

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**  
Departamento de Electricidad y Magnetismo



TESIS DOCTORAL

**Corrientes térmicamente estimuladas en polímeros amorfos  
: fotogeneración y transporte de carga**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Joaquín Plans Portabella**

DIRECTOR:

**Francisco José Balta Calleja**

Madrid, 2015



TP  
1984  
121

x-53-021495-8

Joaquín Plans Portabella

CORRIENTES TERMICAMENTE ESTIMULADAS EN POLIMEROS AMORFOS: FOTOGENERACION  
Y TRANSPORTE DE CARGA

Departamento de Electricidad y Magnetismo  
Facultad de Ciencias Físicas  
Universidad Complutense de Madrid  
1984



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 121/84

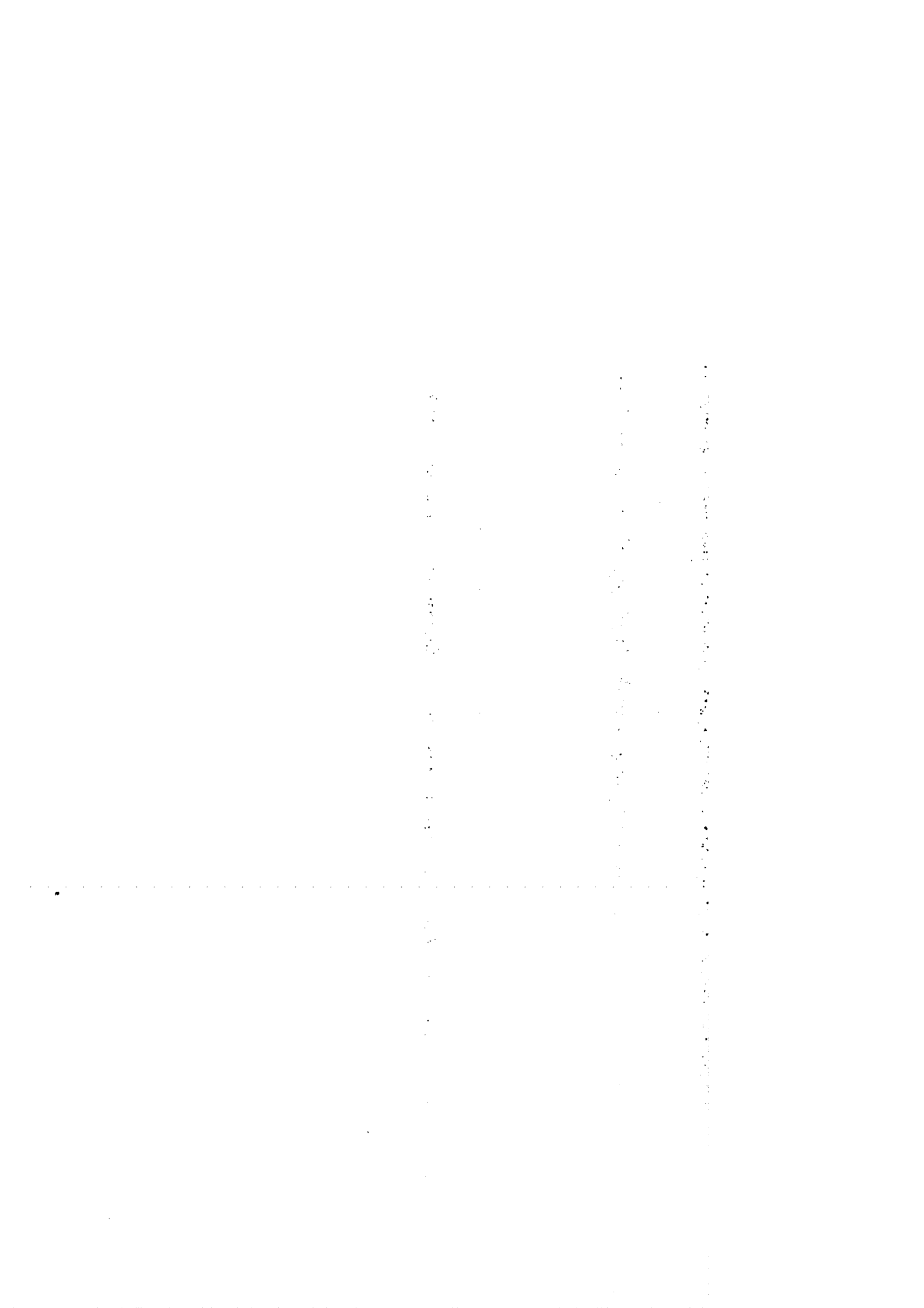
© Joaquín Plans Portabella  
Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía  
Noviciado, 3 Madrid-8  
Madrid, 1984  
Xerox 9200 XB 480  
Depósito Legal: M-19163-1984

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS  
Departamento de Electricidad y Magnetismo

" CORRIENTES TERMICAMENTE ESTIMULADAS EN POLIMEROS AMORFOS :  
FOTOGENERACION Y TRANSPORTE DE CARGA "

Memoria presentada por  
JOAQUIN PLANS PORTABELLA  
para optar al grado de  
Doctor en Ciencias Físicas  
Madrid, 1981

Director :  
Francisco José Balta Calleja  
Investigador Científico del C.S.I.C.



## INDICE

	<u>Pag.</u>
PROLOGO .....	1
<b>0. <u>INTRODUCCION</u> .....</b>	<b>5</b>
<b>1. TRANSPORTE DE PORTADORES DE CARGA EN SOLIDOS DESORDENADOS .....</b>	<b>6</b>
1.1. NOCIONES GENERALES .....	6
1.2. ECUACIONES DE TRANSPORTE .....	12
1.2.1. Modelo de multicepos .....	13
1.2.2. Modelo de saltos: .....	15
A) Modelo de Scher y Montroll .....	16
B) Soluciones del modelo de Scher y Montroll para dos casos específicos .....	19
1.3. CENTROS COULOMBIANOS .....	22
1.3.1. Modelo de Poole-Frenkel para un centro donador/aceptor ...	23
1.3.2. Modelo de Onsager para un centro donador/aceptor .....	24
1.3.3. Modelo de Onsager para la recombinación de pares .....	25
<b>2. METODOS DE MEDIDA: ESTADO ACTUAL .....</b>	<b>27</b>
2.1. TIEMPO DE VUELO (TOF) .....	27
2.2. CORRIENTES TERMICAMENTE ESTIMULADAS (TSC) .....	31
2.2.1. Modelo clásicos de Termoluminiscencia (TL) y de Corrientes térmicamente estimuladas (TSC) .....	31
2.2.2. Transporte de portadores de carga en un pico de corrientes térmicamente estimuladas .....	36
<b>3. OBJETIVOS Y ORGANIZACION DEL TRABAJO .....</b>	<b>38</b>
<b>I. <u>PARTE EXPERIMENTAL</u> .....</b>	<b>40</b>
1. ASPECTOS PRELIMINARES .....	41
2. PREPARACION DE LAS MUESTRAS .....	42
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	42
4. RESULTADOS .....	48
4.1. Poli(N-vinil carbazol) amorfo .....	50
4.2. Poli(N-vinil carbazol) tratado térmicamente .....	53

	<u>Pag.</u>
<b>II. CONTRIBUCION TEORICA</b> .....	61
<b>1. TEORIA DEL PICO DE CORRIENTES TERMICAMENTE ESTIMULADAS DE TRANSPORTE PARA SISTEMAS MULTICEPOS</b> .....	62
1.1. CONSIDERACIONES GENERALES .....	62
1.2. ECUACIONES DEL PICO DE CORRIENTES TERMICAMENTE ESTIMULADAS DE TRANSPORTE .....	66
1.3. TEMPERATURA Y POSICION DEL MAXIMO .....	74
1.4. CALENTAMIENTO POR CICLOS PARCIALES Y CRECIMIENTO INICIAL DE LA CORRIENTE .....	78
1.5. CRITERIO DEL NIVEL CRITICO .....	84
1.6. APLICACION DE LA TEORIA A DOS DISTRIBUCIONES DE CEPOS ESPECIFICAS .....	85
1.6.1. Nivel aislado de cepos: .....	85
A) Posición del máximo .....	86
B) Crecimiento inicial de la corriente .....	88
1.6.2. Distribución exponencial de cepos: .....	90
A) Posición del máximo .....	93
B) Criterio experimental de dispersión para un pico de transporte .....	97
C) Calentamiento por ciclos parciales .....	99
1.7. ALGUNAS EXTENSIONES DEL MODELO DE UNA DISTRIBUCION EXPONENCIAL .....	101
<b>2. MODELO PARA UN PICO DE CORRIENTES TERMICAMENTE ESTIMULADAS DE TRANSPORTE PARA UN SISTEMA CON CENTROS DE SALTO ESPACIALMENTE DESORDENADOS</b> .....	105
2.1. TIEMPO - $\xi$ DE SALTO Y DISTRIBUCION DE TIEMPOS - $\xi$ DE SALTO ...	105
2.2. MODELO DE RECORRIDOS ALEATORIOS CON $\xi$ COMO VARIABLE CONTINUA .....	109
2.2.1. Sistema con una única probabilidad de transición .....	110
2.2.2. Sistema con una distribución aleatoria de centros de salto isoenergéticos .....	113
2.3. CRITERIO DE DISPERSION PARA UN PICO DE TRANSPORTE EN UN SISTEMA CON CENTROS DE SALTO ESPACIALMENTE DESORDENADOS ....	116
2.4. MODELO DE TRANSPORTE POR SALTOS, CONTROLADO POR CEPOS .....	119
<b>3. CENTROS COULOMBIAOS</b> .....	122
<b>3.1. CORRIENTES TERMICAMENTE ESTIMULADAS DE TRANSPORTE CONTROLADO POR CEPOS COULOMBIAOS</b> .....	123
3.1.1. Ecuaciones de corrientes térmicamente estimuladas de transporte para una probabilidad arbitraria de lanzamiento .....	123
3.1.2. Tratamiento de Poole-Frenkel .....	128

	<u>Pag.</u>
3.1.3. Tratamiento de Onsager: disociación en una sola fase ....	130
3.1.4. Tratamiento de Onsager: disociación en dos fases .....	132
3.2 CENTROS DE RECOMBINACION Y FOTOGENERACION .....	137
3.3. CORRIENTES TERMICAMENTE ESTIMULADAS DE TRANSPORTE POR SALTOS, CONTROLADO POR CEPOS COULOMBIAOS PROFUNDOS .....	140
<b>III. <u>DISCUSION E INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES</u> .....</b>	<b>146</b>
1. COMENTARIOS GENERALES .....	147
1.1. ESPECTROS DE CORRIENTES TERMICAMENTE ESTIMULADAS DE TRANSPORTE EN POLI(N-VINIL CARBAZOL) AMORFO .....	148
1.2. ESPECTROS DE CORRIENTES TERMICAMENTE ESTIMULADAS DE TRANSPORTE EN POLI(N-VINIL CARBAZOL) TRATADO TERMICAMENTE .....	151
1.3. ESPECTROS DE CORRIENTES TERMICAMENTE ESTIMULADAS EN MUESTRAS COMPLEJAS DE POLI(N-VINIL CARBAZOL) Y POLICARBONATO .....	162
<b>IV. <u>CONCLUSIONES</u> .....</b>	<b>168</b>
1. MODELO DE CORRIENTES TERMICAMENTE ESTIMULADAS DE TRANSPORTE PARA SISTEMAS MULTICEPOS .....	169
2. MODELO DE CORRIENTES TERMICAMENTE ESTIMULADAS DE TRANSPORTE PARA SISTEMAS CON CENTROS DE SALTO ISOENERGETICOS ESPACIALMENTE DESORDENADOS .....	171
3. MODELO DE CORRIENTES TERMICAMENTE ESTIMULADAS DE TRANSPORTE CONTROLADO POR CEPOS COULOMBIAOS .....	173
4. COMPARACION DE DATOS EXPERIMENTALES Y PREDICCIONES TEORICAS .....	175



## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se inició en el Centro de Estudios Moleculares y Macromoleculares, sito en la ciudad de Lódź (Polonia), durante el periodo de disfrute de una beca de intercambio del C.S.I.C. con la Academia de Ciencias Polaca. El tema de la tesis se originó pues en la tradición y estudios que el Laboratorio de Física del mencionado Centro había desarrollado previamente en el campo de las propiedades eléctricas de los polímeros amorfos. Por todo ello quiero expresar mi agradecimiento al Prof. M. Kryszewski, Jefe del citado Laboratorio, por haberme brindado la inestimable oportunidad de trabajar en su grupo; a los doctores M. Zielinski, J. Ulanski y K. Jeszka por la fructífera colaboración y orientación científica que me dedicaron durante mi estancia en Lódź (Polonia), así como al Licenciado T. Swiderski y al técnico M. Stasiak.

Deseo expresar muy especialmente mi gratitud y reconocimiento al Dr. F.J. Baltá Calleja, Investigador Científico del C.S.I.C., Vicedirector del Instituto de Estructura de la Materia, Jefe de la Unidad Estructural de Física Macromolecular de dicho Instituto, por la dirección de la presente Tesis Doctoral y por su eficaz ayuda en la realización de la misma.

Deseo también agradecer al Prof. M. Rodríguez Vidal el haber aceptado ser ponente de esta Tesis

Quiero además manifestar mi agradecimiento a la Sra. M.E. Montesinos Huici por el cuidadoso mecanografiado realizado, así como a todos los componentes del Grupo de Física Macromolecular por la diversas sugerencias que han contribuido a mejorar la presentación del trabajo.



1

PROLOGO

### PROLOGO

Los procesos de fotogeneración (1,2,3) y transporte (4,5) de cargas eléctricas en semiconductores y sólidos amorfos han sido temas de interés teórico y experimental cada vez más creciente durante los últimos años. Este interés se debe, en parte, a la aplicación de los sólidos amorfos en diversas técnicas de conversión de energía, xerografía, etc. Por otra parte, entre los materiales orgánicos de posible aplicación, los sólidos poliméricos parecen ofrecer importantes ventajas sobre los sólidos convencionales de bajo peso molecular, debido primordialmente a su bajo coste industrial. De aquí que la investigación de polímeros amorfos fotoconductores sea actualmente un objetivo prioritario de investigación en muchas industrias, interesadas en mejorar las propiedades eléctricas de estos sólidos para luego utilizarlas en la fabricación de células solares u otros problemas afines. Entre los polímeros investigados, el Poli(N-vinil carbazol) y sus complejos con aceptores de bajo peso molecular son los más frecuentemente estudiados, al menos en lo que concierne a fotoconductividad y transporte eléctrico, y suelen servir como sustancias modelo para este tipo de investigaciones.

Desafortunadamente, el proceso de transporte de carga eléctrica en sólidos amorfos es un problema complejo, aún no clarificado. Es bien sabido que el mecanismo de transporte eléctrico en cristales iónicos inorgánicos se puede describir satisfactoriamente a la luz del modelo teórico de bandas (6,7). Por otro lado el modelo de bandas se considera generalmente válido para sólidos inorgánicos desordenados. En este caso los estados-localizados que aparecen debido al desorden (8,9) se distribuyen a lo largo de la banda de energía prohibida (cepos) (4,5). Sin embargo, la descripción de bandas es ciertamente dudosa para sólidos moleculares, aún en el caso límite de una red perfectamente cristalina. Ello se debe a que el solapamiento electrónico e interacción entre moléculas adyacentes es muy débil (fuerzas de van der Waals) (10,11). De ahí que para sistemas moleculares

parezca más apropiado una descripción del proceso de transporte en base a un mecanismo de "saltos", térmicamente activados, de los portadores entre estados-localizados vecinos (4). Aún así, el modelo de transporte en bandas, controlado por una distribución de cepos, no se descarta definitivamente para estos sistemas, ya que resulta útil para explicar algunos de los fenómenos experimentales observados. Recientemente se ha sugerido un mecanismo mixto, en el que los portadores viajan a través de una banda de "centros de salto", pero siendo capturados eventualmente por cepos profundos (12,14).

Entre las técnicas experimentales utilizadas durante la última década para la investigación del transporte eléctrico en sólidos desordenados, la llamada "Tiempo de vuelo" (Time of flight) (TOF) ha resultado ser una herramienta inapreciable para el análisis y detección de estados-localizados en el sólido (4,15). Hay algunos modelos teóricos (5,15) que permiten la interpretación de los resultados experimentales obtenidos a partir de la mencionada técnica (TOF) de una manera fiable y coherente. También la técnica de "corrientes-térmicamente-estimuladas" (TSC) ha sido usada desde hace años en forma paralela a la del "Tiempo de Vuelo" (TOF) para estudiar la densidad de estados localizados en sólidos desordenados. La interpretación de los resultados experimentales permanece, sin embargo, ambigua y aún contradictoria (16,17) debido a que no existe una teoría consistente análoga a la del "Tiempo de Vuelo", que aborde las condiciones propias de los sólidos amorfos. Los modelos de transporte hasta ahora propuestos toman en consideración un solo nivel isoenergético de cepos con recaptura de portadores (18) o bien una distribución de cepos pero sin incluir recapturamiento (19). Tanto un caso como otro están muy lejos de ajustarse a la realidad física de los sólidos amorfos (5,15), caracterizados por una distribución de cepos que recaptura al portador en su recorrido provocando un transporte dispersivo (no gaussiano) del paquete de portadores.

Con el presente trabajo se pretende cubrir en parte este vacío, al ofrecer una teoría de corrientes térmicamente estimuladas involucrando el transporte de portadores de carga en sólidos amorfos. Para ello partiremos de unas condiciones experimentales análogas en todo a las de la técnica TDF, excepto en lo que se refiere al cambio de temperatura para nuestro caso. Por otra parte los resultados experimentales obtenidos a partir de muestras de Poli(N-vinil carbazol) (PVK) serán interpretados a la luz de la teoría desarrollada.

Resulta imposible, sin embargo, abordar un problema tan complejo como el transporte eléctrico en sólidos amorfos sin abordar a la vez otros problemas adyacentes. Para Poli(N-vinil carbazol), al igual que para un gran número de aislantes y semiconductores, se obtiene una línea recta al representar gráficamente el logaritmo de la movilidad eléctrica en función de la raíz cuadrada del campo eléctrico aplicado (20). Esta anómala dependencia con el campo externo se ha atribuido (21,22) a la existencia de centros coulombianos controlando el transporte de portadores de carga. Debido a ello, y con el fin de poder luego interpretar los espectros TSC obtenidos en muestras de PVK, estudiaremos en detalle la influencia que centros coulombianos y centros iniciales de fotogeneración puedan tener sobre un pico TSC de transporte. Basándonos en la teoría de disociación de Onsager (23,24), desarrollaremos diversos modelos que permiten explicar dichos fenómenos.

5

## 0. INTRODUCCION

## 1. TRANSPORTE DE PORTADORES DE CARGA EN SOLIDOS DESORDENADOS

### 1.1. NOCIONES GENERALES

El mecanismo del transporte de portadores de carga (electrón) en un cristal depende de la naturaleza del intercambio electrónico entre átomos o moléculas adyacentes y de la interacción con los fonones de la red. El modelo de bandas está basado en la suposición de que la interacción electrón-red puede ser considerada como "pequeña perturbación" (5,6). El criterio básico para la validez de esta suposición, y por lo tanto del modelo de bandas, se resume en las siguientes condiciones(10): i) la incertidumbre en la energía del electrón después de sufrir una difusión por la red no debe exceder la anchura  $\chi$  de la banda de conducción, es decir:

$$\chi \tau_{\ell} > \hbar \quad |1|$$

donde  $\tau_{\ell}$  es el tiempo de relajación electrónica entre colisiones sucesivas con la red, igual a  $\tau_{\ell} = \lambda_{\ell}/v_0$ , siendo  $\lambda_{\ell}$  el recorrido libre medio y  $v_0$  la velocidad del portador en la banda, y ii) la energía de vibración de la red no debe exceder la anchura  $\chi$

$$\chi > \hbar \omega_0 \quad |2|$$

donde  $\omega_0$  es la frecuencia de los fonones de la red. ( $\hbar$  es la constante de Dirac)

En semiconductores inorgánicos la estructura de red está generalmente caracterizada por enlaces covalentes o iónicos entre los átomos que la componen, de forma que el transporte eléctrico está facilitado por el intercambio electrónico y la superposición de los orbitales electrónicos (25). Las anteriores condiciones (1) y (2) se cumplen pues para sólidos inorgánicos y el modelo de bandas es entonces aplicable: los portadores se comportan como partículas casi-libres, ocasionalmente difundidas por fonones y viajan asociadas a "estados-extendidos" (fun-

ciones Bloch) a través de varios átomos de la red.

La situación es diferente para sólidos moleculares. Las moléculas del cristal interactúan débilmente entre sí mediante fuerzas de London o de van der Waals. La superposición de los orbitales moleculares y la posibilidad de intercambio electrónico entre moléculas adyacentes son pequeñas, por lo que la interacción electrón-fonón ya no se puede considerar como una pequeña perturbación. El corto recorrido libre medio para un portador en sólidos orgánicos, del orden de la constante de la red, así como las bajas movilidades medidas, menores que  $10^{-4}$   $\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  hacen dudosa la aplicación del modelo de bandas debido al principio de incertidumbre de Heisenberg (10,11,25). Sin embargo muchos datos experimentales favorecen la idea de transporte en bandas en cristales moleculares tales como el antraceno o el yodo, para los cuales han sido corroboradas movilidades entre  $0.5$  y  $20 \times 10^{-4}$   $\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ .

Con el fin de estudiar la influencia del "desorden" en la estructura de bandas, se consideró un potencial aleatorio distribuido entre  $+V_0/2$  y  $-V_0/2$  superpuesto a una estructura periódica de pozos de potencial. (Red de Anderson). (8). Se demostró que cuando  $V_0/\chi$  excede un cierto valor límite, siendo  $\chi$  la anchura de la banda de conducción en ausencia del potencial aleatorio, aparece una energía  $\epsilon_e$  por debajo de la cual, los estados electrónicos son localizados. Esto significa que las correspondientes funciones de onda decrecen rápidamente con la distancia, concentrando la densidad de carga alrededor de los centros de localización. Los portadores que estén en dichos estados localizados no sufren difusión a la temperatura del cero absoluto y sólo pueden contribuir a la corriente eléctrica por medio de un proceso de estimulación que puede ser debido a la interacción de los portadores con los fonones de la red que les ceden su energía (4). Los estados localizados que surgen debido a fluctuaciones en la

constante interatómica de la red son energéticamente superficiales, cercanos a la banda de conducción (1,4,8,30). Los defectos estructurales o impurezas originan estados-localizados energéticamente profundos (30,31). En el peor de los casos uno puede imaginar los estados-localizados distribuidos a lo largo de la banda de energía prohibida. Esta situación correspondería a sólidos muy desordenados, como son los sólidos amorfos (5). Si las transiciones directas entre estados-localizados son muy improbables, la cinética de transporte eléctrico en el sistema es tará controlada por la probabilidad de transición entre estados-localizados y estados-extendidos de la banda de conducción. Llamaremos "cepos" (traps) a dichos estados-localizados que no permiten transiciones directas entre ellos.

La teoría de "multi-cepos" (multiple-trapping) describe el transporte eléctrico controlado por una distribución de cepos (5,32,33). Ilustramos este modo de transporte en la Fig. (1). En el modelo de multi-cepos la probabilidad de transición de un cepo de profundidad energética  $\epsilon$  a la banda de conducción es (4,5)

$$v(\epsilon) = v_0(\epsilon) \exp\left(-\frac{\epsilon}{KT}\right) \quad |3|$$

donde  $v_0(\epsilon)$  está relacionada con la frecuencia de los fonones de la red,  $K$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta. Por otra parte la pro babilidad por unidad de tiempo de que un portador que viaja en la banda sea cap turado por cepos de energía  $\epsilon$  y densidad  $n(\epsilon)$  es (4,5)

$$\omega(\epsilon) = n(\epsilon) \sigma_{c,s}(\epsilon) v_0 = C(\epsilon) v_0 \quad |4|$$

siendo  $\sigma_{c,s}(\epsilon)$  la sección eficaz de los cepos,  $v_0$  la velocidad del portador en la banda de conducción y  $C(\epsilon)$  un parámetro relacionado con la probabilidad de cap tura.

En sólidos moleculares, por el contrario, la existencia de bandas es du da y el transporte eléctrico puede ser descrito más razonablemente por un me-

canismo de "saltos" (hopping), térmicamente activados, entre estados localizados próximos. En la Fig. (2) ilustramos esquemáticamente este modo de transporte. En este caso, los portadores de carga se mueven de un estado-localizado a otro mediante transiciones directas. Para calcular rigurosamente las probabilidades de transición entre "centros de salto" (hopping) se necesita conocer la forma y el grado de solapamiento de las funciones de onda asociadas a tales centros. Para funciones de onda esféricas, de tipo "s", Mott y Davis (4) demostraron que la probabilidad de transición es

$$W(\vec{r}) = W_0 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) \exp\left(-\frac{\epsilon_h}{kT}\right) \quad [5]$$

donde  $W_0$  está relacionada con la frecuencia fonónica de la red,  $r_0$  es el radio de la distribución de carga localizada,  $\vec{r}$  es el vector distancia entre el estado inicial y el final y  $\epsilon_h$  es la diferencia de energía entre ambos estados. Sin embargo, en sólidos orgánicos, los "saltos" usualmente tienen lugar entre radicales aromáticos y por lo tanto las funciones de onda no son de tipo "s". Se han propuesto expresiones más generales que la ec.(5), involucrando funciones de onda de tipo "p" (21).

Por otra parte, mientras que un mecanismo de transporte por "saltos" es insoslayable para polímeros amorfos tales como el Polí(N-vinil carbazol) o sus complejos con Tri-nitrofluoreno (TNF) (34), las altas energías de activación obtenidas experimentalmente para la movilidad eléctrica (>0.6 eV) sugieren la existencia de cepos profundos que frenan el transporte. Es necesario pues un modelo más general y realístico que permita simultanear ambos conceptos: transporte por "saltos", pero controlado por cepos (trap-controlled hopping) (12,14). En este modelo de transporte "los estados de salto" se definen como aquellos estados-localizados que permiten transiciones directas entre ellos, mientras que los "cepos" son estados suficientemente aislados unos de otros como para que transiciones de cepo a cepo sean despreciables y solamente las transiciones hacia "estados

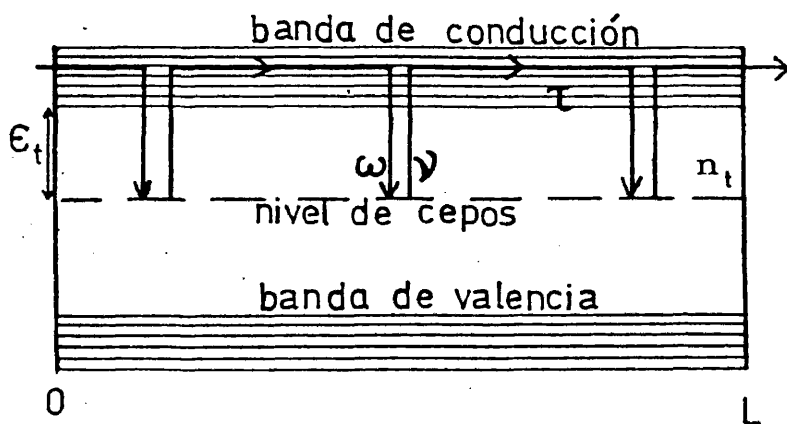


Fig. 1. Transporte de carga controlado por cepos: el portador se desplaza hacia el electrodo colector sufriendo sucesivas capturas en un nivel de cepos de concentración  $n_t$ . La probabilidad de transición de la banda a los cepos es  $\omega$  y de estos a la banda es  $\nu$ . La vida media del portador en la banda es  $\tau$ .

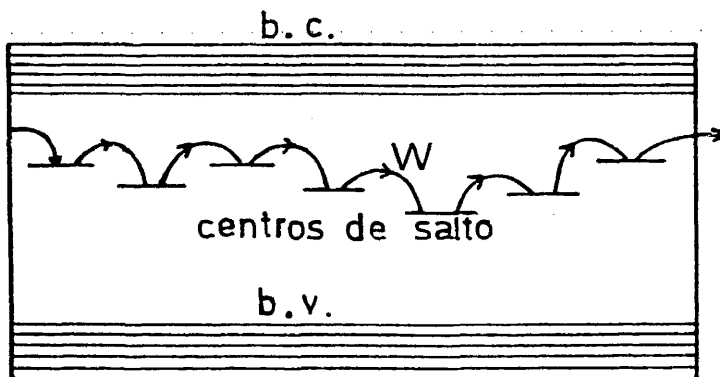


Fig. 2. Transporte por "saltos": el portador se desplaza hacia el electrodo colector mediante sucesivas transiciones directas o "saltos" entre centros vecinos, con una probabilidad de transición  $W$ .

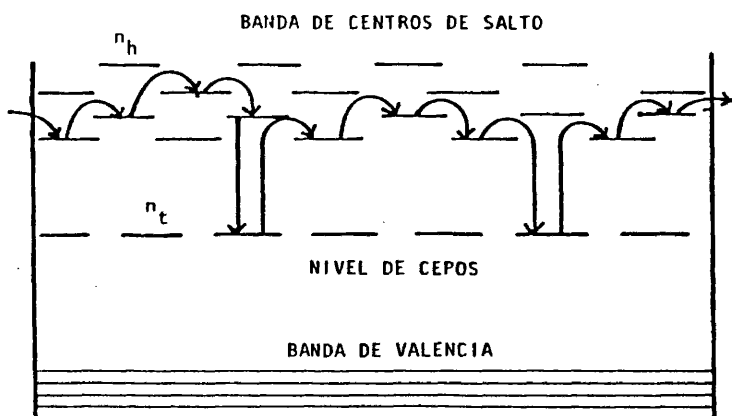


Fig. 3. Transporte mediante "saltos", controlado por ceptos: el portador se desplaza por sucesivos "saltos" directos entre centros vecinos de la "quasi-banda"; con una concentración de centros  $n_h$ , siendo eventualmente capturado por ceptos de concentración  $n_t \ll n_h$ .

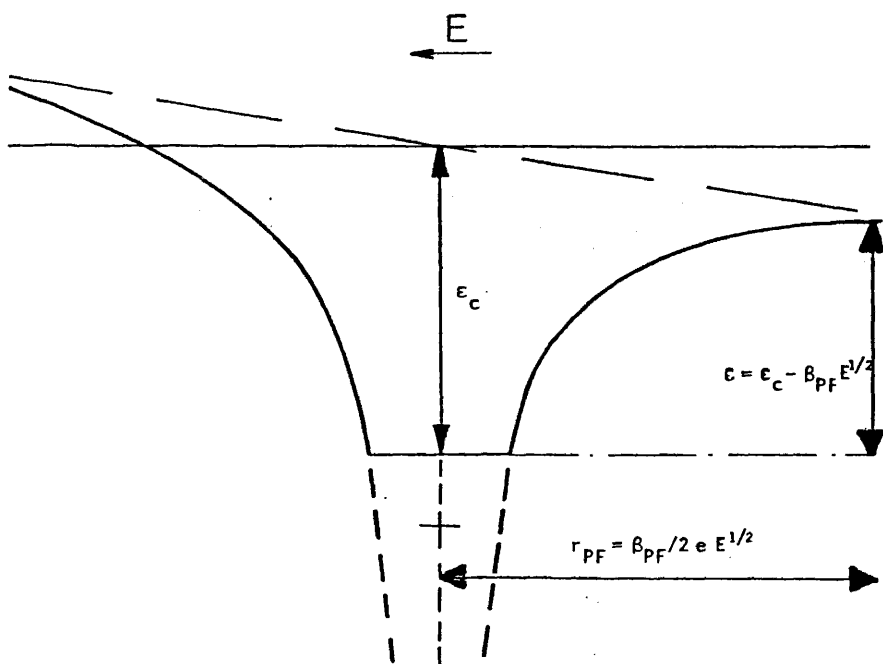


Fig. 4. Esquema del pozo de potencial asociado a un centro coulombiano (donador de electrones) bajo la influencia de un campo eléctrico externo. El modelo de Poole-Frenkel predice una disminución de la barrera de potencial  $\epsilon = \epsilon_c - \beta_{PF} E^{1/2}$ , siendo  $\beta_{PF}$  la constante de Poole-Frenkel.

de salto" sean admisibles. Los cepos capturan a los portadores de carga, durante su desplazamiento mediante "saltos", retrasando notablemente su llegada al electrodo opuesto. Este modo de transporte aparece ilustrado en la Fig. (3). Puede suceder que las diferencias entre los distintos tiempos de los "saltos" sean despreciables, en cuyo caso el tiempo de transición entre estados "salto" se reemplaza por su valor medio. Si esta condición se cumple llamaremos "estados de transporte" a los "estados de salto", que en este caso se hallan suficientemente interconectados espacialmente como para dar lugar a una velocidad media de arrastre (4,5). El transporte eléctrico en una banda de conducción puede entonces interpretarse como un caso límite de "saltos" microscópicos entre estados de transporte de la banda.

## 1.2. ECUACIONES DE TRANSPORTE

Desde el punto de vista eléctrico, un sólido desordenado puede considerarse como una matriz donde se encuentran distribuidos los múltiples estados localizados asociados al desorden, defectos e impurezas. Como ya hemos comentado anteriormente algunos estados pueden constituir una banda de transporte cuando están suficientemente interconectados y dan lugar a una velocidad media de arrastre. Los estados contenidos en una misma serie son equivalentes en el sentido de que están caracterizados por los mismos parámetros. Consideremos la serie enésima de estados del sólido. La población local  $\rho_n(x,t)$  de portadores en dicha serie resulta de la siguiente ecuación diferencial lineal, que ha sido aplicada a diferentes problemas relacionados con propiedades eléctricas de los sólidos (35,37)

$$\frac{\partial \rho_n(x,t)}{\partial t} = g_n(x,t) + \sum_m \omega_{nm} \rho_m(x,t) - \sum_i \omega_{in} \rho_n(x,t) - c_n \frac{\partial \rho_n(x,t)}{\partial x} \quad [6]$$

dónde  $g_n(x,t)$  es la velocidad de generación de nuevos portadores en los estados "n",  $\omega_{nm}$  y  $\omega_{in}$  son las probabilidades de transición entre los estados "n" y

"m", "l" y "n" respectivamente;  $C_n$  es el coeficiente de proporcionalidad entre el flujo de partículas que abandonan los estados "n" y la correspondiente concentración de partículas en los mismos. Despreciando posibles efectos de difusión en el transporte de los portadores de carga y extendiendo la ec. (6) a todas las series de estados y a las tres dimensiones espaciales obtenemos lo que podríamos llamar "ecuaciones generales de transporte". Todas las posibles transiciones entre diferentes estados están contenidas en la anterior serie de ecuaciones diferenciales lineales. En el caso de existir una banda, las transiciones pueden ocurrir no sólo entre estados localizados próximos sino también entre estados localizados y la banda de conducción.

En el presente trabajo supondremos unas condiciones experimentales que permiten despreciar procesos de recombinación entre portadores (5,19). Entonces sumando la ec.(6) para todos los estados obtenemos

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = g(x,t) - \frac{\partial}{\partial x} \sum_n C_n \rho_n(x,t) \quad |7|$$

dónde

$$p(x,t) = \sum_n \rho_n(x,t) \quad |8|$$

es la concentración total de portadores, y

$$g(x,t) = \sum_n g_n(x,t) \quad |9|$$

es la velocidad local de generación de nuevos portadores.

### 2.2.1. Modelo de "multi-cepos"

El modelo de multi-cepos corresponde a un caso especial de las ecuaciones generales de transporte (6) y (7). Transiciones directas entre cepos no

están permitidas y el movimiento de portadores libres en la banda de conducción se caracteriza por una única movilidad  $\mu$ . Ya que los portadores pueden moverse sólomente asociados a estados de la banda, podemos reescribir la ec. (7) como

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = g(x,t) - \mu E \frac{p_0(x,t)}{\partial x} \quad |10|$$

donde  $p_0(x,t)$  representa la población local de portadores libres en la banda y  $E$  es el campo eléctrico. Si definimos  $\rho(x,t,\epsilon)$  como la densidad de portadores atrapados en cepos de profundidad energética  $\epsilon$  en el instante  $t$ , de la ec. (6) deducimos

$$\frac{\partial \rho(x,t,\epsilon)}{\partial t} = \omega(\epsilon) p_0(x,t) - \nu(\epsilon) \rho(x,t,\epsilon) \quad |11|$$

donde  $\omega(\epsilon)$  y  $\nu(\epsilon)$  son parámetros ya definidos en las ecuaciones (3) y (4). Es interesante observar que  $[\nu(\epsilon)]^{-1}$  representa la vida media de un portador en un ceno de profundidad  $\epsilon$ , así como  $\left[ \int_0^\infty \omega(\epsilon) d\epsilon \right]^{-1}$  representa la vida media de un portador en la banda de conducción. Por otra parte, podemos reescribir la ec. (8) como sigue

$$p(x,t) = p_0(x,t) + \int_0^\infty \rho(x,t,\epsilon) d\epsilon \quad |12|$$

que junto con (10) y (11) forman la serie de ecuaciones de transporte en el modelo de multi-cepos. La ecuación de Poisson no se toma en cuenta debido a que sólomente se consideraran condiciones teóricas y experimentales para las que los efectos de carga espacial y mutua repulsión entre portadores son despreciables (small-signal) (5,15).

Se puede establecer una relación entre las variables  $v_o(\epsilon)$  y  $C(\epsilon)$ , que aparecen en las ecuaciones (3) y (4) respectivamente, a partir del "principio de balance detallado" (5)

$$C(\epsilon) = \frac{v_o(\epsilon)}{N_o} \quad |13|$$

donde  $N_o$  es la concentración de estados de transporte. A continuación vamos a obtener ecuación fundamental del transporte, que modula la evolución en el tiempo de la concentración de portadores de carga. Para ello calculamos la transformada de Laplace de la ec. (11) y haciendo uso de la ec. (10) obtenemos (38)

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = g(x,t) - \mu E \int_0^t Q(t-t') \frac{\partial p(x,t')}{\partial x} dt' \quad |14|$$

donde  $x$  es la dirección del campo eléctrico aplicado  $E$ . La función  $Q(t)$  está definida de tal forma que su transformada de Laplace  $\tilde{Q}(u)$  es

$$\tilde{Q}(u) = \left[ 1 + \int_0^\infty \frac{\omega(\epsilon) d\epsilon}{u + \nu(\epsilon)} \right]^{-1} \quad |15|$$

La ecuación fundamental (14) puede ahora compararse con la correspondiente al modelo de Scher y Montroll (5,38) como se comentará en el siguiente capítulo.

### 2.2.2. Modelo de "saltos"

La probabilidad de transición (5) es muy sensible a fluctuaciones de la energía  $\epsilon_h$  o a la distancia  $r$  entre "centros de salto". Esta es la razón por la que una movilidad media única resulta ineficaz a la hora de explicar los fenómenos de transporte en sólidos desordenados (15,39-43). Actualmente no hay un modelo

de transporte para sistemas de "salto" con distribuciones estadísticas de estos parámetros ( $r$  y  $\epsilon_h$ ) y que sea universalmente aceptado. De hecho uno debería considerar la ec. (6) para todas las transiciones entre series de estados-localizados del sistema, desembocando en un sistema de ecuaciones de gran complejidad.

Scher y Lax (44,45) han ofrecido una aproximación al problema basándose en el modelo de Montroll y Weiss (46) de recorridos aleatorios en una red discreta, con el tiempo como variable continua (CTRW). Posteriormente, Scher y Montroll (15) utilizaron estos conceptos teóricos para abordar la explicación de aquellos fenómenos de transporte dispersivo que aparecían en los experimentos de "Tiempo de Vuelo" (TOF) realizados en sólidos amorfos (39-43). Sin embargo inmediatamente surgieron serias objeciones al modelo (47,51). El núcleo de tales críticas es que un "centro de salto" del que resulta difícil escapar tiene que ser también difícil de ocupar debido a su aislamiento espacial, y que este hecho no está recogido en el procedimiento estadístico utilizado por Scher y Montroll al definir la función distribución de "tiempos de salto"  $\phi(t)$  (15). A raíz de estos argumentos se ha mantenido una larga polémica dirigida a averiguar si una distribución espacial de "centros de salto" de igual energía  $\epsilon_h$  es capaz de producir dispersión en el transporte de los portadores y en las trazas del "Tiempo de Vuelo". Actualmente todavía no se dispone de una respuesta definitiva al problema. Sin embargo, recientemente se ha publicado (52) una sólida fundamentación teórica para el método estadístico del modelo de Scher-Lax-Montroll, por lo que la presente tesis hará uso de su modelo así como de sus soluciones.

#### A. Modelo de Scher y Montroll

En este modelo se supone al sólido amorfo dividido en celdillas equivalentes constituyendo una red cúbica regular. Cada celdilla contiene muchos "centros de salto" distribuidos aleatoriamente. Scher y Montroll aplicaron los conceptos CTRW a dicha malla. La cantidad básica es  $p(\vec{L}, t)$ , definida como la probabilidad

de que el portador se encuentre en la celda  $\vec{l}$  en el instante  $t$  si ocupaba la celdilla  $\vec{l}=0$  cuando  $t=0$ . Esta variable  $p(\vec{l}, t)$  describe el paquete de portadores de carga para cada instante  $t$ . Con el fin de evaluar  $p(\vec{l}, t)$ , se define  $\psi(\vec{l}, t) dt$ , como la probabilidad de que sucesivos saltos acontezcan entre los instantes  $t$  y  $t+dt$  a través de un vector desplazamiento  $\vec{l}$ . Esta probabilidad puede escribirse en forma factorizada:

$$\psi(\vec{l}, t) = q(\vec{l}) \phi(t) \quad |16|$$

donde  $q(\vec{l})$  es la probabilidad de transición para un "salto" de vector distancia  $\vec{l}$  y  $\phi(t)$  es la función distribución del tiempo necesario para que un portador abandone una celda dada. Los portadores ejecutan un camino aleatorio (random walk) en tres dimensiones con el tiempo como variable continua y orientado por un campo eléctrico. La dirección de arrastre está caracterizado por un factor adimensional de asimetría  $\bar{\ell}(E)$  incorporado en la función  $q(\vec{l})$ . Si se supone que  $q(\vec{l})$  es diferente de cero solamente para saltos entre celdas vecinas, y si se considera la dirección  $x$  como la del campo eléctrico aplicado, podemos escribir:

$$q(\pm 1, 0, 0) = \frac{1}{6} \pm \frac{1}{2} \bar{\ell}(E)$$

$$q(0, \pm 1, 0) = q(0, 0, \pm 1) = \frac{1}{6} \quad |17|$$

donde  $\bar{\ell}(E)$  representa el desplazamiento medio por salto. Por otra parte la distribución de los centros localizados y el desorden del sólido amorfo están incorporados en la función  $\phi(t)$ . Para la computación práctica de  $\phi(t)$  se puede suponer que existe un solo centro por celdilla y entonces la distancia media  $a_0$  entre "centros de salto" coincide con la constante de la red. Según las anteriores definiciones,  $R_H = L/\bar{\ell}a_0$  representa el número de saltos efectivos hasta que el portador abandona la muestra. La ecuación básica del transporte en el modelo

de Scher y Montroll es

$$\frac{dp(\vec{\ell}, t)}{dt} = \int_0^t \zeta(t-t') \sum_{\vec{\ell}'} \left[ q(\vec{\ell}-\vec{\ell}') p(\vec{\ell}', t') - q(\vec{\ell}'-\vec{\ell}) p(\vec{\ell}, t') \right] dt' \quad |18|$$

siendo  $\zeta(t)$  una función cuya laplaciana  $\tilde{\zeta}(u)$  esta relacionada con la laplaciana de  $\phi(t)$  como sigue

$$\tilde{\zeta}(u) = \frac{u\tilde{\phi}(u)}{1-\tilde{\phi}(u)} \quad |19|$$

Calculando el límite continuo de la ec. (18), se obtiene (53)

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = g(x, t) - a_0 \bar{\ell}(E) \int_0^t \zeta(t-t') \frac{\partial p(x, t')}{\partial x} dt' \quad |20|$$

donde los términos asociados a la difusión se han despreciado y el término de generación  $g(x, t)$  ha sido incluido explícitamente. Estamos ahora en situación de comparar la ecuación (20) con la ecuación fundamental de transporte en el modelo de multi-cepos (14). Si definimos por conveniencia  $\tau_0 = \frac{a_0 \bar{\ell}(E)}{\mu E}$  y comparamos ambas ecuaciones podemos escribir

$$\tilde{\phi}(u) = \left[ 1 + \frac{u\tau_0}{\tilde{Q}(u)} \right]^{-1} \quad |21|$$

lo que permite el cálculo de la función  $\phi(t)$  en términos de los parámetros de cepos. La relación (21) pone de manifiesto la equivalencia entre ambas aproximaciones o modelos: multicepos y CTRW (5,38).

Si se desea obtener la corriente eléctrica  $I(t)$  uno tiene que incluir los efectos de la absorción en la frontera (electrodo colector) (54) en el paquete de portadores  $p(\bar{x}, t)$  para una red infinita. La corriente  $I(t)$  es entonces la derivada temporal de la posición media del nuevo paquete.

#### B. Soluciones del modelo de Scher y Montroll para dos casos específicos

En este apartado nos limitamos a recordar las soluciones obtenidas por Scher y Montroll al aplicar su modelo a dos tipos distintos de la función distribución de "tiempos de salto"  $\phi(t)$ :

$$a) \phi(t) = W \exp(-Wt) \quad [22]$$

que caracteriza un sistema con una única probabilidad de transición  $W$ , y

$$b) \phi(t) \approx \frac{W_M}{\Gamma(1-\alpha)} (W_M t)^{-(1+\alpha)} \sim \tau_M^{-(1+\alpha)} \quad [23]$$

donde los parámetros  $W_M$  y  $\tau_M$  se definen respectivamente así

$$W_M = W_0 \exp\left(-\frac{\epsilon_h}{KT}\right) \quad [24]$$

$$\tau_M = W_M^{-1} t \quad [25]$$

Este tipo de función distribución  $\phi(t)$  es característica de un sistema donde el transporte es dispersivo. Concretamente la ec. (23) se derivó para un sistema con una distribución aleatoria de centros isoenergéticos.

