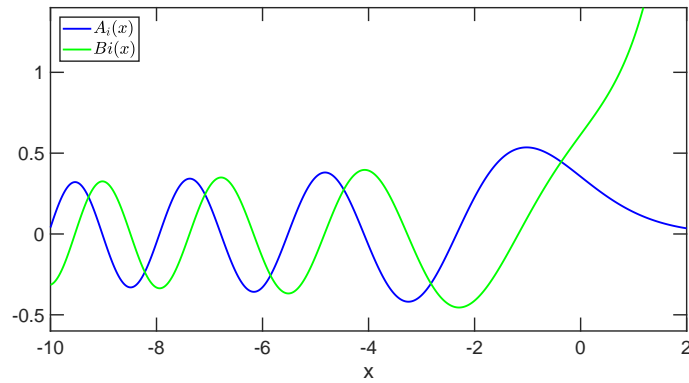
Uma vez determinada uma expressão para $L(t)$, pode-se determinar $l(t)$ analiticamente por meio da substituição em (3.7). A forma analítica para a profundidade de extração possui o seguinte formato:

$$l(t) = \frac{\mu A'}{d\chi^2} t^2 \frac{\sqrt{3}A'_i(\chi) + B'_i(\chi)}{\sqrt{3}A_i(\chi) + B_i(\chi)}, \quad (3.12)$$

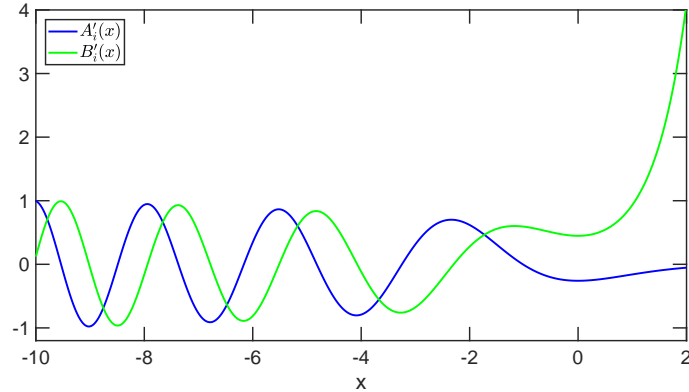
$$\chi = \left(\frac{en\mu}{2\epsilon\epsilon_0d} \frac{\mu A'}{d} t^3 \right)^{1/3} \quad (3.13)$$

É importante chamar atenção que a equação dependente do tempo apresentada em (3.12) é composta tanto pelas funções Airy de primeiro e segundo tipo como por suas respectivas derivadas ($A'_i(\chi), B'_i(\chi)$). Nesse contexto, ressalta-se que tanto a função de Airy de segundo tipo como sua derivada possuem comportamento similar ao degrau, apresentando um crescimento alto para pequenos valores de x . De forma ilustrativa, tem-se a representação das funções de Airy (3.2a) e de suas derivadas (3.2b), as quais foram obtidas a partir da simulação de tais funções no MATLAB.

Devido à essa característica das funções $B_i(x)$ e $B'_i(x)$, faz-se necessário, na solução analítica, a utilização de parâmetros adimensionais capazes de minimizar o impacto das varáveis no argumento de $B_i(\chi)$.



(a) Funções de Airy - $A_i(x)$, $B_i(x)$



(b) Derivada das funções de Airy - $A'_i(x)$, $B'_i(x)$

Figura 3.2: Funções de Airy de primeiro e segundo tipo e suas respectivas derivadas

3.4.2 Equação Diferencial de Riccati: abordagem numérica

A construção da solução numérica se deu por meio da utilização de métodos matemáticos disponíveis no MATLAB, software escolhido para simular computacionalmente a técnica aqui estudada.

Em se tratando dos métodos numéricos em si, a tabela 3.1 mostra as possíveis ferramentas a serem utilizadas no MATLAB. Nesse contexto, é importante ressaltar que a escolha a ser tomada deve levar em consideração dois aspectos fundamentais. O primeiro deles é definido como o custo computacional da implementação da técnica, que se baseia principalmente na complexidade do cálculo realizado a cada iteração. O segundo por sua vez é a acurácia desejada para a solução, a qual muitas vezes está estreitamente ligada à complexidade do método.

Para a solução de equações diferenciais ordinárias (Ordinary Differential Equations - ODE) é preciso ter em mente que um balanço deve ser alcançado entre os dois aspectos mostrados, pois se o método é muito complexo ele pode acarretar em tempos de simulação demasiadamente longos, enquanto que se a complexidade for baixa os erros de arredondamento podem ser altos, diminuindo a acurácia desejada.

Para construir o simulador da técnica CELIV utilizou-se a função `ode15s`, a qual se baseia no método numérico de Dormand-Prince da família de métodos de Runge-Kutta para solução de ODEs.

Tabela 3.1: Conjunto de Métodos numéricos disponíveis para resolução de equações diferenciais ordinárias no MATLAB

Solver	Complexidade	Acurácia
ode45	Mediana	Mediana
ode23	Baixa/Mediana	Baixa
ode113	Alta	Mediana/Alta
ode15s	Mediana	Baixa/Mediana

É interessante notar, que o processo de adimensionalização das variáveis e das equações que definem o problema auxiliam no sucesso da solução numérica utilizada assim como para a solução analítica, e a razão para tal é apresentada na próxima seção.

3.5 Parâmetros Adimensionais

A utilização de parâmetros adimensionais na resolução de problemas computacionais possui uma série de vantagens. Para o caso da simulação da técnica CELIV, essa estratégia se mostra útil tanto para abordagem analítica como para numérica.

Em se tratando da solução analítica, tem-se nos parâmetros adimensionais uma maneira de minimizar o crescimento da função de Airy de segundo tipo e de sua respectiva derivada, permitindo que a análise, tanto para a profundidade de extração como para todas as variáveis que dela dependem, possa ser feita de maneira precisa.

Para a solução numérica, a qual constitui a base dos estudos aqui realizados, as vantagens dos parâmetros adimensionais são ainda maiores. A primeira delas se deve ao fato das soluções numéricas, como as utilizadas na construção do simulador CELIV, se basearem em métodos iterativos. Tais métodos, são capazes de propagar e maximizar pequenos erros de aproximação, podendo tornar o resultado obtido em algo sem nenhum sentido físico. A segunda vantagem pode ser entendida como uma consequência da primeira, pois uma vez que erros de aproximação não constituem um problema na construção do simulador, pode-se estender a análise para uma gama maior de variação dos parâmetros sem que haja o risco de que o resultado encontrado sofra divergência.

Para o simulador aqui desenvolvido utilizou-se a abordagem previamente apresentada com o intuito produzir resultados precisos e confiáveis. Inicialmente, duas variáveis foram colocadas em suas formas adimensionais e a partir delas todas as equações foram derivadas.

O tempo e a profundidade de extração foram as variáveis inicialmente colocadas em suas formas adimensionais. Para o tempo, utilizou-se como base para transformação o tempo t_{tr} (transient time), no qual todas as cargas móveis são extraídas. A fórmula que define o tempo transiente é apresentada em (3.14). Para a profundidade de extração, a variável d , que representa a espessura do filme, foi utilizada para realizar o processo de adimensionalização.

$$t_{tr} = d\sqrt{\frac{2}{\mu A'}} \quad (3.14)$$

Como resultado tem-se as variáveis adimensionais l_{ad} e t_{ad} , que são apresentadas nas equações (3.15) e (3.16) respectivamente.

$$l_{ad} = \frac{l}{d} \quad (3.15)$$

$$t_{ad} = \frac{t}{t_{tr}} = \frac{en\mu}{2\epsilon\epsilon_0} \sqrt{A'_{ad}} t \quad (3.16)$$

Para atender a equação de Riccati apresentada em (2.44) e a equação (3.3) que descreve a densidade de corrente, temos a definição dos parâmetros adimensionais para taxa de variação da tensão (A'_{ad}) e para a densidade de corrente (j_{ad}). Tais parâmetros podem ser calculados por meio das equações (3.17) e (3.18), respectivamente. O termo j_{escala} , representa apenas o termo utilizado para o processo de adimensionalização e será de grande utilidade no entendimento dos gráficos gerados posteriormente.

$$A'_{ad} = \frac{2\epsilon^2\epsilon_0^2}{e^2n^2d^2\mu} A' \quad (3.17)$$

$$j_{ad} = \frac{j}{j_{escala}} = \frac{2\epsilon\epsilon_0}{e^2n^2d\mu} j \quad (3.18)$$

Finalmente, pode-se chegar às expressões adimensionais para a equação diferencial de Riccati de primeira ordem (3.19) e para o cálculo direto da densidade de corrente, j_{ad} (3.20), por meio da substituição dos parâmetros adimensionais previamente apresentados.

$$\frac{dl_{ad}}{dt_{ad}} = -\frac{1}{\sqrt{A'_{ad}}} l_{ad}^2 + 2t_{ad} \quad (3.19)$$

$$j_{ad} = A'_{ad} + (1 - l_{ad})(2\sqrt{A'_{ad}}t_{ad} - l_{ad}^2) \quad (3.20)$$

Com a simulação numérica das equações apresentadas até aqui, pode-se construir um código capaz de simular a técnica CELIV para diversas combinações de parâmetros do material sob variadas condições de dopagem e estímulo de tensão.

3.6 Determinação dos Parâmetros

A técnica CELIV permite a determinação de dois parâmetros fundamentais. O primeiro deles é a mobilidade, crucial na escolha de um material semiconductor para uma aplicação específica. O segundo, é a densidade dos portadores, que permite determinar a quantidade de cargas disponíveis para condução e também de detectar a presença de possíveis dopagens indesejadas.

No âmbito dos semicondutores orgânicos, a possibilidade de determinar ambos parâmetros de maneira concomitante é revolucionária, uma vez que a presença de dopagem não intencional em materiais orgânicos não encapsulados é muito comum devido à constante exposição ao ambiente atmosférico. Essa dopagem não intencional é capaz alterar a capacidade de condução do material e portanto sua mobilidade. Métodos capazes de determinar apenas a mobilidade são úteis, mas podem transmitir um valor diferente dependendo da dopagem não intencional do material.

Com a curva de densidade de corrente gerada, é possível determinar a mobilidade e a densidade dos portadores por meio das equações (3.21) e (3.22), respectivamente:

$$\mu = \frac{d^2}{2A't_{max}^2} \left[\frac{1}{6.2 \left(1 + 0.002 \frac{\Delta j}{j_0}\right)} + \frac{1}{\left(1 + 0.12 \frac{\Delta j}{j_0}\right)} \right]^2 \quad (3.21)$$

$$n = \frac{\epsilon\epsilon_0 A' t_{max} \Delta j}{0.455 \cdot e \cdot d^2 j_0} \left(1 + 0.238 \frac{\Delta j}{j_0}\right)^{1.055} \quad (3.22)$$

3.7 Construção do Simulador

A construção do simulador para técnica CELIV foi feita utilizando-se o MATLAB. Para tanto, seguiu-se basicamente a ordem de exposição das equações apresentadas nas seções anteriores.

É importante lembrar que o objetivo final do simulador é gerar as curvas de densidade de corrente, a partir das quais é possível extrair parâmetros da amostra semicondutora. No entanto, o processo de construção da ferramenta computacional passou por diversas etapas. A primeira delas tinha como intuito corroborar a eficácia do método numérico em comparação com as soluções analíticas existentes na literatura.