De las anteriores funciones  $\phi(t)$  se obtienen las siguientes conclusiones:

i) la posición media  $\langle \ell \rangle$  del paquete de portadores en una red infinita se desplaza con el tiempo de la siguiente manera:

$$\langle \ell \rangle = \bar{\ell}(E) W t \quad \text{para } \phi(t) \text{ de tipo "a"} \quad |26|$$

$$\langle \ell \rangle = \frac{A\bar{\ell}(E)}{\Gamma(1+\alpha)} (W_M t)^\alpha \sim \tau_M^\alpha \quad \text{para } \phi(t) \text{ de tipo "b"} \quad |27|$$

ii) el tiempo de tránsito  $t_\tau$  que se mide experimentalmente por la técnica de "Tiempo de Vuelo" (TOF) corresponde al instante en que la posición media  $\langle \ell \rangle$  del paquete ha viajado una distancia aproximadamente igual al grosor de la muestra L,

$$\langle \ell(t_\tau) \rangle \approx \frac{L}{a_0} \quad |28|$$

Sustituyendo ahora las ecuaciones (26) y (27) en la ec. (28)

obtenemos:

$$W t_\tau = \frac{L}{\bar{\ell}(E)a_0} = R_H \quad \text{para } \phi(t) \text{ de tipo "a"} \quad |29|$$

$$(W_M t)^\alpha \approx \frac{L}{\bar{\ell}(E)a_0} = R_H \quad \text{para } \phi(t) \text{ de tipo "b"} \quad |30|$$

siendo  $R_H$  el número efectivo de saltos necesarios hasta que el portador es absorbido por el electrodo opuesto.

iii) para tiempos  $t \ll t_\tau$  los portadores no han alcanzado aún el electrodo colector y entonces  $j(t) \sim d\langle \ell \rangle / dt$  donde  $\langle \ell \rangle$  es la posición media de paquete libre dado en (i) obteniéndose:

$$j(t) \sim \begin{cases} \bar{Z}(E) W & t \ll t_\tau \\ 0 & t \gg t_\tau \end{cases} \quad \text{para } \phi(t) \text{ de tipo "a"} \quad |31|$$

$$j(t) \sim \begin{cases} \frac{A \bar{Z}(E)}{\Gamma(\alpha)} t^{-(1-\alpha)} \sim t^{-(1-\alpha)} & t \ll t_\tau \\ \frac{\bar{Z}(E) W_M R_H^2}{2A[-\Gamma(-\alpha)]} t^{-(1+\alpha)} \sim t^{-(1+\alpha)} & t \gg t_\tau \end{cases} \quad |32|$$

para  $\phi(t)$  de tipo "b"

iv) si  $\sigma_d$  es la desviación estandar que describe la amplitud de dispersión de los portadores en torno a la posición media del paquete, se demuestra que

$$\frac{\sigma_d}{\langle \ell \rangle} \sim (W t)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{para } \phi(t) \text{ de tipo "a"} \quad |33|$$

$$\frac{\sigma_d}{\langle \ell \rangle} \sim \left[ \frac{2 \Gamma^2(1+\alpha)}{\Gamma(1+2\alpha)} - 1 \right]^{\frac{1}{2}} \sim \text{const.} \quad \text{para } \phi(t) \text{ de tipo "b"} \quad |34|$$

El hecho de que  $\sigma_d / \langle \ell \rangle$  sea prácticamente independiente del tiempo en la ec. (34) implica que las trazas de corriente eléctrica asociadas a estos paquetes cumplen la propiedad de "Universalidad", de manera que representando  $j(t)/j(t_\tau)$  en función de  $t/t_\tau$  se obtienen idénticas curvas para diferentes valores del grosor L y del campo E.

### 2.3. CENTROS COULOMBIANOS

Un gran número de aislantes y semiconductores exhiben una dependencia de la conductividad eléctrica con el campo aplicado  $E$ . Si se representa gráficamente el logaritmo de la conductividad en función de la raíz cuadrada del campo  $E^{1/2}$ , se obtiene usualmente una línea recta, al menos para un determinado intervalo y rango de valores  $E$ . Este hecho puede deberse a la existencia de centros coulombianos, cargados eléctricamente cuando están vacíos, y cuya probabilidad de ocupación decrece bajo la acción del campo externo - ver Fig. (4) -. Frenkel y Poole (55) discutieron primeramente este proceso en términos de la simple interacción electrostática (coulombiana) que existe entre las dos cargas opuestas y por ello se suele denominar a este fenómeno efecto Poole-Frenkel. Otra posible aplicación de esta dependencia de la conductividad con el campo eléctrico fué dada por Schottky (56), pero este efecto no será considerado en el presente trabajo ya que, como se discutirá en el capítulo 1.3, nuestras condiciones experimentales descartan su posible influencia en nuestros resultados.

Experimentalmente se han observado desviaciones de las predicciones del modelo de Poole-Frenkel. Hubo diversos intentos de modificarlo incluyendo la probabilidad de disociación en la dirección no privilegiada por el campo (57) o extendiendo el tratamiento a un espacio tridimensional (57-60). A pesar de algunos éxitos alcanzados por estas modificaciones, dichos modelos adolecen del inconveniente básico de no reconocer los detalles de la forma del pozo de potencial y de su rango espacial, así como del proceso microscópico de disociación. Por el contrario, la teoría de Onsager (23,24) incluye estos tres factores de influencia de una manera rigurosa al basarse en la ecuación del movimiento Browniano de una partícula bajo los efectos simultáneos del campo externo y de la interacción coulombiana. La teoría, aunque desarrollada originalmente para electrolitos débiles, ha sido aplicado con éxito para explicar la depen-

dencia de la conductividad eléctrica(61,62) y de la cantidad de carga fotogenerada con el campo eléctrico ( 2,3 ) en sólidos de baja movilidad eléctrica.

A continuación vamos a recordar las ecuaciones básicas de los tratamientos de Poole-Frenkel y de Onsager para dos casos generales:

- el de un portador escapando de un centro donador/aceptor
- el de la disociación de un par de portadores, proceso que compete con una posible recombinación de las cargas.

### 2.3.1. Modelo de Poole-Frenkel para un centro donador/aceptor

Frenkel desarrolló un análisis unidimensional del proceso de ionización térmica de un centro donador (o aceptor) bajo la influencia de un campo externo (55). Este análisis arroja, para el cociente  $R(E,T)$ , entre la probabilidad de ionización  $P_I(E,T)$  en presencia del campo externo  $E$  y la probabilidad  $P_I(0,T)$  en ausencia de campo, la siguiente expresión:

$$R(E,T) = \frac{P_I(E,T)}{P_I(0,T)} = \exp(\gamma) \quad |35|$$

siendo

$$\gamma = \frac{\beta_{PF} E^{1/2}}{KT} \quad |36|$$

donde  $\beta_{PF}$  representa el coeficiente de Poole-Frenkel definido como sigue

$$\beta_{PF} = \left( \frac{e^3}{\pi \epsilon_r \epsilon_0} \right)^{1/2} \quad |37|$$

expresión en la que  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $\epsilon_r$  es la constante dieléctrica del sólido y  $e$  es la carga del electrón.

Con el fin de comparar la ec. (35) con las posteriores ecuaciones resultantes del tratamiento de Onsager, conviene reescribir la expresión (35) en forma de serie

$$R(E,T) = 1 + \gamma + \frac{1}{2!} \gamma^2 + \dots \quad |38|$$

La razón  $R(E,T) > 1$  es una consecuencia de la disminución de la altura de la barrera de potencial por efecto del campo externo, cómo se ilustra en la Fig. (4).

### 2.3.2. Modelo de Onsager para un modelo donador/aceptor

Onsager estudió (23) la influencia de un campo eléctrico externo sobre el proceso de disociación electrolítica, basándose en las ecuaciones del movimiento Browniano de una partícula en el potencial combinado de la interacción electrostática y del campo externo. Más tarde se aplicó con éxito el tratamiento de Onsager para el caso de un centro donador/aceptor en un sistema sólido de baja movilidad (2,61). El cociente  $R(E,T)$  entre probabilidades es ahora

$$R(E,T) = \frac{P_{\pm}(E,T)}{P_{\pm}(0,T)} = \frac{2I_1(i\gamma)}{(i\gamma)^2} \quad |39|$$

donde  $I_1$  es la función de Bessel de primer orden. La ec. (39) puede también escribirse cómo sigue

$$\bar{R}(E,T) = 1 + \frac{1}{2!} \left(\frac{\gamma^2}{4}\right) + \frac{1}{2!3!} \left(\frac{\gamma^2}{4}\right)^2 + \dots \quad |40|$$

La obtención de la expresión (39) exige resolver las ecuaciones del movimiento Browniano para el caso de un flujo estacionario con una fuente en el origen y un sumidero en el infinito. Esto significa simplemente que la distancia inicial (o de enlace) entre las cargas opuestas se supone muy pequeña.

### 2.3.3. Modelo de Onsager para recombinación de pares

La ecuación del movimiento Browniano se ha resuelto también suponiendo una distancia inicial finita  $r_I$  entre las cargas opuestas (24). Imponiendo una distribución delta de Dirac para las distancias iniciales se obtiene (63) la siguiente expresión para el cociente  $R(E,T)$

$$R(E,T,r_I) = \frac{P_I(E,T,r_I)}{P_I(0,T,r_I)}$$

$$= \frac{KT}{eEr_I} \exp\left(-\frac{eEr_I}{KT}\right) \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{\epsilon_c}{KT}\right)^m \frac{1}{m!} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\ell=m+n+1}^{\infty} \left(\frac{eEr_I}{KT}\right)^{\ell} \frac{1}{\ell!} \quad |41|$$

siendo

$$P_I(0,T,r_I) = \exp\left(-\frac{\epsilon_c}{KT}\right) \quad |42|$$

donde  $\epsilon_c$  representa la energía electrostática de Coulomb correspondiente a una distancia  $r_I$

$$\epsilon_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_I} \quad |43|$$

Desarrollándose la ec. (41) en forma de serie obtenemos

$$R(E,T,r_I) = 1 + \frac{1}{2!} \left(\frac{r_I^2}{4}\right) + \frac{1}{2!3!} \left(\frac{r_I^2}{4}\right)^2 \left(1 - \frac{2KT}{\epsilon_c}\right) +$$

$$+ \frac{1}{2!3!} \left(\frac{r_I^2}{4}\right)^3 \left[1 + 3! \left(\frac{KT}{\epsilon_c}\right)^2 - 3! \left(\frac{KT}{\epsilon_c}\right)\right] + \dots \quad |44|$$

que se reduce a la ec. (40) para el caso límite de una distancia inicial  $r_I$

igual a cero

$$\lim_{r_1 \rightarrow 0} R(E, T, r_1) = R(E, T, 0) = R(E, T) \quad |45|$$

En el capítulo (11.3), los diversos tratamientos presentados aquí serán aplicados a las condiciones y formalismo TSC con el objeto de estudiar la influencia que producen los cepos coulombianos y centros de fotogeneración en un espectro de corrientes térmicamente estimuladas. Varios modelos serán pues considerados, analizándose también los diferentes comportamientos y dependencias del espectro TSC con el campo eléctrico.

## 2. METODOS DE MEDIDA: ESTADO ACTUAL

Existen diversos métodos experimentales para investigar la estructura de cepos o estados-localizados en semiconductores amorfos: Espectroscopía de absorción, Fotoluminiscencia, Termoluminiscencia (TL), Corrientes transitorias isotérmicas de carga y descarga (IDC), Corrientes limitadas de carga espacial (SCLC), Resonancia de spin electrónico (ESR), Tiempo de Vuelo (TOF) y Corrientes térmicamente estimuladas (TSC).

Por desgracia, al menos en lo que respecta a semiconductores orgánicos o polímeros amorfos, no se encuentra acuerdo entre los datos obtenidos mediante diferentes técnicas. La interpretación de los datos es a menudo ambigua, debido a la falta de una teoría consistente que permita correlacionar técnicas y resultados. A pesar del considerable progreso alcanzado por las mencionadas técnicas, el desarrollo más notable corresponde a la llamada de "Tiempo de Vuelo", debido a la creación de la teoría de fotoconductividad transitoria (5,15,32,38,51) que permite investigar el mecanismo de transporte en sólidos amorfos y su estructura de cepos (33). La técnica de las corrientes térmicamente estimuladas (TSC), aunque utilizada con frecuencia para la investigación de cepos en sólidos, carece de una teoría que involucre transporte y hasta el momento, solo se habían desarrollado modelos muy simplificados del problema. A continuación vamos a exponer brevemente ambas técnicas (TOF y TSC), así como a comentar el estado actual, previo al presente trabajo, de la teoría de corrientes térmicamente estimuladas.

### 2.1. TIEMPO DE VUELO

Esta técnica está ilustrada esquemáticamente en la Fig. (5). La muestra se cubre con dos contactos planos, siendo al menos uno de ellos semitransparente. Un corto impulso de luz ultravioleta fuertemente absorbida origina una corriente de conducción que fluye a través de la muestra, y esta corriente se

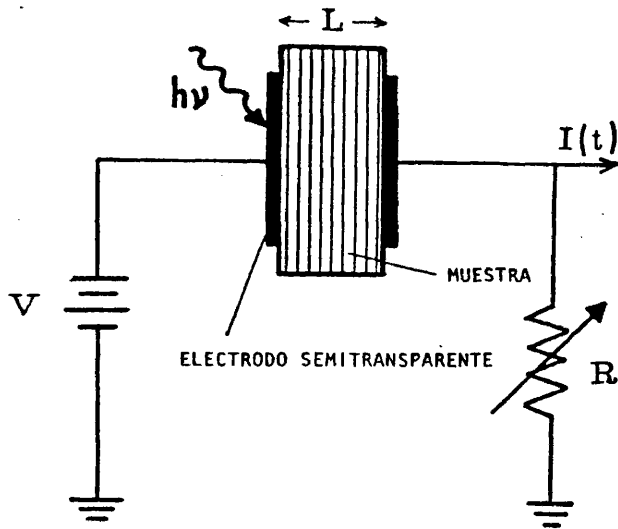


Fig. 5. Esquema de un experimento de "tiempo-de-vuelo": un impulso o flash de luz UV, mucho más corto que el rango del experimento, es absorbido hasta una profundidad mucho menor que el grosor  $L$  de la muestra. Los portadores de carga (de único signo) se desplazan a través de la muestra bajo la acción del campo eléctrico, induciendo una corriente transitoria  $I(t)$  en el circuito externo.

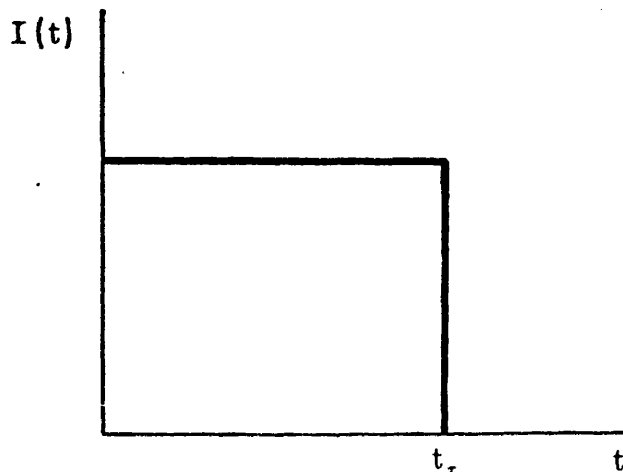


Fig. 6. Traza teórica ideal de corriente eléctrica, que resultaría de un experimento TOF donde una delgada hoja de portadores se desplazara a velocidad constante hasta abandonar la muestra en el instante  $t_r$ .

mide con un sistema cuyo tiempo de respuesta es mucho menor que el tiempo del experimento. Durante la medida se mantiene la muestra a un voltaje constante. En estas condiciones, la corriente obtenida es la corriente de conducción media expresada por:

$$I(t) = \frac{1}{L} \int_0^L j_c(x,t) dx \quad |46|$$

La Fig. (6) representa una curva de corriente ideal que sigue a un hipotético impulso de luz UV (4, 15). En ella se refleja el movimiento de una hoja de portadores de carga con una velocidad de arrastre constante y abandonando la muestra en el instante  $t_T$ , llamado "tiempo de tránsito". La movilidad de arrastre  $\mu_D$  puede, en este caso, calcularse fácilmente

$$\mu_D = \frac{L^2}{t_T V} \quad |47|$$

Con el fin de evitar efectos de carga espacial, los experimentos se realizan con impulsos muy cortos, capaces de generar sólo una señal pequeña (small-signal) en cuyo caso tales efectos pueden despreciarse.

Por otra parte un gran número de materiales amorfos:  $As_2 Se_3$  (39,41-43), PVK (40), a-Se (33), y complejos de tipo TNF - PVK, (20), exhiben en los experimentos TOF unas trazas de corriente del tipo ilustrado en la Fig. (7), en vez de ofrecer la aguda y rápida caída de corriente visible en la Fig. (6). Estas distorsiones de la traza ideal de respuesta sugieren algún proceso estadístico causando una dispersión en los tiempos de tránsito. Las curvas de corriente observadas experimentalmente (TOF) se ajustan muy bien en la siguiente dependencia temporal (40,15)

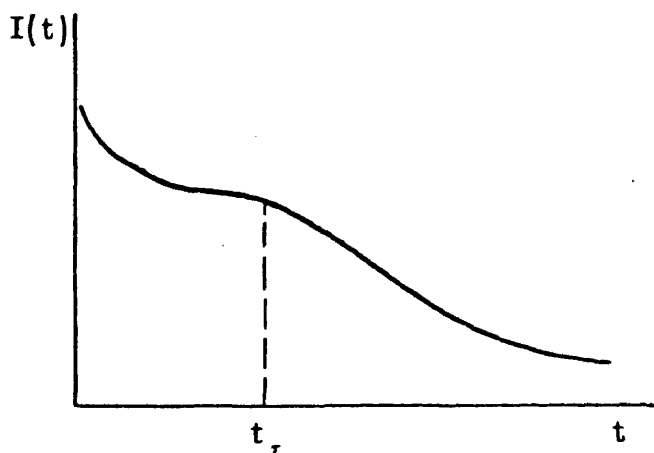


Fig. 7. Esquema ilustrativo de una traza dispersiva TOF típica de un sólido amorfo.

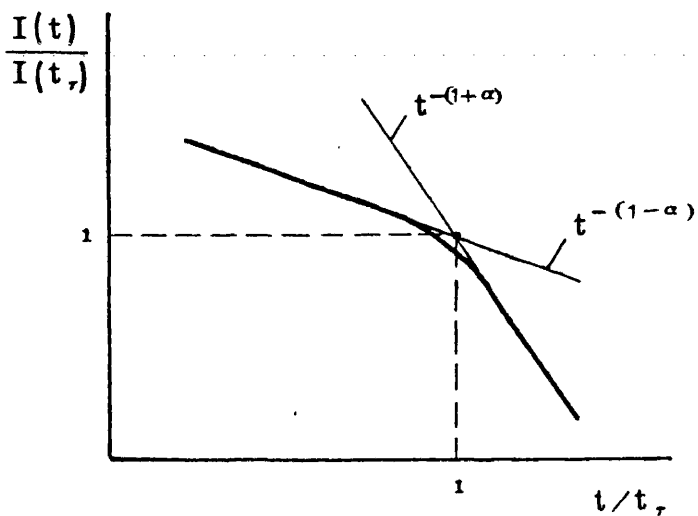


Fig. 8. Diagrama o esquema de una traza dispersiva TOF en coordenadas de  $\lg \left[ \frac{I(t)}{I(t_r)} \right]$  frente a  $\lg \left( \frac{t}{t_r} \right)$ . El parámetro de dispersión  $\alpha$  se ha supuesto constante e igual para todo el rango del experimento,

$$I(t) \sim \begin{cases} t^{-(1-\alpha_i)} & t < t_T \\ t^{-(1+\alpha_f)} & t > t_T \end{cases} \quad |48|$$

siendo en algunos casos  $\alpha_i = \alpha_f = \alpha$ , que es el llamado "parámetro de dispersión" de las trazas TOF. Si representamos  $\lg [I(t)]$  en función de  $\lg(t)$  obtenemos una línea recta para  $t < t_T$  y otra de mayor pendiente para  $t > t_T$  y cuya  $\ln$  intersección se define como el tiempo de tránsito  $t_T$  (ver la Fig. 8). También se observa que la corriente normalizada  $I(t)/I(t_T)$  en función del tiempo normalizado  $t/t_T$ , es una curva "universal", en el sentido de que es independiente del campo aplicado  $E$  y del grosor de la muestra  $L$ . Esta propiedad, denominada "universalidad" sugiere la existencia de un proceso estadístico no usual rigiendo el transporte (12,15) (ver ec. 34) ya que en caso de un paquete de portadores gaussiano se espera una flexión más aguda en  $t_T$  para mayores tiempos de tránsito (ver ec. 33), contrariamente a lo que se observa.

Explicar el origen de las trazas dispersivas (33) y de los fenómenos anómalos de transporte asociados a dichas trazas ha sido el objetivo de diversas teorías de fotoconductividad transitoria: multicepos y CTRW. En el capítulo (2.2) hemos esbozado los principales conceptos y ecuaciones de ambos modelos.

## 2.2. LA TECNICA DE "CORRIENTES TERMICAMENTE-ESTIMULADAS".

### 2.2.1. Modelos clásicos de termoluminiscencia y Corrientes-Térmicamente estimuladas.

Desde que Urbach (64) propuso por vez primera el método de estimulación térmica en conexión con medidas de luminiscencia (glow curves), se han sugerido diversos modelos teóricos cuyo principal objetivo es el cálculo de las energías de los cepos a partir de los datos experimentales. El análisis de curvas de lu-

miniscencia (glow curves) consiste en excitar el sólido ópticamente a muy baja temperatura y calentarlo posteriormente a una velocidad constante  $\beta$ . La curva resultante, es decir, la intensidad de luminiscencia en función de la temperatura muestra unos picos característicos de los distintos niveles de cepos. El análisis de los datos de Termoluminiscencia (TL) así obtenidos se basa la mayoría de las veces en el trabajo pionero de Randall y Wilkins (65), los cuales hicieron la hipótesis de que los portadores, una vez térmicamente liberados, no vuelven a ser atrapados por otros cepos. En estas condiciones se puede determinar fácilmente la energía de los cepos que mantendrán retenidos a los portadores a partir de los datos experimentales. La aproximación más usada es la de Garlick y Gibson (66) que pusieron de relieve la proporcionalidad que existe entre la intensidad y el factor de Boltzmann  $\exp(-\frac{E}{KT})$  en el tramo de crecimiento inicial de la curva. Este método, muy usual, se denomina "método del crecimiento inicial". Una manera alternativa de análisis fué propuesta por Grossweiner (67), quien expresó la energía de activación  $\epsilon$  en términos de la anchura del pico. Otro método, propuesto por Booth (68) emplea el desplazamiento del pico con la velocidad de calentamiento  $\beta$ .

De estas investigaciones (TL) surgió una nueva técnica: la de corrientes térmicamente estimuladas (TSC) (68 - 74). Este nuevo método experimental nació cuando algunos autores intentaron obtener la energía de los cepos en fotoconductores midiendo la conductividad eléctrica en función de la temperatura, en vez de la intensidad luminosa, como se ilustra en la Fig. (9), observándose picos análogos a los de TL. La principal diferencia en las distintas interpretaciones de un pico TSC reside en la comprensión del proceso de caída de corriente una vez alcanzado el máximo. Durante el crecimiento lineal de temperatura dos procesos operan en forma competitiva: liberación de portadores de los cepos, causando un aumento de portadores móviles, y otro proceso de pérdida de estos portadores libres. Estos dos mecanismos son los responsables del crecimiento de corrientes

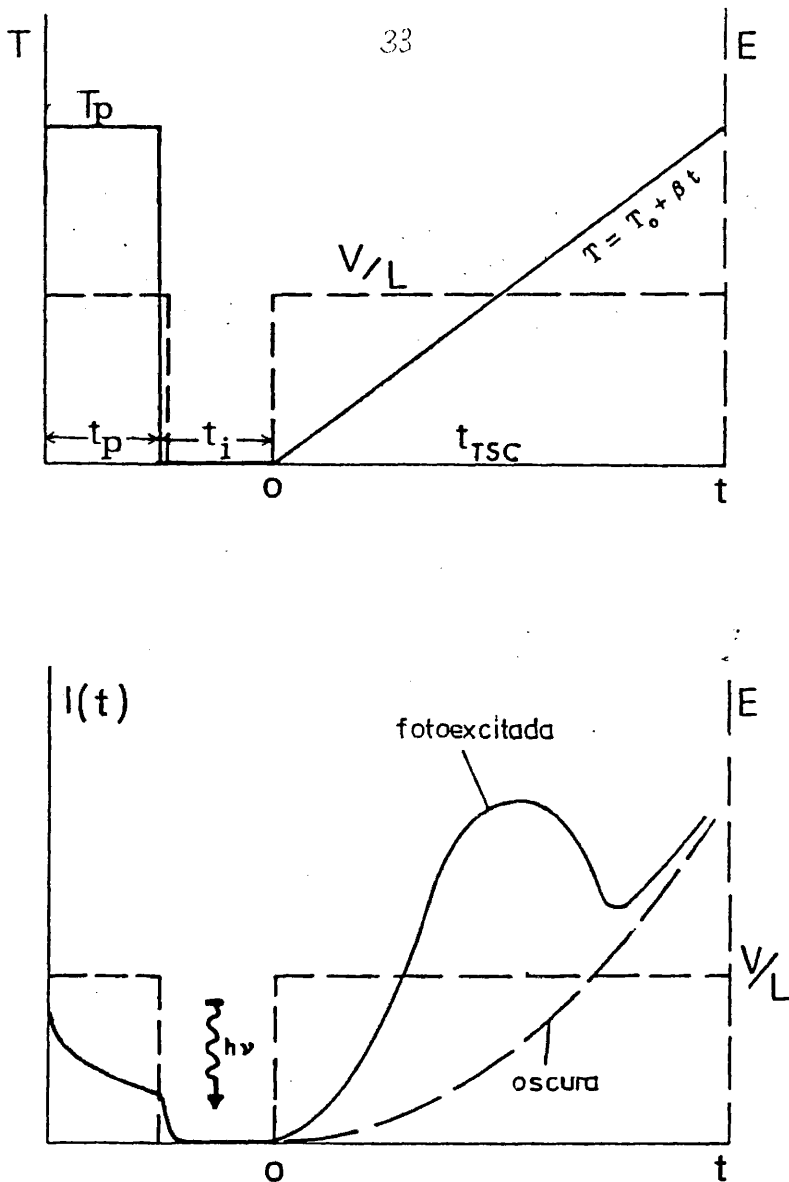


Fig. 9. Procedimiento experimental seguido para la obtención de los espectros de corrientes térmicamente estimuladas (TSC): a) variación del campo eléctrico y de la temperatura a lo largo del experimento y b) trazas esquemáticas TSC ilustrando la corriente oscura y la corriente que sigue al proceso de fotoexcitación.

te inicial y de la subsiguiente disminución de corriente que da lugar a la aparición del pico TSC. Todos los modelos clásicos de TSC están basados en el mismo esquema, ilustrado en la Fig. (10), que consta de un solo nivel de ceptos, un nivel de centros de recombinación y la banda de conducción. Definamos  $\tau_r$  como la vida media de un portador en la banda antes de ser recombinado y  $\tau$  como la vida-media entre sucesivos atrapamientos por los ceptos. Hay diferencias entre los tratamientos teóricos de TSC dependiendo de cual de los dos procesos se considerará más predominante: o recombinación (caso de recaptura lenta,  $\tau_r \ll \tau$ ), o recaptura (caso de recaptura rápida  $\tau \ll \tau_r$ ). Por otra parte el tiempo  $\tau_r$  puede ser constante o cambiar durante la medida TSC. Con la hipótesis de un tiempo  $\tau_r$  constante se estudiaron ambas situaciones extremas: i) recaptura lenta ( $\tau_r \ll \tau$ ), dando lugar a una cinética de primer orden para la curva TSC (75), ii) recaptura rápida ( $\tau \ll \tau_r$ ) dando lugar a un equilibrio térmico para la curva TSC, analizable en términos de un quasi-nivel de Fermi (69,76). También ha habido intentos de desarrollar modelos involucrando una vida-media  $\tau_r$  dependiente de la temperatura (77).

En analogía a la teoría de Termoluminiscencia (TL) se han propuesto varios métodos experimentales encaminados a determinar los parámetros que caracterizan los ceptos: el método del crecimiento inicial de corriente, extensión del propuesto por Garlick y Gibson para el análisis TL, el método de caída (78), variante del anterior, y los métodos basados en la velocidad de calentamiento (75-77). También se han llevado a cabo varias investigaciones con el fin de establecer cual de los métodos propuestos era el más fiable (78-80) llegándose a fuertes contradicciones entre los parámetros obtenidos por diferentes autores mediante los distintos métodos. Este hecho puso de manifiesto la precariedad de la teoría TSC y la ambigüedad del análisis. Actualmente la situación no es mucho mejor, a pesar de valiosos esfuerzos y contribuciones posteriores. Bube y Dusel (81), por ejemplo, han desarrollado una teoría de TSC basándose en el esquema clásico ilustrado

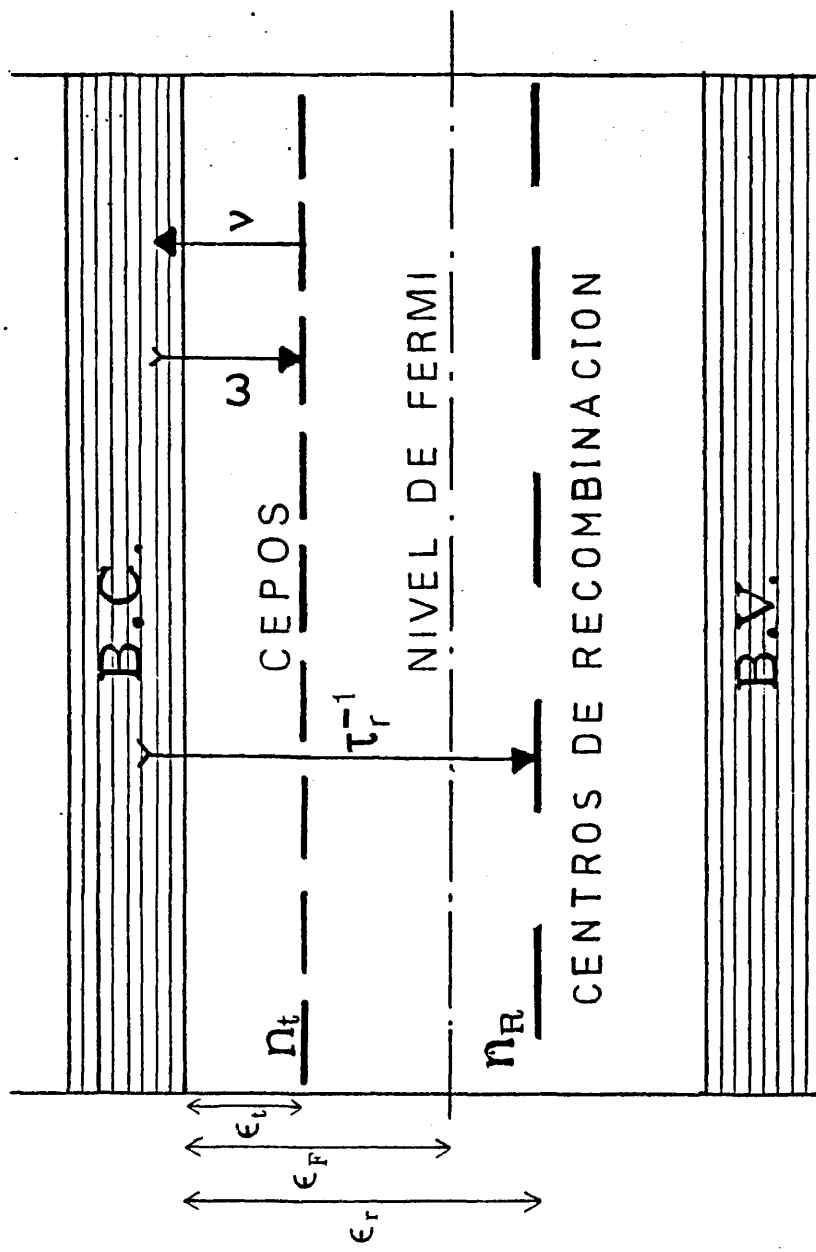


Fig. 10. Esquema de estados localizados usualmente considerado en los modelos clásicos de Termoluminiscencia (TL) y de Corrientes térmicamente estimuladas (TSC). Existe un nivel de Fermi, localizado a una energía  $\epsilon_F$  por debajo de la banda de conducción; un nivel de centros de recombinación, de concentración  $n_R$ , con una probabilidad  $\tau_r^{-1}$  de captura de portadores de la banda y un nivel de ceptos de profundidad  $\epsilon_t$  y de concentración  $n_t$ . La probabilidad de captura es  $\omega$ , mientras que la probabilidad térmica de emisión es  $\nu$ .

en la Fig. (10), pero incluyendo la presencia de un nivel profundo de cepos. Su mérito estriba en que no hicieron las suposiciones usuales sobre la relativa importancia del mecanismo de recombinación sobre el de recaptura o viceversa, así como sobre la constancia de  $\tau_r$ , hasta no alcanzar las expresiones analíticas finales. Más tarde Kelly y Braunlich (16) desarrollaron una teoría análoga de Termoluminiscencia, basándose en el mismo esquema de cepos usado por Dussel y Bube (81), llevando también a cabo un estudio de comparación y correlación entre ambos análisis: TL y TSC (17). El esquema clásico de la Fig. (10) está muy lejos de la realidad física de los sólidos amorfos, caracterizados por una distribución arbitraria de cepos. Simmons y col. (19,82) desarrollaron un modelo TSC involucrando una distribución arbitraria de cepos, aunque imponiendo la fuerte restricción de que no haya recaptura. Supusieron también que los portadores son fotogenerados dentro de una delgada hoja tocando al electrodo superior, en cuyo caso el proceso de recombinación puede ser despreciado si se aplican campos eléctricos suficientemente altos (82,83). Bajo la hipótesis de que no exista recaptura, la corriente eléctrica resulta ser una fiel imagen de la distribución de cepos (19). Sin embargo, la suposición de que los portadores, una vez liberados, no sufren recaptura no corresponde a la realidad de los sólidos semicristalinos amorfos, en los que se ha demostrado, mediante medidas TOF, que el proceso de recaptura juega un importante papel.

El estudio de la influencia de los procesos de recaptura y transporte sobre la curva TSC resultante de un sólido con una distribución arbitraria de cepos es un problema complejo no resuelto todavía. En el presente trabajo, se quiere contribuir fundamentalmente a la investigación teórica de este problema.

#### 2.2.2. Transporte de portadores en un pico TSC

Otras aproximaciones más recientes (84-88) suponen que los portadores son transportados a través de la muestra mediante un proceso térmicamente

activado hasta que son absorbidos por el electrodo opuesto y que, por tanto, la disminución de corriente se debe a la pérdida de los portadores en dicho electrodo. Samoć y col (85-87) han sugerido esta idea en una serie de interesantes trabajos (18,85-87). Su modelo predice que el pico TSC depende del campo eléctrico aplicado y del grosor de la muestra. Llegaron a extender el modelo para el caso de dos niveles distintos de cepos coexistiendo en la misma muestra (88). Sin embargo, cómo ya hemos comentado, los sólidos amorfos están más bien caracterizados por distribuciones de cepos más complejas (5). Se han hecho también intentos de abordar el problema mediante técnicas numéricas de computación (89). A pesar de todo seguiría faltando una teoría analítica que permitiera tratar con un pico TSC de transporte considerando una distribución arbitraria de cepos. Cubrir este vacío es uno de los objetivos primordiales de la presente tesis.

### 3. OBJETIVOS Y ORGANIZACION DEL TRABAJO

Cómo ya se ha indicado a lo largo de la introducción, el objetivo de la presente tesis es desarrollar una teoría de corrientes térmicamente estimuladas aplicable a sistemas amorfos, involucrando los procesos de fotogeneración y posterior transporte de los portadores de carga. Se persigue también interpretar, a la luz de la teoría propuesta, los espectros TSC obtenidos experimentalmente para muestras de Poli(N-vinil carbazol). La consecución de estos objetivos se desglosa a lo largo del trabajo en los siguientes apartados:

- I. Primeramente se describe el procedimiento experimental seguido y se presentan los espectros TSC obtenidos a partir de muestras de Poli(N-vinil carbazol). Los resultados que se exponen constituyen primordialmente una confirmación experimental de la teoría del apartado II, y quizás un orden lógico hubiera sido presentarlos después de la contribución teórica. No obstante hemos preferido mantener este otro orden por motivos de claridad, y con el fin de diferenciar bien entre los resultados propios y los obtenidos por otros autores, que serán también discutidos en el apartado III a la luz de la teoría propuesta en II.
- II. Se contribuye luego a la teoría de corrientes térmicamente estimuladas con el desarrollo de diversos modelos:

- modelo para un pico TSC de transporte en un sistema con una distribución de cepos (multi-trapping) (1).
- modelo para un pico TSC de transporte en un sistema con una distribución espacial de "centros de salto" y energía de activación constante (2.1-2.3). También se ofrece una extensión del modelo para el caso de transporte por "saltos" controlado por cepos profundos (trap-controlled hopping) (2.4).

- modelo para un pico TSC de transporte en un sistema con centros coulombianos, utilizando la teoría de disociación de Onsager (3.1). También se ofrece un estudio detallado del caso de transporte por "saltos" controlado por centros coulombianos profundos (3.3).
- modelo que ilustra la posible influencia de centros fotogenerados (pares electrón-hueco, fotogenerados y congelados a la temperatura inicial  $T_0$ , con una cierta distancia entre las cargas opuestas) sobre un pico espectro TSC (3.2)

III. En este apartado se interpretan los resultados expuestos en la parte I a la luz de los modelos teóricos desarrollados en II. Los parámetros así deducidos son comparados con los ya obtenidos para PVK a partir de técnicas TOF. También se ofrece un análisis crítico sobre datos TSC obtenidos por otros autores en PVK térmicamente tratado y sus complejos con Policarbonato.

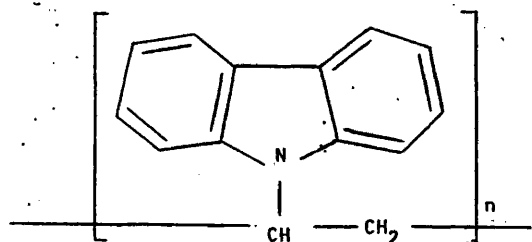
IV. Finalmente se resume cada una de las contribuciones inéditas de la tesis y se enumeran las conclusiones más importantes.

40

I. PARTE EXPERIMENTAL

## 1. ASPECTOS PRELIMINARES

Como es bien sabido, el polímero amorfo Poli(N-vinil carbazol) ocupa la atención de numerosas investigaciones en el campo de las propiedades eléctricas de polímeros. Su interés se debe a su triple faceta de polímero, de sólido amorfo y de fotoconductor. La unidad repeticional de dicho polímero es



Su aplicabilidad industrial en técnicas electrográficas y de conversión de energía es conocida (94). Debido a ello, la investigación de sus propiedades de transporte eléctrico ha sido el objetivo de diversos trabajos científicos, en caminados especialmente a medir el "tiempo de respuesta" en muestras de PVK, por medio de la técnica TOF, con el fin de establecer la movilidad eléctrica en dicho sólido (20,90). A pesar de todos los intentos efectuados hasta el momento, el mecanismo de transporte en PVK sigue sin estar bien establecido, existiendo además serias discrepancias en torno al valor de su movilidad eléctrica.

Aunque hay algunas sugerencias (22, 90, 91) en la bibliografía de que el verdadero valor para la movilidad de los huecos en PVK es del orden de  $10^{-7} \text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  a 300 K y de que dicha movilidad esta controlada por una baja energía de activación ( $\sim 0.3 \text{eV}$ ), la mayoría de los resultados experimentales TOF parecen indicar (20,40,102) que la movilidad es solamente del orden de  $10^{-10}$  o  $10^{-11} \text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , con una alta energía de activación ( $\sim 0.6 \text{eV}$ ). Este último resultado contrasta, sin embargo, con el hecho de que los valores típicos para la movilidad eléctrica de un proceso de saltos en cristales moleculares oscilan alrededor de  $10^{-4} \text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  (4,21) a temperatura ambiente. Otro aspecto no esclarecido de la movi

lidad eléctrica en PVK es su fuerte dependencia con el campo eléctrico.

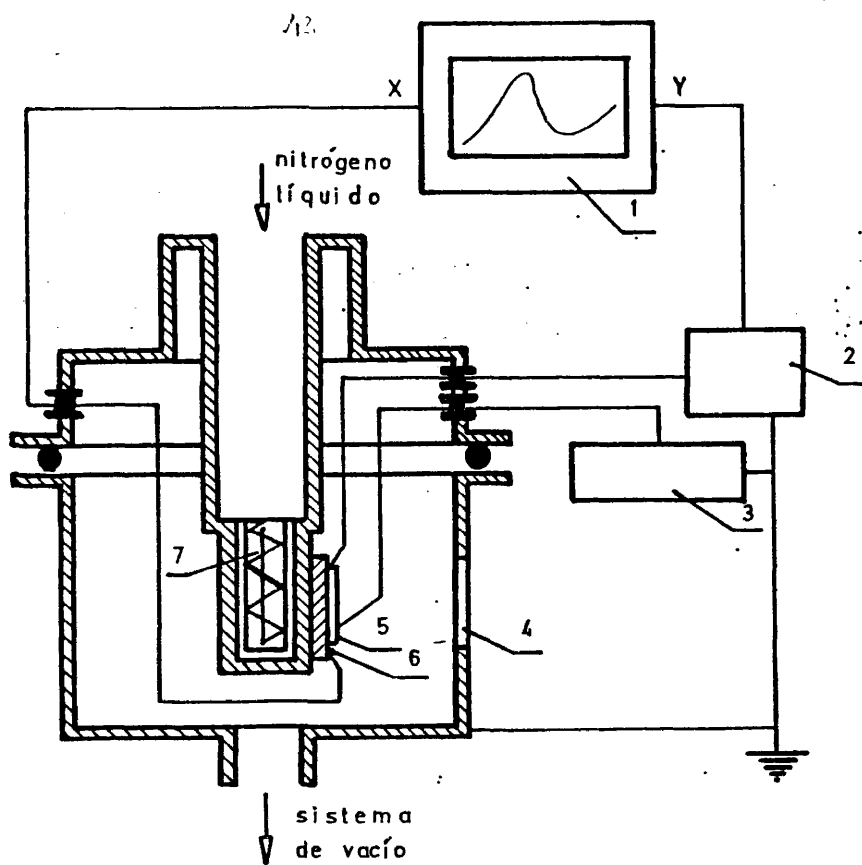
El objetivo central de nuestros experimentos ha sido contribuir a la superación de las ambigüedades existentes en torno a la movilidad eléctrica en PVK y su dependencia con el campo eléctrico, utilizando para ello la técnica de corrientes térmicamente estimuladas (TSC) fotoinducidas. La teoría que se desarrolla en la parte II de la tesis permitirá dilucidar si los espectros TSC así obtenidos corresponden a espectros de transporte eléctrico o no. Los resultados experimentales serán interpretados en base a los conceptos teóricos, obteniéndose así una valiosa información sobre la movilidad eléctrica y el mecanismo de transporte en PVK. Se pretende también ilustrar la correspondencia y analogía que existe entre un espectro de transporte TSC y un espectro TOF.

## 2. PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Las muestras sólidas de Poli(N-vinil carbazol) comercial se obtuvieron a partir de disolución en diclorometano sobre un delgado soporte de aluminio. Posteriormente se sometió a las películas de PVK a un vacío de  $10^{-6}$  Torr con el fin de evaporar los residuos de disolvente que pudieran quedar en la muestra. Se prepararon así una serie de muestras de 4 a 5  $\mu\text{m}$  de grosor, de las cuales algunas se trataron térmicamente a  $277^{\circ}\text{C}$  durante una hora. El electrodo superior se depositó por evaporación de aluminio en vacío. Mediante análogo procedimiento se obtuvo, sobre soporte de vidrio, otra serie de muestras de mayor grosor: 25, 35 y 50  $\mu\text{m}$ ; en este caso ambos electrodos se depositaron por la técnica de evaporación en vacío.

## 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El equipo experimental utilizado para la presente investigación es el usualmente concebido para medir corrientes térmicamente estimuladas fotoinduci-



- 1- Registrador X-Y
- 2- Electrómetro
- 3- Fuente de potencial
- 4- Ventana de cuarzo
- 5- Muestra
- 6- Termopar
- 7- Hornillo o sistema de calentamiento

Fig. 11. Esquema del dispositivo experimental utilizado para medir corrientes térmicamente estimuladas (TSC).

das - ver Fig. (11) - que consta de los siguientes dispositivos:

- 1) Un registrador de dos plumas X-Y que permite la representación gráfica directa de la corriente eléctrica en función de la temperatura.
- 2) Un electrómetro (Cary) capaz de medir corrientes, típicas de semiconductores y aislantes, de hasta  $10^{-15}$  amperios.
- 3) Una fuente de voltaje estabilizado, que permite establecer una diferencia de potencial constante entre los electrodos de la muestra.
- 4) Un sistema programable de control de temperatura, capaz de ejecutar un programa de crecimiento lineal de la temperatura en la muestra.
- 5) Una célula de medida o criostato, de acero inoxidable que se compone de tres partes bien diferenciadas: i) pared cilíndrica lateral, fija al sistema de vacío, donde hay abierta una ventana de cuarzo que permite iluminar la muestra desde el exterior; ii) una parte superior o tapadera, en el que hay un pasamuros para conexiones eléctricas y que lleva adosado un disco de teflón y iii) un bloque de acero que cuelga de la parte superior o tapadera, donde descansa la muestra. Este bloque de acero consta de:
  - a) una cavidad interna, abierta al exterior, con el fin de poder enfriar súbitamente la muestra mediante la inyección de nitrógeno líquido.
  - b) dos termopares, uno para la medida de la temperatura cuya señal le llega al registrador y otro de control, cuya señal le llega al controlador programable de temperatura, para que efectúe su programa lineal en base a un mecanismo feed-back.
  - c) un sistema de calentamiento u hornillo, conectado al controlador de temperatura para la ejecución del programa.

- 6) Una fuente de luz ultravioleta (lámpara de mercurio de alta presión) provista de filtros apropiados para seleccionar las diversas longitudes de onda.
- 7) Un sistema de vacío, constituido por una rotatoria y una difusora en serie, capaz de establecer un vacío de  $10^{-6}$  Torr. La finalidad de crear dicho vacío es evitar la condensación de vapor de agua sobre la muestra al subenfriarse por debajo de los cero grados centígrados.

La técnica de corrientes térmicamente estimuladas (TSC) no está asociada a un único procedimiento experimental. Debido a ello es imprescindible describir rigurosamente el modo de experimentación con el fin de poder interpretar los resultados obtenidos. Todas las medidas TSC que presentamos se han realizado siguiendo un mismo esquema experimental, ilustrado en la Fig. (9), que consta de los siguientes pasos:

- 1) Se calienta la muestra a una temperatura  $T_p \sim 400$  K y se aplica entonces un voltaje constante  $V_p$  durante un tiempo  $t_p \sim 30$  min, suficientemente largo para permitir la polarización de la muestra. El tiempo  $t_p$  se elige de acuerdo con la corriente de polarización. Cuando esta corriente decrece hasta alcanzar un valor quasi-estacionario, la muestra puede considerarse polarizada.
- 2) Transcurrido el tiempo de polarización  $t_p$ , se enfría la muestra a la temperatura del nitrógeno líquido  $T_0 \sim 77$  K.
- 3) Cuando la muestra se encuentra a la temperatura  $T_0$ , se suprime el voltaje aplicado y se ilumina una de sus caras con luz UV, a través de la ventana de cuarzo, durante un tiempo  $t_i = 10$  min. en ausencia de campo eléctrico. Este tiempo se ha elegido al comprobar que la intensidad de los espectros llegan a un valor de saturación para tiempos

$t_1 = 10$  min. o mayores. La finalidad de suprimir el campo eléctrico es triba en evitar al máximo la fotoinyección de portadores o, si la hubiera, de evitar cualquier dependencia del espectro TSC con el campo eléctrico debida al proceso de fotoinyección.

- 4) Una vez fotoexcitada la muestra, se vuelve a imponer el voltaje externo  $V_p$  y se inicia su calentamiento lineal con una velocidad térmica constante de  $\beta = 0.15^\circ\text{C}/\text{seg}$ . Es durante este proceso cuando aparece la corriente TSC en el registrador.

El procedimiento experimental expuesto permite eliminar cualquier mecanismo de relajación dipolar que pudiera contribuir a la corriente TSC. La muestra queda polarizada desde el principio del experimento, por lo que los dipolos se encuentran ya orientados a lo largo del experimento.

Para obtener la corriente eléctrica exclusivamente debida al transporte de la carga fotogenerada, es necesario sustraer de la corriente TSC obtenida la denominada "corriente oscura". La corriente oscura no es más que la corriente de fondo que aparece cuando se realiza un ciclo TSC pero sin fotoexcitar la muestra a la temperatura  $T_0$ . Se eliminan así las contribuciones debidas a inyección de portadores, gradientes internos, etc.

Por otro lado, la técnica de los ciclos parciales, ilustrada en la Fig. (12) se ha utilizado para evaluar la energía de activación de los estados localizados que controlan el transporte. Esta técnica consiste en interrumpir periódicamente el experimento TSC y volver a iniciar el calentamiento lineal desde bajas temperaturas sin fotoexcitar nuevamente la muestra. La pendiente que se obtiene al representar  $\ln J(T)$  frente a  $(1/KT)$  de cada ciclo creciente (92,93) ofrece sucesivamente las energías de activación de los estados localizados que controlan el transporte en cada ciclo.

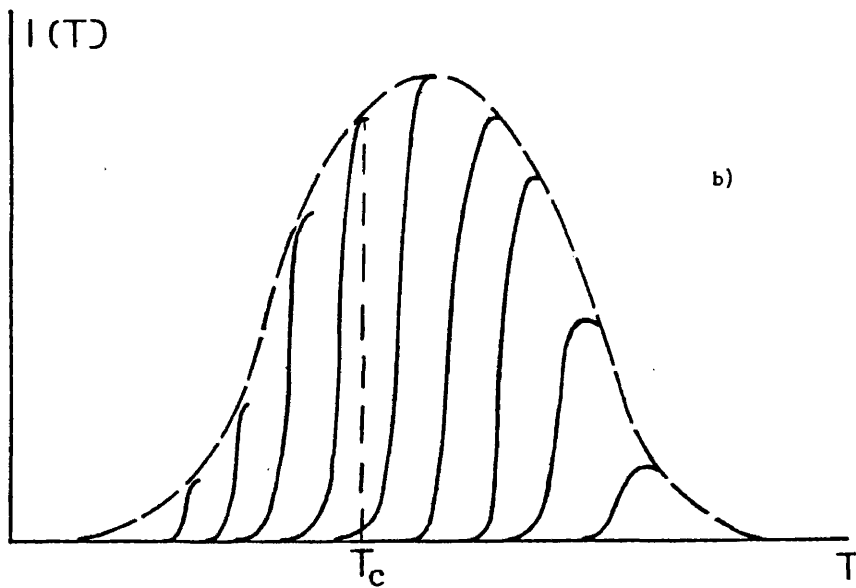
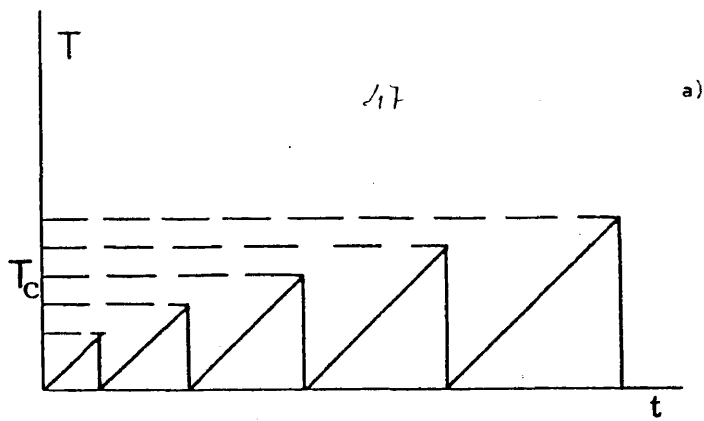


Fig. 12. Método de los ciclos parciales: a) se interrumpe el experimento TSC a una temperatura  $T_c$  arbitraria, enfriando súbitamente la muestra, y se vuelve a iniciar el calentamiento lineal desde bajas temperaturas sin mediar iluminación; este proceso se repite sucesivamente a temperaturas equidistantes, y b) ilustra esquemáticamente las trazas de corriente que resultan para cada ciclo parcial.

Se han realizado experimentos utilizando campos eléctricos que oscilan entre  $10^6$  y  $2 \times 10^7$   $V \cdot m^{-1}$ . Los portadores de carga se han fotogenerado mediante luz UV de dos longitudes de onda diferentes:  $\lambda = 365$  nm, débilmente absorbida por la muestra, y  $\lambda = 254$  nm, fuertemente absorbida. Esta última irradia únicamente una fina capa junto al electrodo superior, mientras que la luz UV débilmente absorbida irradia toda la muestra, como se ilustra en la Fig. (13).

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación se describen los espectros TSC obtenidos en Poli(N-vinil carbazol) amorfo y tratado térmicamente. Ambos tipos de muestras manifiestan espectros análogos: un máximo a bajas temperaturas entre 190 y 230 K y otro a altas temperaturas, entre 250 y 370 K. Representando los espectros en escala decimal resulta difícil distinguir la superposición de los dos máximos. La representación logarítmica, sin embargo, permite diferenciar claramente la coexistencia de los dos picos, aunque uno de ellos aparezca enmascarado por el otro.

En las muestras de PVK sin tratar térmicamente, el segundo máximo prevalece para todos los campos eléctricos utilizados. El primer máximo, cuya intensidad crece con el campo eléctrico, no llega a perfilarse claramente ni siquiera para campos altos, alcanzándose antes la ruptura dieléctrica de las muestras. Por el contrario, las muestras tratadas térmicamente, manifiestan un primer máximo que prevalece a campos elevados ( $E \geq 10^7$   $V \cdot m^{-1}$ ). La posibilidad de aislar el primer máximo nos ha permitido pues caracterizar el espectro TSC en PVK térmicamente tratado, así como deducir conclusiones importantes para PVK sin tratar, ya que las propiedades físicas de este polímero y los parámetros que las caracterizan varían ligeramente con los tratamientos térmicos.

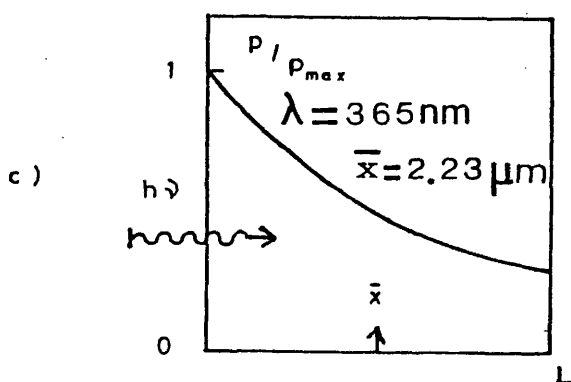
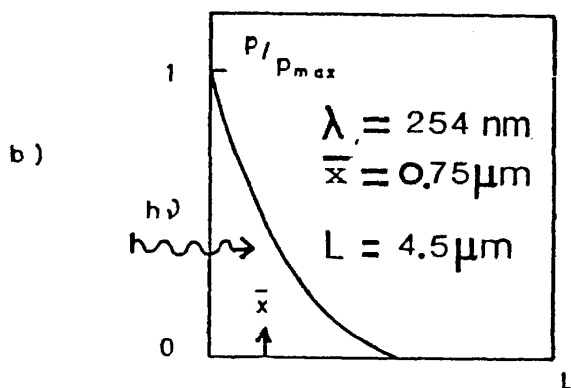
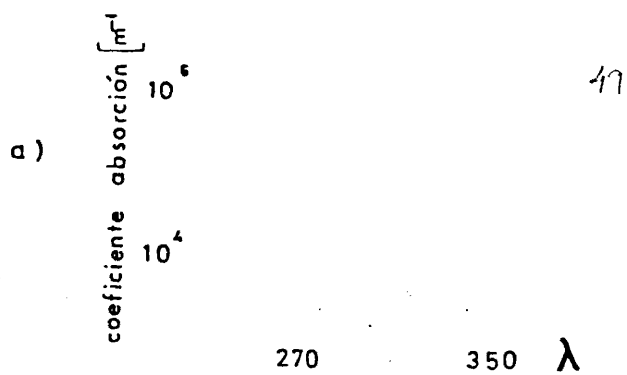


Fig. 13. En la figura superior (a) se ilustra el espectro de absorción para películas de PVK sobre soporte de cuarzo. En las sub-figuras (b) y (c) se ilustran los paquetes de pares electron-hueco fotogenerados para luz UV de  $\lambda = 254 \text{ nm}$  (fuertemente absorbida) y de  $\lambda = 365 \text{ nm}$  (débilmente absorbida) respectivamente.

4.1. POLI(N-VINIL CARBAZOL) AMORFO

En las medidas realizadas por PVK amorfo (no tratado térmicamente) se ha observado una dependencia notable del espectro TSC con el grosor de las muestras. De los dos máximos que configuran el espectro, el segundo máximo, predomina para todos los campos aplicados, en la región de altas temperaturas. En estos experimentos se ha utilizado luz ultravioleta de  $\lambda = 254$  nm, con el fin de producir una estrecha capa de pares fotogenerados, como se ilustra esquemáticamente en la Fig. (13). La dependencia de  $T_m$  con  $(E/L)$  para los distintos campos eléctricos aplicados, queda puesto de manifiesto en la siguiente tabla

		$E = 2 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$			
$E/L$ [ $10^{10} \text{ V} \cdot \text{m}^{-2}$ ]		50	8	5.71	4
$T_m$ [K]		273	320	329	352

		$E = 6 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$			
$E/L$ [ $10^{11} \text{ V} \cdot \text{m}^{-2}$ ]		15	2.4	1.7	1.2
$T_m$ [K]		245	320	329	357

		$E = 9 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$			
$E/L$ [ $10^{11} \text{ V} \cdot \text{m}^{-2}$ ]		22.5	3.6	2.57	1.8
$T_m$ [K]		245	339	327.6	357

		$E = 2 \times 10^7 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$			
$E/L$ [ $10^{11} \text{ V} \cdot \text{m}^{-2}$ ]		50	8	5.71	4
$T_m$ [K]		229		339	357

TABLA I

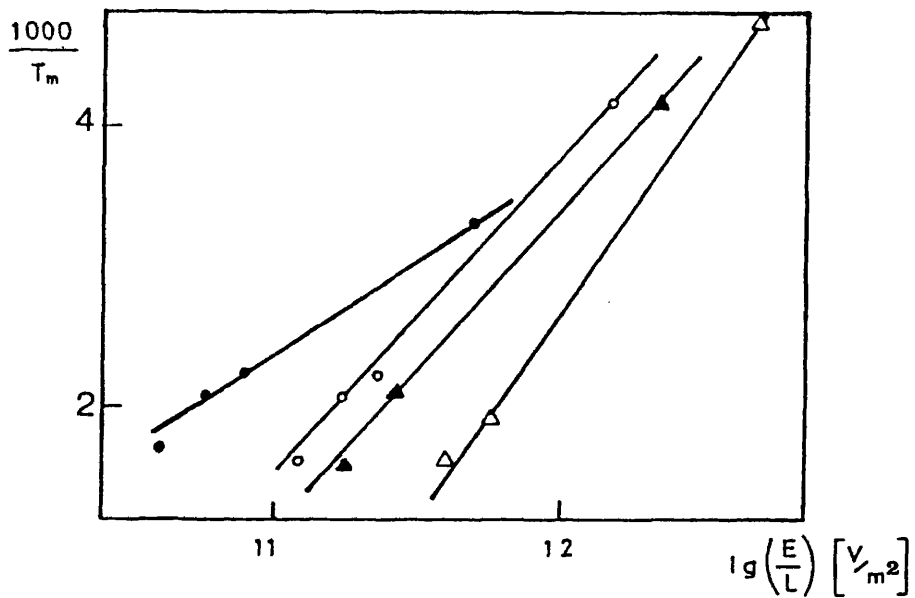
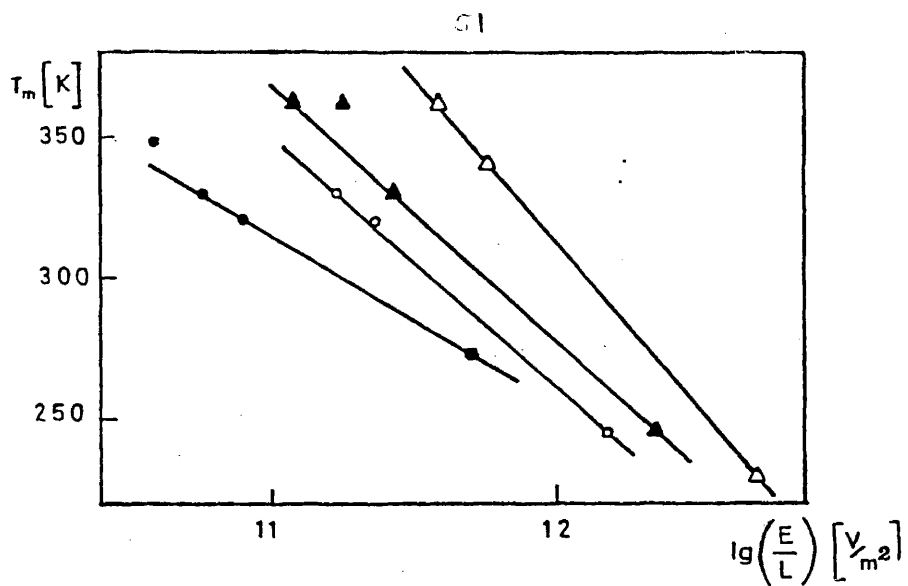


Fig. 14. Variación de  $T_m$  y  $T_m^{-1}$  con  $\lg(E/L)$  para el segundo máximo TSC obtenido en muestras de Poli(N-vinil carbazol) de diferentes grosores (4, 25, 35 y 50  $\mu\text{m}$ ) y para varios valores del campo eléctrico aplicado  $E(\text{V}\cdot\text{m}^{-1})$ :  $\bullet$   $2 \times 10^6$ ,  $\circ$   $6 \times 10^6$ ,  $\Delta$   $9 \times 10^6$  y  $\blacktriangle$   $2 \times 10^7$ .

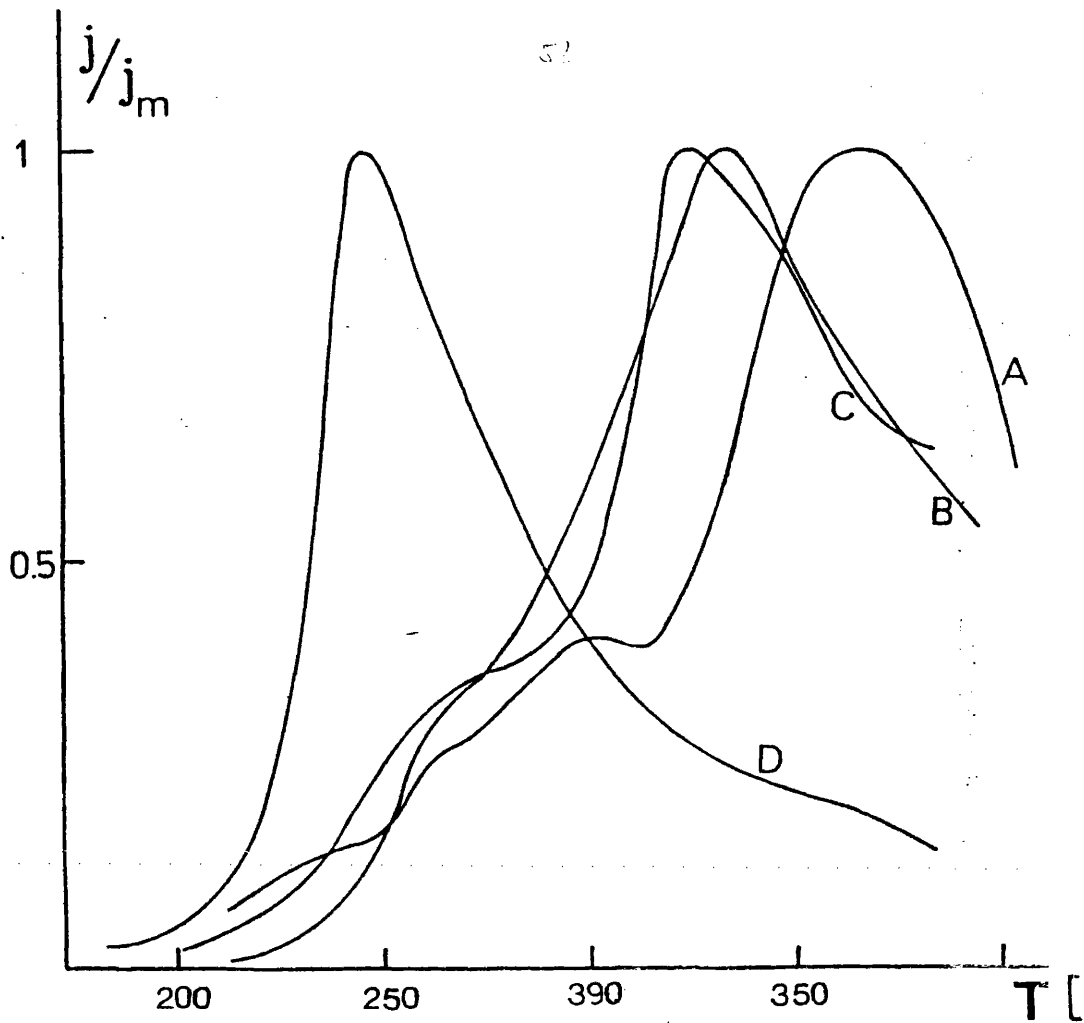


Fig. 15. Espectros TSC, normalizados a su intensidad máxima obtenidos en muestras de Poli(N-vinil carbazol) de diferentes grosores: 50  $\mu\text{m}$  (A), 35  $\mu\text{m}$  (B), 25  $\mu\text{m}$  (C) y 4  $\mu\text{m}$  (D). El campo aplicado es de  $E = 6 \times 10^6 \text{V}\cdot\text{m}^{-1}$  y la luz UV utilizada de  $\lambda = 254 \text{nm}$ .

En la Fig. (14) se representa gráficamente  $T_m$  en función de  $\lg(E/L)$  para los anteriores campos eléctricos. Por otra parte en la Fig. (15), presentamos, a modo ilustrativo, las trazas normalizadas TSC que resultan de las diferentes muestras aplicando un campo  $E = 6 \times 10^6 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ . En la Fig. (35) se presentará también el resultado obtenido mediante ciclos parciales, para la energía de activación asociada al máximo de la muestra  $L = 4 \mu\text{m}$  bajo la aplicación del campo  $E = 2 \times 10^6 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ .

#### 4.2. POLI(N-VINIL CARBAZOL) TRATADO TERMICAMENTE

Las muestras utilizadas se mantuvieron durante una hora a la temperatura de  $277^\circ\text{C}$ . Ha habido algún intento (93,94) de clarificar la influencia del tratamiento térmico en la cristalinidad y conductividad de muestras de PVK. Se ha comprobado que las energías de activación que controlan el transporte eléctrico, por ejemplo la asociada con la movilidad, experimentan una disminución con la temperatura de tratamiento (93,104). Esta variación se ha relacionado con la creación de un cierto grado de cristalinidad en el polímero (93). No obstante, salvo ligeras variaciones de la energía de activación para la movilidad eléctrica y el grado de cristalinidad, las propiedades físicas del polímero no experimentan cambios notables.

En la Fig. (16) se ilustran las curvas TSC obtenidas para varios campos eléctricos, después de iluminar la muestra con luz ultravioleta de  $\lambda = 254 \text{ nm}$ . En esta figura se observa que para valores del campo  $E \gtrsim 10^7 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$  el primer máximo comienza a predominar sobre el segundo. Para campos  $E < 10^7 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$  la posición del primer máximo  $T_{m1}$  se ha obtenido mediante la técnica de barrido parcial, ya que el primer pico queda notablemente enmascarado. También se observa que la intensidad del primer máximo aumenta fuertemente al incrementarse el campo eléctrico. A continuación presentamos los valores de  $T_{m1}$  y  $j_{m1}$  para diversos campos

eléctricos aplicados:

$E [10^6 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}]$	7.8	13	17	21
$T_{m1} [K]$	243	230	218	208
$J_{m1} [10^{-11} \text{ Amp}]$	—	4	5.5	6.5

TABLA II

En la Fig. (17) se ilustra la variación lineal de  $T_{m1}$  con  $E^{1/2}$ . Mediante la técnica de "ciclos parciales", se han evaluado las energías de activación asociadas a los cepos que controlan el transporte eléctrico a lo largo del experimento TSC. En la Fig. (18) se presenta el espectro de energías correspondiente al campo  $E = 1.3 \times 10^7 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ . En dicho espectro se observa que la energía de activación inicial, a muy bajas temperaturas (130 K), es de  $\epsilon \approx 0.14 \text{ eV}$ ; por otra parte la energía asociada al primer máximo es de  $\epsilon^{BT} \approx 0.4 \text{ eV}$ , mientras que la asociada al máximo de altas temperaturas resulta ser  $\epsilon^{AT} \approx 0.6 \text{ eV}$ . La transición entre ambas energías tiene lugar en torno a la temperatura de 250 K. También se realizó un ciclo parcial en torno al primer máximo, bajo la acción del campo  $E = 2.1 \times 10^7 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$  obteniéndose una energía de  $\epsilon^{BT} \approx 0.33 \text{ eV}$ .

Se han efectuado medidas, paralelas a las anteriores, excitando la muestra con luz ultravioleta débilmente absorbida, de longitud de onda  $\lambda = 365 \text{ nm}$ . En este caso, como bien se ilustra en la Fig. (13), el paquete de fotogeneración se extiende a lo largo de toda la muestra. Por ello, los espectros TSC exhiben ciertas variaciones respecto a los anteriores resultados. La Fig. (19) presenta la variación de las trazas TSC para diversos campos eléctricos. La posición del primer máximo  $T_{m1}$  y el valor de su intensidad también se muestran fuertemente dependientes del campo. La siguiente tabla recoge los valores de  $T_{m1}$  y  $J_{m1}$  obtenidos:

$E [10^6 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}]$	7.8	13	17	21
$T_{m1} [K]$	220	204	197	190
$j_{m1} [10^{-11} \text{ Amp.}]$	0.74	1.10	1.45	1.70

TABLA III

En la Fig. (20) pone de manifiesto la dependencia lineal de  $T_{m1}$  con  $E^{1/2}$  para campos  $E > 4 \times 10^6 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ , en analogía con la Fig. (17). Sin embargo para campos inferiores a  $4 \times 10^6 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$  aparece una clara tendencia a la saturación. Mediante la repetición de ciclos parciales hemos representado el espectro de energías correspondiente al campo  $E = 1.3 \times 10^7 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$  ilustrado en la Fig. (21). La energía asociada al primer máximo es, en este caso, de  $\epsilon^{BT} \approx 0.33 \text{ eV}$  y la asociada con el segundo máximo es de  $\epsilon^{AT} \approx 0.5 \text{ eV}$ .

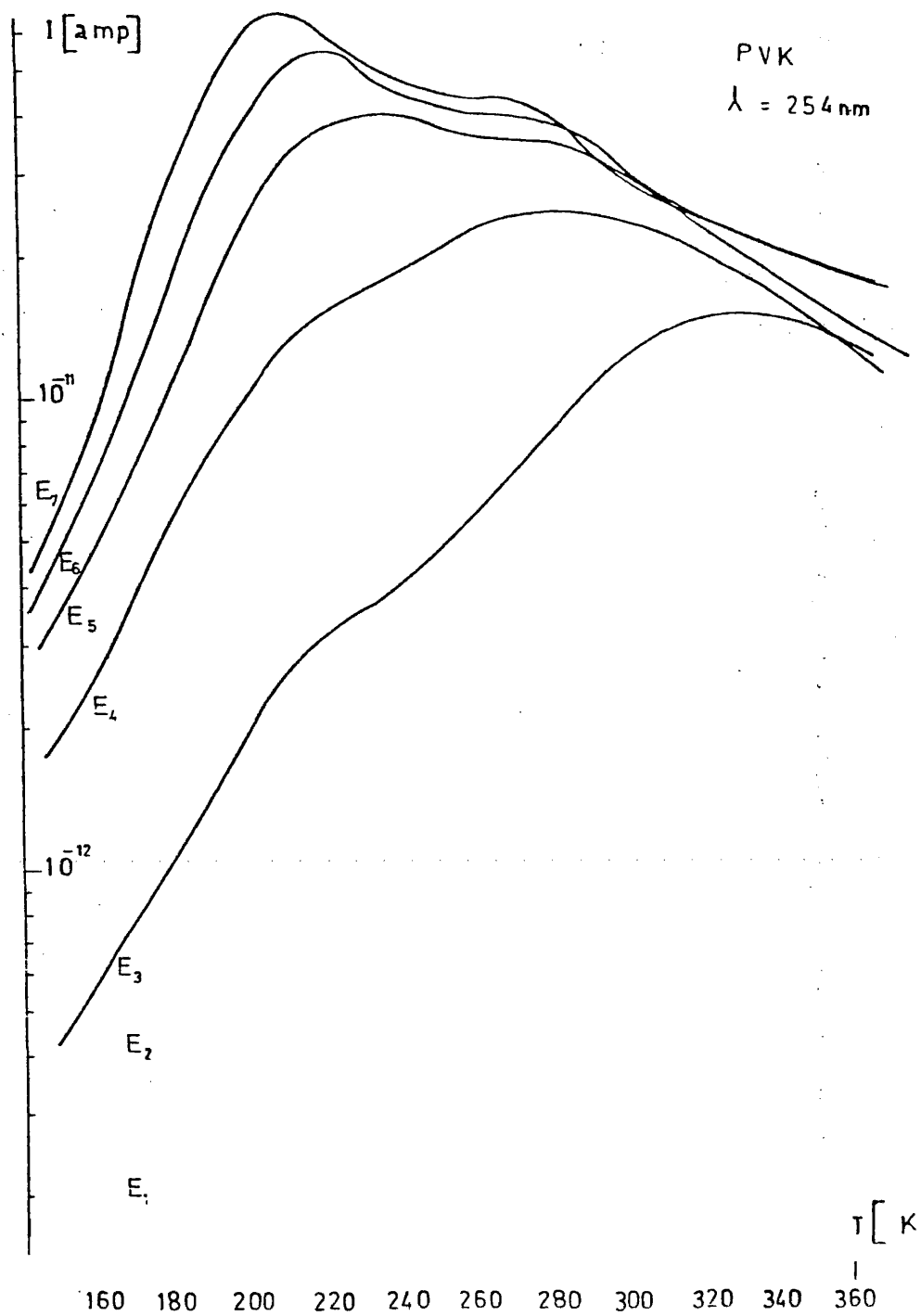


Fig. 16. Espectros TSC, fotoinducidos con luz UV de  $\lambda = 254 \text{ nm}$ , obtenidos bajo la aplicación de diferentes campos eléctricos:  $E_1 = 1 \times 10^6$ ,  $E_2 = 2 \times 10^6$ ,  $E_3 = 3.6 \times 10^6$ ,  $E_4 = 7.8 \times 10^6$ ,  $E_5 = 1.3 \times 10^7$ ,  $E_6 = 1.7 \times 10^7$  y  $E_7 = 2.1 \times 10^7 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ .

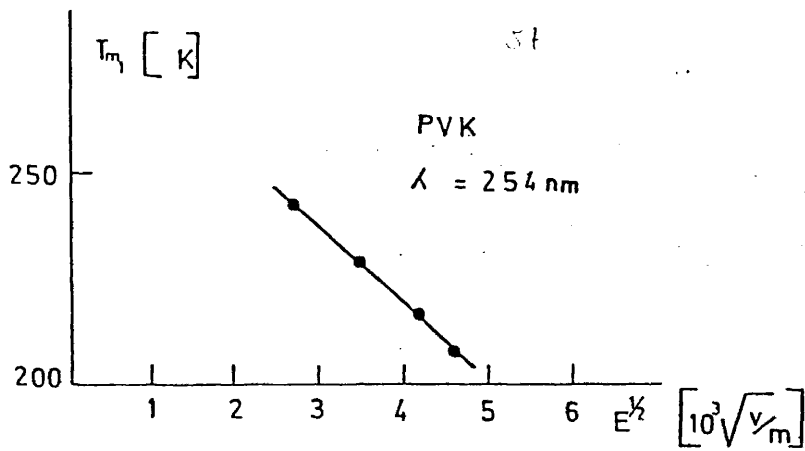


Fig. 17. Variación de la posición  $T_{m_1}$  del primer máximo en función de  $E^{1/2}$  para una muestra de PVK tratada térmicamente a  $277^\circ\text{C}$ . La luz UV utilizada para la iluminación es de  $\lambda = 254 \text{ nm}$  y el grosor de la muestra es  $L = 4.5 \mu\text{m}$ .

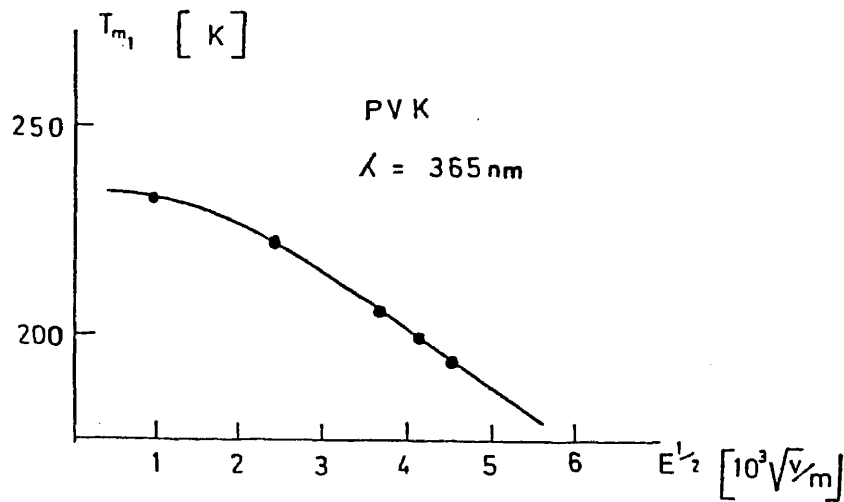


Fig. 20. Variación de  $T_{m_1}$  con  $E^{1/2}$  para la misma muestra de la fig. (17). La luz UV utilizada en este caso es de  $\lambda = 365 \text{ nm}$ .

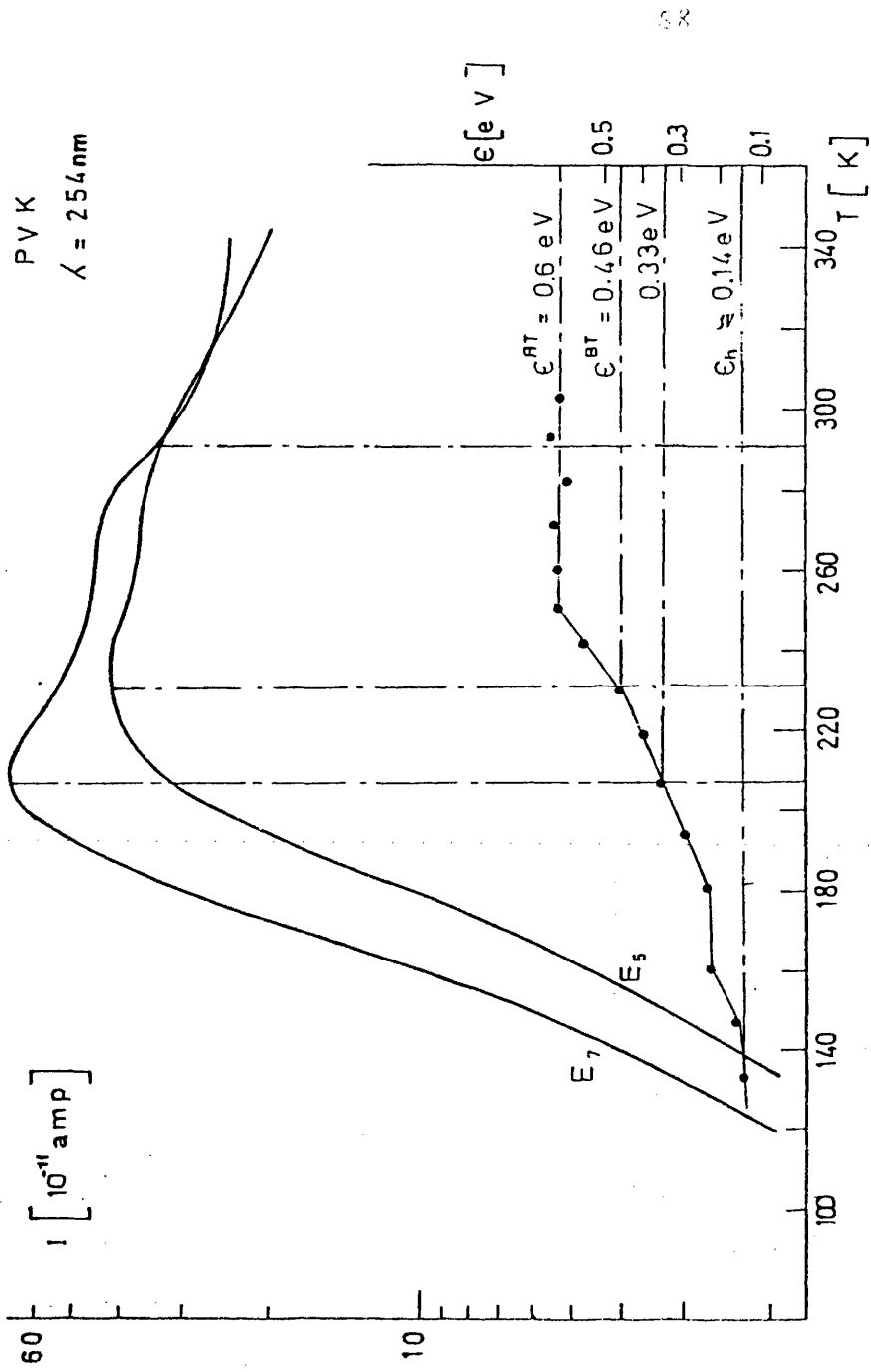


Fig. 18. Espectros de las energías de activación, obtenido mediante ciclos parciales, para el caso de  $\lambda = 254 \text{ nm}$  y  $E_5 = 1.3 \times 10^7 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ . Para  $E_7 = 2.1 \times 10^7 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$  se obtiene una energía de  $\epsilon = 0.33 \text{ eV}$  asociada al primer máximo.

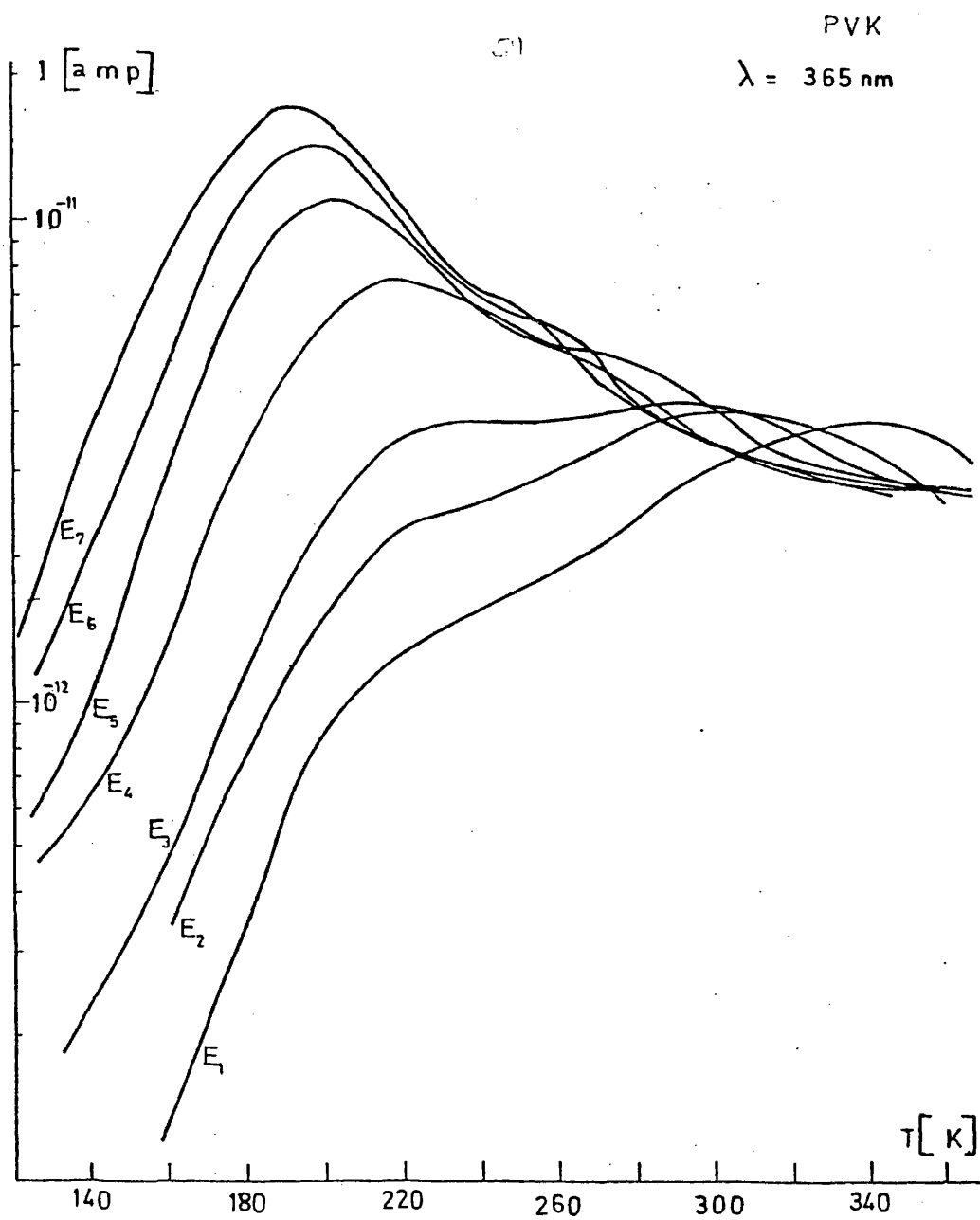


Fig. 19. Espectros TSC, fotoinducidos con luz UV de  $\lambda = 365 \text{ nm}$ , obtenidos bajo la aplicación de diferentes campos eléctricos:  $E_1 = 1 \times 10^6$ ,  $E_2 = 2 \times 10^6$ ,  $E_3 = 3.6 \times 10^6$ ,  $E_4 = 7.8 \times 10^6$ ,  $E_5 = 1.3 \times 10^7$ ,  $E_6 = 1.7 \times 10^7$  y  $E_7 = 2.1 \times 10^7 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ .

PVK

$\lambda = 365 \text{ nm}$

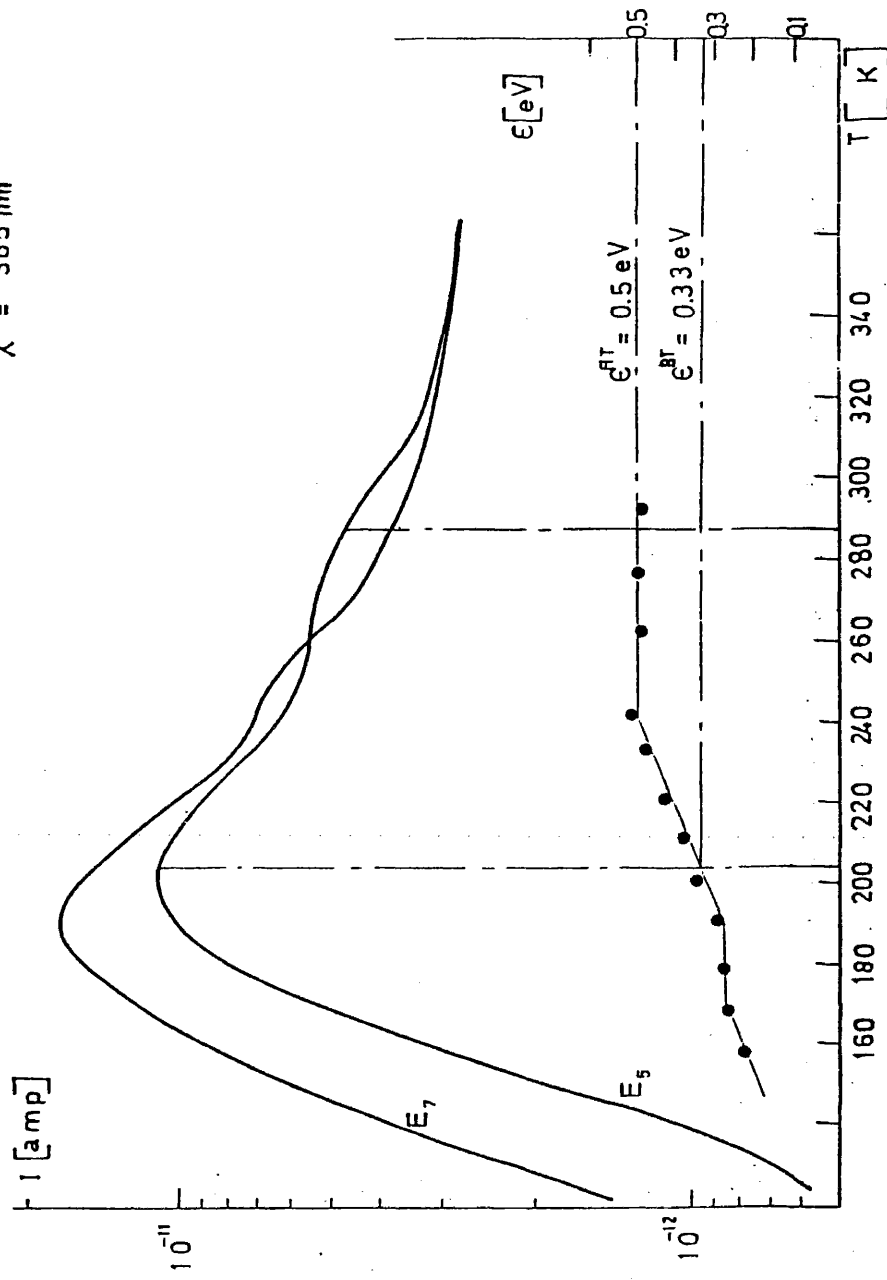


Fig. 21. Espectro de las energías-de-activación, obtenido mediante ciclos parciales, para el caso de  $\lambda = 365 \text{ nm}$  y  $E_5 = 1.3 \times 10^7 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ .

61

II. CONTRIBUCION TEORICA

## 1. TEORIA DEL PICO TSC DE TRANSPORTE PARA SISTEMAS MULTI-CEPOS

### 2.1. CONSIDERACIONES GENERALES

A continuación desarrollaremos la "teoría del pico-TSC de transporte para sistemas multi-cepos". Para ello nos basaremos en los conceptos y soluciones previamente derivados para condiciones isotérmicas (5,38,32) (TOF). Supongamos una muestra plano-paralela de grosor  $L$ . En el instante inicial  $t=0$ , se genera una capa de portadores de densidad superficial  $\sigma$  sobre uno de los contactos, cómo se ilustra esquemáticamente en la Fig. (9). A partir de este instante la temperatura crece linealmente con el tiempo,

$$T = T_0 + \beta t \quad |49|$$

donde  $\beta$  es una velocidad constante de calentamiento. Por analogía con las teorías de fotoconductividad transitoria (TOF) consideramos un solo tipo de portadores (electrones o huecos) con el fin de evitar efectos de recombinación. La señal de carga se considerará suficientemente pequeña (small-signal) cómo para despreciar la repulsión mutua entre portadores y otros efectos de carga espacial.