Para isso, desenvolveu-se um código capaz de solucionar a equação diferencial que descreve a profundidade de extração ($l(t)$). Tanto a solução analítica que descreve $l(t)$, apresentada em (3.12), como a solução numérica para a EDO (2.44) foram simuladas e os resultados comparados. Tal comparação permite que uma espécie de calibragem do método numérico seja feita. É interessante ressaltar inclusive que foi a partir desse primeiro passo que foi possível determinar qual das ferramentas apresentadas na tabela 3.1 que se utilizaria no simulador.

Desenvolveu-se também um código capaz de resolver a equação diferencial (3.11) diretamente, não sendo necessária a imposição da resposta (3.12). Essa abordagem, no entanto, não se mostrou muito eficiente devido à dificuldade de se lidar com equações estritamente analíticas no MATLAB.

O código portanto, gira em torno da simulação dos resultados da técnica para as duas circunstâncias apresentadas. A primeira puramente numérica e a segunda parcialmente analítica já com o resultado para a profundidade de extração pré-determinado na literatura [2].

Uma vez determinada a profundidade de extração, seja utilizando o resultado da literatura ou resolvendo numericamente as equações (2.44) ou (3.19), pode-se construir o perfil para a densidade

de corrente. Vale ressaltar que tanto a solução numérica para (2.44) quanto para (3.19) foram simulada e os resultados se mostraram bastante similares.

Ainda no contexto de construção do simulador, vale ressaltar que uma função adicional foi construída para simular a combinação da técnica CELIV com a SCLC.

Os códigos completos são apresentados no ANEXO I

Capítulo 4

Resultados

4.1 Introdução

Possuindo como base a teoria apresentada nos capítulos anteriores e sabendo como foi feita a implementação das equações que regem a técnica CELIV, pode-se analisar os resultados provenientes de tal implementação e discuti-los, de tal forma que o simulador possa ser empregado em situações reais no laboratório auxiliando na caracterização das amostras orgânicas semicondutoras.

De maneira geral, a divisão deste capítulo segue a ordem de desenvolvimento do simulador. Em um primeiro momento procura-se validar o resultado gerado pela solução numérica proposta, realizando para isso uma comparação com as funções analíticas implementadas no MATLAB e retiradas da literatura. Posteriormente são realizadas simulações com intuito de comparar os resultados gerados pelo simulador com as aproximações de baixa condutividade, nas quais têm-se uma solução imediata para equação de Riccati. Feito isso, utilizam-se as curvas geradas para extrair os valores para mobilidade e densidade dos portadores os quais são comparados com os dados utilizados, visando validar a eficácia e a precisão dos resultados. Além da comparação, analisam-se os impactos que a alteração de algumas variáveis provocam na curva da densidade de corrente. Por fim, são apresentadas algumas extensões e possíveis aplicações do simulador.

4.2 Validação da Técnica

O primeiro passo para constatação de que o simulador estava de acordo com a teoria que embasa a técnica foi realizar a comparação dos dados gerados numericamente pelo simulador construído com os dados gerados pela solução analítica apresentada na literatura [2].

Para isso, construiu-se uma função no MATLAB capaz de executar os cálculos analíticos mostrados em [2]. Como apresentado anteriormente no capítulo 3, tal função se encarrega de determinar a profundidade de extração por meio da equação (3.12) e também da densidade de corrente através da (3.18).

O resultado gerado pela função analítica para a profundidade de extração adimensional foi

confrontado com o gerado pelo simulador numérico. O resultado é apresentado na Figura 4.1.

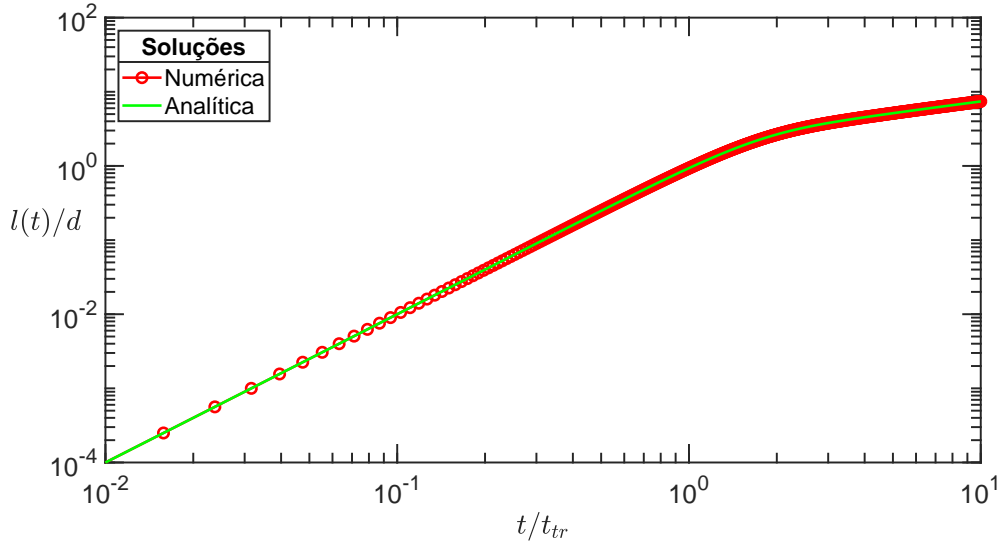


Figura 4.1: Comparação entre Resultado gerado pelo simulador Analítico e Numérico para a profundidade de extração l_{ad} . Curva gerada considerando-se $A' = 25V/s$ $\mu = 9.10^{-5}cm^2V^{-1}s^{-1}$

Posteriormente nesse capítulo, serão detalhados as peculiaridades na forma como cada variável se comporta e como isso reflete o funcionamento da técnica CELIV e as características do material. No entanto, é interessante observar desde já o perfil de crescimento da profundidade de extração e como ela sofre uma diminuição com o avançar do tempo.

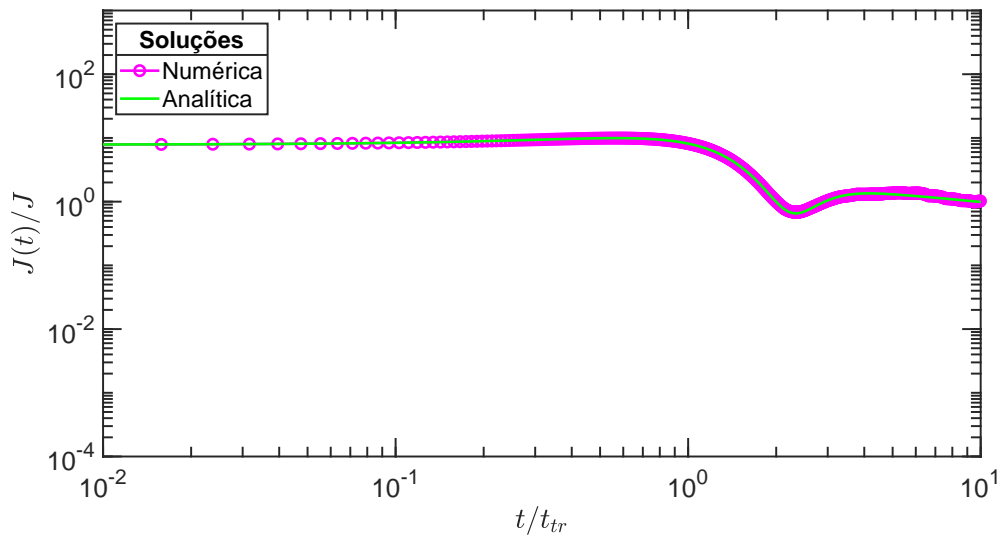


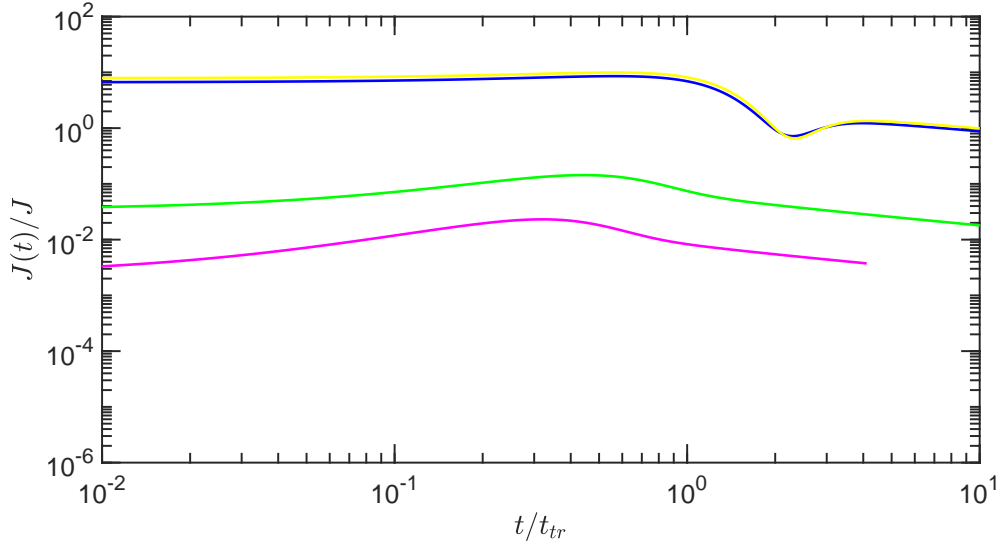
Figura 4.2: Comparação entre Resultado gerado pelo simulador Analítico e Numérico para a densidade de corrente J_{ad} . Curva gerada considerando-se $A' = 25V/s$ $\mu = 9.10^{-5}cm^2V^{-1}s^{-1}$

Também com o intuito de comparar os resultados do simulador numérico com os dados analíticos, realizou-se o plot da densidade de corrente adimensional, gerado por cada uma das funções. O resultado é apresentado na Figura 4.2.

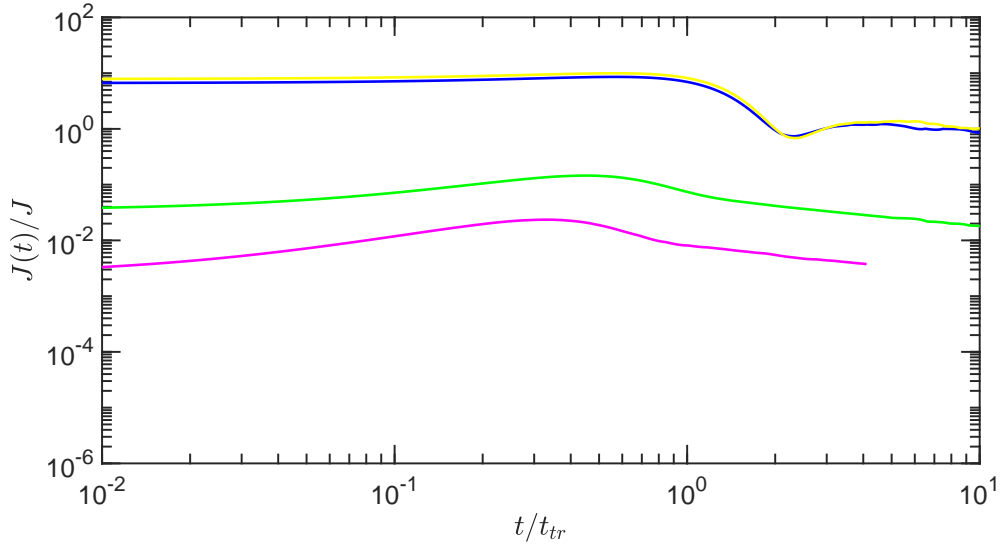
Com os dois gráficos na mesma escala é possível observar que a diminuição no crescimento da

profundidade de extração é acompanhada por uma queda na densidade de corrente que flui pelo dispositivo. Tal fenômeno pode ser facilmente explicado lembrando-se da relação apresentada no capítulo 2 que apresenta como a taxa de variação da profundidade de extração impacta a corrente de deriva (equação (2.42)). A explicação física será dada em maiores detalhes quando for realizada a comparação entre o caso geral e aproximação para baixas condutividades.