Los portadores, una vez fotogenerados, son inmediatamente atrapados por cepos próximos al electrodo superior y sólo podrán moverse hacia el electrodo colector en tanto cuanto la temperatura del sistema crezca. En los modelos de TSC propuestos hasta hoy y que consideren recaptura, se han supuesto a lo máximo dos niveles distintos de cepos bien separados en energía (88). Con este esquema simple se ha obtenido una expresión para la densidad de corriente  $j(T)$  en un rango de temperaturas restringido, donde puede suponerse que sólo uno de los niveles suministra portadores a la banda. Los cepos superficiales más próximos a la banda se consideran en equilibrio con los estados de transporte (banda), mientras que los cepos profundos capturan a los portadores y los retienen con una vida media más larga que el intervalo experimental bajo consideración. La

existencia de una distribución continua o quasi-continua de cepos a lo largo de la banda de energías prohibidas complica enormemente el problema. En este caso habría que considerar simultáneamente las transiciones desde y hacia todos los niveles de cepos de la distribución. Sin embargo, se podría intentar generalizar las consideraciones anteriores y dividir el continuo de cepos en dos regiones distintas:

i) la región de cepos superficiales, entre la base de la banda de conducción y una energía  $\bar{\epsilon}(T)$  dependiente de la temperatura y que denominaremos "energía de lanzamiento". Supondremos a estos cepos en equilibrio térmico con los estados de la banda de conducción, debido al gran número de liberaciones y recapturas que en tales cepos un portador ha podido experimentar al alcanzarse la temperatura  $T$ .

ii) la región de cepos profundos, con una energía de activación  $\epsilon > \bar{\epsilon}(T)$ . Los portadores capturados por estos cepos no tienen tiempo suficiente para escapar una vez alcanzada la temperatura  $T$ .

Obviamente la energía  $\bar{\epsilon}(T)$ , frontera entre ambas regiones, debe corresponder a aquellos cepos que en promedio lanzan por vez primera a sus portadores presos a la temperatura  $T$ . Los cepos  $\epsilon < \bar{\epsilon}(T)$  han tenido pues tiempo para más de un evento de captura y lanzamiento, mientras que cepos  $\epsilon > \bar{\epsilon}(T)$  no han tenido tiempo para lanzar a sus portadores presos ni siquiera una vez. La definición de energía-de-lanzamiento debe pues establecerse de la simple extensión del concepto isotérmico de vida media a nuestras condiciones experimentales. Para una temperatura constante la energía-de-lanzamiento  $\bar{\epsilon}(T)$ , vendrá definida por (32)

$$\left[ v(\bar{\epsilon}) \exp \left( -\frac{\bar{\epsilon}}{kT} \right) \right]^{-1} = t \quad |50|$$

expresión que representa el tiempo necesario para que una cantidad inicialmente

atrapada en cepos de profundidad  $\bar{\epsilon}$  se reduzca en un factor  $e^{-1}$ . La generalización de este concepto (vida-media) en condiciones de TSC implica la siguiente definición para  $\bar{\epsilon}(T)$

$$\int_0^t v(\bar{\epsilon}) \exp \left[ - \frac{\bar{\epsilon}}{k(T_0 + \beta t')} \right] dt' = 1 \quad |51|$$

que se reduce a la ec. (50) para consideraciones isotérmicas ( $\beta=0$ ). Análogamente se puede definir la temperatura-de-lanzamiento  $T_r(\epsilon)$  para cepos de profundidad  $\epsilon$

$$\frac{1}{\beta} \int_{T_0}^{T_r} v_0(\epsilon) \exp \left( - \frac{\epsilon}{kT} \right) dT = 1 \quad |52|$$

siendo esta última ecuación equivalente a la ec. (51), pero reescrita ahora en función de la temperatura. La temperatura-de-lanzamiento para un nivel de cepos dado, hipotéticamente aislado del resto de la distribución, corresponde a la temperatura en que la cantidad de carga almacenada se ha reducido en un factor  $e^{-1}$ . La temperatura-de-lanzamiento y la energía-de-lanzamiento son conceptos biunívocos, en el sentido de que para cualquier temperatura se puede encontrar un nivel de cepos, del continuo, con esta temperatura-de-lanzamiento.

Es interesante estudiar la relación que existe entre la temperatura  $T_r(\epsilon)$  anteriormente definida y la temperatura  $T_m(\epsilon)$  en que el flujo de portadores que emergen de un nivel de cepos hipotéticamente aislado, es máximo. La cantidad de portadores  $P(\epsilon, T)$  que, a la temperatura  $T$ , escapa por unidad de tiempo viene dada por (19)

$$P(\epsilon, T) \sim v(\epsilon, T) \exp \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T v(\epsilon, T') dT' \quad |53|$$

La temperatura  $T_m(\epsilon)$  se obtiene de imponer la condición :

$$\left. \frac{\partial P(\epsilon, T)}{\partial T} \right|_{T=T_m} = 0 \quad |54|$$

Para valores energéticos  $\epsilon \gg KT$  la condición del máximo suministra (103) un valor  $T_m(\epsilon) = T_r(\epsilon)$ . Dado que los valores experimentales usuales para  $\epsilon$  son  $\epsilon > 0.1eV > KT$ , la temperatura-de-lanzamiento  $T_r(\epsilon)$  puede ser también interpretada como la temperatura en que se alcanza el máximo del pico TSC resultante de la liberación de portadores del nivel  $\epsilon$ , con inmediata y definitiva pérdida de estos portadores una vez que han alcanzado la banda de conducción.

Antes de concluir esta serie de consideraciones generales sobre los nuevos conceptos aquí introducidos conviene preguntarse que anchura energética tendrá la franja divisoria centrada en  $\bar{\epsilon}(T)$ . Obviamente cabe esperar que una estrecha franja de cepos distribuidos en torno a  $\bar{\epsilon}(T)$  contribuye significativamente a la corriente liberando portadores a la temperatura  $T$ . Carece de sentido para un "continuo" afirmar que sólo el nivel de profundidad  $\bar{\epsilon}(T)$  lanza portadores a dichas temperaturas. La primera pregunta a responder es cómo está relacionada la energía  $\bar{\epsilon}(T)$  con la de los cepos que más intensamente contribuyen cuando se alcanza la temperatura  $T$ . Imponiendo la condición

$$\left. \frac{\partial P(\epsilon, T)}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=\epsilon_m} = 0 \quad |55|$$

se encuentra la energía  $\epsilon_m$  de los cepos que más notablemente contribuyen a  $j(T)$ . También en este caso se demuestra (19) que para valores  $\epsilon \gg KT$  ambos conceptos coinciden. Por otra parte los cepos que más intensamente contribuyen a  $j(T)$  están contenidos dentro de una franja de anchura  $2KT$  centrada en  $\epsilon_m(T) = \bar{\epsilon}(T)$ . Por ello el concepto de energía de lanzamiento debe ser entendido cómo una es-

trecha banda en torno a  $\bar{\epsilon}(T)$ , La aproximación expuesta de dividir el continuo en dos regiones,  $\epsilon < \bar{\epsilon}(T)$  y  $\epsilon > \bar{\epsilon}(T)$ , cuando  $\epsilon < 2KT$  carece pues de sentido físico.

#### 1.2. ECUACIONES DEL PICO TSC DE TRANSPORTE

Las ecuaciones que describen el movimiento de un solo tipo de portadores de carga, fueron escritas para condiciones isotérmicas en el cap. (0-1.2.1) A continuación, volvemos a escribir estas ecuaciones de transporte para un sistema térmicamente estimulado mediante crecimiento lineal de su temperatura

$$\beta \frac{\partial \rho(x,T)}{\partial T} + \mu E \frac{\partial p_0(x,T)}{\partial x} = 0 \quad |56|$$

$$\beta \frac{\partial \rho(x,T,\epsilon)}{\partial T} = \omega(\epsilon) p_0(x,T) - \psi(\epsilon,T) \rho(x,T,\epsilon) \quad |57|$$

$$\rho(x,T) = p_0(x,T) + \int_0^{\infty} \rho(x,T,\epsilon) d\epsilon \quad |58|$$

donde  $x$  representa la dirección del campo eléctrico aplicado y por tanto la dirección de arrastre de los portadores. La velocidad de generación  $g(x,T)$  de la ec. (10) se considera igual a cero para temperaturas distintas a  $T_0$ . Se supondrá también una probabilidad de captura  $\omega(\epsilon)$  independiente de la temperatura. Esto significa que la vida media de un portador en la banda de conducción es constante a lo largo del experimento TSC.

La carga será generada en el electrodo superior ( $x=0$ ) con una densidad superficial  $\sigma$  y será recogida por el electrodo inferior ( $x=L$ ). Una vez generados, los portadores escapan de la superficie y son inmediatamente atrapados en cepos próximos al electrodo. Si la temperatura es suficientemente baja, los portadores permanecen atrapados hasta que la temperatura se incremente y puedan intercambiar

energía con la red para saltar a estados extendidos de la banda. Las condiciones iniciales y de frontera que utilizaremos en nuestro análisis son las siguientes

$$p_0(0, T) = \frac{\sigma \beta}{\mu E} \delta(T - T_0) \quad |59|$$

$$p_0(x, T_0) = 0 \quad |60|$$

$$\rho(x, T_0, \epsilon) = 0$$

Es conveniente indicar que estas condiciones se utilizan para corrientes térmicamente estimuladas por primera vez. La objeción que podría hacerse a su uso es que, al iniciarse el aumento de temperatura en un experimento TSC, todos los portadores están atrapados, y no libres como se deduce de la ec. (59). De hecho los portadores, una vez generados en  $x=0$ , son atrapados transcurrido un tiempo medio

$$\tau = \left[ \int_0^{\infty} \omega(\epsilon) d\epsilon \right]^{-1} \quad |61|$$

y a una distancia media  $\mu E \tau$  del electrodo superior. El número promedio de eventos de captura que un portador sufre hasta ser absorbido por el electrodo opuesto es  $L/\mu E \tau$ . Utilizando por ejemplo los parámetros fijados en la Fig. (22), que corresponden a un sólido amorfo típico, se obtiene que el primer evento de captura acontece a una distancia  $10^{-3}L$  del electrodo superior, transcurrido un tiempo  $\tau=10^{-10}$ s, siendo  $E \sim 10^7$ v/m. Para una muestra de grosor  $L=5 \mu\text{m}$ , los anteriores datos implican un promedio de  $10^3$  capturas durante su trayecto en la muestra. Aunque los cepos más superficiales relancen sus portadores rápidamente, estos serán recapturados en cepos más profundos que no permitan su liberación. Los perfiles TSC se obtendrán en tanto cuanto  $T$  crezca suficientemente como para que las respectivas temperaturas de lanzamiento vayan siendo alcanzadas.

Por lo tanto, los espectros de corriente TSC no se ven afectados por el uso de unas u otras condiciones iniciales, ya que el volumen de liberación de portadores a bajas temperaturas es despreciable. Los portadores pueden ser generados algunas horas antes de iniciarse el aumento de temperatura o inmediatamente antes, como se sugiere en la ec. (59), sin que por ello se modifique la curva experimental. El uso de la condición (59) es pues perfectamente válido y además tiene la ventaja de favorecer la resolución de las ecuaciones TSC de transporte.

Con objeto de resolver las ecuaciones de transporte (TSC) hacemos uso del concepto de energía-de-lanzamiento previamente introducido. La suposición de equilibrio térmico para niveles superficiales ( $\epsilon < \bar{\epsilon}(T)$ ) implica que el primer miembro de la ec (57) puede despreciarse en comparación con los términos del segundo miembro, o lo que es igual

$$\frac{\partial \rho(x, T, \epsilon)}{\partial T} \approx 0 \quad \epsilon < \bar{\epsilon} \quad |62|$$

relación que permite escribir

$$\rho(x, T, \epsilon) = \frac{\omega(\epsilon)}{\nu(\epsilon, T)} p_0(x, T) \quad , \quad \epsilon < \bar{\epsilon}(T) \quad |63|$$

Por el contrario, para cepos profundos ( $\epsilon > \bar{\epsilon}(T)$ ), podemos despreciar el término que representa la liberación de portadores, tomando únicamente en consideración el de captura. De la ec. (57) se obtiene

$$\rho(x, T, \epsilon) = \frac{\omega(\epsilon)}{\beta} \int_{T_0}^T p_0(x, T') dT' \quad , \quad \epsilon > \bar{\epsilon}(T) \quad |64|$$

Introduciendo las ecuaciones (63) y (64) en (58) y después de algunas transformaciones matemáticas, se llega a la siguiente expresión

$$p(x,T) = \mu E \left[ \frac{P_o(x,T)}{v(T)} + \frac{\lambda(T)}{v(T)} P_o(x,T) \right] \quad |65|$$

donde  $P_o(x,T)$ ,  $\lambda(T)$  y  $v(T)$  se definen por conveniencia como sigue

$$P_o(x,T) = \frac{1}{\beta} \int_{T_o}^T P_o(x,T') dT' \quad |66|$$

$$v(T) = \mu E \left[ 1 + \int_0^{\bar{\epsilon}(T)} \frac{\omega(\epsilon)}{v(\epsilon,T)} \epsilon \right]^{-1} \quad |67|$$

$$\lambda(T) = \frac{v(T)}{\mu E} \int_{\bar{\epsilon}(T)}^{\infty} \omega(\epsilon) d\epsilon \quad |68|$$

Es interesante resaltar que  $v(T)$  representa la velocidad de arrastre de un portador que viaja sufriendo sucesivas capturas en cepos superficiales  $\epsilon < \bar{\epsilon}(T)$ , los cuales están en equilibrio térmico con la banda de conducción. A partir de las ecuaciones (66) y (56) se obtiene

$$\beta \frac{\partial p(x,T)}{\partial T} = - \mu E \beta \frac{\partial^2}{\partial x \partial T} P_o(x,T) \quad |69|$$

que mediante las condiciones iniciales (60) se reduce a

$$p(x,T) = - \mu E \frac{\partial P_o(x,T)}{\partial x} \quad |70|$$

Despejando  $P_o(x,T)$  de la ec. (65) y sustituyendolo en la ec. (69) se

obtiene, haciendo uso de (56), una expresión para la densidad total de portadores de carga

$$\beta \frac{\partial p(x,T)}{\partial T} + v(T) \frac{\partial p(x,T)}{\partial x} + \lambda(T) p(x,T) = 0 \quad |71|$$

que tiene asociada la condición inicial (60) y la siguiente condición frontera

$$p(0,T) = \sigma \frac{\lambda(T)}{v(T)} + \sigma \beta \frac{\delta(T-T_0)}{v(T)} \quad |72|$$

derivada a partir de las ecuaciones (59), (65) y (66). Integrando la ecuación fundamental (71) a lo largo de  $x$ , y utilizando (72) obtenemos

$$\int_0^{\infty} p(x,T) dx = \sigma \quad |73|$$

como cabía esperar, ya que la carga total se conserva. Por otra parte, la posición media o centro de gravedad del paquete de portadores se define

$$\bar{x}(T) = \frac{\int_0^{\infty} x p(x,T) dx}{\int_0^{\infty} p(x,T) dx} \quad |74|$$

Multiplicando la ec. (71) por  $x$  e integrando se llega, con aplicación de las ecs. (72), (73) y (74), a una ecuación diferencial que rige la evolución temporal del centro de gravedad

$$\beta \frac{d\bar{x}(T)}{dT} + \lambda(T) \bar{x}(T) = v(T) \quad |75|$$

con la condición  $\bar{x}(T_0) = 0$  que se desprende de (59) y (60). La solución de la ec. (75) implica la siguiente ley para el movimiento de la posición media

$$\bar{x}(T) = \frac{\int_{T_0}^T v(T') \exp \left[ \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^{T'} \lambda(T'') dT'' \right] dT'}{\exp \left[ \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T \lambda(T') dT' \right]} \quad |76|$$

En el proceso TSC la magnitud a medir experimentalmente es la densidad de corriente eléctrica  $j(T)$

$$j(T) = \frac{e\mu E}{L} \int_0^L p_0(x, T) dx \quad |77|$$

que mediante las ecs. (56) y (59) puede transformarse en

$$j(T) = - \frac{e\beta}{L} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^L (L-x) p(x, T) dx \quad |78|$$

Puede demostrarse que para distribuciones típicas de sólidos amorfos, capaces de generar transporte dispersivo, la velocidad de la posición media del paquete  $\beta d\bar{x}/dT$  es notablemente menor que la velocidad de arrastre  $v(T)$  definida por la ec. (67). Esto equivale a decir que la posición media del paquete libre se retrasa considerablemente en comparación con la posición del portador más veloz. Uno puede observar este hecho por simple computación de las ecuaciones (67) y (76) para una distribución dada. Nosotros hemos realizado dicha com-

putación para el caso especial de una distribución exponencial de cepos, con los mismos valores y parámetros utilizados para la Fig. (22); se comprueba que la razón entre ambas posiciones, la del centro del paquete y la del portador más alejado, es de  $\sim 10^{-2}$  cuando se alcanza el máximo.

La anterior aproximación simplifica enormemente la ec. (76), que describe la evolución de la posición media  $\bar{x}$

$$\bar{x}(T) = \frac{v(T)}{\lambda(T)} \quad |79|$$

Puede entonces obtenerse una solución aproximada para el paquete de portadores

$$p(x, T) = \sigma \frac{\lambda(T)}{v(T)} \left[ 1 - \frac{x}{\frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T v(T') dT'} \right]^{\left[ \frac{\lambda(T)}{v(T)} - \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T v(T') dT' \right] - 1}$$

para  $0 \leq x \leq \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T v(T') dT'$

$$p(x, T) = 0 \quad \text{para} \quad \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T v(T') dT' \leq x < \infty \quad |80|$$

que cumple las condiciones (59) y (60) e implica la conservación total de carga. También se desprende de (80) la posición media del paquete dada por la ec. (79). Es interesante resaltar que la concentración de portadores  $p(x, T)$  es cero para distancias más alejadas que  $\frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T v(T) dT$ , correspondiente a la distancia recorrida por el portador más veloz. Cuando la mayoría de los portadores no han al-

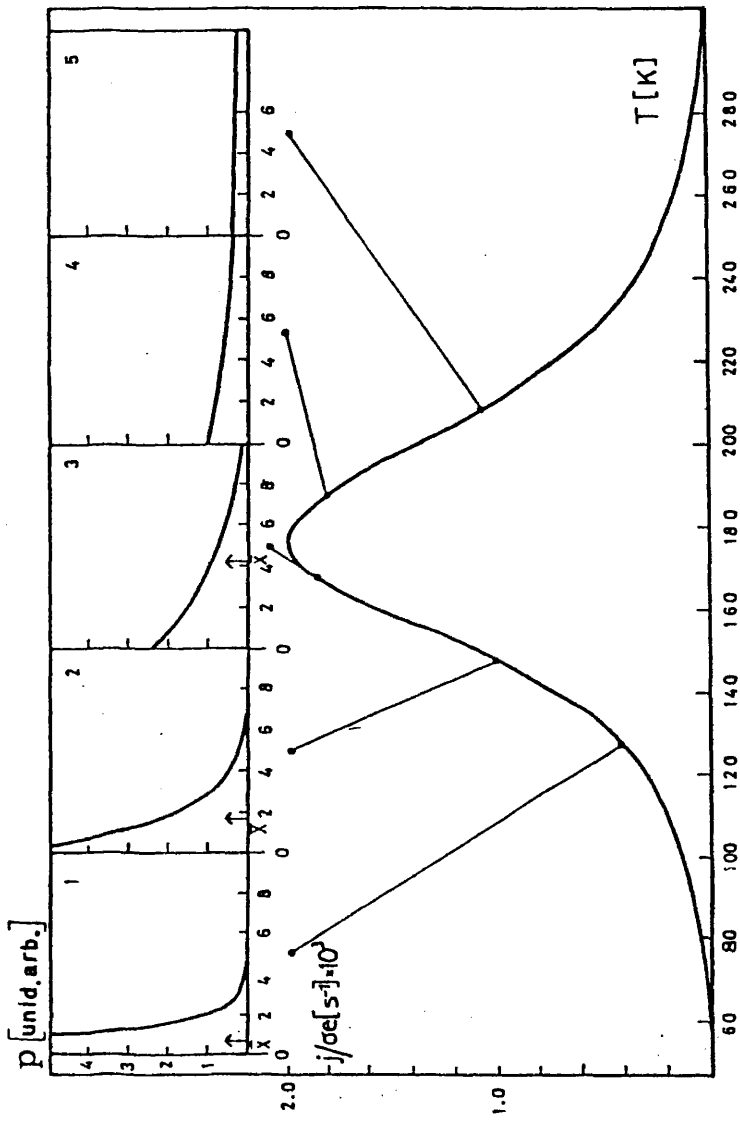


Fig. 22. Pico TSC de transporte dispersivo para una distribución exponencial de cepos y su correspondiente paquete de portadores a diversas temperaturas. Obsérvese el desplazamiento de su posición media  $\bar{x}$  al aumentar la temperatura. Los parámetros utilizados en la computación son:  $\mu = 10^{-6} \text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ,  $N_0 = 10^{25} \text{m}^{-3}$ ,  $C_0 = 5 \times 10^{-12} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\epsilon_0 = 0.07 \text{eV}$  y  $\beta = 0.15 \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ .

canzado todavía el electrodo colector, la ec. (78) se reduce a

$$j(T) = \frac{e \beta \sigma}{L} \frac{d \bar{x}(T)}{dT} \quad |81|$$

expresión que describe el crecimiento inicial de la corriente.

En la Fig. (22) se presentan a modo ilustrativo las curvas TSC obtenidas a partir de las ecuaciones (78) y (80) para el caso concreto de una distribución exponencial de cepos.

Hasta aquí hemos desarrollado las ecuaciones del pico TSC de transporte. En los capítulos siguientes se estudiarán detenidamente sus propiedades, la posición del máximo, el crecimiento inicial de la corriente, etc.

### 1.3 TEMPERATURA Y POSICION DEL MAXIMO

Durante el experimento TSC, el paquete de portadores avanza paulatinamente hacia el electrodo colector. La posición media  $\bar{x}$  del paquete se mueve aceleradamente, como se desprende de las ecuaciones del capítulo anterior. Inicialmente todos los portadores están dentro de la muestra y la corriente crece según la ec. (81). Llega un momento en que los portadores de carga comienzan a ser masivamente absorbidos por el electrodo opuesto, hasta el punto de iniciarse un descenso de la corriente por pérdida de portadores, aún a pesar de que los portadores que permanecen en el interior de la muestra sigan acelerándose. Este fenómeno de procesos competitivos se traduce en la aparición de un máximo en el espectro TSC. Bajo condiciones isotérmicas se demostró (32) que la discontinuidad en la traza "tiempo-de-vuelo" o tiempo-de-tránsito  $t_t$  aparece cuando la posición media del paquete alcanza aproximadamente el electrodo de absorción, o para ser más precisos  $\bar{x} \approx \frac{1}{\sqrt{2}} L$ . Por otro lado, mediante técnicas de computación numéricas también se puso de manifiesto (89) que existe una correspondencia entre los perf

les TOF Y TSC, estando el tiempo-de-tránsito  $t_t$  relacionado con la temperatura  $T_m$  en que aparece el máximo TSC. Podemos afirmar, en conclusión, que la temperatura del máximo viene dada por la siguiente condición

$$\bar{x}(T_m) \approx L \quad |82|$$

Por analogía con los experimentos de "tiempo-de-vuelo", denominaremos también a  $T_m$  "temperatura-de tránsito". La ec. (82) es obviamente aproximada, pero se cumple rigurosamente salvo una constante de proporcionalidad, esto es  $\bar{x}(T_m) = c L$  donde  $c \approx 1$ . Por otra parte hay que tener en cuenta que usualmente los portadores son generados con una cierta penetración en la muestra, distribuidos espacialmente en ella. Conviene pues considerar el grosor  $L$  de la ec. (82) como un grosor efectivo, que incluye todos los factores correctivos, en vez del grosor real de la muestra. De aquí en adelante,  $L$  representará, pues, el grosor efectivo.

Si deseamos calcular la posición media del paquete a una temperatura dada, deberíamos utilizar para ello la ec. (76), que puede ser fácilmente computada. Sin embargo, para casos de transporte dispersivo, hemos justificado el uso de la relación (79). Esto permite escribir una condición muy simple para la temperatura del máximo

$$L = \frac{v(T_m)}{\lambda(T_m)} \quad |83|$$

que mediante (67) y (68) puede ser reescrita así

$$L = \frac{\mu E}{\int_{\bar{E}(T_m)}^{\infty} \omega(\epsilon) d\epsilon} \quad |84|$$

El significado físico de esta última expresión es que el máximo TSC aparece cuando un portador lanzado por el nivel  $\bar{\epsilon}$  recorre una distancia promedio  $L$  sin sufrir captura en cepos profundos  $\epsilon > \bar{\epsilon}$ . Hasta alcanzarse  $T_m$ , los portadores son consecutivamente lanzados por cepos de profundidad  $\bar{\epsilon}(T)$  y recapturados en cepos de profundidad  $\epsilon > \bar{\epsilon}(T)$  antes de que puedan llegar al electrodo opuesto. El parámetro de captura  $\omega(\epsilon)$  es usualmente una función decreciente de la profundidad energética  $\epsilon$ ; en otras palabras, cuanto más profundo es el cepo, más largo es el tiempo promedio  $\omega^{-1}(\epsilon)$  entre eventos consecutivos de captura. La temperatura  $T_m$  corresponde al momento en que los portadores lanzados por cepos de profundidad  $\bar{\epsilon}(T_m)$  no tienen suficiente tiempo para ser atrapados en una trampa de igual o mayor profundidad,  $\epsilon \geq \bar{\epsilon}(T_m)$ , a menos que viajen una distancia igual a  $L$ . Llamaremos nivel crítico de cepos a la serie de cepos con profundidad  $\bar{\epsilon}(T_m)$  y denotaremos a esta energía de activación  $\epsilon_{cr} = \bar{\epsilon}(T_m)$ .

El nivel crítico se define, por analogía con el caso isotérmico, como el nivel de cepos que captura, en promedio, aproximadamente una vez, al portador durante su recorrido por la muestra. La temperatura-de-lanzamiento de este nivel crítico  $T_r(\epsilon_{cr})$  es la temperatura del máximo, también llamada temperatura-de-tránsito.

Cuando en el sólido existe una distribución de niveles discretos de cepos, bien separados en energía, no cabe esperar la aparición de un único máximo TSC. Sin embargo, los mismos conceptos y suposiciones utilizados para el desarrollo de la anterior teoría pueden ahora aplicarse fácilmente a un proceso TSC de transporte involucrando una distribución discreta de cepos. Sea el nivel  $i$ -ésimo de cepos; en torno a su temperatura-de-lanzamiento aparecerá un máximo o más bien un máximo solapado en otro contiguo si las respectivas temperaturas de lanzamiento están muy próximas. Los portadores serán pues consecutivamente liberados de los cepos en que se hallan atrapados, al irse alcanzando sus correspondientes temperaturas-de-lanzamiento, y recapturados en cepos más profundos con una ten -

dencia a ocupar el nivel de cepos con mayor probabilidad de captura  $C_i$  y concentración  $N_i$ , siendo  $\omega_i = C_i N_i$ . Sin embargo, entre todos los máximos que se presentan en el espectro TSC, hay uno que merece especial atención, porque corresponde a la salida del paquete fuera de la muestra. Este máximo es el que se caracteriza mediante la ec. (82) y por ello merece denominarse temperatura-de-tránsito. Normalmente  $\omega(\epsilon)$  es una función fuertemente decreciente con  $\epsilon$  y entonces la temperatura de-tránsito definida por la ec.(82) corresponde al máximo más intenso del espectro TSC. Este es el caso esperado para sistemas de transporte dispersivo, para los cuales la concentración de cepos se considera exponencialmente decreciente con la energía  $\epsilon$ . Si existe un nivel que captura al portador una vez (nivel crítico), la temperatura del máximo corresponde a su temperatura-de-lanzamiento.

Hay otra situación a considerar, que se presenta cuando la distribución  $n(\epsilon)$  tiene una región vacía de cepos entre las energías  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  de la banda prohibida. Esta situación es equivalente a la más conocida de dos series de cepos distintas, cada una de ellas distribuida, pero ambas bien separadas en energía. Uno podría también considerar que una de las distribuciones está caracterizada por diferentes parámetros. Supongamos que la primera franja de cepos  $\epsilon < \epsilon_1$  no contiene el nivel crítico,  $\epsilon_{cr} > \epsilon_1$ . Cuando se alcance la temperatura-de-lanzamiento  $T_r(\epsilon_1)$  los portadores serán liberados de cepos  $\epsilon \leq \epsilon_1$  y recapturados en cepos  $\epsilon > \epsilon_1$ . Cuando la temperatura siga creciendo, la corriente decaerá debido que no existen cepos entre  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  susceptibles de liberar portadores. Se obtiene entonces un pico TSC clásico que no es de transporte, y cuya temperatura del máximo aparecerá alrededor de  $T_r(\epsilon_1)$ . Si la segunda franja de cepos  $\epsilon > \epsilon_2$  contiene el nivel crítico el segundo pico que se presentará será un pico de transporte. Si  $\epsilon_1 < \epsilon_{cr} < \epsilon_2$  tampoco el segundo pico será de transporte con la temperatura del máximo alrededor de  $T_r(\epsilon_2)$ . Estas consideraciones muestran que, a diferencia del modelo clásico, el espectro TSC no refleja la forma de la distribución de cepos, pero refleja en cierto modo sus discontinuidades si la serie

de cepos bajo consideración no contienen el nivel crítico. Debería también hacerse notar que los dos casos anteriores de picos TSC que no son de transporte corresponden a las descripciones clásicas de máximos TSC bajo las condiciones de "recaptura rápida" y "no-recaptura" respectivamente.

#### 1.4 CALENTAMIENTO POR CICLOS PARCIALES Y CRECIMIENTO INICIAL

La evaluación de las energías de activación asociadas a los cepos que controlan el transporte TSC ha constituido siempre una parte fundamental del análisis de corrientes térmicamente estimuladas. Las técnicas experimentales de "ciclos parciales" y "crecimiento inicial de la corriente" han sido las más usadas con este fin. La técnica de "ciclos parciales" o de "barrido parcial", - ver Fig. (12) - consiste en interrumpir la corriente TSC a una temperatura arbitraria  $T_c$ , enfriando súbitamente la muestra para luego calentarla nuevamente desde temperaturas bajas sin repetir el proceso de iluminación. Mediante este procedimiento experimental se evita la fotogeneración de nuevos portadores de carga. El crecimiento de corriente que se observa, tiene pues que deberse a los portadores ya fotogenerados previamente, al iniciarse el experimento TSC. Pero, por otra parte, los portadores se han ido almacenando en cepos profundos, cuya temperatura de lanzamiento sobrepasa la temperatura de interrupción  $T_c$ . A la corriente de cada ciclo sólo contribuye de manera significativa una estrecha franja de cepos cuya temperatura-de-lanzamiento es aproximadamente  $T_c$ . Cuando se interrumpe el experimento TSC a la temperatura  $T_c$  los cepos  $\epsilon < \bar{\epsilon}(T_c)$  han alcanzado un estado quasi-estacionario  $\partial\rho/\partial T \approx 0$ . Dichos cepos pueden considerarse prácticamente vacíos ya que la vida media de los portadores antes de ser inmobilizados en cepos profundos  $\epsilon > \bar{\epsilon}(T_c)$

$$\tau_D = \left[ \int_{\epsilon > \bar{\epsilon}(T_c)} \omega(\epsilon) d\epsilon \right]^{-1}$$

es mucho más pequeña que el tiempo de duración del experimento. Por lo tanto, al realizar un "ciclo parcial" después de haber interrumpido la corriente TSC a la temperatura  $T_c$ , se obtiene una corriente debida primordialmente a la evacuación del nivel de cepos de profundidad energética  $\bar{\epsilon}(T_c)$ . Debido a ello este método experimental se denomina también método de "barrido", ya que consiste en barrer la contribución de los niveles superficiales de cepos para obtener una contribución limpia del nivel  $\bar{\epsilon}(T_c)$ . La energía de activación obtenida mediante el método del "crecimiento inicial" de corriente debería pues coincidir con la profundidad  $\bar{\epsilon}(T_c)$  de dichos cepos. Sin embargo, pudiera haber una cierta influencia del equilibrio térmico que se establece entre la banda de conducción y los estados superficiales  $\epsilon < \bar{\epsilon}(T_c)$ . Esta posible influencia ha sido hasta ahora de todo punto soslayada en la literatura. La ausencia de una teoría de "ciclos parciales" hace que numerosos autores asocien energías experimentales extremadamente altas a la existencia de cepos en el sólido. Sin embargo, a continuación demostraremos como la energía de dos niveles bien diferenciados puede llegar a sumarse y suministrar una energía experimental ficticia que no debe ser atribuida a ningún nivel aislado.

Nos proponemos resolver este problema teórico y evaluar dicho efecto, ya que es fundamental conocer hasta que punto el método de "ciclos parciales" ofrece valores aceptables para las profundidades energéticas de los cepos. Consideraremos un único nivel de cepos que libera portadores e ignoraremos procesos de recaptura en cepos del mismo nivel. Para mayor simplicidad utilizaremos también concentraciones medias. Las ecuaciones de transporte se simplifican enormemente si se sustituyen las variables locales por sus valores medios. Debido a ello, en las ecuaciones (56-58) sustituimos las variables  $p_o(x, T)$  por sus valores medios, definidos de la siguiente manera

$$p_o(T) = \frac{\int_0^L p_o(x, T) dx}{\int_0^L dx}$$

$$\rho(T) = \frac{\int_0^L \rho(x,T) dx}{\int_0^L dx} \quad |87|$$

Las ecuaciones cinéticas para cada ciclo parcial pueden entonces escribirse así

$$\beta \frac{d\rho(\bar{\epsilon}, T)}{dT} = -v(\bar{\epsilon}, T) \rho(\bar{\epsilon}, T) \quad |88|$$

$$\beta \frac{d\rho(\epsilon, T)}{dT} = \omega(\epsilon) p_0(T) - v(\epsilon, T) \rho(\epsilon, T) \quad \epsilon < \bar{\epsilon} \quad |89|$$

$$\beta \frac{dp_0(T)}{dT} = -\beta \frac{d\rho(\bar{\epsilon}, T)}{dT} - \beta \frac{d}{dT} \left[ \int_{\epsilon < \bar{\epsilon}} \rho(\epsilon, T) d\epsilon \right] - \frac{p_0(T)}{\tau_D} \quad |90|$$

$$J(T) = e \mu E p_0(T) \quad |91|$$

donde  $\bar{\epsilon}$  tiene ahora un valor constante y  $\tau_D$  es la vida media de un portador antes de que sea eventualmente recombinado o experimente captura en cepos profundos  $\epsilon > \bar{\epsilon}$ . En este último caso  $\tau_D$  viene dado por la expresión (85). El equilibrio térmico que se establece entre niveles superficiales y la banda permite desprestigiar el miembro de la izquierda en la ec. (57); después de algunas transformaciones las ecuaciones (88) - (91) pueden volverse a escribir cómo sigue

$$\beta \frac{d\bar{p}(T)}{dT} = -\beta \frac{d\rho(\bar{\epsilon}, T)}{dT} - \frac{\theta(T) \bar{p}(T)}{\tau_D} \quad |92|$$

$$j(T) = e \mu E \theta(T) \bar{p}(T) \quad |93|$$

donde  $\bar{p}(T)$  representa la población total de portadores que bien se encuentran asociados a estados de la banda o bien están momentáneamente atrapados en cepos superficiales  $\epsilon < \bar{\epsilon}$ . Obviamente  $\bar{p}(T_0) = 0$  ya que tales cepos ( $\epsilon < \bar{\epsilon}$ ) se han supuesto inicialmente vacíos. Por otra parte el parámetro  $\theta(T)$  describe el equilibrio térmico y se define así

$$\theta(T) = \left[ 1 + \int_{\epsilon < \bar{\epsilon}} \frac{\omega(\epsilon) d\epsilon}{v(\epsilon, T)} \right]^{-1} \quad |94|$$

La solución de la ec. (92) es

$$\bar{p}(T) = \frac{\int_{T_0}^T \left| \frac{d\rho(\bar{\epsilon}, T)}{dT} \right| \exp \left[ \int_{T_0}^T \frac{\theta(T') dT'}{\beta \tau_D} \right]}{\exp \left[ \int_{T_0}^T \frac{\theta(T') dT'}{\beta \tau_D} \right]} \quad |95|$$

Denotemos  $\rho(\bar{\epsilon}, T_0) = \rho_0$ . Para el tramo inicial de corriente se sabe que

$$\left| \frac{d\rho(\bar{\epsilon}, T)}{dT} \right| \approx \rho_0 v(\bar{\epsilon}, T) \quad |96|$$

y sustituyendo en la ec. (95) se obtiene

$$\bar{p}(T) \approx \beta^{-1} \rho_0 v(\bar{\epsilon}, T) \frac{\int_0^T \exp [H(T')] dT'}{\exp [H(T)]} \quad |97|$$

donde

$$H(T) = -\frac{\bar{\epsilon}}{KT} + \frac{\int_{T_0}^T \theta(T) dT}{\beta \tau_D} \quad |98|$$

Haciendo uso de la siguiente aproximación

$$\int_{T_0}^T \exp [H(T')] dT' \approx \left( \frac{dH(T)}{dT} \right)^{-1} \exp [H(T)] \quad |99|$$

obtenemos una expresión simplificada para la densidad de corriente inicial

$$j(T) = e \mu \beta^{-1} \rho_0 E v(\bar{\epsilon}, T) \left[ \frac{\theta(T)}{\frac{\beta \bar{\epsilon}}{KT^2} + \frac{\theta(T)}{\tau_D}} \right] \quad |100|$$

Consideraremos a continuación dos situaciones extremas; la de "recaptura lenta" y la de "recaptura rápida" en cepos superficiales:

i) la situación de "recaptura lenta" en cepos superficiales es equivalente a imponer la condición:

$$\frac{\theta(T)}{\tau_D} \gg \frac{\beta \bar{\epsilon}}{KT^2} \quad |101|$$

que reduce la ec. (100) a la expresión clásica de un único nivel de cepos que libera portadores, en cuyo caso

$$\frac{d \ell_n j(T)}{d(1/KT)} = -\bar{\epsilon} \quad |102|$$

se obtiene la verdadera energía de activación mediante el método del crecimiento inicial de corriente.

ii) el caso de "recaptura rápida" implica

$$\frac{\theta(T)}{\tau_D} \ll \frac{\beta \bar{\epsilon}}{KT^2} \quad |103|$$

y entonces a partir de la ec. (100) se puede probar que

$$\frac{d \ell_n j(T)}{d(1/KT)} = -\bar{\epsilon} - \left[ 2KT + \frac{d \ell_n \theta(T)}{d(1/KT)} \right]$$

donde se observa una contribución ficticia a la energía de activación

$$\epsilon_{eq.} = 2KT + \frac{d \ell_n \theta(T)}{d(1/KT)} \quad |104|$$

que proviene de considerar el equilibrio térmico entre cepos superficiales y estados de la banda. Con el fin de evaluar de una manera más concreta  $\epsilon_{eq.}$  consideraremos un único nivel superficial  $\epsilon_s$ , además del nivel que libera portadores de profundidad  $\bar{\epsilon}$ . A partir de la ec. (104) se puede probar que el valor experimental de la energía de activación ~~equivale~~ a la suma de ambas energías

$$\epsilon_{exp.} = \bar{\epsilon} + \epsilon_s + 2KT \quad |105|$$

Por consiguiente la influencia del equilibrio térmico es muy notable en este caso extremo, y por lo tanto, se debe tener cautela al asignar energías experimentales a cepos del sólido, especialmente si estas resultan ser sospechosamente altas.

### 1.5. CRITERIO DEL NIVEL CRITICO

A medida que la temperatura crece linealmente en el experimento TSC, los portadores serán sucesivamente liberados y atrapados, con una tendencia a ocupar el nivel más profundo accesible. Si se trata de una distribución suficientemente ancha, este proceso continúa hasta que la mayor parte de los portadores sean atrapados en la vecindad del llamado 'nivel crítico'. Este nivel se caracteriza por que captura al portador aproximadamente una vez durante su viaje a través de la muestra. Aquellos cepos más profundos que el 'nivel crítico' no actúan como centros de recaptura de una manera efectiva, puesto que capturan a los portadores menos de una vez en promedio. Como ya hemos comentado previamente, la posición del máximo corresponde a la temperatura-de-lanzamiento  $T_r(\epsilon_{cr})$  del nivel crítico. Si  $R(\epsilon)$  es el número de eventos de captura en el nivel  $\epsilon$ , el nivel crítico se caracteriza como sigue

$$R(\epsilon_{cr}) \approx t_0/\omega(\epsilon_{cr}) = L/\mu E \omega(\epsilon_{cr}) = 1 \quad |106|$$

donde  $t_0$  representa el tiempo de tránsito para un portador a través de la banda, libre de capturas. En el presente trabajo se ha supuesto que  $\omega$  no es dependiente de la temperatura. Esto implica que los mismos cepos del nivel crítico que controlan la salida del paquete fuera de la muestra en experimentos TOF isotérmicos, también controlan la salida del paquete bajo condiciones TSC. Por todo ello podemos generalizar el criterio isotérmico del nivel crítico (CTC) (5) al caso de un pico TSC de transporte de la siguiente manera: "la existencia de un pico TSC de transporte dispersivo implica que existe un nivel de cepos, contenido en la distribución, que captura al portador una vez durante su trayecto y cuya temperatura-de-lanzamiento  $T_r(\epsilon_{cr})$  es la temperatura del máximo, también denominada "temperatura de tránsito". Para comprender mejor la definición anterior, conviene

especificar lo que entendemos por "pico TSC de transporte dispersivo". Denominamos así a un pico TSC debido a un transporte controlado por una distribución de cepos capaz de producir transporte dispersivo bajo condiciones isotérmicas y que presenta, como se ilustrará en el cap. (1.6.2) una dependencia anómala con el grosor de la muestra  $L$  y el campo eléctrico  $E$ . Existe una diferencia básica entre un pico dispersivo y uno que no lo es. Mientras que en este último la posición del máximo  $T_m$  está modulada por el número de eventos  $R$ , en el primero la aparición del máximo esta controlada por los parámetros que caracterizan el nivel crítico. El criterio del nivel crítico para condiciones TSC puede pues formularse así

$$\frac{1}{B} \int_{T_0}^{T_m} v_0(\epsilon_{cr}) \exp\left(-\frac{\epsilon_{cr}}{KT}\right) dT = 1 \quad |107|$$

que para condiciones isotérmicas se reduce a

$$t_T = \left[ v_0(\epsilon_{cr}) \exp\left(-\frac{\epsilon_{cr}}{KT}\right) \right]^{-1} \quad |108|$$

## 1.6. APLICACION DE LA TEORIA A DOS DISTRIBUCIONES ESPECIFICAS

A continuación utilizaremos la teoría desarrollada previamente para estudiar dos casos concretos y de especial relevancia: el caso de un nivel aislado de cepos y el de una distribución exponencial continua. En un principio supondremos la frecuencia de escape  $v_0$  igual para todos los niveles y por lo tanto, la probabilidad  $C(\epsilon)$  tendrá un valor constante  $C_0$ .

### 1.6.1. Nivel aislado de cepos

En este caso la distribución de cepos viene descrita mediante una fun-

ción delta de Dirac

$$n(\epsilon) = n_t \delta(\epsilon - \epsilon_t) \quad |109|$$

que corresponde a un único nivel de ceos de profundidad  $\epsilon_t$  y concentración  $n_t$ .

A) Posición del máximo

La temperatura-de-lanzamiento del nivel de ceos considerado está definida por

$$\frac{v_0}{B} \int_{T_0}^{T_r(\epsilon_t)} \exp\left(-\frac{\epsilon_t}{KT}\right) dT = 1 \quad |110|$$

De las ecuaciones (67) y (68) se deduce

$$\begin{cases} v(T) = \mu E \\ \lambda(T) = \omega = \tau^{-1} \end{cases} \quad \text{para } T < T_r \quad |111|$$

$$\begin{cases} v(T) = \mu E \left[ 1 + \frac{\omega}{v(T)} \right]^{-1} \\ \lambda(T) = 0 \end{cases} \quad \text{para } T \geq T_r \quad |112|$$

siendo  $\tau$  la vida libre media de un portador en la banda de conducción.

La ecuación del máximo se obtiene facilmente separando la integral de la ec. (76) en dos integrales mediante un límite intermedio  $T_r$

$$C \mu E \tau + \frac{\mu E}{B} \int_{T_r}^{T_m} \left[ 1 + \frac{\omega}{v(T)} \right]^{-1} dT = L \quad |113|$$

donde

$$C = 1 - \exp\left(-\frac{T_r - T_0}{\beta\tau}\right) \approx 1,$$

ya que  $\tau$  es mucho más pequeño que el tiempo  $T_r - T_0 / \beta$  necesario para alcanzar la temperatura-de-lanzamiento  $T_r$ . El término  $\mu E t$  representa el desplazamiento del portador desde que es generado en la superficie hasta que es atrapado. El segundo término representa la distancia recorrida por el portador desde que sufre el primer lanzamiento hasta que abandona la muestra, a la temperatura  $T_m$ . Despreciando la distancia inicial  $\mu E t$ , la ecuación del máximo se transforma en

$$T_m = \frac{E t}{K \ln \left[ \frac{v_0 K T_m^2}{(1+R) \beta \epsilon} \right]} \quad (114)$$

donde el parámetro  $R = L/\mu E t$  representa el número de capturas consecutivas que un portador experimenta hasta ser absorbido por el electrodo colector. Como era de esperar, se ha llegado a una conocida expresión para la temperatura del máximo que ya había sido derivada por otros autores basándose en diferente formalismo (86).