Como último recurso de comparação realizou-se o plot da densidade de corrente adimensional para diferentes valores da rampa (A'). Os resultados gerados com as abordagens analítica e numérica são mostradas nas Figuras 4.3a e 4.3b, respectivamente.



(a) Densidade de Corrente Adimensional ($Jad(t)$) gerada por solução analítica



(b) Densidade de Corrente Adimensional ($Jad(t)$) gerada por solução numérica

Figura 4.3: Densidade de Corrente Adimensional ($Jad(t)$) gerada por solução analítica e numérica para diferentes valores de velocidade de Rampa A' . Do magenta para o amarelo, em ordem crescente, têm-se $A' = 0.0075V/s, A' = 0.111V/s, A' = 21.25V/s, A' = 25V/s$

De maneira geral, a solução numérica mostrou-se bastante satisfatória quando comparada à

abordagem analítica da literatura. Nesse contexto ressaltam-se algumas das vantagens da simulação numérica quando comparada à analítica, como por exemplo, a possibilidade de adaptar o simulador à cenários de maior complexidade sem esbarrar em empecilhos matemáticos, além de um processamento mais rápido e eficiente dos dados.

4.3 Aproximação de Baixa Condutividade

Uma vez validado o correto funcionamento do simulador numérico por meio da sua comparação com os resultados analíticos, pode-se analisar uma série de situações práticas envolvendo a caracterização de materiais semicondutores.

A primeira delas é a análise das curvas geradas pela técnica CELIV para materiais com baixa condutividade e, conseqüentemente, baixa mobilidade. Tal aproximação pode ser considerada razoável se compararmos alguns materiais inorgânicos, a exemplo do silício, que apresentam mobilidade da ordem de $10^2 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ com os materiais orgânicos, como o P3HT, que apresentam mobilidade na ordem de $10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. No entanto, a análise das curvas, principalmente da profundidade de extração mostram um certo limite para razoabilidade dessa aproximação.

Como apresentado na Equação (??), que descreve a taxa de variação da profundidade de extração $l(t)$, dois termos contribuem para o crescimento de tal variável, sendo o primeiro devido ao campo elétrico proveniente do rearranjo das cargas entre $0 \leq x \leq l(t)$ e o segundo devido à tensão aplicada à amostra por meio da rampa de velocidade A' .

Considerando que a amostra sob análise apresenta baixa condutividade, pode-se simplificar (??) apenas à:

$$\frac{dl(t)}{dt} = \frac{\mu A'}{d} t \quad (4.1)$$

Nesse caso especial, tem-se que a equação diferencial que descreve $l(t)$ é relativamente simples e pode ser prontamente resolvida analiticamente, fornecendo o seguinte resultado:

$$l(t) = \frac{\mu A'}{2d} t^2 \quad (4.2)$$

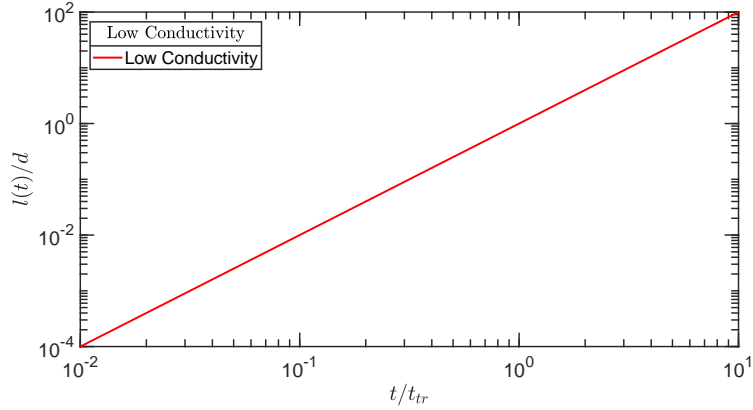
Dessa forma, tem-se uma dependência quadrática entre a profundidade de extração e o tempo. A Figura 4.4 apresenta o comportamento da profundidade de extração considerando-se a aproximação de baixa condutividade tanto pra a variável adimensional (mostrada na escala logarítmica) como para variável com dimensão (apresentada na escala linear).

Nesse contexto, é interessante ressaltar os valores utilizados para tal simulação, os quais são apresentados na Tabela 4.1.

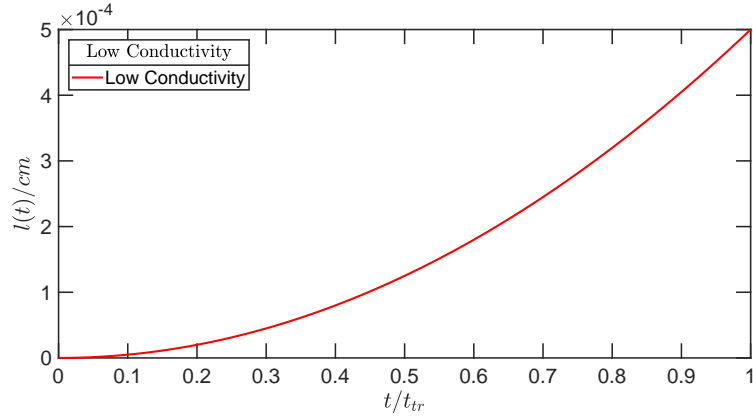
Ressalta-se aqui que o tempo transiente para o caso de baixa condutividade coincide com o momento em que a profundidade de extração atinge o fim do filme, ou seja, quando $l(t) = d$. Isso ocorre unicamente por se tratar de um caso de mobilidade muito pequena. Como será mostrado

Tabela 4.1: Valores Utilizados para Simulação referente à aproximação de Baixa condutividade

Variável	Valor Utilizado para Simulação
n	$5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$
μ	$5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
ϵ	3.7
d	$5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$
A'	25 V/s



(a) Profundidade de Extração Adimensional l_{ad}



(b) Profundidade de Extração $l(t)$

Figura 4.4: Comportamento da Profundidade de Extração para baixas condutividades

posteriormente, em geral as cargas são extraídas em um tempo menor que t_{tr} .

No entanto, essa aproximação, apesar de simplificar drasticamente o problema, logo apresenta suas limitações. Isso pode ser facilmente constatado quando a mobilidade passa a assumir valores típicos para semicondutores orgânicos. As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam a comparação entre o comportamento genérico de $l(t)$ e o comportamento para baixa condutividade, considerando os mesmos valores apresentados na Tabela 4.1 (Figura 4.5) e também alterando-se a mobilidade para $\mu = 5 \cdot 10^{-3}$ (Figura 4.6).

Fica evidente que quando tem-se a mobilidade igual a $\mu = 5 \cdot 10^{-6}$, a aproximação de baixa condutividade mostra-se satisfatória, uma vez que a solução genérica apenas apresenta desvios

para valores de $l(t)/d \geq 1$ e de $t/t_{tr} \geq 1$. Nessas regiões a solução já não é de interesse, pois todas as cargas já foram extraídas e a profundidade de extração já extrapolou o limite da amostra.

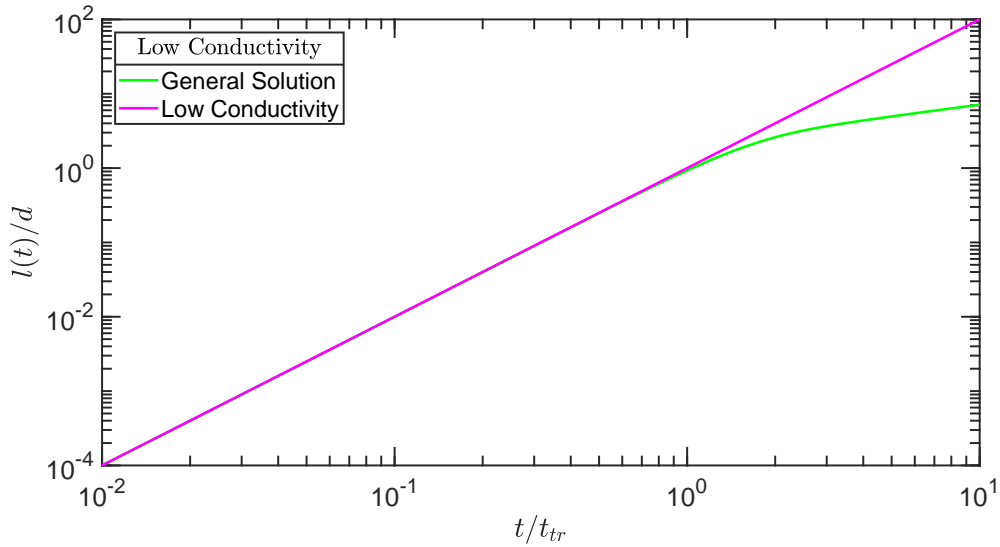


Figura 4.5: Análise Comparativa entre profundidade de extração adimensional l_{ad} para aproximação de baixa condutividade e para a solução geral considerando-se $\mu = 5.10^{-6}$

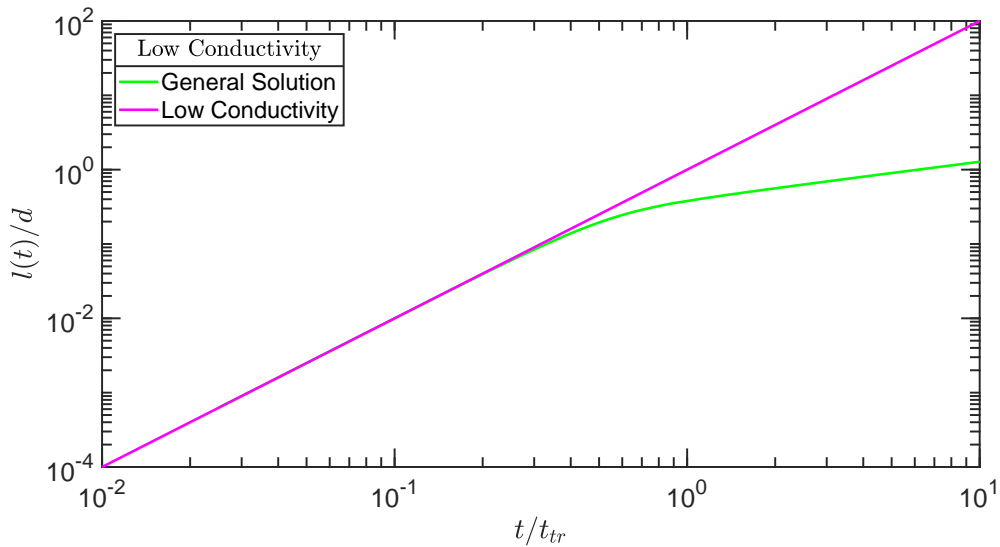


Figura 4.6: Análise Comparativa entre profundidade de extração adimensional l_{ad} para aproximação de baixa condutividade e para a solução geral considerando-se $\mu = 5.10^{-3}$

Em contrapartida, para $\mu = 5.10^{-3}$ tem-se que o perfil de crescimento de $l(t)$ é alterado antes das condições acima serem atingidas. Mais especificamente, a profundidade de extração adimensional passa de um comportamento parabólico ($l_{ad} \propto t^2$) para de raiz quadrada ($l_{ad} \propto \sqrt{t}$).

A razão para tal mudança se deve ao fato de, em certo momento, as duas componentes do campo elétrico que contribuem para a taxa de variação de $l(t)$ se equilibrarem. Vale salientar que as parcelas presentes na equação (??) atuam de maneira contrária. Enquanto o termo devido à fonte de tensão ($\mu A't/d$) contribui para o aumento da profundidade de extração, o termo devido

às cargas na amostra ($en\mu l^2(t)/2\epsilon$) contribui para sua diminuição. Para valores razoáveis de mobilidade, não se pode ignorar a contribuição dessa última parcela. A Figura 4.7 apresenta o comportamento de $l(t)$ para diferentes valores de μ , ficando mais uma vez evidente o impacto de tal variável no comportamento da profundidade de extração.

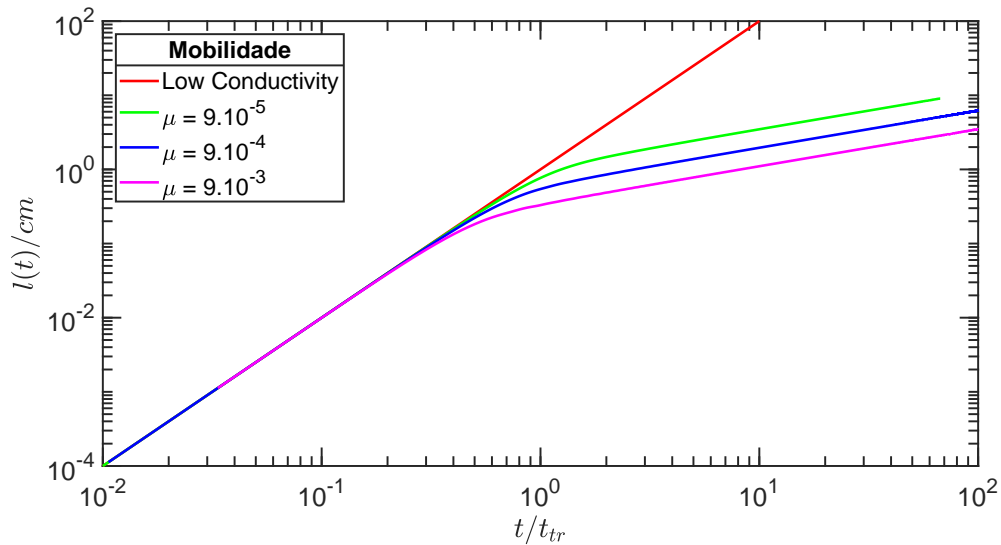


Figura 4.7: Análise Comparativa entre profundidade de extração adimensional l_{ad} para aproximação de baixa condutividade e para a solução geral considerando-se uma gama de valores para a mobilidade μ

Como último recurso para comparação da aproximação de baixa condutividade com o resultado geral, tem-se a comparação dos perfis de densidade de corrente. Na Figura 4.8, fica evidente o decaimento prolongado da solução geral devido à diminuição na taxa de crescimento da profundidade de extração e conseqüentemente da corrente que flui pelo dispositivo.

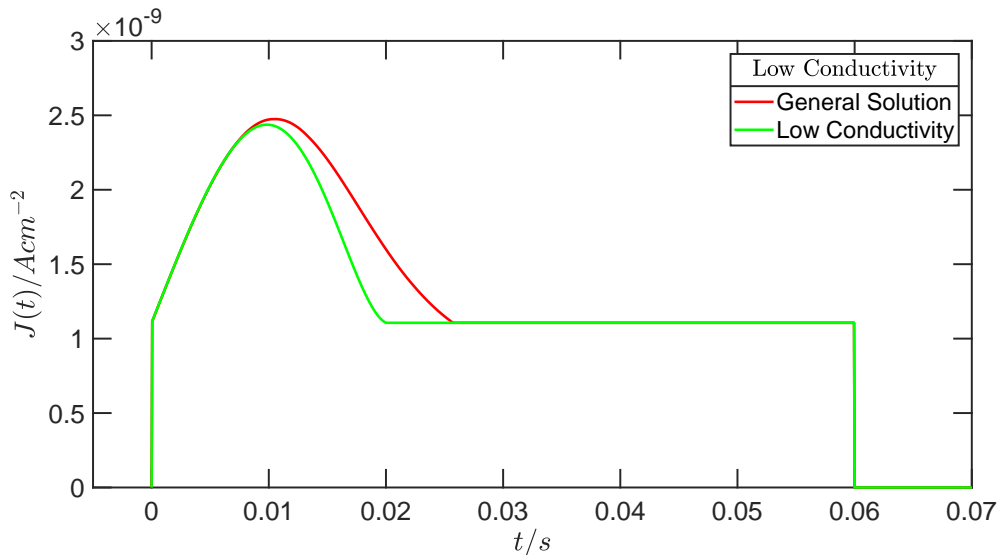


Figura 4.8: Análise Comparativa entre perfil para densidade de corrente J gerado pela aproximação de baixa condutividade e para a solução geral considerando-se $\mu = 5.10^{-3}$

4.4 Análise dos Dados simulados

Para a validação da eficácia do simulador numérico na determinação dos valores de mobilidade (μ) e densidade dos portadores (n) de uma amostra orgânica semicondutora, faz-se necessário o cálculo, a partir das curvas, de tais parâmetros.

É interessante ressaltar que uma vez comprovada a capacidade do código de simular as curvas básicas da técnica CELIV e extrair corretamente a partir delas os valores que a técnica se propõe a encontrar, torna-se possível a determinação da mobilidade e da densidade de portadores para amostras reais do laboratório. Para isso, bastaria gerar as curvas de corrente experimentalmente seguindo a metodologia da técnica e posteriormente realizar um processo de *fitting* com as curvas geradas pelo código.

Nesta seção serão discutidos os impactos de algumas variáveis na construção do perfil da densidade de corrente, a se destacar a velocidade da rampa aplicada à amostra (A'), a mobilidade dos portadores (μ) e sua respectiva concentração (n). Por meio da comparação de diferentes curvas, e sabendo como cada variável afeta o perfil de corrente, torna-se possível identificar amostras com características mais atraentes de maneira instantânea a partir da análise de sua resposta ao pulso de tensão.

Também nesta seção, realiza-se a extração dos parâmetros da amostra a partir da curva da densidade de corrente, principal propósito da técnica CELIV.

4.4.1 Variação dos Parâmetros

O primeiro parâmetro a ser variado foi a mobilidade. O resultado para três valores distintos de μ é apresentado na Figura 4.9.

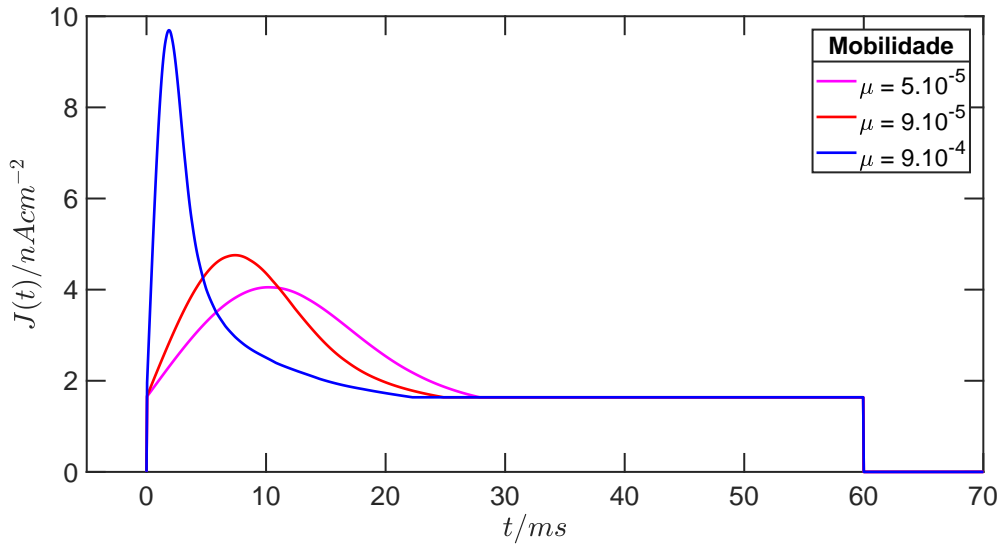


Figura 4.9: Comportamento temporal da densidade de corrente gerado a partir de simulador numérico para uma série de valores de mobilidade μ

Como esperado, o pico de corrente é relativamente maior para amostras com maior mobilidade pois a deriva dos portadores cresce de maneira proporcional com a mobilidade como evidenciado nos capítulos anteriores.

Por outro lado, tem-se também uma diminuição na duração desse distúrbio com o aumento da mobilidade, uma vez que o tempo de duração do comportamento transiente é inversamente proporcional à condutividade (e conseqüentemente à mobilidade), como evidenciado na expressão para o tempo de relaxação:

$$\tau_{\sigma} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{\sigma} \quad (4.3)$$

ou ainda,

$$\tau_{\sigma} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{en\mu} \quad (4.4)$$

Além disso, vale ressaltar que o aumento na mobilidade afeta também o comportamento da profundidade de extração, de tal forma que amostras com valores maiores para mobilidade sofrem alteração no crescimento de $l(t)$ (dl/dt) para valores menores de tempo pois a alteração do campo elétrico intrínseco ocorre de maneira mais rápida. Essa queda na taxa de variação da $l(t)$ provoca uma diminuição na corrente de deriva também para tempos menores e por essa razão amostras com mobilidade mais alta possuem tempos transitórios menores.

A Figura 4.10 apresenta a mudança no perfil da densidade de corrente quando altera-se a velocidade da rampa aplicada à amostra. Nesse contexto, destacam-se os aumentos no pico de corrente e na corrente de deslocamento para rampas com crescimento maior. A explicação para ambos fenômenos é relativamente simples.