Una propiedad importante de los picos de transporte es su dependencia con el grosor de las muestras y el campo eléctrico. La ec. (114) puede reescribirse, para  $R \gg 1$ , como sigue

$$T_m^{-1} = \text{const.} + \frac{K}{\epsilon t} \ln \left( \frac{E}{L} \right) \quad (115)$$

de donde se desprende que la temperatura  $T_m$  no depende solamente del campo eléctrico, como ha sido observado experimentalmente (86), sino que también depende del grosor  $L$  de la muestra. Aunque en el presente caso esta dependencia no es muy fuerte, no puede ignorarse en cambio para el caso de un pico

dispersivo - ver Fig. (26) - donde dicha dependencia tiene un fuerte impacto en el análisis de resultados experimentales.

La ec. (114) puede obtenerse también si se supone que el portador viaja con una velocidad de arrastre  $v_D = \mu_D(T)E$ , siendo  $\mu_D(T)$  la bien conocida movilidad de arrastre (drift mobility) (4)

$$\mu_D(T) = \mu \theta(T) \quad |116|$$

donde  $\theta(T)$  es el parámetro que describe el equilibrio térmico entre los cezos y la banda de conducción (4)

$$\theta(T) = \left[ 1 + \frac{\omega}{v(T)} \right]^{-1} \quad |117|$$

El máximo TSC se alcanza cuando la distancia recorrida es igual al grosor de la muestra

$$\frac{1}{\beta} \int_{T_r}^{T_m} \mu_D(T) E \, dT = L \quad |118|$$

ecuación que tras ligeras transformaciones conduce a la expresión (114). Puede observarse que si, después del primer lanzamiento, el portador es rápidamente recombinado,  $L=0$ , y entonces  $T_m=T_r$ , como era de esperar, ya que la ec. (52) es equivalente a la expresión clásica para la temperatura del máximo. La ec. (118) refleja pues el retraso que produce el transporte de los portadores a través de la distancia  $L$ .

#### B) Crecimiento inicial de la corriente

Si se utilizan concentraciones medias se puede obtener una solución aproximada para la corriente eléctrica. Las ecuaciones de transporte se

escribirán

$$\beta \frac{d\rho(T)}{dT} = \omega p_0(T) - v(T) \rho(T) \quad |119|$$

$$\beta \frac{dp_0(T)}{dT} = -\beta \frac{d\rho(T)}{dT} - \frac{p_0(T)}{\tau_c} \quad |120|$$

siendo  $\tau_c \approx L/\mu E$  un tiempo medio efectivo en la banda. De las anteriores ecuaciones se obtiene sin dificultad una expresión para  $p_0(T)$ . Sustituyendo luego en (91)

$$j(T) = e \mu E p_0 \beta^{-1} \tau_c \frac{v(T)}{1+R} \exp \left[ -\frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T \frac{v(T')}{1+R} dT' \right] \quad |121|$$

donde  $R = \tau_c \mu$  es el número efectivo de capturas. Obviamente la ec. (121) suministra una posición del máximo para el pico TSC que coincide con la ec. (114). Por otra parte, para temperaturas suficientemente por debajo del máximo, la corriente crece en función de la temperatura

$$j(T) = e \mu E p_0 \beta^{-1} \tau_c \frac{v(T)}{1+R} \quad |122|$$

que se deriva de la ec. (121) imponiendo

$$\frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T v(T') dT' \ll 1 \quad |123|$$

La expresión anterior implica que

$$j(T) = \frac{d \ln j(T)}{d(1/KT)} = -\epsilon_t \quad |124|$$

la energía de activación obtenida mediante el método del crecimiento inicial co

responde realmente a la profundidad real de los cepos.

#### 1.6.2. Caso dispersivo: Distribución exponencial de cepos

Bajo condiciones experimentales isotérmicas (TOF) la existencia de una distribución exponencial de cepos es causa suficiente para la aparición de trazas dispersivas de corriente (32). Ello hace que sea un tipo de distribución de gran relevancia, al menos en lo que se refiere a sólidos amorfos, ya que la mayoría de las trazas TOF que se obtienen en estos materiales son de tipo dispersivo. Consideremos la siguiente distribución

$$n(\epsilon) = n_0 \exp\left(-\frac{\epsilon}{\epsilon_0}\right) \quad |125|$$

donde  $\epsilon_0$  es una constante denominada "profundidad característica" de la distribución. A partir de la ec. (4) resulta evidente que se cumple la relación  $\omega(\epsilon) \sim \nu^\alpha(\epsilon)$ , condición necesaria para que exista "universalidad" de las trazas TOF (15). La siguiente igualdad

$$\exp\left(-\frac{\epsilon}{\epsilon_0}\right) = \left[\exp\left(-\frac{\epsilon}{KT}\right)\right]^{\frac{KT}{\epsilon_0}} \quad |126|$$

permite predecir, sin complicaciones ulteriores, que el parámetro de dispersión es  $\alpha(T) = KT/\epsilon_0$ .

En las Figuras (23) y (24) se muestran picos TSC de transporte computados a partir de las ecuaciones (78) y (80) para diversos valores del parámetro  $\epsilon_0$ .

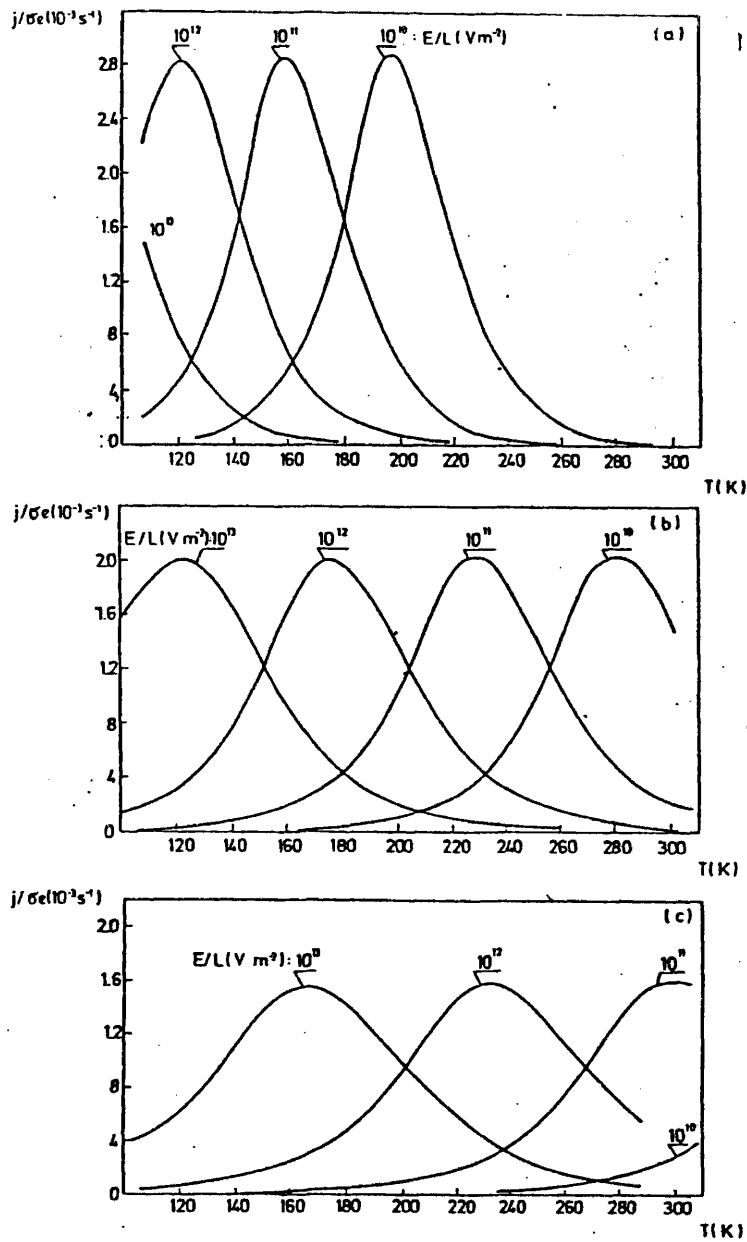


Fig. 23. Desplazamiento de los picos TSC de transporte con el campo eléctrico  $E$  y el grosor  $L$  de unas hipotéticas muestras para tres valores diferentes de la profundidad característica  $\epsilon_0$  de una distribución exponencial: a)  $\epsilon_0 = 0.05$  eV, b) 0.07 eV y c)  $\epsilon_0 = 0.09$  eV. Los parámetros utilizados son:  $\mu = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ,  $N_0 = 10^{25} \text{ m}^{-3}$ ,  $\beta = 0.15 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ .

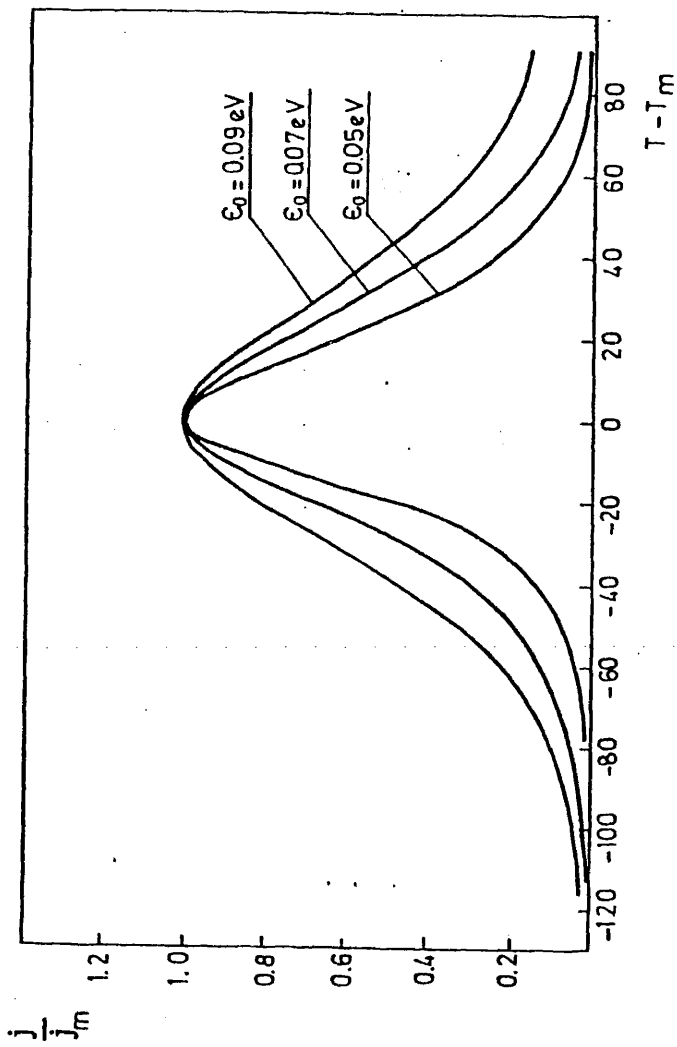


Fig. 24. Influencia del parámetro  $\epsilon_0$  (profundidad característica de la distribución exponencial) sobre la curva TSC de transporte. Las gráficas han sido normalizadas a su intensidad máxima y la posición del máximo se ha desplazado al origen de abscisas. Obsérvese que cuanto mayor es la profundidad de la distribución mayor es su amplitud. Los parámetros utilizados son los mismos que en la Fig. 23, siendo  $E/L = 10^{12} \text{ V}\cdot\text{m}^{-2}$ .

A. Temperatura y posición del máximo

A partir de la ec. (84) podemos obtener, en el presente caso de una distribución exponencial, la siguiente expresión para la temperatura del máximo

$$T_m = \frac{\bar{\epsilon}(T_m)}{K \ln \left[ \frac{v_o K T_m^2}{\beta \bar{\epsilon}(T_m)} \right]} \quad |127|$$

donde  $\bar{\epsilon}(T_m)$  denota la profundidad energética del nivel crítico - ver cap.(1.5) - y que viene dada por

$$\bar{\epsilon}(T_m) = \epsilon_c = \epsilon_o \ln \left( \frac{C_o n_o \epsilon_o}{\mu} \right) - \epsilon_o \ln \left( \frac{E}{L} \right) \quad |128|$$

La ec. (127) puede también representarse en la forma

$$T_m = C_1 - C_2 \ln \left( \frac{E}{L} \right) \quad |129|$$

siendo

$$C_1/C_2 = \ln \left( \frac{1}{\tau \mu} \right) \quad |130|$$

donde  $\tau = (C_o n_o \epsilon_o)^{-1}$ . Por otra parte tenemos

$$T_m^{-1} = \frac{\epsilon_c}{T_m \epsilon_c} \approx \text{const.} - \frac{K}{\alpha(T_m) \epsilon_c} \ln \left( \frac{E}{L} \right) \quad |131|$$

La ecuación (131) pone claramente de manifiesto que la temperatura  $T_m$  depende tanto del campo eléctrico como del grosor de la muestra. Para el caso dispersivo que nos ocupa,  $T_m$  es preporcional a  $\ln(E/L)$ , como puede observarse en la Fig. (25). Esta conclusión teórica es una importantísima consecuencia de la teoría desarrollada, e implica que la posición del máximo depende no solamente de las condiciones experimentales, como son la velocidad de

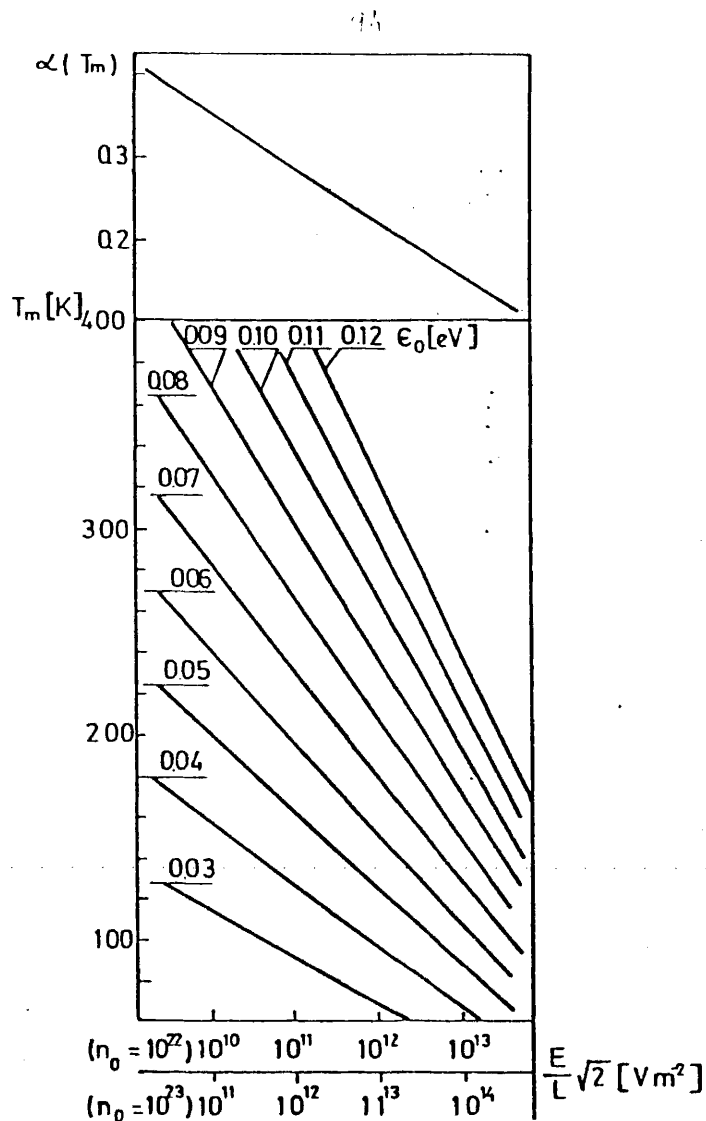


Fig. 25. Variación de la posición  $T_m$  de un máximo TSC dispersivo con el campo  $E$  y el grosor  $L$ , así como la correspondiente variación con la temperatura del parámetro de dispersión  $\alpha(T_m)$ . Los parámetros utilizados son:  $N_0 = 10^{25} m^{-3}$ ,  $C_0 = 5 \times 10^{-12} m^3 \cdot s^{-1}$ ,  $\mu = 10^{-6} m^2/V \cdot s$  y  $\beta = 0.15 K \cdot s^{-1}$ . La influencia de la densidad de cepos queda ilustrada con solo desplazar la abscisa. Nótese que el parámetro de dispersión  $\alpha$  a la temperatura  $T_m$  depende de  $E$  y de  $L$  pero es prácticamente independiente de la profundidad característica  $c_0$  de la distribución exponencial.

calentamiento o el campo eléctrico aplicado, sino también del grosor  $L$  de la muestra, hecho que había sido totalmente ignorado hasta ahora en los análisis de los experimentos TSC. Dicha dependencia puede ser fuente de confusión a la hora de interpretar resultados obtenidos en diversas muestras. Desde un punto de vista de transporte, cabría esperar este fenómeno, ya que la temperatura  $T_m$  es análoga al tiempo de tránsito  $t_T$  en experimentos isotérmicos, y este último depende obviamente del grosor de la muestra. Como se recordara, en el caso de transporte dispersivo, esta dependencia  $t_T \sim L^{1/\alpha}$  es superlineal y  $\alpha$  el denominado parámetro de dispersión. En realidad, ello se debe a que el nivel crítico no es el mismo para distintos valores de  $L$ , sino que  $\epsilon_{cr}$  es función de  $L$ . Análogamente, la teoría del pico TSC de transporte también predice, para el caso dispersivo, una dependencia anómala de  $T_m$  con  $L$ , causada por el mismo efecto. Dicha dependencia ha sido previamente demostrada en base a cálculos numéricos (89). Sin embargo, la teoría aquí propuesta sugiere expresiones analíticas que permiten derivar parámetros característicos del material a partir de los resultados experimentales. La temperatura  $T_m$  correspondiente a un pico TSC de transporte no dispersivo también depende del grosor de la muestra, pero en este caso, la energía de activación asociada al máximo será independiente del grosor  $L$ . Por el contrario la técnica de "ciclos parciales" arrojará para el caso dispersivo, una energía de activación dependiente de  $L$ .

Mediante un barrido o ciclo parcial en torno a  $T_m$  puede calcularse la energía  $\bar{E}(T_m)$  asociada al máximo y, por tanto, a partir de la ec. (128) la profundidad característica  $\epsilon_0$  de la distribución

$$\epsilon_0 = \frac{\bar{E}(T_m)}{\ln\left(\frac{L}{\tau \mu E}\right)} \quad |132|$$

donde  $\ln(1/\tau \mu)$  puede obtenerse del cociente entre la pendiente y la intersec -

ción con la ordenada de la recta que resulta al representar  $T_m$  en función de  $\ln(E/L)$ , cómo indica la ec. (130). La energía característica  $\epsilon_0$  permite calcular el parámetro de dispersión  $\alpha(\bar{T}) = KT/\epsilon_0$ . Un camino independiente de calcular  $\epsilon_0$  se presentará en el siguiente subcapítulo (C).

Por otra parte, al ser  $T_m$  la temperatura de lanzamiento del nivel crítico, se tiene

$$T_m = \frac{\bar{\epsilon}(T_m)}{K \ln \left[ \frac{v_0 K T_m^2}{\beta \bar{\epsilon}(T_m)} \right]} \quad |133|$$

que permite obtener la frecuencia de escape  $v_0$ . Disponiendo ya de valores experimentales para  $v_0$ ,  $(\mu\tau)^{-1}$  y  $\epsilon_0$  se puede obtener el tiempo de tránsito que corresponde a un experimento isotérmico TOF.

$$t_T = \frac{1}{v_0} \left( \frac{L}{\mu \tau E} \right)^{\epsilon_0/KT} \quad |134|$$

Esta última expresión no es más que la vida media del cepo crítico

$$t_T = \left[ v_0 \exp \left( - \frac{\epsilon_c}{KT} \right) \right]^{-1} \quad |135|$$

Una vez evaluado  $t_T$  es inmediato el cálculo de la movilidad de arrastre.

$$\mu_D = \frac{L}{t_T E} \quad |136|$$

B . Criterio experimental de dispersión para un pico TSC de transporte

Necesitamos de una prueba experimental que nos permita asegurar cuando un pico TSC es de transporte. Una vez establecido que es de transporte, es necesario comprobar si es de naturaleza dispersiva o no.

La aparición de una dependencia de  $T_m$  con  $L$  es una prueba irrefutable de que tratamos con un pico de transporte. En la Fig. (25) se muestra esta dependencia para valores típicos  $\mu = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{V.s}$ ,  $N_0 = 10^{15} \text{ m}^{-3}$  y  $C_0 = 5 \times 10^{-12} \text{ m}^3/\text{s}$ ; puede observarse que esta dependencia es especialmente fuerte para el caso dispersivo. Debido a que cepos coulombianos, presentes en los sólidos, pueden adulterar notablemente la dependencia con el campo eléctrico, resulta más riguroso mantener el campo  $E$  constante y variar en cambio el grosor  $L$ . Si existe una influencia de tipo polaron o Poole-Frenkel al representar  $T_m$  en función de  $\ln L$  se obtendrán diferentes pendientes para cada campo eléctrico.

El siguiente paso en nuestro análisis es saber si tratamos con un pico dispersivo o no. Para un nivel aislado de cepos se tiene

$$T_m^{-1} = C + \frac{K}{\epsilon_t} \ln \left( \frac{E}{L} \right) \quad \text{para } R \gg 1 \quad [137]$$

donde

$$C = \frac{K}{\epsilon_t} \ln \left[ \frac{v_0 K T_m^2 \mu T}{\beta \epsilon_t} \right] \quad [138]$$

Para un rango de grosores  $L$  en que  $C$  no sea mucho más grande que el segundo término de la ec. (137), se podría obtener experimentalmente una dependencia lineal al representarse  $T_m$  en función de  $\ln(E/L)$ . Esta linealidad pudiera confundirse con la esperada para un pico de naturaleza dispersiva. Sin

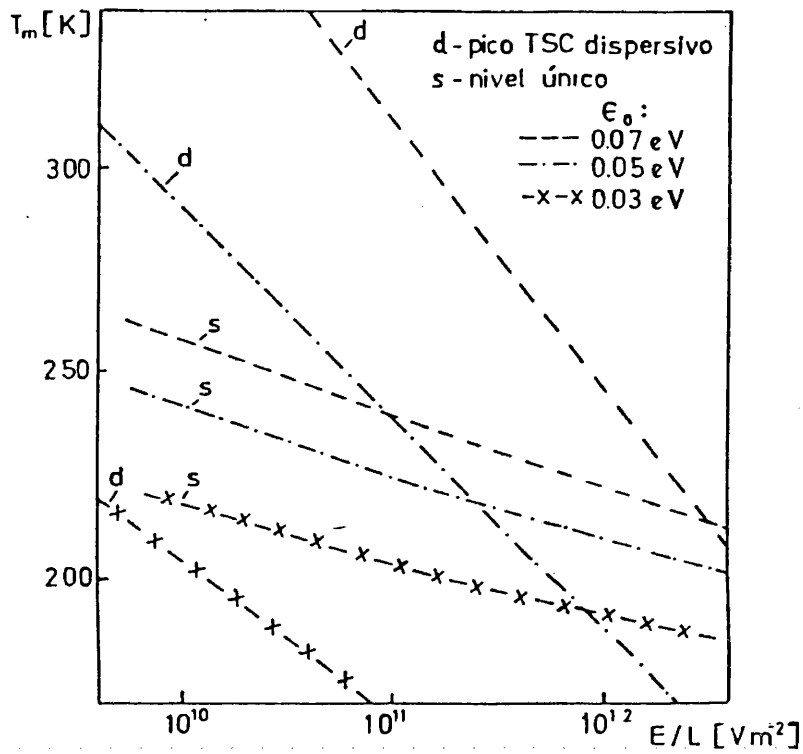


Fig. 26. Variación de la posición  $T_m$  de un máximo TSC de transporte con el campo  $E$  y el grosor  $L_m$  para los casos dispersivo (distribución exponencial) y no-dispersivo (nivel aislado). Se han utilizado los valores:  $\mu = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ,  $N_0 = 10^{25} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_0 = 5 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  y  $\beta = 0.15 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ . Para el caso dispersivo  $n_0 = 10^{22} \text{ m}^{-3}$  y  $\epsilon_0$  toma diversos valores. Para el caso de un nivel aislado de cepos  $\epsilon_t = 0.6 \text{ eV}$  y la concentración  $n_t$  se ha ajustado según la relación  $n_t = n_0 \exp(-\epsilon_t/\epsilon_0)$ . Nótese la fuerte dependencia de  $T_m$  con  $(E/L)$  para el caso dispersivo si se la compara al caso de un único nivel de cepos.

embargo, en el caso de transporte dispersivo, esta dependencia es más fuerte. La pendiente experimental  $S$  correspondiente a la recta  $T_m^{-1}$  contra  $\ln(E/L)$  tiene que cumplir, si se trata de un nivel único de cepos, la siguiente relación

$$S \leq \frac{K}{E_t} \quad |139|$$

Esta condición última permite establecer un criterio para los picos dispersivos: "cuando el valor experimental  $\bar{E}(T_m)$  obtenido mediante barrido parcial es mayor que  $K/S$  se trata ciertamente de un pico TSC de transporte dispersivo". Una comparación ilustrativa entre las dependencias de ambos picos (dispersivo y no-dispersivo) con el grosor de las muestras  $L$  se muestra en la Fig. (26).

### C . Calentamiento por ciclos parciales

Cómo se demostró en el Cap. (1.4) el método de "ciclos parciales" no arroja siempre valores fidedignos para la profundidad de los cepos que controlan el transporte. Los cepos superficiales de la distribución pueden contribuir con  $\epsilon_{eq}$  - ver Cap. (1.4) - a la energía experimental, exagerando la verdadera energía de activación. Para un caso de distribución continua, cómo la presente distribución exponencial, el problema central se reduce a calcular la temperatura a partir de la cual los valores de la energía aparecen modificados. Esta temperatura viene dada implícitamente por la condición (101), que puede reescribirse así

$$\left[ 1 + \int_0^{\bar{E}(T)} \frac{\omega(\epsilon)}{V(\epsilon, T)} d\epsilon \right]^{-1} = \frac{\beta \bar{E}(T)}{KT^2} \left[ \int_{\bar{E}(T)}^{\infty} \omega(\epsilon) d\epsilon \right] \quad |140|$$

donde  $\bar{E}(T)$  es la "energía de lanzamiento" definida por la ec. (51). A partir de la anterior expresión se llega fácilmente al rango de temperaturas de fiabi

lidad

$$T < \frac{\epsilon_0}{(2-B) K} \quad |141|$$

siendo

$$B = \exp \left[ \frac{\bar{\epsilon}}{\epsilon_0} - \frac{\bar{\epsilon}}{KT} \right] < 1 \quad |142|$$

Como temperatura  $T_\ell$  se obtiene entonces

$$T_\ell = \frac{\epsilon_0}{2K} \quad |143|$$

Para temperaturas  $T < \epsilon_0/2K$  la técnica de "ciclos parciales" arroja las verdaderas energías de activación. Sea, por ejemplo, un sólido con parámetro de dispersión  $\alpha \approx 0.5$  a la temperatura ambiente. El método de "ciclos parciales" ofrece valores fiables de la energía hasta la temperatura  $T = 20^\circ\text{C}$ .

Para temperaturas suficientemente por debajo del máximo TSC, la densidad de corriente viene dada por la ec. (81). Sustituyendo en ella la expresión (79) de la posición media  $\bar{x}(T)$  del paquete de portadores obtenemos

$$j(T) \sim \frac{d\bar{x}(T)}{dT} \sim \exp \left( \frac{\bar{\epsilon}(T)}{\epsilon_0} \right) \quad |144|$$

Representando  $\ln j(T)$  en función de  $1/KT$  puede derivarse la energía de activación. Sea  $A_1(T)$  la energía experimentalmente así obtenida, entonces

$$- \frac{d \ln j(T)}{d(1/KT)} = A_1(T) = \bar{\epsilon}(T) \alpha(T) \quad |145|$$

donde  $\alpha(T) = KT/\epsilon_0$  es el conocido parámetro de dispersión. La ec. (145) implica que  $A_1(T)$  es aproximadamente proporcional a  $T^2$ . Si estamos por debajo de la temperatura límite  $T_L$ , podemos sustituir  $\bar{\epsilon}(T)$  por la energía de activación  $A_p(T)$  obtenida experimentalmente mediante "barrido parcial",

$$A_1(T) = A_p(T) \alpha(T) \quad |146|$$

Se observa pues que al representar la corriente inicial en coordenadas Arrhenius no se obtiene una línea recta, ya que  $A_1(T) \sim T^2$ . La energía de activación  $A_1(T)$  puede hallarse mediante derivación numérica de la gráfica experimental a cualquier temperatura. Si disponemos también de los valores  $A_p(T)$  obtenidos mediante "ciclos parciales", podemos hallar el parámetro de dispersión  $\alpha(T)$  a partir de (145) y por lo tanto la profundidad característica de la distribución  $\epsilon_0 = KT/\alpha(T)$ . El valor así conseguido de  $\epsilon_0$  puede ahora utilizarse en las ecs. (134) y (143). En la Fig. (27) ilustramos la variación de la corriente inicial, y de las energías  $A_1(T)$  y  $A_p(T)$  con la temperatura para diversos valores del parámetro  $\epsilon_0$ .

#### 1.7. ALGUNAS EXTENSIONES DEL MODELO DE UNA DISTRIBUCION EXPONENCIAL

El modelo anteriormente descrito para una distribución exponencial de cepos, implica que el tiempo-de-tránsito  $t_T$  depende superlinealmente de  $(L/E)$ , esto es

$$t_T \sim \left( \frac{L}{E} \right)^{1/\alpha} \quad |147|$$

donde  $\alpha = KT/\epsilon_0$ . De acuerdo con este tipo de dependencia al representar  $\lg(1/t_T)$  contra  $1/T$  se debe obtener una línea recta. Por otra parte la extrapolación de dichas líneas rectas obtenidas para distintos valores de  $(E/L)$  tienen que intersectar en un punto común  $1/T=0$ . Sin embargo, son varios los materiales amorfos ( $As_2 Sb_3$  vítreo,  $As_2 Se_3$ , etc) que presentan un punto de intersec

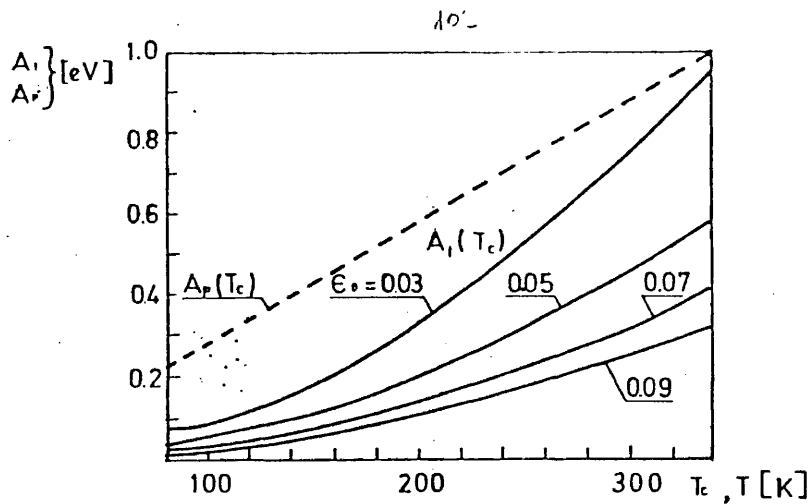


Fig. 27. Comparación de las energías de activación  $A_1$  y  $A_2$  obtenidas mediante el método de la pendiente inicial aplicado a la corriente total TSC y a la corriente de los ciclos parciales respectivamente. Los parámetros utilizados son:  $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$   $\beta = 0.15 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ .

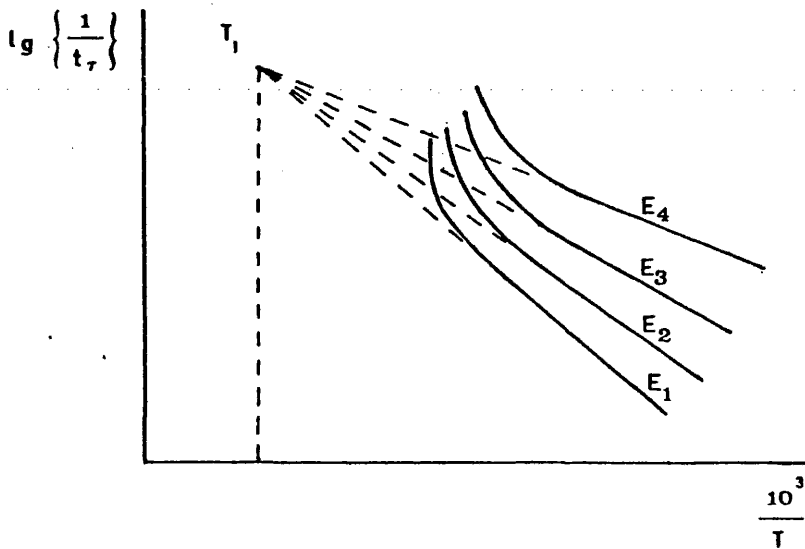


Fig. 28. Representación esquemática semilogarítmica de  $\lg \left\{ \frac{1}{t_r} \right\}$  frente a  $1/T$  para valores crecientes del campo eléctrico  $E_1 < E_2 < E_3 < E_4$ . Las extrapolaciones de las líneas rectas intersectan en un valor finito  $T_1$  de la temperatura, en contraposición a lo esperado del modelo simple de una distribución exponencial. Este tipo de dependencia se ha observado en diversos materiales (ej:  $\text{As}_2\text{S}_3$  ;  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ).

ción en un valor  $1/T_1$  determinado, aunque también se observe linealidad entre  $\lg(1/t_T)$  y  $1/T$  para temperaturas no demasiado altas - ver Fig. (28) -. Estas discrepancias entre el modelo anteriormente expuesto y los resultados experimentales pueden superarse si incluimos en el modelo una cierta dependencia de la probabilidad de captura con la energía de los cepos (32). Con este propósito generalizamos el modelo a tres casos:

1) Supondremos que la probabilidad de captura  $C(\epsilon)$  varía con la energía  $\epsilon$  como sigue

$$C(\epsilon) = C_0 \exp\left(\pm \frac{\epsilon}{KT_1}\right) \quad (148)$$

donde  $C_0$  y  $T_1$  son constantes. Si definimos por conveniencia una energía efectiva  $\epsilon_{eff}$

$$\frac{1}{\epsilon_{eff}} = \frac{1}{\epsilon_0} \pm \frac{1}{KT_1} \quad (149)$$

obtenemos la siguiente expresión para el parámetro de dispersión  $\alpha(T)$

$$\alpha(T) = \frac{KT}{\epsilon_{eff}} \quad (150)$$

Todas las conclusiones alcanzadas para la distribución exponencial de cepos se mantiene en el presente caso. Especial mención merece el hecho de que la relación  $A_1(T) = A_p(T) \alpha(T)$  se cumple también ahora, pero estando  $\epsilon_{eff}$  definido por la ec. (149).

2) En este caso impondremos que la frecuencia de escape  $\nu_0(\epsilon)$  varíe con la energía así

$$v(\epsilon) = v_0 \exp\left(\pm \frac{\epsilon}{KT_1}\right) \quad |151|$$

donde  $v_0$  y  $T_1$  son constantes. Si definimos por conveniencia

$$\frac{1}{T_{\text{eff}}} = \frac{1}{T} \mp \frac{1}{T_1} \quad |152|$$

obtenemos como parámetro de dispersión

$$\alpha(T) = \frac{KT_{\text{eff}}}{\epsilon_0} \quad |153|$$

También ahora la relación  $A_1(T) = A_p(T) \alpha(T)$  se conserva, estando  $T_{\text{eff}}$  definida por la ec. (152).

3) Vamos ahora a suponer la misma función  $C(\epsilon)$  de la ec. (148), así como la validez del principio de balace detallado (13). Haciendo uso de las anteriores definiciones para  $\epsilon_{\text{eff}}$  y  $T_{\text{eff}}$  se obtiene

$$\alpha(T) = \frac{KT_{\text{eff}}}{\epsilon_{\text{eff}}} \quad |154|$$

La relación  $A_1(T) = A_p(T) \alpha(T)$  se cumple también en este caso.

4) Cualquier distribución arbitraria de cepos, continua desde el borde de la banda de conducción y que cumpla la relación  $\omega(\epsilon) \sim [v(\epsilon)]^\alpha$  en condiciones isotérmicas, implica que  $A_1(T) = A_p(T) \alpha(T)$  si se ignora la variación de  $\omega(\epsilon)$  con la temperatura. En este caso  $\omega(\epsilon) \sim [v(\epsilon, T)]^{\alpha(T)}$  y entonces

$$\bar{x}(T) = \frac{v(T)}{\lambda(T)} = \frac{\mu \epsilon}{\int_{\bar{\epsilon}(T)}^{\infty} \omega(\epsilon) d\epsilon} \sim \exp\left(-\frac{\bar{\epsilon} \alpha}{KT}\right) \quad |155|$$

de donde se desprende que

$$\frac{d \ln j(T)}{d(1/KT)} \approx -\bar{\epsilon}(T) \alpha(T) \quad |156|$$

y que es equivalente a escribir  $A_1(T) = A_p(T) \alpha(T)$  si  $T < T_\ell$ .

## 2. MODELO PARA UN PICO DE TRANSPORTE TERMICAMENTE ESTIMULADO EN UN SISTEMA CON CENTROS DE SALTO ESPACIALMENTE DISTRIBUIDOS

En este capítulo se extiende el modelo CTRW de Scher y Montroll - ver Cap.(2.2.2) de la Parte 0 - al caso de un pico TSC resultante del transporte de car gas a través de un sistema con una distribución espacial de "centros de salto". El modelo que se propone es un modelo de "recorridos aleatorios con  $\xi$  como variable continua", siendo  $\xi$  función biunívoca del tiempo real. En dicho modelo, la evolución del sistema se observa desde el tiempo redefinido  $\xi$ , que permite la introducción de los conceptos de "tiempo- $\xi$  de salto" y "distribución de tiempos- $\xi$  de salto". Las ecuaciones, desarrollos y soluciones del modelo son entonces análo gas a las obtenidas por Scher y Montroll en su modelo isotérmico, salvo para el significado físico de las variables involucradas. Se probará luego que las ecuaciones y soluciones de SM se traducen a las ecuaciones y soluciones TSC por medio de una simple correspondencia entre variables isotérmicas y variables TSC.

### 2.1. "TIEMPO - $\xi$ DE SALTO" Y "DISTRIBUCION DE TIEMPOS - $\xi$ DE SALTO"

En los experimentos TSC la temperatura crece linealmente desde una temperatura inicial  $T_0$ , como se indica en la ec. (49). Por lo tanto, la probabilidad de transición entre "centros de salto", dada por la expresión de Mott(4) es ahora

$$W(\vec{r}, t) = W_0 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) \exp\left[-\frac{\epsilon_h}{K(T_0 + \beta t)}\right] \quad |157|$$

donde se ignoran los posibles cambios de  $W_0$  con la temperatura. La ec. (157) se considera pues válida para todo el rango de temperaturas que dura el experimento. Vamos a considerar primeramente el caso de una única probabilidad de transición  $W$ . Supongamos un "centro de salto" arbitrario y definamos  $Q(t, t')$  como la probabilidad de que un portador permanezca en un centro de salto arbitrario si llegó a él en el instante  $t'$ . Dicha probabilidad de permanencia decrece con el tiempo de la siguiente manera

$$\frac{dQ(t, t')}{dt} = -Q(t, t') W(\vec{r}, t) \quad |158|$$

donde  $W(\vec{r}, t)$  viene dada por la ec. (157). Como puede comprobarse la probabilidad  $Q(t, t')$  no es una función del intervalo temporal  $(t-t')$ , y por lo tanto, una definición de "tiempo de salto" carece de sentido. Sin embargo, se puede definir un tiempo contraído  $\xi$

$$\xi = \int_0^t \exp \left[ - \frac{\epsilon_h}{K(T_0 + t')} \right] dt' \quad |159|$$

que permite reescribir la ec. (158) como sigue

$$\frac{dQ(\xi, \xi')}{d\xi} = - Q(\xi, \xi') W_r(\vec{r}) \quad |160|$$

donde

$$W_r(\vec{r}) = W_0 \exp \left( - \frac{r}{r_0} \right) \quad |161|$$

A cada valor del tiempo  $\xi$  le corresponde un único valor de tiempo real  $t$  y viceversa. De la ec. (160) se deduce fácilmente que  $Q(\xi, \xi') = Q(\xi - \xi')$ , esto es, que la probabilidad de permanencia  $Q(\xi, \xi')$  depende únicamente del intervalo  $(\xi - \xi')$  y no del tiempo  $\xi'$  de llegada. Por ello escribiremos  $Q(\xi)$ , donde  $\xi$  representará el intervalo de tiempo  $-\xi$  en el centro de salto. Por analogía con el caso isotérmico (15,45) podemos definir la función  $\phi_\xi(\xi)$

$$\phi_\xi(\xi) = - \frac{dQ(\xi)}{d\xi} \quad |162|$$

que para el presente caso de un único canal de "salto" resulta ser

$$\phi_\xi(\xi) = W_r \exp (-W_r \xi) \quad |163|$$

El "tiempo  $-\xi$  de salto"  $\bar{\xi}$  viene entonces dado por

$$\bar{\xi} = \int_0^{\infty} \xi' \phi_{\xi}(\xi') d\xi' = \frac{1}{W_r} \quad |164|$$

que se transforma en la definición clásica de "tiempo de salto" para la situación límite  $\beta=0$ .

Consideremos a continuación el caso de una distribución aleatoria de centros isoenergéticos. La probabilidad  $Q(\xi)$  decrece ahora por vía de todos los canales de saltos posibles hacia centros vecinos

$$\frac{dQ(\xi)}{d\xi} = - Q(\xi) \sum_j W_r(\vec{r}_j) \quad |165|$$

donde el sumatorio se extiende a todos los  $j$ -ésimos canales existentes. Por analogía con el modelo isotérmico (15,45) se define la "distribución de tiempos  $-\xi$  de salto"  $\phi_{\xi}(\xi)$

$$\phi_{\xi}(\xi) = - \frac{d \langle Q(\xi) \rangle}{d\xi} \quad |166|$$

siendo  $\langle Q(\xi) \rangle$  la configuración promedio de la siguiente expresión

$$Q(\xi) = \exp \left( - \xi \sum_j W_r(\vec{r}_j) \right) \quad |167|$$

obtenida a partir de la ec. (165). Al calcular la configuración promedio  $\langle Q(\xi) \rangle$  se hace uso de la bien conocida técnica (95-98) para el cálculo de la función ca rasterfística de una suma de variables aleatorias,

$$\langle Q(\xi) \rangle = \langle \exp \left[ -t \sum_j W_r(\vec{r}_j) \right] \rangle = \exp \left[ - \int d^3r n_h(\vec{r}) \left[ 1 - \exp(-W_r(\vec{r})t) \right] \right] \quad |168|$$

donde  $n_h(\vec{r}) d^3r$  es la probabilidad de que un centro se encuentre dentro de un volumen  $d^3r$  centrado en  $\vec{r}$ ;  $n_h(\vec{r})$  coincide con la concentración de "centros de salto". Vamos a considerar en lo que sigue una aproximación análoga a lo que se hizo para la teoría de multicepos. En aquella se supuso que los cepos profundos retienen inmovilizados a los portadores, mientras que los más superficiales están en equilibrio térmico con los estados de la banda. En el presente modelo supondremos que los canales para los cuales  $W_r(\vec{r}) \xi < 1$  se encuentran completamente cerrados al paso de portadores, mientras que los canales caracterizados por  $W_r(\vec{r}) \xi > 1$  están totalmente abiertos. Debe observarse que la igualdad  $W_r(\vec{r}) \xi = 1$  define el "tiempo  $\xi$  de salto" para una transición entre centros separados por la distancia  $r$ , por lo que la anterior aproximación equivale a suponer cerrados todos los canales cuyos "tiempos  $-\xi$  de salto" son más largos que el tiempo experimental  $\xi$ . Por otra parte, de forma análoga al caso isotérmico, el rango de temperaturas para un pico TSC corresponde a valores  $W_0 \xi \gg 1$  y entonces se puede aproximar muy bien el integrando de la ec. (168) por la siguiente función paso

$$1 - \exp \left[ - W_r(\vec{r}) \xi \right] = \begin{cases} 1 & , W_r(\vec{r}) \xi > 1 \\ 0 & , W_r(\vec{r}) \xi < 1 \end{cases} \quad |169|$$

De hecho, las propiedades de dispersión aparecerán debido a que existe una transición posible  $W_r(r) \xi = 1$  para cada tiempo experimental, en contraposición al caso de un único canal de salto. Como se ve en la ec. (163), la función  $\phi_\xi(\xi)$  se mantiene prácticamente constante para  $0 < \xi < \bar{\xi}$  y decrece rápidamente en forma exponencial para  $\xi < \bar{\xi}$ . Por el contrario, en este último caso, de las ecuaciones (168) y (169) se obtiene

$$\phi_\xi(\xi) = W_0 \eta (\ln \tau_\xi)^2 \tau_\xi^{-[1+\alpha'(\xi)]} \sim \tau_\xi^{-[1+\alpha'(\xi)]} \quad \text{donde} \quad |170|$$

$$\eta = 4 \pi n_h r_o^3 \quad |171|$$

y las variables adimensionales  $\tau_\xi$  y  $\alpha(\xi)$  se definen así

$$\tau_\xi = W_o \xi \quad |172|$$

$$\alpha(\xi) = \frac{\eta (\ln \tau_\xi)^2}{3} \quad |173|$$

Como puede observarse, la función distribución  $\phi_\xi(\xi)$  de la ec. (170) se caracteriza por una caída algebrafca de larga duración.