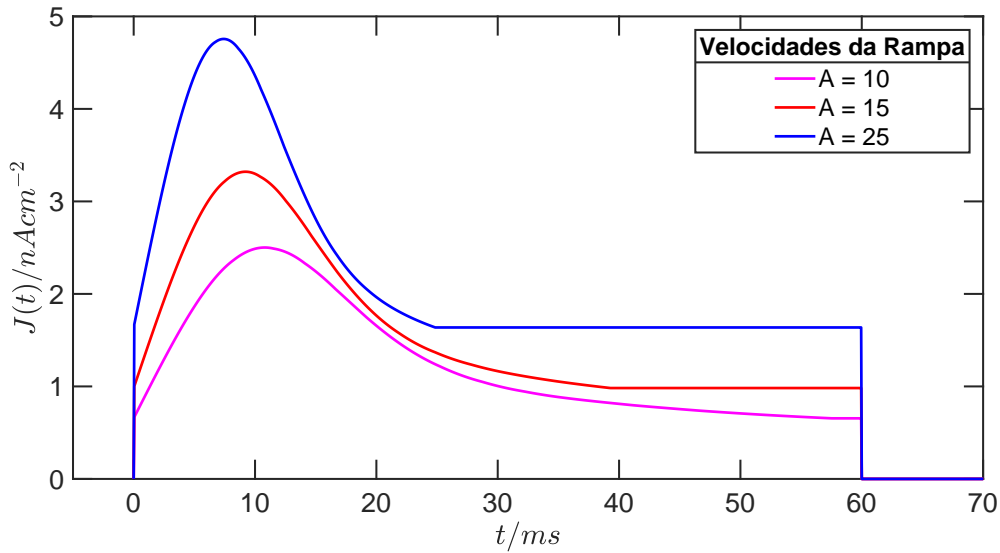


Figura 4.10: Comportamento temporal da densidade de corrente gerado a partir de simulador numérico para uma série de valores de velocidade de rampa A'

O aumento no pico de corrente é explicado pela relação direta entre a variável A' e a deriva dos portadores, como apresentado na Equação (2.52). Também de maneira direta pode-se explicar o aumento na corrente de deslocamento, observando a equação (2.50).

Experimentalmente é mais conveniente trabalhar com $\Delta j \approx j_0$, de tal forma que o tempo de relaxação se aproxime do tempo transiente ($\tau_\sigma \approx t_{tr}$). Essa condição é dita de mobilidade moderada e pode ser alcançada por meio da aplicação de uma rampa de velocidade apropriada, pois dessa forma, como explicitado anteriormente, pode-se controlar o pico de corrente (Δj).

4.4.2 Extração dos Parâmetros

No contexto de análise dos dados gerados pelo simulador, faz-se necessário para a validação do correto funcionamento do código, a extração dos parâmetros que a técnica CELIV permite determinar, sendo elas a mobilidade e a densidade dos portadores.

É interessante ressaltar que para a construção do simulador foram assumidos determinados valores para tais parâmetros, sendo necessário comprovar, por meio da extração, que a abordagem numérica foi bem sucedida na resolução das equações que regem a técnica CELIV. Uma vez gerada a curva para a densidade de corrente pode-se determinar os valores para a mobilidade (μ) e para a densidade dos portadores (n) a partir das equações (3.21) e (3.22), respectivamente.

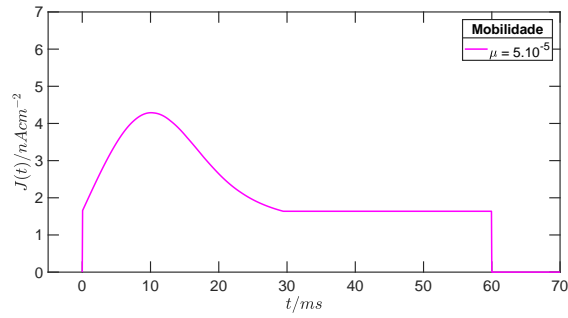
Nesse contexto, utilizaram-se 4 diferentes curvas, com valores distintos de mobilidade e densidade dos portadores, para realizar a extração dos dados. As 4 curvas a serem caracterizadas são apresentadas na Figura 4.11, e os dados encontram-se sumarizados na Tabela 4.3. Os dados utilizados para essas simulações são apresentados na Tabela 4.2

Tabela 4.2: Valores Utilizados para Simulação referente à extração dos dados a partir das curvas de J

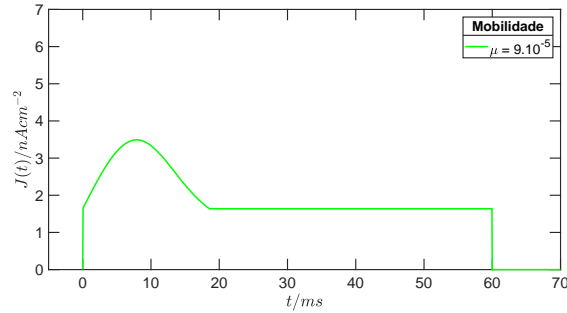
Variável	Valor Utilizado para Simulação
ϵ	3.7
d	5.10^{-4} cm
A'	25 V/s

Tabela 4.3: Extração de Dados a partir do perfil de corrente gerado por simulador numérico

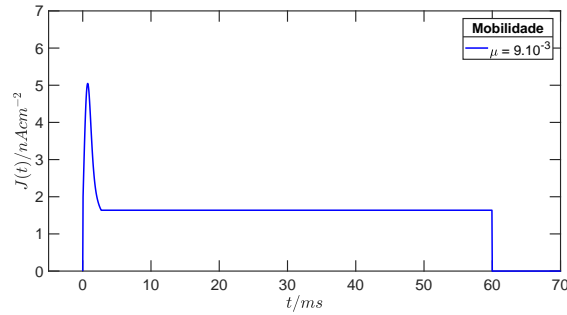
Simulação	Variável	Dados Simulados	Dados Extraídos
1	μ_1	5.10^{-5}	$4,863.10^{-5}$
	n_1	1.10^{12}	$1,044.10^{12}$
2	μ_2	9.10^{-5}	$8,659.10^{-5}$
	n_2	5.10^{11}	$5,204.10^{11}$
3	μ_3	9.10^{-3}	$8,800.10^{-3}$
	n_3	1.10^{11}	$1,039.10^{12}$
4	μ_4	9.10^{-2}	$9,050.10^{-2}$
	n_4	1.10^{10}	$1,006.10^{10}$



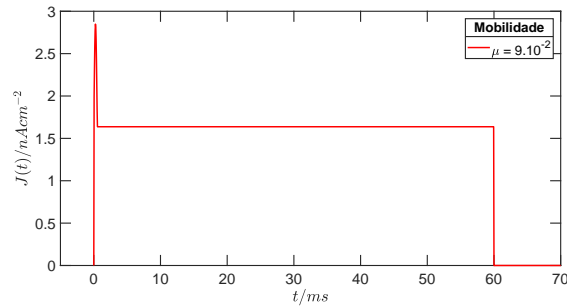
(a) Densidade de Corrente gerada por simulador numérico para $\mu = 5.10^{-5}$ e $n = 1.10^{12}$



(b) Densidade de Corrente gerada por simulador numérico para $\mu = 9.10^{-5}$ e $n = 5.10^{11}$



(c) Densidade de Corrente gerada por simulador numérico para $\mu = 9.10^{-3}$ e $n = 1.10^{11}$



(d) Densidade de Corrente gerada por simulador numérico para $\mu = 9.10^{-2}$ e $n = 1.10^{10}$

Figura 4.11: Perfis de densidade de corrente utilizados na extração dos parâmetros a partir da técnica CELIV

4.5 Extensões

Uma vez comprovada a validade, a eficácia e a precisão na obtenção dos dados por parte do simulador, pode-se utilizá-lo com o intuito de melhor entender fenômenos que ocorrem no

laboratório e que muitas vezes podem, a princípio, se mostrarem inexplicáveis.

As próprias curvas geradas pela técnica CELIV podem de imediato auxiliar no entendimento de fenômenos experimentais, uma vez que esse comportamento transitório da técnica, caracterizado por uma resistência diferencial negativa, pode parecer estranho para um pesquisador que aplica uma tensão crescente no material e espera um aumento proporcional da corrente.

Além disso, a combinação de diferentes fenômenos durante a caracterização de um material também pode culminar em curvas que não possuem explicação imediata, como é possivelmente o caso para semicondutores orgânicos que sofrem dopagem não-intencional durante seu processo de fabricação e que, ao serem submetidos à uma injeção muito alta de portadores, tem dois processos combinados em seu perfil de corrente, como será apresentado nessa seção.

4.5.1 Corrente Limitada pela Carga Espacial

Essa seção tem como intuito a análise do impacto da combinação dos fenômenos existentes na técnica CELIV com os presentes na corrente limitada pela carga espacial, ambas apresentadas anteriormente. Ao final dessa análise, busca-se explicar uma curva experimental que possui comportamento similar ao encontrado quando da combinação dos dois fenômenos.

Para que a comparação aqui proposta seja válida, busca-se aplicar na entrada do simulador desenvolvido, dados próximos aos valores utilizados durante a obtenção da curva experimental sob análise. Dentre esses dados, talvez os mais relevantes sejam a mobilidade, a concentração dos portadores e a velocidade da rampa.

A seção seguinte procura explicar os valores utilizados para a velocidade da rampa.

4.5.1.1 Definição de velocidades de rampa experimentais

Para a obtenção dos dados experimentais, assim como para aplicação das tensões de entrada aos materiais, utilizou-se uma unidade de alimentação e medição (SMU, do inglês, *Source/Measurement Unit*) Keithley Model 2400 Series. Com intuito de determinar uma faixa de valores razoável para a velocidade de rampa a ser utilizada no simulador, consultou-se no manual do equipamento os tempos aproximados para a geração/obtenção de dados.

Nesse contexto, vale ressaltar o diagrama apresentado na Figura 4.12, que mostra todos os tempos a serem considerados na determinação da velocidade da rampa (A').

No menu do equipamento é possível estabelecer um valor para velocidade da curva a ser gerada/medida. Esse valor é utilizado na definição do tempo de integração do conversor A/D (período de tempo que o sinal de entrada é medido). É importante ressaltar que esse tempo de integração é definido, para cada modo de operação, com base em um valor de referência chamado *Power Line Cycles* (PLC). Esse valor, por sua vez, é definido com base na frequência da rede na qual o equipamento encontra-se ligado. Para uma frequência de 60 Hz, tem-se que 1 PLC é igual a 16.67ms (1/60).

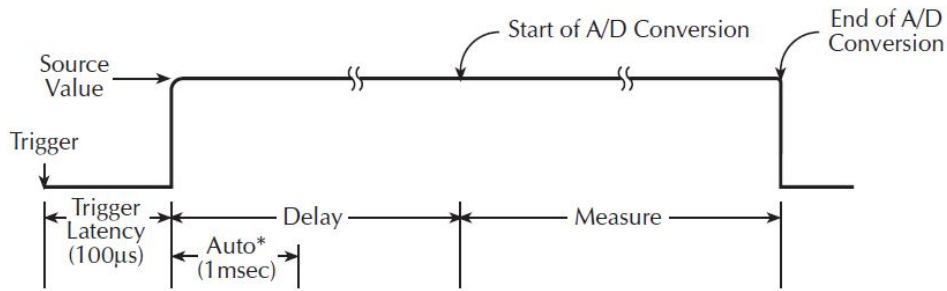


Figura 4.12: Diagrama temporal de medida para a unidade de alimentação e medição Keithley Model 2400 Series [3]

Sabendo-se o tempo que leva para a realização de cada medida, assim como o passo de tensão utilizado, pode-se determinar a velocidade da rampa:

$$A' = \frac{\delta V}{\delta t} \quad (4.5)$$

Na equação (4.5), o valor δt representa a soma de todos os valores mostrados na Figura 4.12 e δV o passo de tensão, que foi definido como sendo $\delta V = 10mV$.

Dessa maneira, é possível a determinação de uma faixa de valores razoável para a velocidade da rampa na simulação. A tabela 4.4 apresenta os modos de operação para o SMU, assim como os tempos PLC para cada um deles e o cálculo da velocidade final da rampa A' , considerando $\delta V = 10mV$.