## 2.2. MODELO DE RECORRIDOS ALEATORIOS CON $\xi$ COMO VARIABLE CONTINUA

Como ya se ha comentado previamente, el tiempo de residencia de un portador en un centro dado depende del instante de llegada al centro. Ello se debe a que la temperatura del sistema es una función lineal del tiempo, Sin embargo, ya se ha demostrado que es posible definir una nueva variable temporal  $\xi$ , función biúnivoca del tiempo real, sobre la cual sí puede definirse una distribución de tiempos- $\xi$  de salto. Una vez definida la función distribución  $\phi_\xi(\xi)$ , la construcción de un modelo para corrientes térmicamente estimuladas, paralelo al propuesto por Scher y Montroll para el caso isotérmico, es inmediata. Se trata de un "modelo de recorridos aleatorios con el tiempo  $\xi$  como variable continua". En dicho modelo, las variables aleatorias son las probabilidades de transición modificadas  $W_r(\vec{r})$  en vez de las probabilidades reales  $W(\vec{r})$ . Todos los pasos y desarrollos del presente modelo son análogas a los correspondientes del modelo isotérmico. La ecuación fundamental de transporte en nuestras condiciones experimentales TSC es

$$\frac{dp(\vec{l}, \xi)}{d\xi} = \int_0^\xi \zeta_\xi(\xi - \xi') \sum_{\vec{l}} \left[ q(\vec{l} - \vec{l}') p(\vec{l}, \xi') - q(\vec{l}' - \vec{l}) p(\vec{l}, \xi') \right] d\xi' \quad |174|$$

donde se mantiene para las distintas variables el mismo significado que en la ec. (18). La laplaciana de la función relajación  $\zeta_\xi(\xi)$  es ahora

$$\tilde{\zeta}_\xi(u) = \frac{u \tilde{\phi}_\xi(u)}{1 - \tilde{\phi}_\xi(u)} \quad |175|$$

Ya que todos los pasos y ecuaciones son paralelas a las del caso isotérmico, es obvio que para obtener las soluciones TSC basta imponer una simple correspondencia entre variables isotérmicas y TSC

$$\begin{array}{l} W_M \rightarrow W_0 \\ t \rightarrow \xi \end{array} \quad |176|$$

que implica  $\tau_M \equiv W_M t \rightarrow \tau_\xi \equiv W_0 \xi$ . En los siguientes subcapítulos se verá como por medio de la correspondencia (176) se llega de forma inmediata a las soluciones TSC para ambos casos: i) un sistema con un único canal de salto y ii) un sistema con una distribución al azar de centros de salto isoenergéticos.

### 2.2.1. Caso no dispersivo: sistema con una única probabilidad de transición

Un sistema con una única probabilidad de transición implica una función distribución exponencial como se indica en la ec. (163). Mediante simple aplicación de la correspondencia (176) obtenemos las siguientes soluciones:

i) la ley de movimiento para la posición media del paquete de portadores es

$$\langle \ell \rangle = \bar{L}(E) W_r(T) \xi \quad |177|$$

donde no se han incluido los efectos de absorción en la frontera,

ii) el tiempo  $\xi$  de tránsito,  $\xi_T$ , o tiempo en que el paquete gaussiano de portadores abandona la muestra viene dado por

$$\langle \ell(\xi_T) \rangle = L \quad |178|$$

que haciendo uso de la ec. (177) se transforma fácilmente en

$$\frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T W(T) dT = R_H \quad |179|$$

De esta última ecuación se puede calcular una expresión explícita para  $T_m$

$$T_m = \frac{\epsilon_h}{K \ln \left[ \frac{W_r K T_m^2}{R_H \beta \epsilon_h} \right]} \quad |180|$$

siendo  $R_H \gg 1$ . El parámetro  $R_H = L/\bar{L}(E) a_0$  representa el número efectivo de saltos requeridos para que el portador sea absorbido por el electrodo colector. Podemos reescribir (180) así

$$T_m^{-1} \approx \text{const.} \cdot \frac{K}{\epsilon_h} \ln L \quad |181|$$



iii) la corriente

$$I(T) = I_{\xi}(\xi) \frac{d\xi}{dt} \sim \begin{cases} \bar{Z}(\xi) W_r \frac{d\xi}{dt} = \bar{Z}(\xi) W(T), & T \ll T_m \\ 0 & , T \gg T_m \end{cases} \quad |182|$$

De la ec. (182) se desprende importantes conclusiones. Por un lado se comprueba que

$$\frac{d \ln J(T)}{d(1/KT)} = - \epsilon_h \quad |183|$$

el método del crecimiento inicial de corriente arroja la verdadera energía de activación de los "saltos". Por otro lado se observa que la corriente de caída para temperaturas  $T \gg T_m$  es muy rápida, en contraposición a la lenta caída que experimenta un pico dispersivo, cómo se estudiará en el cap. (2.3)

iv) el cociente entre la desviación cuadrática media  $\sigma_d$  que describe la dispersión de los portadores en torno a su posición media y el desplazamiento  $\langle l \rangle$  es

$$\frac{\sigma_d}{\langle l \rangle} \sim (W_r \xi)^{-\frac{1}{2}} \quad \xi > \bar{\xi} \quad |184|$$

Esta relación implica que el paquete es gaussiano para tiempos  $\xi > \bar{\xi}$ . Conviene resaltar que el "tiempo medio de salto"  $\bar{\tau}$  en condiciones isotérmicas es despreciable si se le compara al tiempo

total de travesía  $R_H \bar{\xi}$ . Sin embargo, bajo condiciones experimentales TSC, la situación es diferente. Sobre la dimensión  $\xi$  sigue siendo válido que cada salto requiere el mismo tiempo medio  $\bar{\xi}$ , pero al trasladar estos intervalos a la escala del tiempo real, se encuentra una diferencia muy grande entre el tiempo requerido por el primer "salto" y los que luego tienen lugar consecutivamente hasta que el portador es absorbido. Debido a que el "tiempo de residencia" en un centro decrece exponencialmente con la temperatura, resulta obvio que el rango de tiempos experimentales TSC estará controlado por el primer tiempo de salto, esto es,  $W_r \bar{\xi} = 1$ . Los "saltos" posteriores se limitan a retrasar la aparición del máximo.

### 2.2.2. Caso dispersivo: sistema con una distribución al azar de "centros de salto" isoenergéticos

Nuestro objetivo es estudiar la influencia de fluctuaciones o de una posible distribución de los parámetros interior de salto sobre las trazas TSC. Mostraremos cómo la naturaleza dispersiva de una traza TOF isotérmica se refleja también en propiedades especiales de un pico TSC de transporte: crecimiento inicial, posición del máximo, decrecimiento de la corriente por encima del máximo, etc...

La función  $\phi_\xi(\xi)$  de "tiempos -  $\xi$  de salto" para una distribución aleatoria de centros isoenergéticos de salto es  $\phi_\xi(\tau_\xi) \sim \tau_\xi^{-(1+\alpha)}$  siendo  $\tau_\xi = W_0 \xi$  y  $\alpha' = \eta (\ln \tau_\xi)^{\frac{2}{3}}$ . Un tratamiento riguroso debería considerar la variación del parámetro  $\alpha$  con la variable  $\xi$ , pero como una primera aproximación al problema nosotros usaremos un valor efectivo  $\alpha' \sim \alpha'(\xi_\tau)$ . Haciendo uso de la correspondencia (176) podemos ahora escribir las siguientes relaciones

i) la ley de movimiento para la posición media del paquete es

$$\langle \ell \rangle \sim (W_0 \xi)^{\alpha'} \quad |185|$$

ii) el tiempo de tránsito  $\xi_T$  viene dado por la condición

$$\langle \ell(\xi_T) \rangle = c L \quad |186|$$

donde  $c \approx 1$ . De hecho, siempre existe un cierto grado de penetración inicial del paquete fotogenerado en el interior de la muestra, por lo que usaremos en nuestras ecuaciones  $L$  para designar un grosor efectivo, que incluye todos los factores de corrección. De la ec. (186) se desprende que

$$\frac{1}{\beta} \int_{T_0}^{T_m} W_0 \exp\left(-\frac{\epsilon_h}{KT}\right) dT = R_H \frac{1}{\alpha'} \quad |187|$$

y tras integrar el primer miembro, si se supone  $\epsilon_h \gg KT$ , se obtiene

$$T_m \approx \frac{\epsilon_h}{K \ln \left[ \frac{W_0 K T_m^2}{R_H \frac{1}{\alpha'} \epsilon_h \beta} \right]} \quad |188|$$

Sustituyendo  $R_H = L/\bar{\ell}(E)$  a<sub>0</sub> en esta última ecuación, podemos escribir

$$T_m^{-1} \approx \text{const.} - \frac{K}{\epsilon_h \alpha'} \ln L \quad |189|$$

Esta ec. (189) implica una dependencia de  $T_m^{-1}$  con  $\ln L$  mayor de la correspondiente a un único canal de "saltos" con la misma energía - ver la ec. (181)-. En este caso la recta resultante de representar  $T_m^{-1}$  contra  $\ln L$  aparecerá con una pendiente un factor  $(1/\alpha)$  más alta que la esperada para la verdadera energía de activación. Esto es una traducción a condiciones no-isotérmicas de la llamada "superlinealidad",  $t_T \sim L^{\frac{1}{\alpha}}$ , que aparece en experimentos TOF.

iii) la traza de corriente TSC por debajo del máximo, esto es para  $\xi \ll \xi_T$ , resulta ser

$$I(T) \sim \frac{d\langle l \rangle}{dt} \sim \frac{d\langle l \rangle}{d\xi} \frac{d\xi}{dt} \sim I_\xi(\xi) \frac{d\xi}{dt} \sim \exp\left(-\frac{\epsilon_h \alpha'}{KT}\right) \quad T \ll T_m$$

[190]

donde  $I_\xi(\xi)$  es lo que podría llamarse la  $\xi$ - corriente eléctrica. El método del "crecimiento inicial de corriente" arroja en este caso

$$\frac{d \ln J(T)}{d(1/KT)} \sim -\epsilon_h \alpha' \quad [191]$$

el valor de la energía de salto  $\epsilon_h$  disminuido por un factor igual al valor del parámetro de dispersión. Asimismo aplicando la correspondencia (176) a la solución isotérmica para  $t \gg t_T$ , obtenemos la corriente TSC para valores  $\xi \gg \xi_T$

$$\frac{d \ln J(T)}{d(1/KT)} \sim \epsilon_h \alpha' \quad T \gg T_m \quad [192]$$

que contrasta notablemente con la rápida caída de un pico de transporte en un sistema con una única probabilidad de transición. La lenta caída de corriente para  $T > T_m$  pone de manifiesto la naturaleza dispersiva para un único pico de transporte

iv) el cociente entre la desviación standard  $\sigma_d$  y el desplazamiento  $\langle l \rangle$  es ahora

$$\frac{\sigma_d}{\langle l \rangle} \sim \text{const.} \quad |193|$$

donde se han considerado constantes todos los términos que no incluyen  $\xi$  de forma exponencial u algebraica. Esta última relación pone también de manifiesto la naturaleza dispersiva del transporte.

### 2.3. CRITERIO DE DISPERSION PARA UN PICO TSC DE TRANSPORTE EN UN SISTEMA DE CENTROS DE "SALTO" ESPACIALMENTE DESORDENADA

A falta de una teoría de "ciclos parciales" para un pico de transporte en un sistema como el considerado, con una distribución espacial de "centros de salto", el mejor criterio experimental que podemos ofrecer para establecer si se trata de un pico dispersivo de "saltos" es estudiar la caída de corriente para temperaturas  $T > T_m$ . Para un pico no-dispersivo debido a un único canal, la función corriente  $j(T)$  viene dada con muy buena aproximación por una expresión análoga a la que describe la corriente a través de un único nivel de cepos

$$j(T) \sim \frac{W(T)}{1+R_H} \exp \left[ -\frac{1}{B} \int_{T_0}^T \frac{W(T)}{1+R_h} dT \right] \quad |194|$$

Para  $T \gg T_m$  se tiene

$$\frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T \frac{W(T)}{1+R_H} dT \gg 1 \quad |195|$$

y por lo tanto la corriente decrecerá muy rápidamente, con una pendiente

$$\left| \frac{d \ln j(T)}{d(1/KT)} \right| \gg \epsilon_h \quad |196|$$

Sin formar una línea recta. Por el contrario, un pico dispersivo en un sistema de centros de "salto" conlleva una caída

$$\left| \frac{d \ln j(T)}{d(1/KT)} \right| \sim \epsilon_n \alpha' \quad |197|$$

Por lo tanto para probar que se trata de un pico dispersivo hasta calcular la energía de activación experimental para  $T \ll T_m$  y  $T \gg T_m$ . Si ambas son aproximadamente iguales se trata de un pico dispersivo. Si la correspondiente a  $T \gg T_m$  es mucho mayor que la obtenida para  $T \ll T_m$  se trata de un pico no-dispersivo. Este hecho puede enunciarse de otra manera: "si la anchura del pico correspondiente a la mitad  $T \leq T_m$  es menor o igual que la anchura de la mitad  $T \geq T_m$  se trata de un pico dispersivo".

Por otro lado, es interesante resaltar que si suponemos una posición fija para el máximo TSC, esto es, un valor fijo de  $T_m$ , la anchura media del pico  $\Delta$  será inversamente proporcional al parámetro de dispersión

$$\Delta \sim \frac{1}{\alpha'} \quad |198|$$

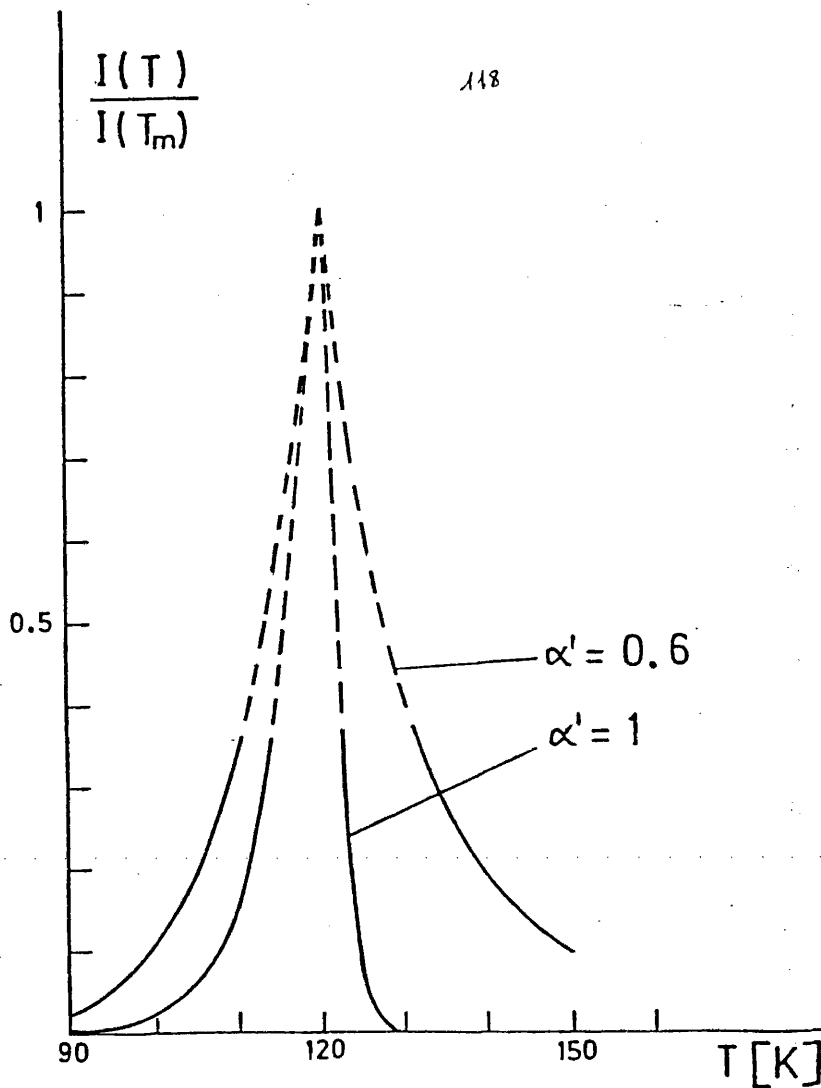


Fig. 29. Trazas laterales correspondientes a dos picos TSC de transporte por "saltos", extrapoladas y normalizadas a los valores del punto de intersección, para un sistema con una única probabilidad de transición ( $\alpha' = 1$ ) y para un sistema con una distribución aleatoria de centros isoenergéticos ( $\alpha' = 0.6$ ). Se han utilizado los valores de  $E_h = 0,2\text{eV}$  y de  $\beta = 0,1\text{ s}^{-1}$ . Se ha mantenido un valor fijo para la temperatura del máximo  $T_m = 120\text{ K}$ , en cuyo caso  $\Delta \sim 1/\alpha$ .

En la Fig. (29) se ilustran algunos picos TSC de transporte por saltos con diferentes parámetros de dispersión.

#### 2.4. MODELO DE TRANSPORTE POR "SALTOS" CONTROLADO POR CEPOS

Podría pensarse en el mecanismo de transporte por saltos como responsable de los fenómenos de dispersión observados en sólidos amorfos, máxime cuando desde un punto de vista teórico (34) este mecanismo debe estar por fuerza involucrado. Sin embargo, las energías de activación obtenidas mediante la técnica TOF para la movilidad eléctrica ( $\epsilon \approx 0.6$  eV) resultan extremadamente grandes para un proceso de "saltos". Es imposible justificar tan altas energías considerando fluctuaciones en la energía de "salto" (14,99). El camino más simple para vencer el problema sin soslayar el mecanismo de "saltos", es suponer la existencia de cepos profundos controlando el transporte (12,14). Estos estados, en menor concentración que los estados de "saltos",  $n_t \ll n_h$ , no permiten transiciones directas entre ellos, pero capturan al portador de carga durante su travesía, causando la aparición de altas energías de activación. Dicho modo de transporte fué sugerido primeramente por Pfister y Scher, quienes propusieron la siguiente relación para condiciones isotérmicas (12-14)

$$W_M^i t_T = R_H \frac{1}{\alpha} \quad |199|$$

donde  $W_M^i$  corresponde a una probabilidad de transición efectiva cuyo factor pre-exponencial  $W_O^i$  y energía de activación  $\epsilon_{TH}$  son respectivamente

$$W_O^i = \frac{n_h}{n_t} W_O \quad |200|$$

$$\epsilon_{TH} = \epsilon_t + \epsilon_h \quad |201|$$

Como puede observarse, la energía de activación resulta de añadir la energía de "salto"  $\epsilon_h$  a la energía  $\epsilon_t$ , diferencia energética entre los "cepos" y los estados de "salto".

Nuestra aportación al problema consiste en generalizar las anteriores relaciones de Pfister y Scher al caso de corrientes térmicamente estimuladas. El formalismo de "recorridos aleatorios con  $\xi$  como variable continua" es análogo al formalismo utilizado por Pfister y Scher en su modelo isotérmico, con el único cambio de la variable temporal continua. La ec. (199) pasa, en nuestro formalismo, a ser de la siguiente manera,

$$W_0' \epsilon_T = R_H \frac{1}{\alpha'} \quad |202|$$

donde ahora

$$\epsilon_T = \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^{T_m} \exp\left(-\frac{\epsilon_{TH}}{KT}\right) dT \quad |203|$$

siendo  $\epsilon_{TH} = \epsilon_t + \epsilon_h$ . A partir de las ecuaciones (202) y (203) se deduce la posición del máximo

$$T_m = \frac{\epsilon_{TH}}{K \ln \left[ \frac{W_0' K T_m^2}{R_h \frac{1}{\alpha'} \beta \epsilon_{TH}} \right]} \quad |204|$$

que puede ser transformada a la siguiente expresión

$$T_m^{-1} \approx \text{const.} - \frac{K}{\epsilon_{TH} \alpha'} \ln L \quad |205|$$

donde el corte con la ordenada depende de la concentración relativa de cepos y estados de "salto" ( $n_h/n_t$ ). En conclusión: las ecuaciones obtenidas son en todo análogas a las del caso de un mecanismo puro de "saltos", pero la energía de activación  $\epsilon_{TH}$  puede ahora tener valores muy grandes ( $\geq 0.6$  eV) y el factor preexponencial  $W_0$  puede sufrir también una disminución de varios órdenes de magnitud.

### 3. CENTROS COULOMBIANOS

En este capítulo ponemos de manifiesto que la técnica de "corrientes térmicamente estimuladas" (TSC) puede ser una herramienta muy útil para la investigación de los llamados "cepos coulombianos" en sólidos amorfos. Se denomina así a aquellos cepos, normalmente asociados a impurezas ionizables, que se encuentran eléctricamente cargados o neutros, si están vacíos u ocupados por un portador de carga respectivamente. El modelo de Poole-Frenkel (55) se ha utilizado con éxito para la descripción de los fenómenos que se desprenden de la presencia de tales cepos en el sólido. No obstante, como ya se expuso en la Parte 0 del presente trabajo - ver Cap. (2.3) -, la teoría de disociación de Onsager es más rigurosa, especialmente en lo que concierne a sólidos amorfos, donde la existencia de bandas es dudosa. Por otra parte la teoría de Onsager ofrece nuevas posibilidades de interpretación para aquellos fenómenos no comprendidos a la luz del modelo simple de Poole-Frenkel. Ejemplo de ello es la pérdida de dependencia de la probabilidad de ionización de un centro coulombiano con el campo eléctrico, observada experimentalmente (61), en los rangos de campos eléctricos bajos ( $E \lesssim 2 \times 10^6 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ ) y altos ( $E \gtrsim 10^7 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ ) respectivamente. El modelo simple de Poole-Frenkel, aunque predice la linealidad del logaritmo de la probabilidad de ionización con  $E^{\frac{1}{2}}$  de acuerdo con los resultados experimentales para campos intermedios, se muestra incapaz de explicar ambos fenómenos de saturación.

El estudio de los centros coulombianos y su influencia en las corrientes térmicamente estimuladas lo abordaremos separadamente para dos casos físicos distintos: i) un pico TSC de transporte controlado por centros coulombianos de tipo donador/aceptor, y ii) un pico TSC de lanzamiento que resulta de la disociación de pares electrón-hueco, fotogenerados a la temperatura  $T_0$  y congelados con una distancia de separación  $r_1$  entre las cargas opuestas hasta el momento de la disociación.

### 3.1. CORRIENTES TERMICAMENTE ESTIMULADAS DEBIDAS A TRANSPORTE CONTROLADO POR CEPES COULOMBIANOS

#### 3.1.1. Ecuaciones TSC de transporte para una probabilidad arbitraria de lanzamiento

A continuación ofrecemos un formalismo TSC generalizado a cualquier tipo de probabilidad de escape, eventualmente dependiente del campo eléctrico. Hasta ahora se había utilizado el formalismo TSC involucrando una probabilidad de lanzamiento del tipo de la ec. (3), conocida como forma de Arrhenius.

Consideraremos un único nivel de cepos y designaremos  $v(E,T)$  a su probabilidad de lanzamiento, dependiente del campo eléctrico  $E$ . Los cepos actuarán como centros donadores (o aceptores) que suministrarán portadores en la medida que crezca la temperatura. Sea  $\omega^{-1}$  el tiempo promedio entre sucesivos eventos de captura. Las ecuaciones cinéticas de transporte son

$$\beta \frac{d\rho(T)}{dT} = -v(E,T) \rho(T) + \omega p_o(T) \quad |206|$$

$$\beta \frac{dp_o(T)}{dT} = -\beta \frac{d\rho(T)}{dT} - \frac{p_o(T)}{\tau_c} \quad |207|$$

$$J(T) = e \mu E p_o(T) \quad |208|$$

donde  $\tau_c \approx L/\mu E$  es la vida media de un portador en la banda antes de ser absorbido por el electrodo colector.

De las expresiones expuestas en el Cap. (0.2,3) para las diversas probabilidades  $v(E,T)$ , se desprende que para el caso límite de campo eléctrico cero  $E = 0$

$$v(0,T) = v_0 \exp \left( - \frac{E_c}{KT} \right) \quad |209|$$

donde  $E_c$  es la profundidad energética del cebo coulombiano. La razón entre las probabilidades de escape en presencia y ausencia del campo eléctrico

$$R(E,T, r_1) = \frac{v(E,T)}{v(0,T)} = \frac{P_1(E,T)}{P_1(0,T)} \quad |210|$$

y por lo tanto

$$v(E,T) = v_0 R(E,T, r_1) \exp \left( \frac{E_c}{KT} \right) \quad |211|$$

que describe de una manera general la dependencia de  $v(E,T)$  con el campo eléctrico. La solución de las ecuaciones (206) y (207) es

$$p_0(T) = p_0 \beta^{-1} \frac{v(E,T)}{1+R} \exp \left[ - \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T \frac{v(E,T)}{1+R} dT \right] \quad |212|$$

donde  $p(T_0) = p_0$  y  $R = \tau_c \omega$  es el número efectivo de eventos de captura que el portador sufre hasta alcanzar el electrodo. Para temperaturas por debajo de  $T_m$

$$\frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T \frac{v(E,T)}{1+R} dT \ll 1 \quad |213|$$

por lo que en la ec. (212) el factor exponencial varía muy despacio con la tempe-

ratura en comparación del factor  $v(E,T)$ . La corriente inicial viene entonces dada por  $j(T) \sim v(E,T)$ , que usando la expresión (211) se puede expresar de la siguiente manera

$$\ln j(T) = \text{const.} - \frac{E_c}{KT} + \ln R(E,T,r_1), \quad T < T_m \quad |214|$$

Otra propiedad de un pico TSC es la temperatura  $T_m$  donde aparece el máximo. De la ec. (212) se desprende que

$$\beta \left[ \frac{\partial v(E,T)}{\partial T} \right]_{T=T_m} = \frac{v^2(E,T_m)}{1+R} \quad |215|$$

donde  $v(E,T)$  viene dada por la ec. (211). Otra manera de derivar la posición del máximo es reescribir

$$\frac{1}{\beta} \int_{T_r}^{T_m} \mu_D(T) E \, dT \approx L \quad |216|$$

donde  $T_r$  es la temperatura de lanzamiento del nivel de cepos coulombianos bajo consideración, que indistintamente resulta de la definición (52) o de la ec. (215) imponiendo  $R = 1$ . La movilidad de arrastre viene dada por

$$\mu_D(E,T) = \mu \left[ 1 + \frac{\omega}{v(E,T)} \right]^{-1} \approx \mu T^{-1} v(E,T) \quad |217|$$

Para el caso particular  $R(E,T,r_1) = 1$  las ecuaciones (215) y (214) se reducen a las bien conocidas expresiones del máximo TSC y del crecimiento inicial de corriente

$$\ln j(T) = \text{const} - \frac{E_c}{KT} \quad |218|$$

$$T_m = \frac{E_c}{K \ln \left[ \frac{v_o K T_m^2}{\beta E_c} \right]} \quad |219|$$

Las anteriores expresiones se han derivado para el caso de un único nivel de cepos, pero pueden fácilmente extenderse al caso de sistemas más complejos. Cuando se trata de cepos distribuidos en energía las ecuaciones (214) y (218) describen la dependencia con la temperatura de la corriente de cada ciclo parcial.

Una propiedad que presentan los espectros experimentales de algunos sólidos (PVK) es la fuerte dependencia de su intensidad con el campo eléctrico. Conviene pues estudiar también la influencia de una probabilidad  $v(E,T)$  dependiente del campo eléctrico sobre el valor de la densidad de corriente  $j_m = j(T_m)$  del máximo. La integración de la ec. (208) a lo largo del tiempo implica que el área encerrada bajo el espectro TSC

$$\frac{1}{B} \int_{T_o}^{\infty} j(T) dT = \sigma \quad |220|$$

es la densidad de carga total involucrada en el transporte  $\sigma = \rho_o L$ . Por otra parte la temperatura  $T_m$  se obtiene de la condición

$$\frac{1}{B} \int_{T_o}^{T_m} \frac{v(E,T)}{1+R} dT \approx 1 \quad |221|$$

que implica el siguiente valor para  $j_m$  a partir de la ec. (212)

$$j_m \approx e \mu E \rho_0 \frac{v(E, T_m)}{2.72} \sim p_i(E, T_m, r_i) \quad |222|$$

donde

$$v(E, T_m) = v(0, T) R(E, T_m, r_i) \sim p_i(E, T_m, r_i) \quad |223|$$

estando  $R(E, T_m, r_i)$  y  $p_i(E, T_m, r_i)$  definidos por las ecuaciones (41) y (42) respectivamente con solo imponer  $T = T_m$ .

Para el rango de campos intermedios, donde el modelo de Poole-Frenkel todavía ofrece una buena aproximación la condición del máximo puede expresarse

$$\frac{KT_m^2}{\beta \epsilon} v(E, T_m) \approx 1 \quad |224|$$

Despejando  $v(E, T_m)$  en esta última ecuación y haciendo uso de (219) y (222) se obtiene

$$j_m \sim \frac{E}{\epsilon} = \frac{E}{\epsilon_c \beta_{PF} E^{1/2}} \quad |225|$$

Hasta ahora se ha supuesto que  $\sigma = \rho_0 L$  es independiente del campo eléctrico. Como se comentará en el Cap. (3.2) la creación de "centros de fotogeneración" a bajas temperaturas conlleva una dependencia de la carga total involucrada en el transporte con el campo eléctrico. No obstante, si suponemos que  $\sigma$  es constante, se cumple en primera aproximación que  $j_m \Delta \sim \text{const.}$ , sien-

do  $\Delta$  la anchura media del pico TSC, de lo que se desprende que

$$\Delta \sim \frac{\epsilon_c - \beta_{PF} E^{1/2}}{E} \quad |226|$$

### 3.1.2. Tratamiento de Poole-Frenkel

Supongamos que la probabilidad de lanzamiento de un centro coulombia no puede describirse mediante el modelo de Poole-Frenkel, ilustrado en la Fig. (4). Sustituyendo la expresión (35) para  $R(E, T, r_1)$  en las ecuaciones (210) y (211) obtenemos

$$v(E, T) = v_0 \exp \left[ - \frac{\epsilon_c - \beta_{PF} E^{1/2}}{KT} \right] \quad |277|$$

que sustituida a la vez en la ecuación general para el máximo TSC (215) conduce a la siguiente expresión para  $T_m$

$$T_m = \frac{\epsilon_c - \beta_{PF} E^{1/2}}{K \ln \left[ \frac{v_0 K T_m^2}{RB (\epsilon_c - \beta_{PF} E^{1/2})} \right]} \quad |228|$$

En el caso límite  $E = 0$  esta última ecuación se reduce a la ec. (219). Ya que la variación del término logarítmico con la temperatura es muy débil, la ec. (228) predice una dependencia lineal de  $T_m$  con  $E^{1/2}$ . Al representar la temperatura del máximo  $T_m$  en función de la raíz cuadrada  $E^{1/2}$  se obtiene una línea recta - ver Fig. (30) - cuyo cociente entre la pendiente y la ordenada en el origen es igual a  $\beta_{PF}/\epsilon_c$ , permitiendo así calcular la energía  $\epsilon_c$ , si previamente

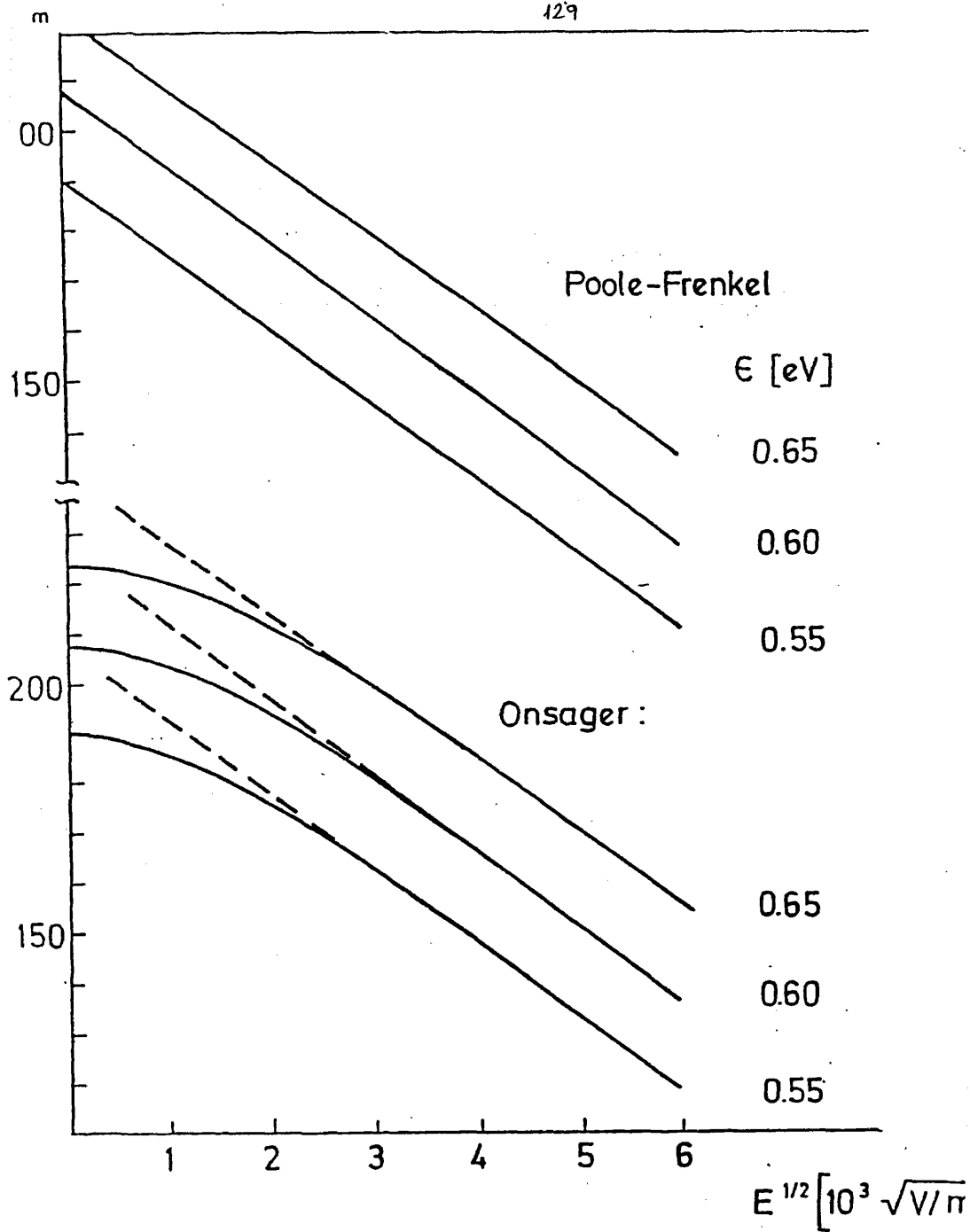


Fig. 30. Dependencia de  $T$  con  $E^{1/2}$ , para un máximo de transporte coulombiano, calculada a partir de las ecuaciones (228) y (231) que corresponden a los tratamientos de Poole-Frenkel y de Onsager respectivamente. Los parámetros utilizados en la computación son:  $\nu_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ,  $\epsilon_r = 3$ ,  $\epsilon = 0,55 \text{ eV}$ ,  $\epsilon = 0,60 \text{ eV}$  y  $\epsilon = 0,65 \text{ eV}$ .

se dispone de un valor para la constante dieléctrica del sólido.

Haciendo uso de las ecuaciones (35) y (214) se establece la siguiente expresión para la corriente inicial

$$\ln j(T) = \text{const.} - \frac{(\epsilon_c - \beta_{PF}) E^{1/2}}{KT} \quad |229|$$

Puede observarse que el método del "crecimiento inicial de corriente" exhibiría en este caso el valor  $(\epsilon_c - \beta_{PF} E^{1/2})$  como la energía de activación de los cepos que controlan el transporte.

La dependencia de  $j_m$  con el campo eléctrico que se desprende del modelo de Poole-Frenkel se ha ilustrado en la Fig.(30).

### 3.1.3. Tratamiento de Onsager: disociación en una sola fase

Consideraremos nuevamente la situación ilustrada por la Fig. (4) donde los portadores se encuentran inicialmente localizados en el centro de la esfera de Coulomb, para luego ser liberados mediante un único salto. La distancia de enlace inicial entre ambas cargas se considera muy pequeña ( $< 15 \text{ \AA}$ ) y ello nos permite usar el modelo de Onsager expuesto en el Cap. (2.3.2). A partir de las ecuaciones (39) y (211) se obtiene la probabilidad de lanzamiento

$$v(E,T) = [v_0 \exp(-\frac{\epsilon_c}{KT})] \frac{I_1(i\gamma)}{\frac{1}{2}(i\gamma)} \quad |230|$$

de donde se desprende que la condición del máximo es

$$\beta \frac{\partial}{\partial T} \left[ v_{\text{eff}} \exp(-\frac{\epsilon_c}{KT}) \frac{I_1(i\gamma)}{\frac{1}{2}(i\gamma)} \right]_{T=T_m} = 0$$

$$= v_{\text{eff}}^2 \exp \left( - \frac{2\varepsilon_c}{KT} \right) \left[ \frac{I_1(i\gamma)}{\frac{1}{2} i\gamma} \right]_{T=T_m} \quad [231]$$

donde  $v_{\text{eff}} = v_o / (1+R)$ . Para  $E=0$  esta expresión se reduce a la ec. (219). La corriente inicial está ahora dada por

$$\ln j(T) = \text{const.} - \frac{\varepsilon_c}{KT} + \ln \left[ \frac{I_1(i\gamma)}{\frac{1}{2} (i\gamma)} \right] \quad [232]$$

Se observa que la representación de  $\ln j(T)$  frente a  $1/KT$  no será rigurosamente una línea recta debido a la dependencia con la temperatura del último término. Sin embargo, como el rango de temperaturas en que el método del "crecimiento inicial de corriente" se aplica es usualmente limitado (especialmente cuando se trata de ciclos parciales), la desviación de la linealidad puede ignorarse. En todo caso se cumple siempre la siguiente relación entre la energía  $\varepsilon$  y el valor experimental  $A_p$

$$A_p \leq \varepsilon \leq A_p + B_{PF} E^{1/2} \quad [233]$$

donde se observa también que  $A_p$  tiende a  $\varepsilon_c$  para el caso límite de  $E=0$ .

La dependencia de  $T_m$  con  $E^{1/2}$  calculada numéricamente a partir de la ec. (231) resulta ser lineal para campos eléctricos suficientemente altos, como se ilustra en la Fig. (30). Esta linealidad cabía ser esperada, ya que la teoría de Onsager puede considerarse como una generalización del modelo de Poole Frenkel y exhibe la misma dependencia de  $T_m$  con  $E^{1/2}$  para un cierto rango de campos eléctricos. Para campos cortos, sin embargo, esta dependencia se desvía de la línea recta hacia valores más bajos de  $T_m$  de los esperados mediante extrapolación. De hecho para campos bajos  $T_m$  se hace proporcional al campo y es-

to constituye una diferencia fundamental en las predicciones del modelo simple de Poole-Frenkel.

La intensidad  $j_m$  de un pico TSC basado en el modelo precedente depende también del campo eléctrico. La ecuación que rige esta dependencia es la ec. (222) donde se sustituye  $R(E, T_m, 0)$  por su expresión (35).

#### 3.1.4. Tratamiento de Onsager: disociación en dos fases

Dado que el radio de la esfera de coulomb  $r_c = e^2/4\pi\epsilon_r\epsilon_0KT$  es más bien grande, en comparación con la distancia media entre cepos para una concentración típica en sólidos amorfos, resulta muy probable que la esfera contenga no ya sólo un número considerable de "centros de salto" energéticamente superficiales, sino también algún cepo profundo. Por lo tanto, el portador pudiera ser atrapado por uno de estos centros neutros antes de ser liberado definitivamente del pozo de potencial asociado a la carga opuesta (21). Al abandonar el cepo neutro que le ha capturado en su proceso de disociación, el portador puede bien escapar definitivamente de la esfera o bien caer nuevamente atrapado en las proximidades del centro de la esfera. En realidad, para sólidos amorfos se debería considerar un proceso de "multi-saltos". Como un primer acercamiento al problema consideraremos dos fases. Una primera fase consistente en un salto inicial que puede suponerse no influenciado por el campo eléctrico externo, ya que éste no modifica apenas la forma del pozo de potencial a distancias cercanas al centro de la esfera. Tras este primer salto el portador se sitúa a una distancia  $r_1$  de la carga opuesta, cómo se ilustra en la Fig. (31). El segundo salto depende del campo eléctrico y se describirá mediante el segundo modelo de Onsager, expuesto en el Cap.(0-1.3.3), que ofrece una expresión para la probabilidad de escapar al proceso de recombinación desde la distancia  $r_1$ . La probabilidad total de escape por unidad de tiempo  $v(E, T)$  es el factor preexponencial  $v_0$  multiplicado por

la probabilidad de escape del pozo, que en el presente caso, es igual al producto del factor de Boltzmann  $\exp(-\frac{\epsilon_1}{KT})$  y la probabilidad (41) de Onsager

$p_1(E, T, r_1) = p_1(0, T, r_1) R(E, T, r_1)$ . Por lo tanto

$$v(E, T) = v_0 \exp(-\frac{\epsilon_1}{KT}) p_1(E, T, r_1) = v_0 \exp(-\frac{\epsilon_1 + \epsilon_c}{KT}) R(E, T, r_1) \quad |234|$$

donde  $\epsilon_1$  es la energía de activación necesaria para alcanzar la distancia de separación  $r_1$ ;  $\epsilon_c = e^2/4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r_1$  es la energía potencial electrostática correspondiente a la distancia  $r_1$  y  $\epsilon_1 + \epsilon_c$  es la profundidad energética total del cepo. Para el caso especial  $\epsilon_1 = 0$ , este modelo se reduce al descrito en el capítulo anterior, es decir, al de liberación en una sola fase, pero ahora desde una distancia inicial arbitraria  $r_1$ .

De las ecuaciones (41), (215) y (234) se obtiene la condición del máximo

$$\begin{aligned} \beta \frac{\partial}{\partial T} \left[ v_{\text{eff}} \exp(-\frac{\epsilon_1 + \epsilon_c}{KT}) R(E, T, r_1) \right]_{T=T_m} \\ = \left[ v_{\text{eff}}^2 \exp(-\frac{2(\epsilon_1 + \epsilon_c)}{KT}) R^2(E, T, r_1) \right]_{T=T_m} \quad |235| \end{aligned}$$

que para  $E=0$  se reduce a (114), donde  $\epsilon_c = \epsilon_1 + \epsilon_c$ .

Por otra parte, la corriente inicial viene dada por

$$\ln j(T) = \text{const.} - \frac{\epsilon_1 + \epsilon_c}{KT} + \ln R(E, T, r_1) \quad |236|$$

que se ha obtenido a partir de (212) y (234). Los mismos comentarios que se hicieron en el cap. (3.1.3) respecto a la corriente inicial pueden ahora repetirse en ba-

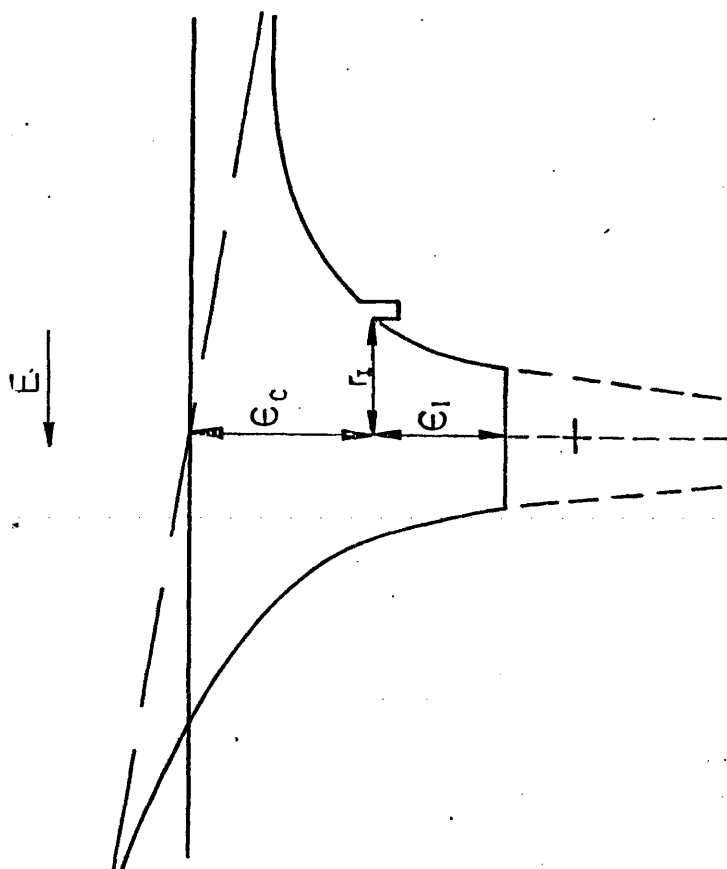


Fig. 31. Esquema de un pozo de potencial para un centro coulombiano (donador de electrones) para el caso de disociación en dos fases o transiciones sucesivas.

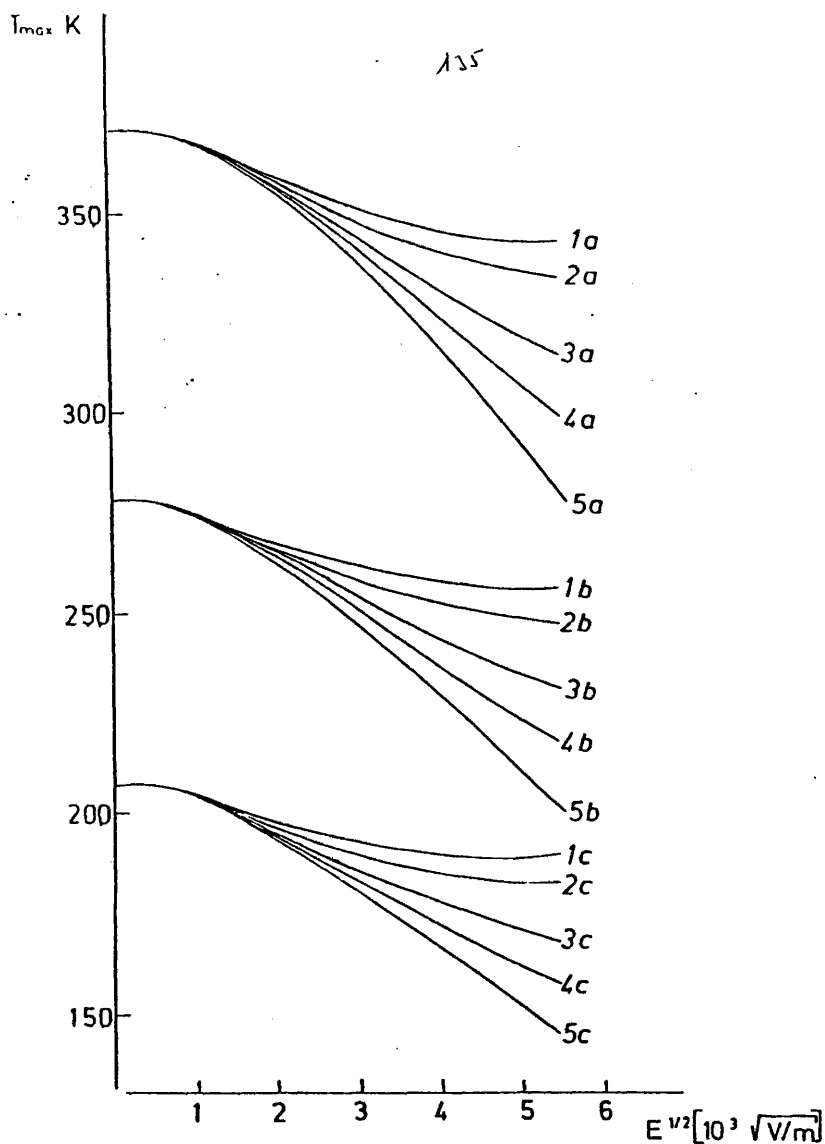


Fig. 32. Dependencia de  $T_m$  con  $E^{1/2}$  para un pico TSC de transporte coulombiano calculada a partir de la ec. (235) correspondiente a un proceso de disociación en dos fases. Se ha supuesto que  $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 = 0.6$  eV para todos los casos, por lo que todas las fráficas asociadas a un mismo valor de  $v^{eff}$  concurren en un punto común para  $E=0$ . La curva correspondiente a  $r_1=0$ , se ha obtenido a partir de la ec. (231), observándose que se trata de un caso límite del modelo de dos fases cuando  $\epsilon_1 \rightarrow 0$ . Los parámetros utilizados son:  $\epsilon_r = 3, v = 10^6 \text{ s}^{-1}$  (a),  $v = 10^9 \text{ s}^{-1}$  (b) y  $v = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  (c) siendo:

- |                         |                                |                           |                                |
|-------------------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 1) $r_1 = 8 \text{ nm}$ | $\epsilon_1 = 0.54 \text{ eV}$ | 4) $r_1 = 1.8 \text{ nm}$ | $\epsilon_1 = 0.28 \text{ eV}$ |
| 2) $r_1 = 6 \text{ nm}$ | $\epsilon_1 = 0.52 \text{ eV}$ | 5) $r_1 = 0 \text{ nm}$   | $\epsilon_1 = 0 \text{ eV}$    |
| 3) $r_1 = 3 \text{ nm}$ | $\epsilon_1 = 0.44 \text{ eV}$ |                           |                                |

se a la ec. (236). La energía total  $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_c$  puede pues obtenerse por el método del crecimiento inicial de corriente para el caso límite  $E=0$ .

En la Fig. (32) presentamos la dependencia de  $T_m$  con  $E^{1/2}$  para el proceso de liberación descrito y un valor determinado de la profundidad total  $c$ . Hemos incluido también el caso límite  $r_1=0$ , con el fin de mostrar que el modelo de liberación en una fase es un caso especial del modelo de liberación en dos fases. Es interesante observar que aparecen desviaciones de la linealidad tanto para campos cortos como para campos altos. En ambos casos la dependencia de  $T_m$  con  $E$  se va haciendo más débil hasta perderse. La Fig. (32) pone también de manifiesto la influencia de la distancia  $r_1$ . Se observa que cuanto mayor es  $r_1$ , menor es la pendiente de la gráfica  $T_m$  frente a  $E^{1/2}$  y el efecto de saturación aparece para campos más bajos. Como era de esperar, todas las gráficas concurren en un punto para  $E \rightarrow 0$ , ya que la energía total  $\epsilon$  se ha mantenido fija.

En la Fig. (32) también mostramos la influencia de la frecuencia de escape  $\nu_0$  en las gráficas de  $T_m$  frente a  $E^{1/2}$ . Los valores usuales de  $\nu_0$  oscilan entre  $10^9$  y  $10^{13}$  Hz. Sin embargo, la frecuencia efectiva  $\nu_{eff} = \nu_0/1+R$  puede ser mucho más pequeña, y por ello hemos utilizado en la Fig. (32) valores de varios órdenes más bajos.

Conviene hacer notar que tanto las ecuaciones del máximo como las de la corriente inicial obtenidas para los anteriores modelos se reducen a las formas clásicas (218) y (219) en el caso extremo  $E=0$ . Este hecho implica que realizando una serie de ciclos parciales en torno a  $T_m$  y extrapolando luego para  $E=0$ , se puede obtener la frecuencia  $\nu_0$  y la energía de activación total  $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_c$  así como la distancia  $r_1$ .

También en este caso la densidad de corriente  $j_m = j(T_m)$  viene dada por la ec. (222) donde  $p_1(E, T_m, r_1)$  se obtiene a partir de la expresión (41). La intensidad de un pico TSC de lanzamiento en dos fases (o saltos consecutivos) dependerá pues del campo aplicado.

### 3.2. CENTROS DE RECOMBINACION O FOTOGENERACION

En los capítulos precedentes se ha supuesto que el portador, tras posibles capturas en cepos dentro de la esfera de coulomb, termina por escapar definitivamente del radio de acción de la carga opuesta. Sin embargo, se podría imaginar una situación en que el portador, una vez separado una distancia  $r_1$  del centro de la esfera, puede bien escapar o bien recombinarse con su carga opuesta. Esta situación, ilustrada en la Fig. (33), puede tener lugar cuando se fotogeneran pares "electrón-hueco" a muy bajas temperaturas. El portador (sea electrón o hueco) es separado por acción de la luz una cierta distancia  $R_1$  de su carga gemela y congelado en un "cepo" o centro de "salto" que eventualmente le ha capturado en su intento de escapar. Dado que la temperatura del sistema es muy baja, puede suceder que el portador no disponga de energía térmica suficiente para superar el potencial de ionización y por lo tanto el par electrón-hueco permanezca congelado a la distancia  $r_1$ .

Cuando la temperatura empieza a crecer en el experimento TSC, los portadores interaccionan con los fonones de la red y su probabilidad de escapar aumenta paulatinamente.

Una vez fuera del cepo neutro que le retiene el portador puede bien disociarse definitivamente o bien recombinarse con su carga opuesta. La diferencia fundamental entre este modelo y los anteriores estriba en que una vez recombinado, el portador ya no pueda volver a disociarse a menos que se aplique nuevamente la fuente luminosa de excitación.

Como se sabe, la probabilidad de escapar al proceso de recombinación  $p_1(E, T, r_1)$  viene dada por la teoría de Onsager en las ecuaciones (41) y (42) ya que para el rango de valores de  $E, T$ , y  $r_1$  de interés práctico  $p_1(E, T, r_1) \ll 1$ , la vida media del par excitado prácticamente es igual a la vida media del portador en el centro neutro que lo capturó. En este caso la ecuación cinética que



modula la concentración de portadores en los cepos neutros es

$$\beta \frac{dp(T)}{dr} = -v(T) p(T)$$

donde  $v^{-1}(T)$  es la vida media del portador en el cepo neutro

$$v(T) = \left[ v_0 \exp \left( -\frac{E_t}{KT} \right) \right]^{-1} \quad |237|$$

La densidad de corriente que resulta de la disociación de estos centros de fotogeneración es proporcional al volumen de portadores liberados por unidad de tiempo

$$J(T) \sim \beta p_1(E, T, r_1) \left[ \frac{dp(T)}{dT} \right] \quad |238|$$

que permite escribir la siguiente ecuación para el máximo

$$\left[ \beta \frac{\partial}{\partial T} (v(T) p_1(E, T, r_1)) \right]_{T=T_m} = \left[ v^2(T) p_1(E, T, r_1) \right]_{T=T_m} \quad |239|$$

Para el caso límite  $E=0$  esta ecuación se reduce a

$$T_m = \frac{E_t}{K \ln \left[ \frac{v_0 K T_m^2}{\beta(\epsilon_t + \epsilon_c)} \right]} \quad |240|$$

donde  $\epsilon_c$  es la energía electrostática correspondiente a la distancia  $r_1$ .

### 3.3. TRANSPORTE TSC EN UN SISTEMA CON "CENTROS DE SALTO" CONTROLADO POR CEPOS COULOMBIANOS PROFUNDOS

Vamos a ilustrar a continuación -ver: Fig. (34)- un modelo simple de transporte de "saltos" controlado por cepos coulombianos. La finalidad del modelo está en justificar, simultáneamente los grandes valores obtenidos experimentalmente para la energía de activación de la movilidad eléctrica en sólidos amorfos y su dependencia lineal con la raíz cuadrada del campo  $E^{1/2}$ . Si bien es cierto que la existencia de los centros coulombianos en dichos sólidos es todavía especulativa, su presencia se acepta generalmente como responsable de la dependencia anómala de la movilidad eléctrica con el campo. De hecho una concentración de impurezas del orden de 10ppm sería suficiente para controlar el transporte causando dichos efectos, y sin embargo, podría no ser detectada por medios químicos (57,101). Su gran influencia en el transporte se debe a su enorme sección eficaz. Un centro coulombiano puede visualizarse como un pozo de potencia esférico de radio  $r_c \approx e^2/4\pi\epsilon_r\epsilon_0 KT$ . Dentro de la esfera existen un número considerable de "centros de salto" ( $\sim 10^3$ ) del sólido amorfo, donde un portador puede ser retenido transitoriamente. Para estimar el tiempo requerido por el portador para escapar de la esfera aproximamos el pozo de potencial por un pozo cuadrado, en cuyo interior solamente se considera la presencia de los "centros de salto", limitado por una pared potencial de altura  $\epsilon_t$ . La energía  $\epsilon_t$  es la suma de  $\epsilon_1$ , definida como la energía requerida para arrancar el portador de la molécula donde se encuentra atrapado, y  $\epsilon_c$  correspondiente a la energía coulombica del portador inmediatamente después de abandonar la molécula. Denotemos  $R_h$  al número de "saltos" necesarios para que el portador alcance la pared del pozo de potencial. Bajo condiciones isotérmicas este tiempo es  $R_h \tau_h$  siendo  $\tau_h$  el tiempo medio para un único salto

$$\tau_h = \left[ W_r \exp \left( - \frac{\epsilon_h}{KT} \right) \right]^{-1} \quad | 243 |$$

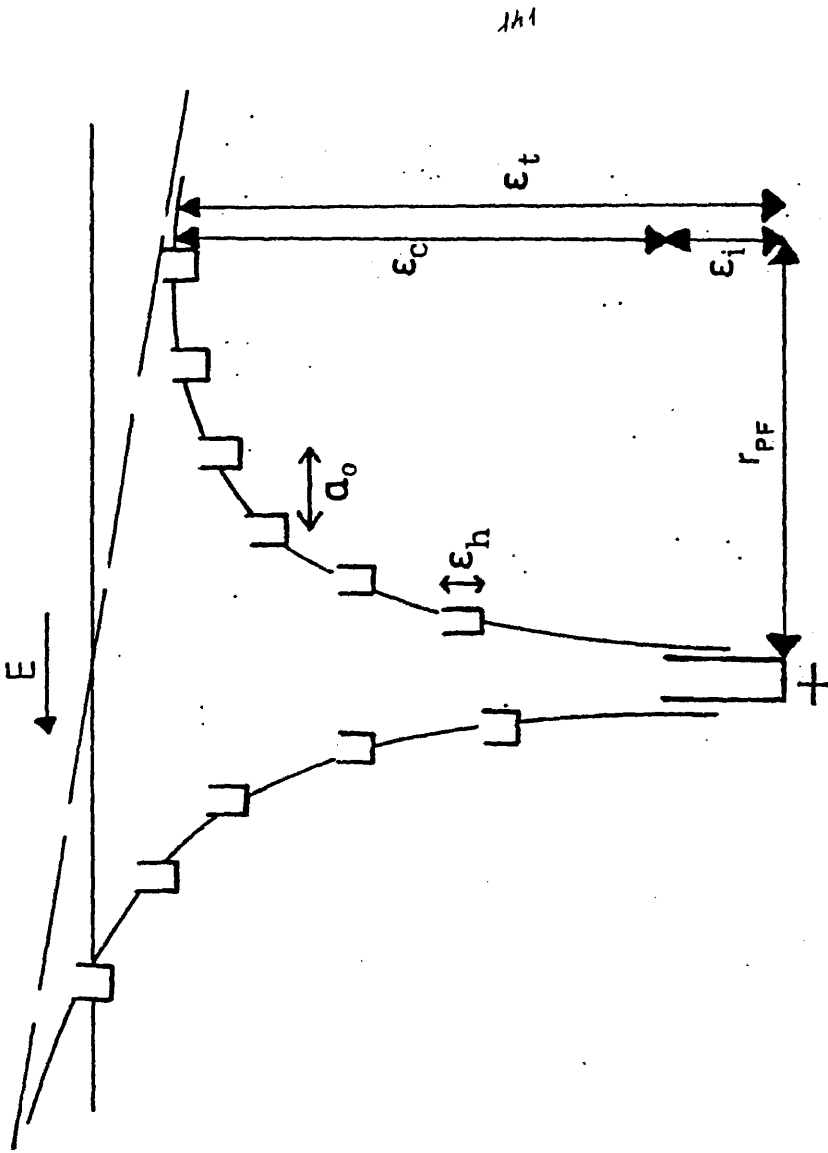


Fig. 34. Esquema de una esfera de coulomb, dentro de la cual se encuentra un considerable número de centros de salto. El portador, inicialmente muy próximo al centro de la esfera, debe sobrepasar la barrera de potencial  $\epsilon_i + \epsilon_c$  para escapar. Dicha barrera se reduce bajo la aplicación de un campo eléctrico externo. El transporte en el interior de la esfera acontece por saltos, siendo  $R_h$  el número efectivo de eventos necesarios para alcanzar la frontera. La energía total de activación del cepo coulombiano es  $\epsilon_{TH} = \epsilon_t + \epsilon_h$ .

La corriente inicial viene dada por

$$\ln j(T) = \text{const.} - \frac{\epsilon_t + \epsilon_c}{KT} + \ln R(E, T, r_1) \quad [241]$$

y para  $E=0$  arroja una energía de activación suma entre la del cepto neutrò  $\epsilon_t$  y la energía potencial de Coulomb  $\epsilon_c$ .

Cálculos numéricos efectuados por nosotros muestran que para el rango de valores  $10^4 - 10^{13} \text{ s}^{-1}$  de la frecuencia de escape  $\nu_0$  la posición del máximo  $T_m$  se mantiene independiente del campo eléctrico. Este resultado es de suma importancia cuando se trata de interpretar resultados experimentales que exhiben una fuerte dependencia de  $T_m$  con el campo, como sucede en PVK. La aportación básica del modelo propuesto es que dicha dependencia no proviene de "centros de fotogeneración iniciales", sino que tiene que deberse a la existencia de cepos coulombianos, probablemente asociados a impurezas, que controlan el transporte.

Una cualidad característica de este tipo de proceso es la dependencia del área encerrada por la curva TSC con el campo eléctrico. En los espectros que se desprenden de los modelos anteriores - Cap. (3.1.3) y Cap. (3.1.4) - la variación del campo  $E$  no influye al área encerrada, directamente relacionada con la carga involucrada en el transporte. Sin embargo, en el modelo bajo consideración, la cantidad de carga  $\sigma(E)$  depende del campo eléctrico, ya que el número de portadores que escapan a la recombinación definitiva con su carga simétrica es función de  $E$ , según predice la teoría de Onsager. A partir de la ec. (238) puede demostrarse que la posición del máximo y la anchura media del pico están moduladas únicamente por el valor de  $\epsilon_1$ . Se puede pues aproximar  $\sigma \sim j_m \sim p_1(E, T_m, r_1)$ . En el caso del modelo de Poole-Frenkel se puede predecir que

$$\ln \sigma(E) = \ln \left[ \int_{T_0}^{\infty} j(T) dT \right] \sim E^{1/2} \quad [242]$$

siendo  $W_r$  definida como en la ec. (161). Una vez alcanzada la frontera del pozo el portador debe superar la barrera de potencial de altura  $\epsilon_t$  para poder escapar. El tiempo medio total requerido para este proceso de disociación es

$$\tau_t = R_h \left[ W_r \exp \left( - \frac{\epsilon_h}{KT} \right) \right]^{-1} \exp \left( \frac{\epsilon_t}{KT} \right) \quad |244|$$

La ec. (244) implica que la esfera de Coulomb puede considerarse como un cepto con una probabilidad de transición efectiva de factor preexponencial  $W_r/R_h$  y energía de activación  $(\epsilon_h + \epsilon_t)$ . La temperatura de lanzamiento de un cepto con dicha probabilidad de transición es según la ec. (52)

$$T_r = \frac{\epsilon_h + \epsilon_t}{K \ln \left[ \frac{W_r K T_r^2}{R_h \beta(\epsilon_h + \epsilon_t)} \right]} \quad |245|$$

Supongamos que es  $R_{te}$  el número efectivo de recapturas en ceptos coulombianos hasta que el portador es absorbido por el electrodo. La temperatura  $T_m$  correspondiente al máximo TSC resulta del retraso sufrido por los portadores desde que son liberados del primer cepto hasta que alcanzan la frontera de la muestra

$$\int_{T_r}^{T_m} \mu_h \theta E \, dT = L \quad |246|$$

donde  $\mu_h$  es la movilidad eléctrica asociada a un transporte por "saltos" (4)

$$\mu_h = \mu_o \exp \left( - \frac{\epsilon_h}{KT} \right) = \frac{eW_o a_o^2}{6 KT} \exp \left( - \frac{a_o}{r_o} \right) \times \exp \left( - \frac{\epsilon_h}{KT} \right) \quad |247|$$

y  $\theta$  es el parámetro de reducción que resulta de la presencia de los cepos coulombianos

$$\theta = \frac{\tau_f}{\tau_f + \tau_t} \quad |248|$$

siendo  $\tau_f$  la vida media de un portador en la banda de centros de "salto" entre capturas sucesivas en cepos y  $\tau_t$ , definida por (244), es la vida media de un portador en un centro coulombiano. De la ec. (246) se obtiene la temperatura del máximo

$$T_m = \frac{\epsilon_{TH}}{K \ln \left[ \frac{W_r K T_m^2}{\beta \epsilon_{TH} R_h (1+R_t)} \right]} \quad |249|$$

donde  $\epsilon_{TH} = \epsilon_i + \epsilon_c + \epsilon_h$ . El tiempo libre medio  $\tau_t$  puede evaluarse mediante la teoría de Langevin (101)

$$\tau_t = \frac{\epsilon_o \epsilon_r}{e \mu_h n_t} \quad |250|$$

donde  $n_t$  es la concentración de centros coulombianos. El parámetro  $R_t$  resulta entonces

$$R_t = \frac{L/\mu_h E}{\tau_f} = \frac{e n_t L}{\epsilon_o \epsilon_r E} \quad |251|$$

Por otro lado, se puede aproximar el número de "saltos" dentro de la esfera coulombiana cómo sigue (21)

$$R_h = 3 \left( \frac{r_{PF}}{a_0} \right)^2 \quad |252|$$

donde  $a_0$  es la distancia media entre centros de "salto" y  $r_{PF}$  es la distancia existente entre el centro de la esfera y la posición del máximo de la barrera de potencial (55)

$$r_{PF} = \frac{\beta_{PF}}{2 e E^{1/2}} \quad |253|$$

146

**III. DISCUSION E INTERPRETACION DE  
LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES**

## 1. DISCUSION E INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Existen importantes argumentos teóricos que apoyan la hipótesis de que el transporte eléctrico en PVK amorfo, y sus soluciones con trinitrofluoreno (TNF), así como poliolefinas similares que contengan radicales aromáticos, consiste en un proceso de "saltos" entre radicales vecinos (1,105). En el caso del PVK, los portadores viajan "saltando" de un grupo carbazol a otro suficientemente próximo. La existencia de un mecanismo de "saltos" en PVK parece ineludible (21). Sin embargo, cómo se ha comentado en capítulos anteriores, este mecanismo es incapaz de justificar por sí solo las elevadas energías de activación obtenidas mediante la técnica TOF para la movilidad eléctrica (13,14). La alternativa más apropiada para abordar el estudio e interpretación de las propiedades eléctricas en muestras de PVK y sus compuestos, es el modelo de transporte a través de "centros de salto" con la presencia de cepos profundos controlando el transporte.

La observación de una fuerte dependencia de los espectros TSC con el campo eléctrico en las muestras PVK sugiere cómo se expondrá en capítulos subsiguientes, la presencia de centros coulombianos controlando el transporte. Por otra parte, la formación inicial de "centros de fotogeneración" permite interpretar la variación del área encerrada por el espectro TSC en función del campo eléctrico.

Comenzaremos nuestra discusión de resultados demostrando que los espectros obtenidos en PVK son realmente debidos al transporte de portadores de carga fotogenerados a través de la muestra.

### 1.1. ESPECTROS TSC DE TRANSPORTE EN PVK AMORFO

En la Fig. (15) se muestran los espectros TSC obtenidos en PVK amorfo para diferentes grosores  $L$  bajo la acción de un campo externo,  $E = 6 \times 10^6 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ . La luz UV utilizada para excitar las muestras fué de  $\lambda = 254 \text{ um.}$ , con el fin de generar una fina capa de pares electrón-hueco junto al electrodo superior y evitar posteriores efectos de recombinación. Análogos espectros se obtuvieron para diversos valores del campo. El segundo máximo prevalece por completo en todos los espectros obtenidos. La variación de  $T_m$  con  $\lg(E/L)$  se representa en la Fig. (14a) para los distintos campos aplicados. La manifiesta dependencia de  $T_m$  con el grosor  $L$  de las muestras permite asegurar que se trata de espectros TSC de transporte, tal y como se estableció en el Cap. (1.6) de la parte II. Si los espectros no se debieran a la absorción de los portadores en el electrodo opuesto, tras viajar a lo largo de la muestra, la posición  $T_m$  del máximo no debería ser sensible a la diferencia de los grosores, aunque sí se podría observar un cambio en la intensidad de la corriente para cada temperatura dada.

Veamos ahora si se trata de un fenómeno de transporte dispersivo o no. Atribuyamos la dependencia de  $T_m$  con  $\lg(E/L)$ , descrita en la Fig. (14a) para el campo  $E = 2 \times 10^6 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ , a la presencia de un único nivel de cepos. En este caso, al representar esta dependencia como

$$T_m^{-1} \sim \text{const.} - \frac{K}{E} \ln L$$

obtenemos una energía de activación  $\epsilon \approx 0.3 \text{ eV}$  para el mencionado nivel aislado de cepos, tal y como se ilustra en la Fig. (14b). Por otra parte, la técnica de "ciclos parciales" permite una determinación directa de la profundidad energética de los cepos que controlan el máximo, obteniéndose un valor  $\epsilon \sim 0.65 \text{ eV}$

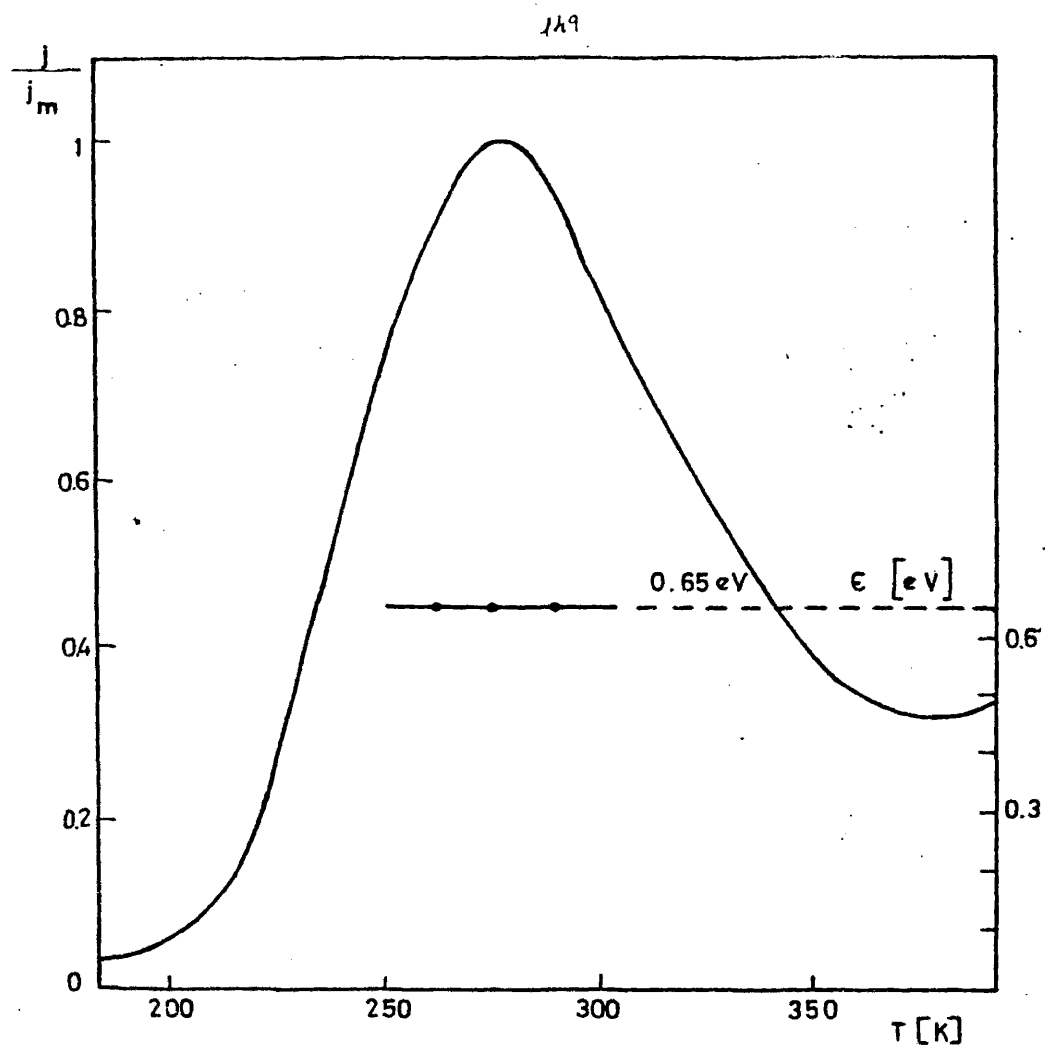


Fig. 35. Curva normalizada de un pico TSC obtenido para una muestra de Poli(N-vinil carbazol) de grosor  $L = 4.5 \mu\text{m}$  y un campo eléctrico aplicado  $E = 2 \times 10^6 \text{V}\cdot\text{m}^{-1}$ . La ordenada de la derecha muestra la energía de activación  $A_p = 0.65 \text{eV}$  obtenida mediante tres ciclos parciales sucesivos en torno al máximo.

para la muestra de grosor  $L \approx 4.5 \mu\text{m}$ , cuya traza se exhibe en la Fig. (35). Esta fuerte discrepancia entre valores, deducidos por caminos diferentes, permiten asegurar, en base a lo expuesto en el capítulo teórico (3.6.2), que se trata de un pico TSC de naturaleza dispersiva. Esta conclusión cabría ser esperada, puesto que experimentos TOF realizados en PVK amorfo pusieron de manifiesto la naturaleza dispersiva del transporte a temperaturas por debajo de 420 K (106). Pero aún podemos llegar más lejos en nuestras apreciaciones, suponiendo una distribución exponencial de cepos con temperaturas de lanzamiento restringidas al rango de temperaturas del máximo ( $T_m \approx 270 \text{ K}$ ). De la ec. (136) se desprende que una evaluación aproximada para  $\alpha(T_m)$  es

$$\alpha(273 \text{ K}) \approx \frac{0.3}{0.65} = 0.46$$

valor que está en razonable acuerdo con la media  $(\alpha_i + \alpha_f)/2 = 0.53$  de los valores  $\alpha_i$  y  $\alpha_f$  obtenidos mediante la técnica TOF a la misma temperatura.

Apliquemos ahora el criterio del nivel crítico (CTC), expuesto en el capítulo teórico (11.1-5) al máximo TSC bajo consideración, correspondiente al campo  $E = 2 \times 10^6 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$  y  $L = 4 \mu\text{m}$ . Sustituyendo  $T_m = 273 \text{ K}$  y  $\epsilon_{cr} = 0.65 \text{ eV}$  en la ec. (107) se obtiene

$$v_0 = \frac{\beta \epsilon_{cr}}{KT_m^2} \exp\left(-\frac{\epsilon_{cr}}{KT_m}\right) = 1.5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

un valor para la frecuencia de escape  $v_0$  dentro del rango aceptable de valores. Por lo tanto disponemos ya de los parámetros que caracterizan al nivel crítico. La vida media de un portador en dichos cepos es el tiempo de tránsito

TOF

$$t_T = \left[ v_0 \exp\left(-\frac{\epsilon_{cr}}{KT}\right) \right]^{-1}$$

que ofrece un valor de  $t_T = 5.5$  s. a temperatura ambiente. La movilidad viene dada por la ec. (136)

$$\mu = \frac{L}{t_T E} = 3.6 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{V.s}$$

que puede considerarse un valor aceptable si se tiene en cuenta que la técnica TOF exhibe un valor de  $\mu = 2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{V.s}$  a temperatura ambiente y para muestras de grosor  $L = 8.5 \text{ }\mu\text{m}$ . Hay que tener en cuenta que cuando el transporte es dispersivo  $t_T \sim L^{1/\alpha}$  y por lo tanto  $\mu \sim L^{1-1/\alpha}$ . La movilidad es entonces variable dependiente del grosor de la muestra y ello puede perfectamente justificar las diferencias obtenidas. Conviene recordar que debido a la penetración de la luz UV utilizada, el grosor efectivo de nuestra muestra es de  $3.25 \text{ }\mu\text{m}$ . No obstante la teoría desarrollada en la parte II de la tesis necesitaría incluir una posible variación de las probabilidades de captura con la temperatura, con el fin de poder interpretar rigurosamente los resultados TSC en sólidos amorfos.

Podemos concluir que el espectro TSC en PVK es un espectro TSC de transporte dispersivo, cuyos valores obtenidos para el parámetro de dispersión y la movilidad eléctrica coinciden con bastante aproximación a los valores obtenidos mediante la técnica isotérmica TOF.

## 1.2. ESPECTROS TSC EN PVK TRATADO TERMICAMENTE

Entre los paquetes de portadores fotogenerados mediante las dos frecuencias de luz UV utilizadas, existe una diferencia fundamental. Mientras que en el caso de  $\lambda = 254 \text{ nm}$  la posición media del paquete se encuentra a una distancia  $\sim 0.75 \text{ }\mu\text{m}$  del electrodo iluminado, la posición media del paquete correspondiente a  $\lambda = 365 \text{ nm}$  está a  $\sim 2.23 \text{ }\mu\text{m}$ . Por lo tanto, la distancia que

los portadores deben recorrer para recombinarse con el electrodo opuesto es diferente en ambos casos. De este modo el grosor efectivo para una muestra de grosor  $4.5 \mu\text{m}$  es de  $L_{\text{eff}} = 3.75 \mu\text{m}$  si  $\lambda = 254 \text{ nm}$  y de  $L_{\text{eff}} = 2.27 \mu\text{m}$  si  $\lambda = 365 \text{ nm}$ . En el Cap. (1.1) se estableció que los espectros TSC en PVK son de transporte. Otra prueba de que así es se observa en la Fig. (36), esta vez para PVK tratado térmicamente. Como puede verse en la figura, el máximo aparece a más altas temperaturas para el caso de mayor grosor efectivo, correspondiente a  $\lambda = 365 \text{ nm}$ . Este hecho cabía ser esperado, ya que la posición  $T_m$  de un máximo de transporte se desplaza hacia altas temperaturas cuando se incrementa  $L$ .

Por otro lado, en la Fig. (36) se observa también una diferencia notable entre las intensidades de los espectros asociados a ambas longitudes de onda. Hay dos motivos teóricos que justifican este hecho. El primero es que para  $\lambda = 365 \text{ nm}$  el paquete de pares electrón-hueco se halla inicialmente esparcido a lo largo de toda la muestra. Los portadores, en nuestro caso huecos, en su desplazamiento hacia el electrodo colector pueden recombinarse con los electrones que subyacen atrapados en los cepos del sólido. Este proceso puede en primera aproximación despreciarse para el caso de  $\lambda = 254 \text{ nm}$ , debido a la estrechez del paquete fotogenerado. El proceso de recombinación conlleva una pérdida continua de portadores que se traduce en una disminución de la intensidad para  $\lambda = 365 \text{ nm}$ . Pero hay una segunda razón que justifica la diferencia entre las intensidades observadas. La distancia entre electrón y hueco debido a la absorción de los fotones de la luz, es mayor cuanto mayor es la energía luminosa, con el consiguiente aumento de la probabilidad de disociación. La menor intensidad, observada para el caso de  $\lambda = 365 \text{ nm}$ , puede pues también deberse a una menor eficiencia en el proceso de fotogeneración y disociación de portadores.

Como ya se ha comentado repetidamente a lo largo del presente trabajo, el transporte eléctrico en PVK se atribuye a un mecanismo de "saltos"

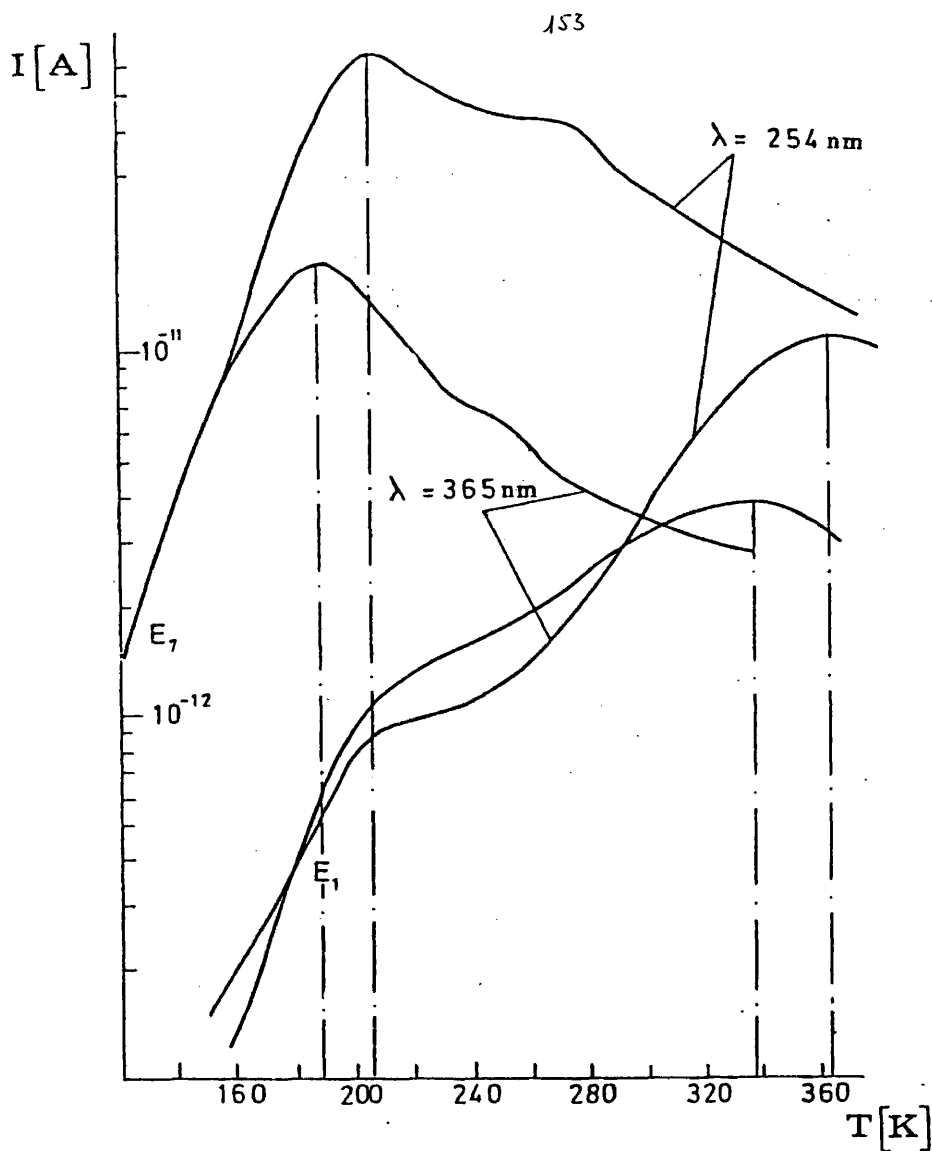


Fig. 36. Comparación de los espectros TSC fotoinducidos en una muestra de Poli(N-vinil carbazol) de grosor  $L = 4.5 \mu\text{m}$  para los campos eléctricos  $E_1 = 1 \times 10^6$  y  $E_7 = 2.1 \times 10^7 \text{V}\cdot\text{m}^{-1}$ , utilizando ambas longitudes de onda:  $\lambda = 254$  nm (fuertemente absorbida) y  $\lambda = 365$  nm (débilmente absorbida).

controlado por cepos. Cuando se inicia el crecimiento de la corriente TSC, a muy bajas temperaturas, solamente transiciones por "saltos" son posibles, ya que los cepos no han alcanzado todavía su temperatura de lanzamiento. Es pues razonable estimar la energía de activación de los "centros de salto" a partir de la pendiente que resulta de representar  $J(T)$  frente a  $(1/KT)$  en el rango de bajas temperaturas. Consideraremos para ello la curva TSC correspondiente a  $\lambda = 254 \text{ nm}$  y  $E = 1.3 \times 10^7 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$  ilustrada en la Fig. (18). La energía de activación de los centros de salto que se obtiene es de  $\epsilon_h \approx 0.14 \text{ eV}$ . Se observan fluctuaciones de energía alrededor de este valor. Por otro lado, a medida que la temperatura del sistema crece, aparecen energías de activación más altas que interpretamos asociadas a cepos. Los cepos que controlan el primer máximo tienen asociada una energía de activación de  $\epsilon^{BT} \approx 0.46 \text{ eV}$ , obtenida mediante "ciclos parciales" realizados en torno al máximo. Los cepos asociados al segundo pico tienen una profundidad energética de  $\epsilon^{AT} \approx 0.6 \text{ eV}$ . La fuerte interacción entre ambos máximos no nos ha permitido caracterizar el nivel crítico como se hizo para PVK amorfo, ya que  $v_0$  fluctua enormemente con pequeñas variaciones de  $T_m$ .

En la Fig. (17) se observa que el primer máximo presenta una fuerte dependencia con el campo eléctrico. El área total encerrada por la curva TSC crece también con el campo eléctrico. Este hecho sugiere que el número de portadores involucrados en el transporte depende notablemente del campo. Sin embargo, como hemos hecho resaltar en el Cap. (I-3) sobre el procedimiento experimental seguido, las condiciones de fotogeneración han sido idénticas para los siete espectros de las figuras (16) y (19). Para todos ellos se ha iluminado la muestra en ausencia de campo eléctrico. Los diferentes campos se aplican una vez cortada la fuente de excitación. El hecho de que el número de portadores finalmente disociados presente una dependencia con el campo eléctrico sugiere que al menos una parte de los pares electrón-hueco generados por la luz UV permanecen congelados con una distancia entre cargas opuestas inferior al radio de la esfera de Coulomb.

El proceso de disociación se culmina en presencia del campo externo, cuando la temperatura del sistema se incrementa paulatinamente. El modelo expuesto en el Cap. (3.2) de la parte II ofrece una justificación a dicho fenómeno. Para eliminar las variaciones de  $T_m$  y  $\Delta$  debidas a la presencia de centros Poole-Frenkel conviene representar el área (densidad de carga total  $\sigma$ ) en función de  $E^{1/2}$ . Dado que al alcanzarse la temperatura de polarización el ciclo TSC no se ha cerrado, conviene representar  $\Delta q(E) = C \left[ \exp(c E^{1/2}) - \exp(c E_1^{1/2}) \right]$ , siendo  $\Delta q(E)$  el área diferencia del pico TSC para el campo  $E$  menos el área correspondiente a  $E_1$ . En la Fig. (37) se muestra que una dependencia de este tipo ajusta bastante bien los valores experimentales para  $\lambda = 254$  nm.

En las Figs. (16) y (19) se observa que para campos altos el primer máximo prevalece sobre el segundo. Si el nivel de cepos asociado al segundo máximo captura en promedio al menos una vez a los portadores, el segundo máximo debería aparecer más intenso que el primero, y correspondería entonces a la salida del paquete de portadores fuera de la muestra. Aunque esto sucede así para campos bajos, parece obvio que al aumentar el número de portadores para el transporte, se satura el nivel profundo  $\epsilon^{AT}$ , probablemente debido a su baja concentración. En este caso el primer máximo puede deberse a la salida de los portadores de la muestra sin haber sido capturados por el nivel profundo. Supongamos que realmente sucede así y evaluemos entonces la movilidad eléctrica asociada a este rango de temperaturas ( $\sim 210$  K). En este caso los cepos de alta energía de activación no lanzan apenas portadores. Consideremos por ejemplo la traza TSC correspondiente al campo  $E = 2.1 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$  ilustrado en la Fig. (18). Mediante un ciclo parcial alrededor del máximo obtenemos la energía de activación de estos cepos  $\epsilon^{BT} \approx 0.33$  eV. A partir de las ecs. (114) o (118) podemos calcular  $(\sigma_0/R+1)$ , donde  $R$  representa el número promedio de eventos de captura en tales cepos superficiales antes de abandonar la muestra. Como  $T_m = 208$  K se obtiene

$$\frac{v_0}{1+R} \approx \frac{v_0}{R} \approx 1.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

22

20

$$E^{1/2} (\text{V/m})^{1/2}$$

1 3 5

Fig. 37. La ordenada representa  $\ln \Delta q$ , siendo  $\Delta q$  la carga obtenida por diferencia del área encerrada bajo la curva TSC para el campo genérico  $E$  y la correspondiente al campo  $E_1 = 10^6 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ . La línea continua se ha trazado según la relación  $\Delta q = C [\exp(c E^{1/2}) - \exp(c E_1^{1/2})]$  con  $C = 2.1 \times 10^{-3} \text{ coul.}$ ,  $c = 1.7 \times 10^{-4} (\text{V}\cdot\text{m})$

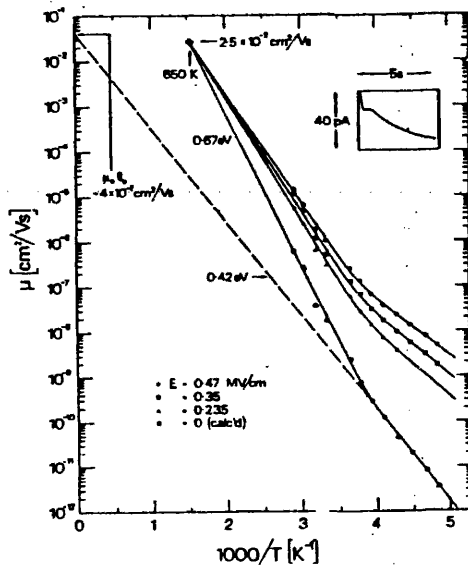


Fig. 38. Dependencia con la temperatura de la movilidad de arrastre de los huecos en Poli(N-vinil carbazol) con el campo eléctrico  $E$  como parámetro grosor  $L = 8.5 \mu\text{m}$ . La subfigura superior corresponde a la traza obtenida para  $T = 253 \text{ K}$  y  $E = 1.8 \times 10^7 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ .

Encontramos, como cabía esperar, un valor  $v_0/1+R$  extremadamente bajo comparado con los valores  $10^9-10^{12} s^{-1}$  que se acepta para  $v_0$  en PVK. Esto significa que un portador sufre  $10^3 - 10^5$  eventos de captura hasta alcanzar el electrodo opuesto. Podemos ahora evaluar la movilidad

$$\mu = \frac{L}{t_T E} \approx \frac{L}{RE} \left[ v \exp \left( - \frac{0.33 \text{ eV}}{KT} \right) \right]$$

que implica un valor  $\mu \approx 2.5 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  a la temperatura de 208 K. Este valor está dentro de lo razonable, si se tiene en cuenta que medidas TOF arrojan valores entre  $\mu \approx 1.5 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  y  $\mu = 3 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  para campos desde  $E=0$  hasta  $E=2.3 \times 10^7 \text{ V/m}$  respectivamente, como se ilustra en la Fig. (38) Conviene resaltar la completa analogía entre nuestros resultados TSC y los datos TOF obtenidos por otros autores - ver Fig. (38) -. Mediante la técnica TSC hemos puesto por vez primera de manifiesto que ciertamente existen en PVK dos niveles de energías controlando el transporte, como propuso Hirsch et al mediante experimentos TOF. Para el campo  $E=1.3 \times 10^7 \text{ V/m}$  y  $\lambda=254 \text{ nm}$  el transporte es controlado por debajo de 250 K por cepos de profundidad  $\epsilon^{BT} \approx 0.46 \text{ eV}$  y para temperaturas  $T > 250 \text{ K}$  por cepos de profundidad  $\epsilon^{HT} \approx 0.6 \text{ eV}$ . Sin embargo, la técnica TSC nos permite esclarecer un problema no aclarado por simples resultados de la técnica TOF. Hirsch, en base a la dependencia de la movilidad eléctrica con el campo eléctrico defendió la hipótesis de cepos coulombianos en la muestra. Más aún, demostró que existe una variación abrupta para el valor de la constante dieléctrica en PVK alrededor de la temperatura  $T \sim 250 \text{ K}$ , lo que justificaría una variación de la energía de activación experimental sin perder la dependencia lineal con  $E^{1/2}$  (22). Gracias a los resultados que exponemos en este trabajo, podemos asegurar que la alta energía de activación  $\epsilon^{AT} \sim 0.6 \text{ eV}$  corresponde a la existencia de cepos bien diferenciados de los superficiales de profundidad  $\epsilon^{BT}$ . Si no fuera así, los portadores una vez alcanzada la tempera-

tura de lanzamiento correspondiente a  $\epsilon^{BT}$ , escaparían inmediatamente de la muestra tras sucesivas capturas. Sin embargo, la aparición del segundo máximo, enmascarado o no por el primero, implica que una vez liberados los portadores del nivel  $\epsilon^{BT}$  al menos algunos sufren capturas en el nivel profundo  $\epsilon^{AT}$  quedando retenidos hasta alcanzarse la correspondiente temperatura de lanzamiento.