Tabela 4.4: Modos de Operação SMU

Modos	Velocidade (PLC)	Velocidade da rampa ($A' - V/s$)
FAST	0.01	60
MED	0.10	6
NORMAL	1.00	0.6
HI ACCURACY	10.00	0.06

4.5.1.2 Resultados gerados: CELIV + SCLC

Por meio da simulação da Lei de Mott-Gurney, apresentada em (2.22) e da soma do resultado com a já simulada corrente para a técnica CELIV, é possível obter uma curva que combina o efeito transitório devido à extração dos portadores no equilíbrio, e que é responsável por gerar uma curva $V \times J$ caracterizada por uma resistência diferencial negativa, com a alta injeção de portadores, que provoca uma relação quadrática entre tensão e corrente que flui pelo material.

As Figuras 4.13 e 4.14, mostram o impacto da alteração da mobilidade no perfil da densidade de corrente (J) como função do tempo e da tensão, respectivamente.

Como esperado, tendo-se como base a equação (2.22), um aumento na mobilidade provoca um crescimento mais acentuado da parábola e ao mesmo tempo um pico de corrente maior, característico do efeito transiente da técnica CELIV.

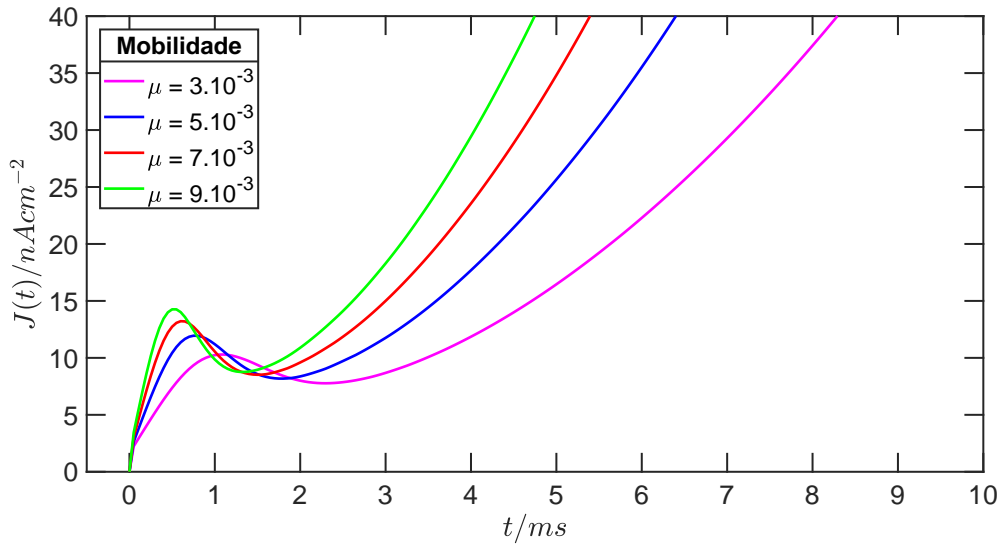


Figura 4.13: Resposta temporal da densidade de corrente J para a combinação da técnica CELIV com a SCLC considerando-se diversos valores de mobilidade μ . Resultado gerado por simulador numérico

É interessante ressaltar também, a possibilidade de gerar um gráfico da densidade de corrente J como função da tensão V . É evidente que o perfil da curva é o mesmo pois entre a figura 4.13 e 4.14 a única diferença está no eixo das abscissas e, como se sabe, a tensão é uma função linear do tempo. Tal gráfico torna possível a comparação imediata com curvas geradas experimentalmente, e que em geral são da forma $V \times J$.

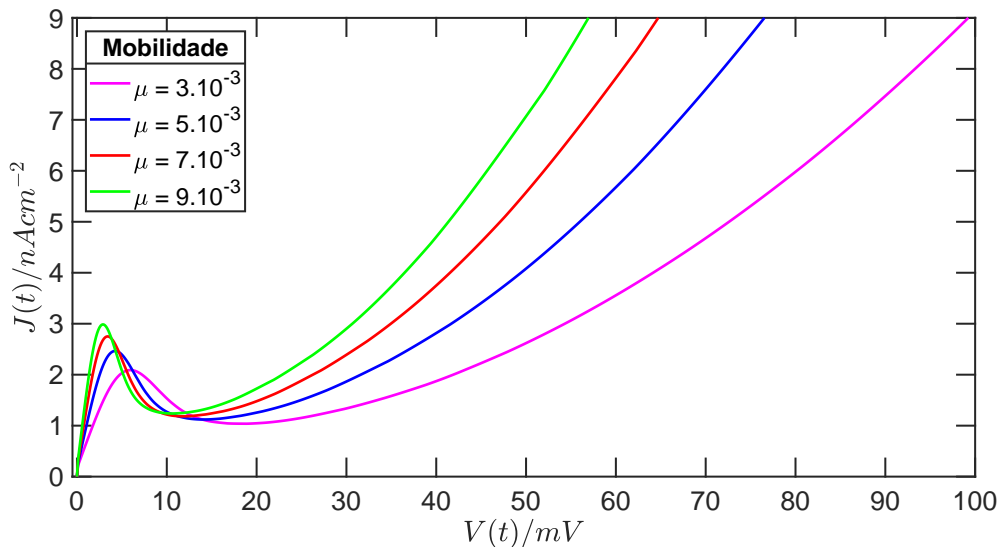


Figura 4.14: Curva $J \times V$ gerada por simulador numérico considerando-se diversos valores para mobilidade μ e que resalta resistência diferencial negativa

A Figura 4.15 mostra o impacto da alteração da velocidade da rampa no perfil da densidade de corrente (J) como função do tempo.

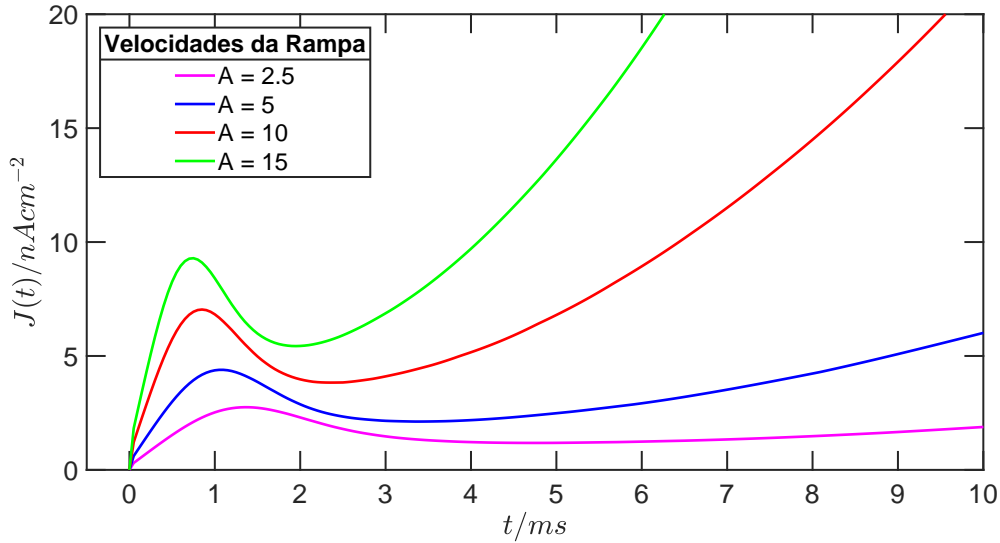


Figura 4.15: Resposta temporal da densidade de corrente J para a combinação da técnica CELIV com a SCLC considerando-se diversos valores de velocidade de rampa A' . Resultado gerado por simulador numérico

É imediata a relação entre o crescimento da corrente que flui pela amostra e a rampa de tensão aplicada. Tomando-se a derivada de ambos os lados da equação (2.22), temos:

$$\frac{dJ}{dt} = \frac{9\epsilon\mu_n}{8d^3} \frac{dV^2}{dt} \quad (4.6)$$

$$\frac{dJ}{dt} = \frac{18\epsilon\mu_n V}{8d^3} \frac{dV}{dt} \quad (4.7)$$

$$\frac{dJ}{dt} = \frac{9\epsilon\mu_n V}{4d^3} A' \quad (4.8)$$

A equação (4.8), deixa claro que quanto maior for a velocidade da rampa aplicada (A'), maior será o crescimento de J , como de fato se observa na Figura 4.15. Mesmo sem a utilização da prova matemática, espera-se tal comportamento sabendo o princípio de funcionamento da corrente limitada pela carga espacial. Um aumento mais rápido da tensão permite uma injeção de cargas mais acentuada e conseqüentemente um crescimento da corrente maior.

4.5.1.3 Comparação dos resultados do Simulador com dados Experimentais

Uma vez descrito o comportamento da curva $J \times V$ dada a combinação da técnica CELIV com a SCLC, pode-se analisar resultados obtidos experimentalmente.

A Figura apresentada em 4.16, mostra uma curva obtida experimentalmente ao se caracterizar uma amostra semicondutora para o polímero P3HT utilizando-se a estratégia da corrente limitada

pela carga espacial (SCLC). A princípio, a ocorrência da resistência diferencial negativa não tinha explicação imediata, pois apesar de tal fenômeno ser comum quando ocorre tunelamento, por exemplo, espera-se que a explicação para esse caso esteja em um nível não tão baixo.

É interessante ressaltar também que tal efeito transitório apenas ocorreu na primeira medida elétrica realizada na amostra, se aproximando ainda mais da suposição de que tal curva seria explicada pela superposição dos efeitos da alta injeção de portadores e da extração de portadores no equilíbrio que, uma vez extraídos da amostra não poderiam mais contribuir para a corrente. Em se tratando de materiais orgânicos vale ainda ressaltar que tais portadores extraídos podem ser fruto de dopagem não intencional.

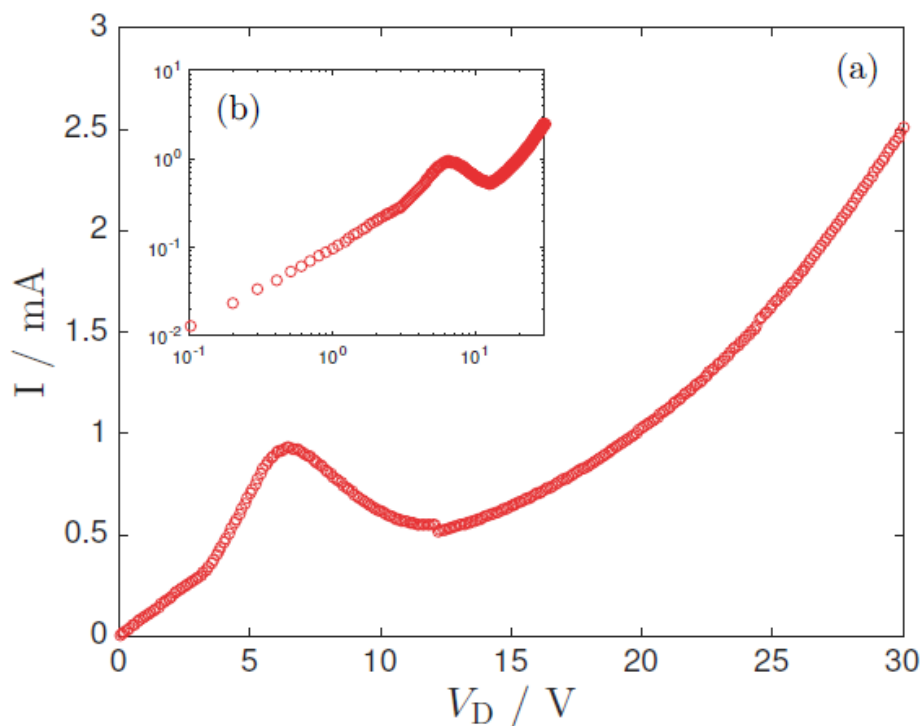


Figura 4.16: Curva $I \times V$ obtida experimentalmente destacando resistência diferencial negativa e comportamento transitório da corrente

Capítulo 5

Conclusões

Esse trabalho se baseou no desenvolvimento de um simulador computacional da técnica CELIV, que constitui uma das principais técnicas de caracterização de amostras orgânicas semicondutoras. Se destaca, principalmente, por permitir a obtenção tanto da mobilidade μ quanto da densidade dos portadores n por meio da análise do comportamento transitório da densidade de corrente que flui por um material quando da aplicação de uma tensão crescente.

Vale ressaltar que a determinação de ambas variáveis de maneira concomitante é de grande importância no âmbito dos semicondutores orgânicos, os quais são muitas vezes produzidos em ambiente atmosférico, estando em constante contato com oxigênio e umidade, os quais podem acarretar dopagem não intencional no material.

Uma vez entendido os fenômenos e as equações que regem a técnica CELIV, torna-se possível a análise das curvas geradas pelo simulador de maneira mais cautelosa. Tendo-se em mente o funcionamento de todo o processo de extração dos portadores de carga no equilíbrio, fica evidente como cada variável afeta o perfil da densidade de corrente e os gráficos de $V \times J$.

De maneira geral, o simulador da técnica se baseou na resolução das equações necessárias para determinação da densidade de corrente. A se destacar, a Equação diferencial de Riccati, que rege o comportamento da profundidade de extração $l(t)$, que por sua vez é crucial para a determinação da corrente que flui no dispositivo. Ressalta-se aqui, a importância da resolução da equação (??) em sua forma completa, uma vez que, apesar de possuir baixa mobilidade, os materiais orgânicos não possuem condutividade tão baixa a ponto da aproximação de baixa condutividade ser satisfatória na construção do perfil de corrente. Em outras palavras, tem-se que o campo elétrico interno da amostra impacta de maneira considerável o modo como as cargas são extraídas e, conseqüentemente, a corrente que se estabelece no material.

Vale ressaltar, que o desenvolvimento do simulador foi feito utilizando-se uma abordagem puramente numérica, com intuito de acelerar o processamento dos dados e permitir a construção de extensões para o simulador, como de fato foi feito, sem que houvesse problemas computacionais. No entanto, com intuito de corroborar os dados gerados numericamente, simularam-se também resultados analíticos propostos na literatura, que se mostraram em concordância com os do simulador.

Após a constatação da eficácia do simulador numérico em gerar as curvas esperadas, realizou-se a extração dos dados a partir do comportamento transiente da curva da densidade de corrente, o que confirmou a precisão da curva gerada.

Por fim realizou-se a combinação de dois fenômenos. O primeiro, e foco do trabalho aqui desenvolvido, caracterizado pela extração de cargas no equilíbrio e por uma resistência diferencial negativa. O segundo, caracterizado por uma alta taxa de injeção de portadores, capaz de alterar o campo elétrico interno do material e provocar uma dependência quadrática da corrente com relação à tensão aplicada à amostra. O resultado da combinação dessas duas técnicas (CELIV + SCLC) foi confrontado com uma curva experimental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] JAISWAL, M.; MENON, R. Polymer electronic materials: a review of charge transport. *Polymer international*, Wiley Online Library, v. 55, n. 12, p. 1371–1384, 2006.
- [2] LORRMANN, J. et al. Charge carrier extraction by linearly increasing voltage: Analytic framework and ambipolar transients. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 108, n. 11, p. 113705, 2010.
- [3] INSTRUMENTS, I. K. 2400 series source meter user manual. *Seventh Printing, Cleveland, Ohio, USA*, 2002.
- [4] KREBS, F. C. Air stable polymer photovoltaics based on a process free from vacuum steps and fullerenes. *Solar energy materials and solar cells*, Elsevier, v. 92, n. 7, p. 715–726, 2008.
- [5] JØRGENSEN, M.; NORRMAN, K.; KREBS, F. C. Stability/degradation of polymer solar cells. *Solar energy materials and solar cells*, Elsevier, v. 92, n. 7, p. 686–714, 2008.
- [6] ABDOU, M. S. et al. Interaction of oxygen with conjugated polymers: Charge transfer complex formation with poly (3-alkylthiophenes). *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 119, n. 19, p. 4518–4524, 1997.
- [7] SEEMANN, A. et al. Reversible and irreversible degradation of organic solar cell performance by oxygen. *Solar Energy*, Elsevier, v. 85, n. 6, p. 1238–1249, 2011.
- [8] NEAMEN, D. A. et al. *Semiconductor physics and devices*. [S.l.]: McGraw-Hill New York, 1997.
- [9] JR, W. H. H.; BUCK, J. A. *Eletromagnetismo*. [S.l.]: Bookman Editora, 2013.
- [10] ROSE, A. Space-charge-limited currents in solids. *Physical Review*, APS, v. 97, n. 6, p. 1538, 1955.
- [11] KAO, K. C. Electrical transport in solids with particular reference to organic semiconductors. *International series in the science of the Solid State*, Pergamon Press, 1981.
- [12] MOTT, N. F.; GURNEY, R. W. Electronic processes in ionic crystals. Clarendon Press, 1940.
- [13] STEPHEN, M. et al. Charge transport and its characterization using photo-celiv in bulk heterojunction solar cells. *Polymer International*, Wiley Online Library, v. 66, n. 1, p. 13–25, 2017.

ANEXOS

I. CÓDIGOS IMPLEMENTADOS - MATLAB

Função Main

```
1 function main
2 t1 = [10^-8:5*10^-5: 1];
3 tp = 0.06;
4 tdelay = 10^-8;
5 length(t1);
6 e = 1.6*10^-19;
7 n = 5*10^11;
8 d = 5*10^-4;
9 ep = 8.85*10^-15;
10 ep0 = 3.7;
11 mu= [3*10^-3 5*10^-3 7*10^-3 9*10^-3 15*10^-3];
12 A = [2.5 5 10 15];
13
14
15
16 for k = 1:length(A)
17     for z = 1:length(mu)
18 Aprime(k,z) = (2.*((ep)^2).*((ep0).^2).*A(k))./(((e)^2).*((n)^2).*((d)
19         ^2).*mu(z));
20     end
21 end
22 %%%%%%%%%%%%%% CHAMADA DAS FUNÇÕES %%%%%%%%%%%%%%
23
24 %Comparação dos resultados de baixa condutividade com o caso geral
25 [timen ,ln ,ldlow ,llow ,jn ,jn1 ,nexttract ,muextract] = numerical_sol(t1 ,
26     tdelay ,tp ,e ,n ,d ,ep ,ep0 ,mu,A, Aprime);
27 % Comparação dos resultados Analitico e Numérico
28 [timen ,ln ,jn] = numerical_sol(t1 ,tdelay ,tp ,e ,n ,d ,ep ,ep0 ,mu,A, Aprime);
29 [timea ,la ,ja] = analytical_sol(t1 ,tdelay ,tp ,e ,n ,d ,ep ,ep0 ,mu,A, Aprime);
30 [timeairy ,lairy ,jairy] = airy_sol(t1 ,tdelay ,tp ,e ,n ,d ,ep ,ep0 ,mu,A,
31     Aprime);
32 %
33 % Extensão – Space charge Limited Current (SCLC)
34 [timen ,ln ,jnsclc ,Vscclc] = numerical_sol_SCLC(t1 ,tdelay ,tp ,e ,n ,d ,ep ,ep0
```

```

    ,mu,A,Aprime);
34 [timea ,la ,jnsclca ,Vscclca] = analytical_sol(t1 ,tdelay ,tp ,e ,n,d,ep ,ep0 ,
    mu,A,Aprime);
35
36 % Extração dos dados de mobilidade e concentração dos portadores a
    partir
37 % das curvas.
38 [timen ,ln ,jn ,nextract ,muextract] = numerical_sol(t1 ,tdelay ,tp ,e ,n,d,ep
    ,ep0 ,mu,A,Aprime);
39 %
40 %
41 %
42 %
43 %%%%%%%%%% PLOTS %%%%%%%%%%
44
45 % Figure settings for publications
46
47
48 % The new defaults will not take effect if there are any open figures.
    To
49 % use them, we close all figures , and then repeat the first example.
50 % close all;
51
52
53 % Default settings: Default + Object type + Property
54
55
56 % Object type: Line
57 set (0 , 'DefaultLineLineWidth' ,2);
58 set (0 , 'DefaultLineMarkerSize' ,8);
59
60
61 % Object type: Axes
62 set (0 , 'DefaultAxesFontName' , 'Arial' );
63 set (0 , 'DefaultAxesFontSize' ,20);
64 set (0 , 'DefaultAxesLineWidth' ,1.5);
65 set (0 , 'DefaultAxesTickLength' ,[0.02 0.02]);
66 set (0 , 'DefaultAxesUnits' , 'normalized' );
67 set (0 , 'DefaultAxesOuterPosition' , [0 0 1 1]);
68 set (0 , 'DefaultAxesPosition' ,[0.15 0.15 0.7 0.7]);
69
70

```

```

71 % Object type: Text
72 set(0, 'DefaultTextFontName', 'Arial');
73 set(0, 'DefaultTextFontSize', 16);
74 set(0, 'DefaultTextInterpreter', 'remove')
75
76
77 loglog(timen(:,1,4), ln(:,1,4), '-g', timen(:,1,4), ldlow(:,1,4), '-m');
78 axis([0.01 10 10^-4 100])
79 xlabel({'$t/t_{tr}$'}, 'Interpreter', 'Latex');
80 ylabel({'$I(t)/d$'}, 'Interpreter', 'Latex');
81 lgd = legend({'General Solution', 'Low Conductivity'}, 'Location', 'northwest');
82 title(lgd, 'Low Conductivity', 'Interpreter', 'Latex')
83 set(gcf, 'Position', get(0, 'Screensize'));
84 print('Low_Conductivity_A25_full', '-depsc')
85
86
87
88
89
90 end

```

Função - Solução Analítica Direta

```

1
2 function [t1, lsol, jnorm] = airy_sol(t1, tdelay, tp, e, n, d, ep, ep0, mu, A,
   Aprime)
3
4 syms L(t) t
5 analy_eqn = diff(L, t, 2) == (((e) .* (n) .* (mu) .* (mu) .* (A)) ./ (2 * (ep) .* (ep0)
   .* (d) .* (d))) * t * L;
6 DL1 = diff(L, t);
7 DL2 = diff(L, t, 2);
8 cond = [L(0) == 1 DL1(0) == 0];
9 Lsol(t) = dsolve(analy_eqn, cond);
10
11
12 ll(t) = diff(Lsol, t) .* ((2 * (ep) .* (ep0) .* (d) .* (d)) ./ ((e) .* (n) .* (mu) .* (mu)
   .* (A))) .* (1 ./ (Lsol(t)));
13 td = (((e) .* (n) .* (mu) .* (sqrt(Aprime))) ./ ((2 * (ep) .* (ep0)))) * t1;
14 lsol = abs(double(subs(ll(t), t, t1)));
15 ld = lsol ./ d;

```

```

16
17 jd_airy = zeros(length(t1),1);
18 jnorm = zeros(length(t1),1);
19
20     for m = 1:length(t1)
21         if ld(m) <= 1
22             jd_airy(m) = Aprime + (1-ld(m)) .* ((2.*sqrt(Aprime).*td(m))-
23                 ld(m).^2) ;
24             jnorm(m) = (((e)^2).*((n)^2).*d.*mu)./(2*(ep).*ep0)) .*
25                 jd_airy(m);
26         else
27             jd_airy(m) = Aprime;
28             jnorm(m) = (((e)^2).*((n)^2).*d.*mu)./(2*(ep).*ep0)) .*
29                 jd_airy(m);
30         end
31     end
32 end

```


Função - Solução Analítica Indireta

```

1
2 function [t1,l,jnorm,Vsclc] = analytical_sol(t1,tdelay,tp,e,n,d,ep,ep0,
      mu,A,Aprime)
3
4     tad = zeros(length(t1),length(mu));
5     lad = zeros(length(t1),length(mu));
6     jd_analytical = zeros(length(t1),length(mu));
7     jnorm = zeros(length(t1),length(mu));
8
9     for k = 1:length(A)
10        for z = 1:length(mu)
11
12            Chi(z,:,k) = (((e*n*mu(z)*mu(z)*A(k))/(2*ep*ep0*d*d)).*(t1.^3)
      ).^(1/3));
13
14            l(z,:,k) = (((mu(z)*A(k))./(d.*(Chi(z,:,k).^2))).*(t1.^2)).*((
      (sqrt(3).*airy(1,Chi(z,:,k))) + airy(3,Chi(z,:,k)))./( (sqrt
      (3).*airy(0,Chi(z,:,k))) + airy(2,Chi(z,:,k))));
15
16
17
18            tad(:,z,k) = (((e).*(n).*(mu(z)).*(sqrt(Aprime(k,z)))))./(2*(ep
      ).*(ep0))).*t1;
19            lad(:,z,k) = l(z,:,k)./d;
20            t(:,z,k) = tad(:,z,k)./((((e).*(n).*(mu(z)).*(sqrt(Aprime(k,z)))
      )./(2*(ep).*(ep0))));
21
22
23            for m = 1:length(t1)
24                if t(m,z,k) <= tdelay
25                    jnorm(m,z,k) = 0;
26                else
27                    if lad(m,z,k) <= 1
28                        jsclc(m,z,k) = (9.*(ep).*(ep0).*(mu(z)).*(Vsclc(m,z
      ,k)).^2)./(8.*(d).^3);
29                        jd_analytical(m,z,k) = Aprime(k,z) + (1-lad(m,z,k))
      .*((2.*sqrt(Aprime(k,z)).*tad(m,z,k))-lad(m,z,k)
      ).^2);
30                        jnorm(m,z,k) = (((e)^2).*((n)^2).*d.*mu(z))./(2*(
      ep).*(ep0)).*jd_analytical(m,z,k) + jsclc(m,z,

```

```

        k);
31     else
32     jsclc(m,z,k) = (9.*(ep).*(ep0).*(mu(z)).*(Vsclc(m,z
        ,k)).^2)./(8.*(d).^3);
33     jd_analytical(m,z,k) = Aprime(k,z);
34     jnorm(m,z,k) = (((e)^2).*((n)^2).*d.*mu(z))./(2*(
        ep).*(ep0)).*jd_analytical(m,z,k) + jsclc(m,z,
        k);
35     end
36     end
37     end
38     end
39     end
40 end

```

Função - Solução Numérica

```

1
2 function [t,y,jnorm,nextract,muextract] = numerical_sol(t1,tdelay,tp,e,
   n,d,ep,ep0,mu,A,Aprime)
3
4     ic = 0;
5     td = zeros(length(t1),length(mu),length(A));
6     ld = zeros(length(t1),length(mu),length(A));
7     jd = zeros(length(t1),length(mu),length(A));
8     jnorm = zeros(length(t1),length(mu),length(A));
9     for k = 1:length(A)
10         for z = 1:length(mu)
11
12             [t(:,z,k),y(:,z,k)] = ode15s(@(t,y) odefun(t,y,tdelay,tp,e,
   n,d,ep,ep0,mu(z),A(k),Aprime(k,z)), t1, ic);
13
14             % [td(:,z,k),ld(:,z,k)] = ode15s(@(t2,y2) odefun2(t2,y2,
   tdelay,tp,e,n,d,ep,ep0,mu(z),A(k),Aprime(k,z)), t1, ic);
15
16
17             td(:,z,k) = (((e).*(n).*(mu(z)).*(sqrt(Aprime(k,z))))
   ./((2*(ep).*(ep0)))).*t(:,z,k);
18             ld(:,z,k) = y(:,z,k)./d;
19
20             jd(:,z,k) = Aprime(k,z) + (1-ld(:,z,k)).*((2.*sqrt(Aprime(
   k,z)).*td(:,z,k))-ld(:,z,k).^2) ;
21
22             llow(:,z,k) = ((mu(z).*A(k))./(2.*d)).*((t(:,z,k)).^2);
23             ldlow(:,z,k) = llow(:,z,k)./d;
24
25         jmax = 0;
26         tmax = 0;
27
28         for m = 1:length(t1)
29             if t(m,z,k) <= tdelay | t(m,z,k) >= tp
30                 jnorm(m,z,k) = 0;
31             else
32                 if ld(m,z,k)<= 1
33                     jd(m,z,k) = Aprime(k,z) + (1-ld(m,z,k)).*((2.*sqrt(
   Aprime(k,z)).*td(m,z,k))-ld(m,z,k).^2) ;
34                     jnorm(m,z,k) = (((e)^2).*((n)^2).*d.*mu(z))./(2*(

```

```

35         ep).*(ep0))).*jd(m,z,k);
36         if z == 1 && k == 4
37             if jnorm(m,z,k) > jmax;
38                 jmax = jnorm(m,z,k);
39                 tmax = t(m,z,k);
40                 j0 = ((ep).*(ep0).*(A(k)))./(d);
41                 jdelta = jmax - j0;
42         nextract = (((ep).*(ep0).*(A(k)).*(tmax))./((0.455).*(e).*(
43             d.^2))).*((1 + (0.238).*(jdelta./j0)).^(1.055)).*(jdelta
44             ./j0);
45         muextract = ((d.^2)./(2.*A(k).*(tmax.^2))).*(((1./(6.2.*(1
46             + 0.002.*(jdelta./j0)))) + (1./(1 + 0.12.*(jdelta./j0)))
47             ).^2);
48         else
49             end
50         else
51             jd(m,z,k) = Aprime(k,z);
52             jnorm(m,z,k) = (((e)^2).*((n)^2).*d.*mu(z))./(2*(
53             ep).*(ep0))).*jd(m,z,k);
54         end
55     end
56     for m1 = 1:length(t1)
57         if t(m1,z,k) <= tdelay | t(m1,z,k) >= tp
58             jnorm1(m1,z,k) = 0;
59         else
60             if ldlow(m1,z,k) <= 1
61                 jd1(m1,z,k) = Aprime(k,z) + (1-ldlow(m1,z,k))
62                 .*((2.*sqrt(Aprime(k,z)).*td(m1,z,k))-ldlow(m1,
63                 z,k).^2);
64                 jnorm1(m1,z,k) = (((e)^2).*((n)^2).*d.*mu(z))
65                 ./((2*(ep).*(ep0))).*jd1(m1,z,k);
66             else
67                 jd1(m1,z,k) = Aprime(k,z);
68                 jnorm1(m1,z,k) = (((e)^2).*((n)^2).*d.*mu(z))
69                 ./((2*(ep).*(ep0))).*jd1(m1,z,k);

```

```

67         end
68     end
69 end
70
71     end
72 end
73 end

```

Função - Solução Equação Diferencial de Riccati

```

1 function dydt = odefun(t, y, tdelay, tp, e, n, d, ep, ep0, mu, A, Aprime)
2 dydt = -(((e.*n.*mu)./(2.*ep.*ep0.*d))*(y.^2))+ (((mu.*A)./(d)).*t);
3 dydt = dydt(:);
4 length(dydt);
5 end

```

Função - Solução Equação Diferencial de Riccati Adimensional

```

1 function dlldtd = odefun2(td, ld, tdelay, tp, e, n, d, ep, ep0, mu, A, Aprime)
2 dlldtd = -((ld.^2)./(sqrt(Aprime))) + (2.*td);
3 dlldtd = dlldtd(:);
4 length(dlldtd);
5 end

```

Função - Solução Numérica - CELIV + SCLC

```

1
2 function [t,y,jnorm,Vsclc] = numerical_sol_SCLC(t1,tdelay,tp,e,n,d,ep,
   ep0,mu,A,Aprime)
3     ic = 0;
4     td = zeros(length(t1),length(mu),length(A));
5     ld = zeros(length(t1),length(mu),length(A));
6     jd = zeros(length(t1),length(mu),length(A));
7     jnorm = zeros(length(t1),length(mu),length(A));
8     Vsclc = zeros(length(t1),length(mu),length(A));
9
10    for k = 1:length(A)
11        for z = 1:length(mu)
12
13            t2 = (((e).(n).(mu(z)).*(sqrt(Aprime(k,z))))./((2*(ep).(ep0)
   )))).*t1;
14
15            [td(:,z,k),ld(:,z,k)] = ode15s(@(td,ld) odefun2(td,ld,
   tdelay,tp,e,n,d,ep,ep0,mu(z),A(k),Aprime(k,z)), t2, ic);
16
17            y(:,z,k) = ld(:,z,k).*d;
18
19            t(:,z,k) = td(:,z,k)./(((e).(n).(mu(z)).*(sqrt(Aprime(k,z)
   ))))./((2*(ep).(ep0))));
20
21            Vsclc(:,z,k) = A(k).*t(:,z,k);
22
23            llow(:,z,k) = ((mu(z).*A(k))./(2.*d)).*((t(:,z,k)).^2);
24            ldlow(:,z,k) = llow(:,z,k)./d;
25
26
27            for m = 1:length(t1)
28                if t(m,z,k) <= tdelay | t(m,z,k) >= tp
29
30                    jnorm(m,z,k) = 0;
31                else
32                    if ld(m,z,k) <= 1
33                        jsclc(m,z,k) = (9.*(ep).(ep0).(mu(z)).*(Vsclc(m,z,
   k)).^2)./(8.*(d).^3);
34                        jd(m,z,k) = Aprime(k,z) + (1-ld(m,z,k)).*((2.*sqrt(
   Aprime(k,z)).*td(m,z,k)-ld(m,z,k).^2);

```

```

35      jnorm(m,z,k) = (((e)^2).*((n)^2).*d.*mu(z))./(2*(
          ep).*(ep0))).*jd(m,z,k) + jsclc(m,z,k);
36      else
37      jsclc(m,z,k) = (9.*(ep).*(ep0).*(mu(z)).*(Vscle(m,z
          ,k)).^2)./(8.*(d).^3);
38      jd(m,z,k) = Aprime(k,z);
39      jnorm(m,z,k) = (((e)^2).*((n)^2).*d.*mu(z))./(2*(
          ep).*(ep0))).*jd(m,z,k)+ jsclc(m,z,k);
40      end
41      end
42      end
43      end
44      end
45      end

```