La transición de  $\epsilon^{BT}$  a  $\epsilon^{AT}$  observada en experimentos TOF pudiera deberse a que alrededor de 250 K el tiempo que tarda un portador en atravesar la muestra por sucesivas capturas en cepos  $\epsilon^{BT}$  es aproximadamente igual al tiempo de residencia de un portador en un cepo profundo  $\epsilon^{AT}$ . De ahí que para temperaturas mayores que 250 K la energía de activación sea  $\epsilon^{AT}$ . Entonces podemos escribir

$$R \left[ v \exp \left( - \frac{\epsilon^{BT}}{KT^0} \right) \right]^{-1} \sim \left[ v \exp \left( - \frac{\epsilon^{AT}}{KT^0} \right) \right]^{-1}$$

donde  $T^0 \sim 250$  K y  $C$  es el cociente entre el número de capturas en cepos superficiales y cepos profundos respectivamente. Imponiendo los valores de  $\epsilon^{BT}$  y  $L^T$  obtenidos por Hirsch - ver Fig. (38) - en el caso límite de  $E=0$  se desprende que  $R \sim 10^5$ . Por lo tanto el número de capturas en cepos superficiales hasta que el portador abandona la muestra es de  $R \sim 10^5$ , en perfecto acuerdo con el valor obtenido de la ec. (114) mediante consideraciones exclusivamente TSC.

La existencia de centros coulombianos queda también manifiesta mediante la técnica TSC en las Figuras (17) y (20). La dependencia lineal de  $T_m$  con  $E^{1/2}$  para valores intermedios del campo esta en completo acuerdo con las predicciones teóricas establecidas en el Cap.(3.1.2) de la parte II. Los cocientes entre la pendiente y la ordenada en el origen de las gráficas presentadas en las figuras son

$$\left( \frac{\epsilon}{\beta_{PF}} \right)_{\lambda = 365 \text{ nm}} = 5.46 \times 10^{-5} (\text{V} \cdot \text{m}^{-1})^{1/2}$$

$$\left( \frac{\epsilon}{\beta_{PF}} \right)_{\lambda = 254 \text{ nm}} = 6.3 \times 10^{-5} (\text{V} \cdot \text{m}^{-1})^{1/2}$$

Como disponemos del valor de  $A_p$  correspondiente al campo  $E = 3.69 \times 10^3 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$  en ambos casos - véanse las Figuras (17) y (20) - podemos escribir los anteriores cocientes en función de la constante  $\beta_{PF}$  de Poole-Frenkel

$$\frac{\epsilon}{\beta_{PF}} = \frac{\epsilon_p + \beta_{PF} E^{1/2}}{\beta_{PF}}$$

de donde se desprenden los valores  $\beta_{PF} = 2.25 \times 10^{-5}$  y  $\beta_{PF} = 3.77 \times 10^{-5}$  para ambos casos respectivos. Los valores obtenidos no se alejan excesivamente del valor esperado  $\beta_{PF} = 1.85 \times 10^{-5} \text{ eV}/(\text{V} \cdot \text{m}^{-1})^{1/2}$  medido por Tahmasbi y col. recientemente (22). No debe soslayarse la presencia de un efecto de saturación de  $T_{m1}$  frente a  $E^{1/2}$  para campos por debajo de  $2 \times 10^6 \text{ V/m}$ . Este efecto, que aparece aisladamente en la Fig. (20), puede contemplarse de manera más sistemática en la Fig. (39) para muestras tratadas térmicamente a diferentes temperaturas. La aparición de dicha saturación está de acuerdo con las predicciones teóricas del modelo expuesto en el Cap. (3.1.3) de la parte II. No es el objetivo de este trabajo presentar un ajuste de curvas según los modelos, pero basta decir que tal ajuste ha sido ensayado con éxito por otros autores mediante computación apropiada (107).

Nos proponemos a continuación obtener información acerca del parámetro de dispersión  $\alpha$  en PVK. Experimentos TOF mostraron (106) previamente que el transporte en PVK es de naturaleza dispersiva por debajo de 420 K. Se observaron valores distintos para el parámetro  $\alpha$  antes y después de  $t_T$ . A la

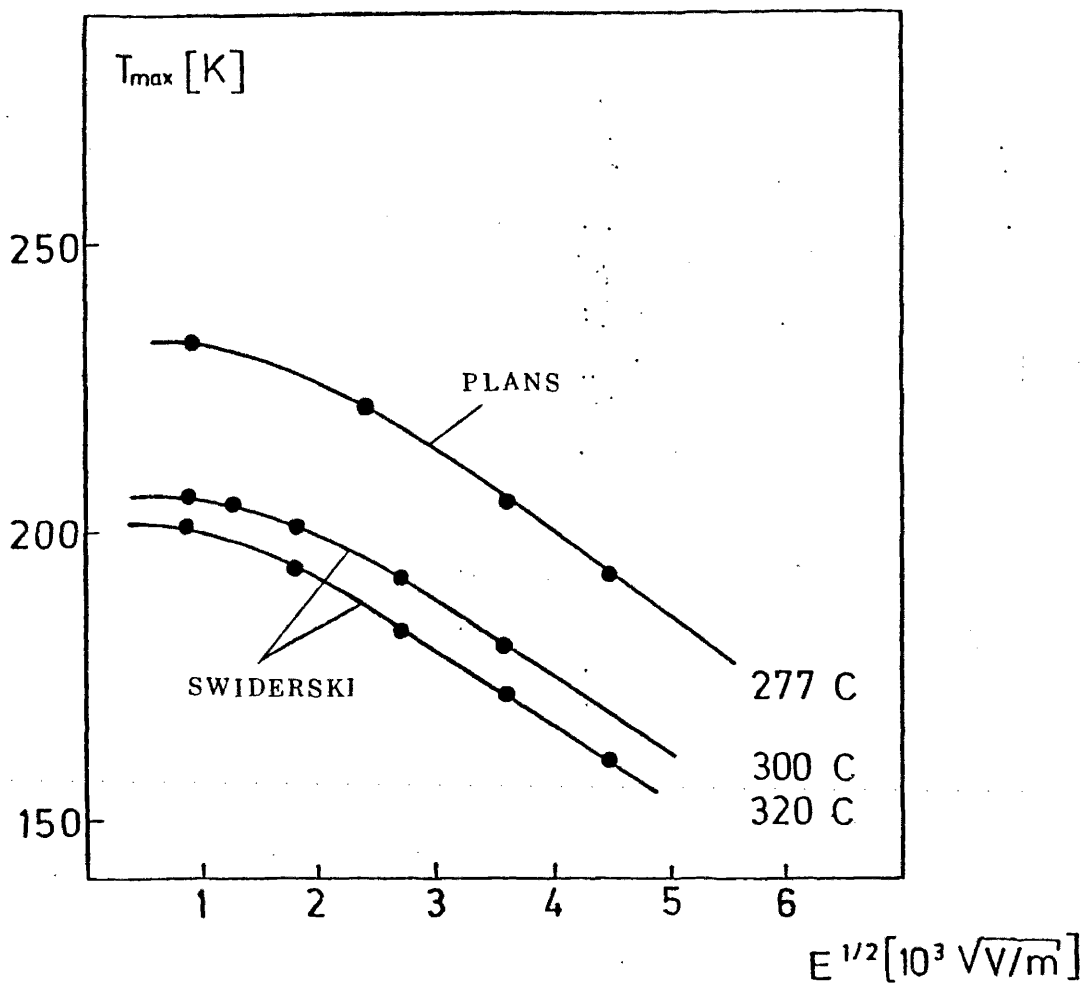


Fig. 39. Resultados experimentales que ilustran la variación de  $T$  con  $E^{1/2}$  para muestras de PVK tratadas térmicamente a  $m$  diferentes temperaturas (Swiderski y col.).

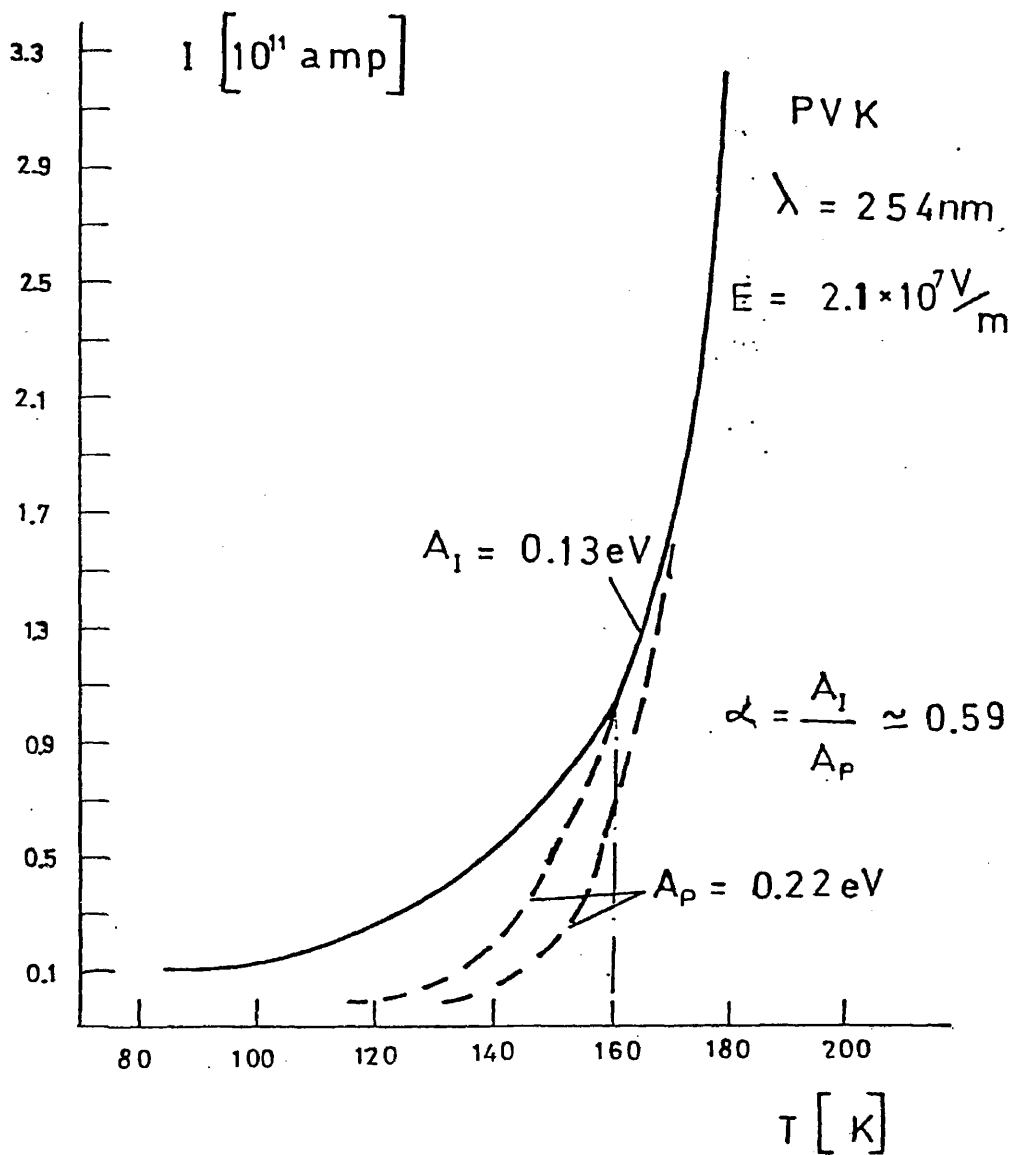


Fig. 40. Cálculo del parámetro de dispersión  $\alpha$  a partir de la relación  $A_1(T) = A_p(T) \alpha(T)$  para una muestra de Poli(N-vinil carbazol) siendo  $E = 2.1 \times 10^7 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$  y  $T = 160 \text{ K}$ .

temperatura de 225 K se obtuvo un valor  $\alpha_i = 0.6$  para la traza inicial, siendo el campo  $E = 2.1 \times 10^7 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ . El parámetro  $\alpha_f$  para la traza final resultó ser mucho menor para este rango de temperaturas. A diferencia del procedimiento utilizado previamente para evaluar  $\alpha$ , a partir de la pendiente de  $T_m^{-1}$  frente a  $\lg(E/L)$  utilizaremos ahora la relación (156). Como se trata de la traza TSC por debajo de la temperatura de tránsito, cabe esperar que el valor obtenido corresponda a  $\alpha_i$ . Consideremos la traza de corriente TSC que resulta del campo  $E = 2.1 \times 10^7 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$  y  $\lambda = 254 \text{ nm}$ , cuyo tramo inicial está representado en la Fig. (40). En torno a la temperatura de 160 K obtenemos para el cociente entre la energía de activación  $A_i$  y  $A_p$  el siguiente valor

$$(160 \text{ K}) \approx \frac{A_i}{A_p} = \frac{0.13}{0.22} = 0.59$$

que está de acuerdo con el valor de 0.6 que se desprende de los experimentos TOF (106).

Este procedimiento último puede convertirse en una herramienta extremadamente útil para el estudio y evaluación del parámetro  $\alpha$  a temperaturas tan bajas que la técnica TOF se muestra incapaz de detectar señal alguna, debido obviamente a que los portadores son atrapados sin posterior e inmediata liberación.

### 1.3. ESPECTROS TSC EN MUESTRAS COMPLEJAS DE PVK Y POLICARBONATO

El desplazamiento de  $T_m$  con el campo  $E$  en PVK se observó con anterioridad al presente trabajo (108), y se discutió en términos del modelo de Poole-Frenkel. Posteriormente se realizaron experimentos TSC para PVK tratado térmicamente a diversas temperaturas (109, 110). En la Fig. (39) representamos las correspondientes curvas experimentales de  $T_m$  frente a  $E^{1/2}$ , donde

hemos también incluido nuestros propios resultados para el caso de PVK tratado térmicamente a 277°C. Se observa que la forma de las curvas TSC es similar a la predicha por el modelo propuesto en el Cap. (3.1.3) de la parte II, involucrando procesos de disociación de centros donadores/aceptores en una sola fase. Aunque la dependencia lineal en el rango de altos campos eléctricos  $E = 2 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$  podría ajustarse en base al modelo de Poole-Frenkel, la desviación de la linealidad que las curvas de la Fig. (39) presentan para campos cortos, confirman las predicciones de la teoría de Onsager.

Los valores límite  $T_m(E=0)$ , intersección con la ordenada de la Fig. (39), son proporcionales al valor de la profundidad energética de los cepos coulombianos que controlan el transporte. De tal forma que se observa una variación sistemática de la energía de activación con la temperatura de tratamiento. Cuanto mayor es la temperatura de tratamiento térmico, menor es la energía de activación que controla el máximo. Si conocemos el valor de  $\epsilon = \epsilon(1)$  para una de las muestras tratadas y su correspondiente posición del máximo  $T_m(1)$  podemos deducir los valores de la energía para las diversas muestras mediante la relación

$$\epsilon = \frac{\epsilon(1)}{T_m(1)} T_m$$

La disminución sistemática de  $\epsilon$  cabría esperarse en base a consideraciones de la cristalinidad. Cuanto mayor es  $T_t$  se espera, por razones termodinámicas, un aumento de la cristalinidad, y por lo tanto, del orden de la red. Una mayor regularidad de las distancias intermoleculares conlleva una disminución de la energía de activación de salto.

Por otro lado, no deja de ser interesante observar los resultados de medidas TSC obtenidos por otros autores a partir de muestras complejas de PVK y PC (111, 112). En la Fig. (41) reproducimos la dependencia de  $T_m$

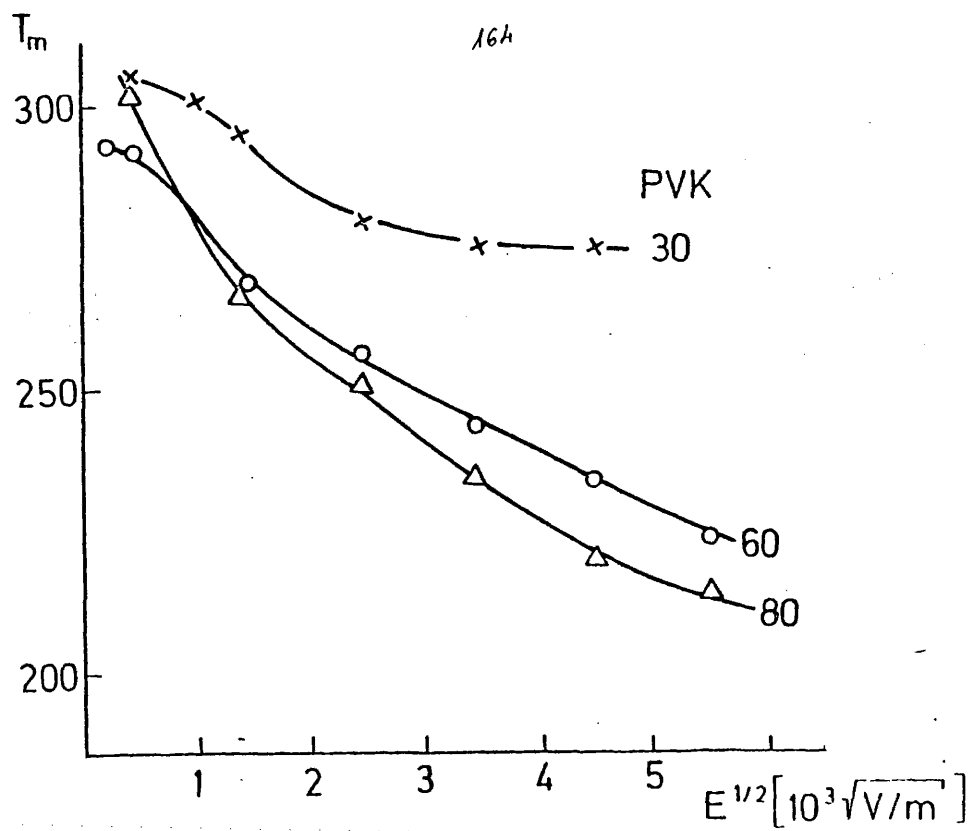


Fig. 41. Resultados experimentales que ilustran la variación de  $T_m$  con  $E^{1/2}$  para muestras complejas de Poli(N-vinil carbazol) (PVK) y Policarbonato con diferentes concentraciones relativas: 30%, 60% y 80% en peso de PVK (Ulanski y col.)

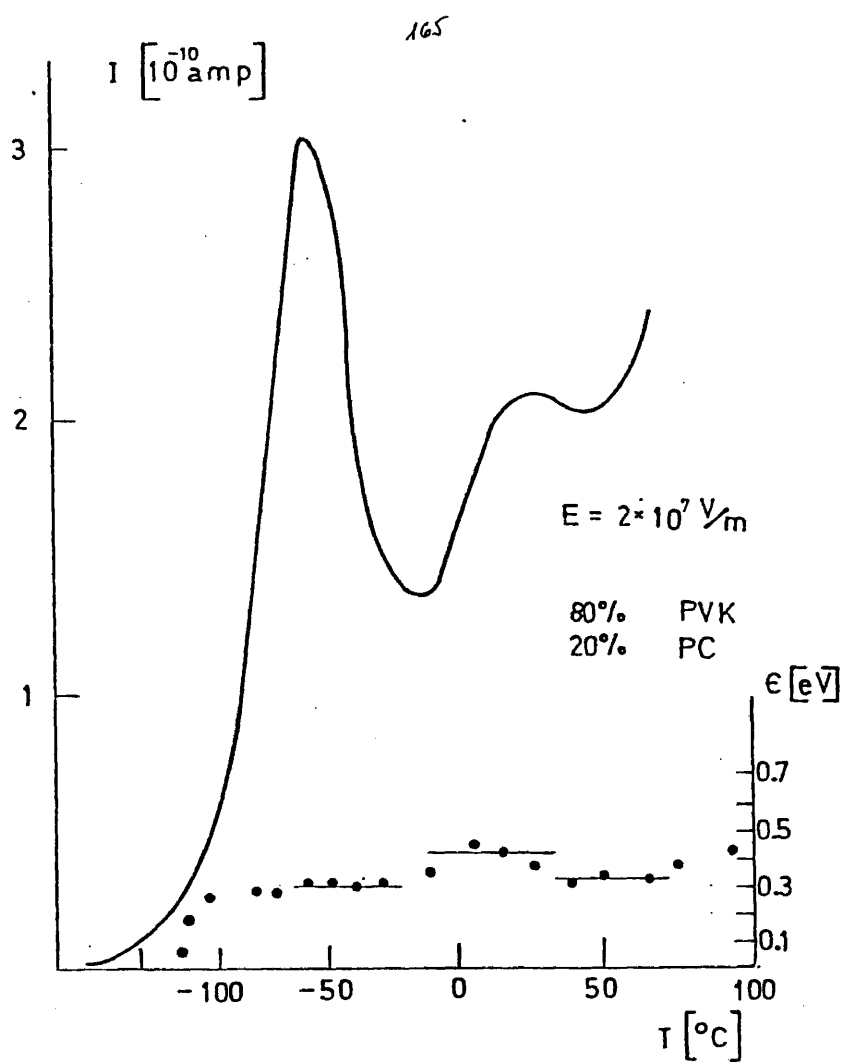


Fig. 42. Espectro TSC fotoinducido para una muestra compleja de Poli(N-vinil carbazol) -80% en peso - y Policarbonato -20%-. El campo aplicado es de  $E = 2 \times 10^7 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ . (Ulanski y col.)

con  $E^{1/2}$  para muestras de este tipo con diferentes concentraciones de PVK. En este caso se observa también un efecto de saturación para altos campos, así como una disminución de la pendiente al disminuir el contenido de PVK. Para campos cortos se observa una tendencia de las diversas curvas a intersectar en un valor común de la ordenada. Estos hechos son en todo análogos a las predicciones del modelo de disociación en dos fases, expuesto en el Cap. (3.1.4) de la parte II e ilustrado en la Fig. (32). De hecho el transporte en PVK acontece por transiciones a través de los grupos carbazol, aparentemente controlado por cepos coulombianos profundos. Cuando se disminuye el contenido de PVK en las muestras, la distancia media entre grupos carbazol aumenta y por lo tanto cabe esperar un aumento de la distancia efectiva  $r_1$ , dado que la concentración de centros carbazol dentro de la esfera coulombiana es menor. Según las predicciones del modelo en dos fases, ilustradas en la Fig. (32), un aumento de  $r_1$  conlleva una disminución de la pendiente de  $T_m$  frente a  $E^{1/2}$  y la aparición de un visible efecto de saturación para altos campos. En nuestro caso, cabía pues esperar una tendencia a pendientes menores para concentraciones más bajas de PVK en las muestras, tal y como se observa experimentalmente. Todo ello sugiere que los modelos teóricos propuestos en la parte II de la tesis y basados en la teoría de disociación de Onsager describen la dependencia de  $T_m$  frente con  $E^{1/2}$  mucho mejor que el modelo simple de Poole-Frenkel, incapaz esta de explicar la variedad de efectos observados. Investigaciones ulteriores se están iniciando con el fin de ajustar las curvas experimentales y obtener así una valiosa información acerca de los parámetros que caracteriza los estados localizados del sólido.

Finalmente reproducimos en la Fig. (42) el espectro TSC para una muestra con una concentración de PVK del 80% en peso, correspondiente al campo eléctrico  $E = 2 \times 10^7 \text{V} \cdot \text{m}^{-1}$  (111). Es interesante observar la presencia de ambos máximos: un máximo a bajas temperaturas ( $\sim 220 \text{K}$ ) y otro máximo a altas

temperaturas. Podemos hacer para este espectro consideraciones análogas a las hechas para los espectros de las Figuras (18) y (21) resultantes de muestras de PVK puro. La energía  $\varepsilon^{BT} = 0.31$  eV sería la energía de activación para la movilidad eléctrica de dicha muestra en este rango de temperaturas ( $\sim 220$  K)

#### IV. CONCLUSIONES

En la presente tesis se proponen diversos acercamientos teóricos que permiten una predicción cuantitativa de las corrientes térmicamente estimuladas (TSC) fotoinducidas en los sólidos amorfos. Asimismo se ofrece una interpretación de los resultados experimentales obtenidos en muestras de poli(N-nivil-carbazol) y sus complejos con policarbonato (PC) a la luz de los conceptos teóricos propuestos. Las conclusiones más importantes de este estudio las dividimos en cuatro apartados:

- 1) Modelo de transporte TSC para sistemas de multicepos.
- 2) Modelo de transporte TSC para sistemas con centros-de-salto isoenergéticos espacialmente desordenados.
- 3) Centros coulombianos.
- 4) Comparación de datos experimentales y predicciones teóricas.

#### 1. MODELO DE TRANSPORTE TSC PARA SISTEMAS DE MULTICEPOS

- i) Se han desarrollado las ecuaciones de un pico de corrientes térmicamente estimuladas (TSC) que resulta del transporte de portadores de carga a través de un sistema con una distribución continua de cepos.
- ii) El criterio del nivel-crítico (CTC), establecido para el caso isotérmico (TOF) por otros autores, es válido para condiciones TSC: "la aparición de un pico TSC de transporte dispersivo implica la presencia de un nivel de cepos (nivel-crítico) de la distribución que captura al portador de carga una vez, en promedio, durante su recorrido a través de la muestra". La energía-de-activación asociada al máximo es la energía-de-lanzamiento  $\epsilon_{cr}$  de los cepos de dicho nivel. Por otra parte el máximo TSC aparece a la temperatura-de-lanzamiento de los cepos críticos

- también denominada temperatura-de-tránsito porque corresponde a la salida del paquete de portadores fuera de la muestra.
- iii) La posición del máximo  $T_m$  de un pico TSC de transporte depende del campo eléctrico  $E$  aplicado y del grosor  $L$  de la muestra. Para el caso de un nivel aislado de cepos, de profundidad energética  $\epsilon$ , se obtiene una dependencia lineal de  $T_m^{-1}$  con  $\ln(L)$ , cuya pendiente es  $K/\epsilon$  ( $K$  es la constante de Boltzmann). Para el caso de un pico TSC dispersivo la anterior representación no es exactamente lineal, pero la pendiente  $K/\epsilon_{cr} \alpha(T)$  asociada a cada temperatura permite evaluar el parámetro de dispersión isotérmico  $\alpha(T)$ .
- iv) Para una distribución exponencial de cepos la teoría predice una dependencia lineal de  $T_m$  con  $\ln(L)$  cuyo cociente  $\ln(1/\mu\tau)$  entre la ordenada en el origen y la pendiente ofrece una estimación directa del producto de la movilidad libre  $\mu$  y de la vida media  $\tau$  para un portador en la banda de conducción.
- v) Las energías-de-activación  $A_p(T)$ , obtenidas mediante el procedimiento de los ciclos-parciales, pueden no corresponder a los verdaderos valores de las energías-de-lanzamiento  $\bar{\epsilon}(T)$  debido a la influencia de los cepos más superficiales  $\epsilon < \bar{\epsilon}(T)$ . Existe pues una temperatura límite  $T_\ell$  de fiabilidad para las energías así obtenidas. La teoría propuesta permite predecir el espectro de energías experimentales  $A_p(T)$ , así como la temperatura  $T_\ell$ , si previamente se ha postulado una distribución de terminada de cepos. En el caso de una distribución exponencial se obtiene  $T_\ell = \epsilon_0/2K$  ( $\epsilon_0$  es la profundidad característica de la distribución). Por debajo de  $T_\ell$  el pico TSC se puede considerar como una superposición de picos sucesivos de lanzamiento.

- vi) La energía  $A_p(T_m)$ , obtenida mediante un ciclo parcial en torno al máximo TSC, es la energía-de-activación  $\epsilon_{cr}$  del nivel crítico, siempre y cuando  $T_m < T_c$ . Por lo tanto la energía experimental  $A_p(T_m)$  depende del campo aplicado  $E$  y del grosor  $L$  de la muestra. La energía  $A_p(T_m) = \epsilon_{cr}$  es también la energía-de-activación de la movilidad eléctrica de arrastre  $\mu_D$ , medida en condiciones isotérmicas (TOF) a la temperatura  $T_m$ . Cuando se trata de una distribución exponencial de cepos la pendiente de  $A_p(T_m)$  frente a  $\ln(L)$  permite obtener también el valor de  $\epsilon_0$  y calcular directamente el parámetro de dispersión  $\alpha(T_m) = KT_m/\epsilon_0$ .
- vii) La energía-de-activación  $A_1(T)$  obtenida por el método de la pendiente para un pico TSC dispersivo es menor que la correspondiente energía de lanzamiento  $\bar{\epsilon}(T)$ , de tal manera que  $A_1(T) = \bar{\epsilon}(T) \alpha(T)$ . Esta relación permite obtener el parámetro de dispersión  $\alpha(T)$  a temperaturas extremadamente bajas, constituyendo una gran ventaja frente a la técnica isotérmica TOF.
- viii) Existe una correspondencia física y matemática entre las trazas de corriente TOF y las curvas TSC de transporte.

## 2. MODELO DE TRANSPORTE TSC PARA SISTEMAS CON CENTROS-DE-SALTO ISOENERGÉTICOS ESPACIALMENTE DESORDENADOS

- i) Se ha desarrollado un modelo TSC de transporte para sistemas con una distribución espacial de centros-de-salto isoenergéticos, basándose en el tratamiento de recorridos aleatorios propuesto por Scher y Montroll para condiciones isotérmicas.
- ii) Las ecuaciones y soluciones que Scher y Montroll obtuvieron para el caso isotérmico se transforman directamente en las soluciones y ecuaciones

para condiciones TSC por medio de una simple correspondencia entre variables isotérmicas y variables TSC. El tiempo real  $t$  se sustituye por un tiempo contraído  $\xi$  y las probabilidades de transición  $W$  por los correspondientes factores espaciales  $W_r$ .

- iii) Los fenómenos de transporte dispersivo, reflejados en las trazas isotérmicas TOF, se manifiestan en fenómenos paralelos del correspondiente pico TSC de transporte. La aparición de dichos fenómenos dispersivos se debe a la existencia de una transición crítica  $W_r \xi \approx 1$  para cada tiempo experimental  $\xi$ .
- iv) La posición del máximo  $T_m$  depende del campo eléctrico  $E$  y del grosor  $L$  de la muestra. Para una distribución regular de centros-de-salto se predice una dependencia lineal de  $T_m^{-1}$  con  $\ln(L)$ , cuya pendiente es  $K/\epsilon_h$ . Esta linealidad se conserva para una distribución aleatoria, aunque con una pendiente igual a  $K/\epsilon_h \alpha'$  ( $\alpha'$  es el parámetro - TSC de dispersión). Este fenómeno está íntimamente ligado a la conocida "superlinealidad" del tiempo de tránsito  $t_r$  con el grosor  $L$ , observada en experimentos isotérmicos TOF.
- v) El método de la pendiente ofrece el valor real  $\epsilon_h$  para la energía de activación en el caso de una distribución regular y un valor contraído  $\epsilon = \epsilon_h \alpha'$  si se trata de una distribución aleatoria. Manteniendo una posición  $T_m$  fija para el máximo, la anchura media del pico TSC varía de acuerdo con la relación  $\Delta \sim 1/\alpha'$ . El pico es pues tanto más ancho cuanto más dispersivo es el transporte.
- vi) En el caso de un pico TSC dispersivo la corriente de caída para temperaturas  $T > T_m$  está asociada a una pendiente  $d \ln j(T)/d(1/KT) = \epsilon_h \alpha'$ . La contribución a la anchura media del pico para  $T > T_m$  es pues mayor o igual que la contribución para  $T < T_m$ , en contraposición a un pico TSC no dispersivo en el que la caída de corriente es notablemente más rápida.

### 3. CENTROS COULOMBIANOS

- i) Se ha investigado la influencia de los centros coulombianos en los espectros TSC de transporte. Para ello se han desarrollado las correspondientes ecuaciones de transporte involucrando una probabilidad arbitraria de transición  $\nu(E,T)$  dependiente del campo eléctrico.
- ii) El tratamiento de Poole-Frenkel, utilizado para describir la ionización de los centros coulombianos que controlan el transporte, predice una dependencia lineal de  $T_m$  con  $E^{1/2}$ , cuyo cociente entre la pendiente y la ordenada en el origen es  $\beta_{PF}/\epsilon$ , permitiendo calcular la energía de activación  $\epsilon$  del centro si previamente se dispone de un valor para la constante de Poole-Frenkel  $\beta_{PF}$  en el sólido.
- iii) El tratamiento de Onsager aplicado al fenómeno de disociación de los centros coulombianos en una sola fase, predice un comportamiento lineal análogo de  $T_m$  con  $E^{1/2}$  para campos suficientemente altos ( $E > 2 \times 10^6$  V/m), así como un efecto de saturación para campos más bajos. La ordenada en el origen es proporcional a la energía de activación  $\epsilon$ .
- iv) El tratamiento de Onsager, aplicado a la descripción del fenómeno de disociación en dos fases (una primera transición, independiente del campo, desde el centro de la esfera hasta un cebo neutro arbitrario situado a una distancia  $r_1$  y una segunda fase de disociación, dependiente del campo eléctrico) predice un comportamiento lineal de  $T_m$  con  $E^{1/2}$  para campos intermedios, así como sendos efectos de saturación a bajos y altos campos. La pendiente de la curva  $T_m$  frente a  $E^{1/2}$  disminuye notablemente al incrementarse  $r_1$ , desplazando el segundo efecto de saturación a campos eléctricos menores. También en es

te caso la ordenada en el origen es proporcional a la energía de activación  $\epsilon$  del cebo coulombiano.

v) La posición del máximo  $T_m$  y la anchura media  $\Delta$  de un pico TSC resultante de la disociación de "centros de recombinación" son independientes del campo eléctrico aplicado. Por el contrario la cantidad total de carga disociada depende del campo eléctrico.

vi) El área encerrada por un pico TSC de transporte es igual a la carga total transportada. La creación inicial de centros de fotogeneración, fotogenerados a bajas temperaturas, implica, según el modelo de Poole-Frenkel, una dependencia de la densidad de carga  $\sigma(E)$  transportada del tipo  $\ln \sigma(E) \sim E^{1/2}$ .

vii) Un pico TSC de transporte por "saltos", con una energía-de-salto  $\epsilon_h$ , controlado por cebo coulombianos de profundidad  $\epsilon_t$ , presenta análoga dependencia con el campo  $E$  que un pico de transporte puramente coulombiano. La energía-de-activación asociada al máximo es en este caso  $(\epsilon_h + \epsilon_t)$  y la frecuencia preexponencial de escape viene reducida por el número efectivo de saltos que el portador sufre hasta recombinarse con el electrodo opuesto. El método de la pendiente aplicado a la curva TSC para temperaturas muy bajas ofrece una información directa de la energía-de-salto  $\epsilon_h$ .

#### 4. COMPARACION DE DATOS EXPERIMENTALES Y PREDICCIONES TEORICAS

- i) Se han investigado experimentalmente los espectros fotoinducidos TSC en muestras de Poli(N-vinil-carbazol) (PVK), tanto térmicamente tratadas como no tratadas, y en muestras complejas de PVK con Policarbonato (PC). En todos los espectros obtenidos aparecen dos máximos: uno en el rango de bajas temperaturas, entre 190 y 230 K, y otro a altas temperaturas, entre 250 y 270 K. Para campos relativamente bajos ( $E < 10^7 \text{V}\cdot\text{m}^{-1}$ ) el segundo máximo prevalece claramente sobre el primero. Sin embargo el máximo de bajas temperaturas, fuertemente dependiente con el campo eléctrico, llega a predominar para campos mayores en las muestras térmicamente tratadas.
- ii) El espectro TSC fotoinducido en PVK resulta ser de transporte. Se ha observado una fuerte dependencia de la posición del segundo máximo con el grosor de las muestras. Se ha podido establecer el carácter dispersivo del transporte al representar  $T_m^{-1}$  frente a  $\ln(L)$  y comparar el valor de la energía obtenido a partir de esta pendiente con el obtenido mediante ciclos parciales. Para el campo  $E = 2 \times 10^6 \text{V}\cdot\text{m}^{-1}$  y la temperatura  $T = 270 \text{K}$  se ha estimado el valor del parámetro de dispersión  $\alpha \approx 0.46$ , que se encuentra dentro de los límites razonables obtenidos mediante la técnica isotérmica TOF.
- iii) El criterio del nivel crítico, aplicado al segundo máximo ofrece, para  $L = 4 \mu\text{m}$  y  $E = 2 \times 10^6 \text{V}\cdot\text{m}^{-1}$ , los siguientes valores:  $v_0 = 1.5 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$ ,  $\epsilon_{cr} = 0.65 \text{eV}$  y  $\mu_0 = 3.6 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  a temperatura ambiente (300 K). Este valor de la movilidad eléctrica está en concordancia con el obtenido mediante experimentos TOF de  $\mu_0 = 2 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , si se tiene en cuenta que es este último caso las muestras tenían un grosor de  $L = 8.5 \mu\text{m}$ .

- iv) La naturaleza de transporte de los espectros TSC en muestras térmicamente tratadas (277°C) queda también de manifiesto al fotogenerar los portadores de carga con luz UV de diferentes coeficientes de absorción. Los dos máximos aparecen a temperaturas más altas cuando se ilumina con luz de  $\lambda = 254$  nm (fuertemente absorbida), como cabía esperar, ya que el grosor efectivo  $L_{eff}$  es mayor que cuando se ilumina con luz débilmente absorbida de  $\lambda = 365$  nm.
- v) El primer máximo se ha aislado en el caso de muestras de PVK tratadas térmicamente. Dicho pico se ha atribuido a un transporte controlado por cepos de profundidad  $\epsilon^{BT} = 0.33$  eV, con  $v_{eff} = v_o/R = 1.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  y  $R = 10^3 - 10^5$  (R es el número efectivo de saltos), obtenidos para el campo  $E = 2.1 \times 10^7 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ . La movilidad eléctrica resulta ser de  $\mu_0 = 2.5 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  a la temperatura de  $T = 208$  K. Este valor se encuentra en buen acuerdo con los de  $\mu_0 = 1.5 \times 10^{-14} - 3 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  obtenidos mediante la técnica TOF para campos que oscilan entre  $E = 0$  hasta  $E = 2.3 \times 10^7 \text{ V/m}$ .
- vi) De la linealidad observada entre  $T_m$  y  $E^{1/2}$  se obtienen, haciendo uso del modelo de Poole-Frenkel los valores de  $\beta_{PF} = 2.25 \times 10^{-5}$  y  $\beta_{PF} = 3.77 \times 10^{-5} \text{ eV}(\text{V} \cdot \text{m}^{-1})^{-1/2}$  para  $\lambda = 365$  nm y  $\lambda = 254$  nm respectivamente, en concordancia con el valor  $\beta_{PF} = 1.85 \times 10^{-5} \text{ eV}(\text{V} \cdot \text{m}^{-1})^{-1/2}$  medido experimentalmente por Tamashi y colaboradores.
- vii) La transición de una energía de activación  $\epsilon^{BT}$  a otra más alta  $\epsilon^{AT}$  no se debe, como había propuesto previamente Hirsch, a una discontinuidad de la constante dieléctrica del PVK a la temperatura  $T = 250$  K, sino a la presencia de dos niveles de cepos distintos en el sólido. El transporte puede interpretarse como un mecanismo de saltos, de energía de activación  $\epsilon_h \approx 0.14$  eV, controlado por ambos niveles profundos de carácter coulombiano.

- viii) El efecto de saturación observado para campos bajos, al representar  $T_m$  frente a  $E^{1/2}$  sugiere que el modelo de Onsager describe el proceso de disociación de los cepos coulombianos mejor que el modelo simple de Poole-Frenkel. La saturación aparece alrededor del campo  $E = 2 \times 10^6 \text{V} \cdot \text{m}^{-1}$  de acuerdo con las predicciones teóricas.
- ix) La carga total involucrada en el transporte (área encerrada por las curvas TSC) se ajusta a la relación  $\ln \sigma \sim E^{1/2}$ . Este resultado confirma la hipótesis de que al iluminar la muestra a bajas temperaturas se crean "centros de fotogeneración" cuya fase final de disociación tiene lugar bajo la posterior influencia del campo eléctrico.
- x) A partir del método de la pendiente aplicado al tramo inicial de corriente se ha obtenido un valor  $\alpha = 0.59$  para el parámetro de dispersión a la temperatura de 160 K, siendo el campo aplicado  $E = 2 \times 10^7 \text{V} \cdot \text{m}^{-1}$ . Este valor está de acuerdo con el de  $\alpha = 0.6$  obtenido mediante la técnica isotérmica TOF.
- xi) La ordenada en el origen de la variación de  $T_m$  frente a  $E^{1/2}$  aumenta al disminuir la temperatura de tratamiento térmico. El modelo de Onsager sugiere que esto se debe a un incremento de la energía de activación. Este hecho está en consonancia con un aumento de la cristalinidad al aumentar la temperatura de tratamiento.
- xii) Las gráficas de  $T_m$  frente a  $E^{1/2}$  para muestras complejas de PVK con Policarbonato encuentran justificación en el modelo de disociación en dos fases. Según el modelo propuesto, la pendiente disminuye al crecer la distancia de salto  $r_1$ , a la vez que la segunda saturación aparece para campos más bajos. Estos mismos fenómenos se observan experimentalmente al disminuir el contenido de PVK, apoyando la hipótesis de que el transporte acontece por transiciones de "salto" entre los grupos carbazol adyacentes.

REFERENCIAS

1. A. Rose  
"Concepts in Photoconductivity and Allied Problems",  
Interscience, New York, 1963.
2. P.M. Borsenberger y A.I. Ateya  
J. Appl. Phys., 49, 4035 (1978)
3. P.M. Borsenberger y A.I. Ateya  
J. Appl. Phys., 50, 909 (1979)
4. N.F. Mott y E.A. Davis  
"Electronic Processes in Non-Crystalline Materials",  
Clarendon Press, Oxford, 1971.
5. F.W. Schmidlin  
Phys. Rev. B16, 2362 (1977)
6. J.M. Ziman  
"Principles of the theory of solids",  
Cambridge University Press, 1964.
7. Charles Kittel  
"Introduction to Solid State Physics",  
John Wiley & Sons., Inc., New York
8. W.P. Anderson  
Phys. Rev., 109, 1492 (1958)
9. J.M. Ziman  
"Models of disorder", Cambridge University Press,
10. S.H. Glarum  
J. Phys. Chem. Solids, 24, 1577 (1963)
11. R.M. Glaeser y R.S. Berry  
J. Phys. Chem., 44, 3797 (1966)
12. G. Pfister y H. Scher  
Advances in Phys, 27, 747 (1978)
13. G. Pfister y H. Scher  
Phys. Rev., B15, 2062 (1977)
14. G. Pfister y H. Scher  
Phys. Rev. B15, 2067 (1977)
15. H. Scher y E.W. Montroll  
Phys. Rev. B12, 2455 (1975)
16. P. Kelly y P. Bräunlich  
Phys. Rev. B1, 1587 (1970)

17. P. Bräunlich y P. Kelly  
Phys. Rev. B1, 1596 (1976)
18. A. Samoć, M. Samoć y J. Sworakowski  
Phys. Stat. Sol. (A) 36, 735 (1976)
19. J.G. Simmons, G.W. Taylor y M.C. Tam  
Phys. Rev. B7, 3714 (1973)
20. W.D. Gill  
J. Appl. Phys., 43, 5033 (1972)
21. J. Hirsch  
J. Phys. C: Solid State Phys., 12, 321 (1979)
22. A.R. Tahmasbi, J. Hirsch y J.Z. Kolendowicz  
Sol. Stat. Comm., 29, 847 (1979)
23. L. Onsager  
J. Chem. Phys., 2, 599 (1934)
24. L. Onsager  
Phys. Rev., 54, 544 (1938)
25. N.F. Mott y R. Gurney  
"Electronic Process in Ionic Crystals",  
Clarendon, London, 1942.
26. O.H. Le Blanc, Jr.  
J. Chem. Phys., 33, 626 (1960)
27. R.G. Kepler  
Phys. Rev., 119, 1226 (1960)
28. L.E. Lyons  
J. Chem. Phys., 23, 220 (1955)
29. G.D. Thaxton, R.C. Jernagin y M. Silver  
J. Phys. Chem., 66, 2461 (1962)
30. M. Kryszewski  
"Semiconducting Polymers" PWN Polish Scientific Publishers,  
Warszawa 1980, p. 541.
31. A.G. Milnes  
"Deep Impurities in Semiconductors"  
Wiley, New York 1973.
32. V.I. Arkhipov, M.S. Iovn, A.I. Rudenko y S.D. Shutov  
Phys. Stat. Solid, A54, 67 (1979)
33. J. Noolandi  
Phys. Rev. B16, 4466 (1977)
34. W.D. Gill  
"Photoconductivity and Related Processes" in Mort J. and Pal D.M. (Eds.).

35. S. Kim  
J. Chem. Phys., 28, 1057 (1958)
36. R.P. Andres y M. Boudart  
ibid. 42, 2057 (1965)
37. J.J. Buton  
Statistical Mechanics, Part A: Equilibrium techniques.  
Modern theoretical Chemistry (Plenum, New York, 1977).
38. J. Noolandi  
Phys. Rev. B16, 4474 (1977)
39. M.E. Scharfe  
Phys. Rev. B2, 5025 (1970)
40. J. Mort y A.I. Lakatos  
J. Non-Cryst. Solids, 4, 117 (1970)
41. D.M. Pai y M.E. Scharfe  
J. Non-Cryst. Solids, 8-10, 752 (1972)
42. M.E. Scharfe  
Bull. Am. Phys. Soc., 18, 454 (1973)
43. G. Pfister  
Phys. Rev. Lett., 33, 1474 (1974)
44. H. Scher y M. Lax  
Phys. Rev. B7, 4502 (1973)
45. H. Scher y M. Lax  
Phys. Rev. B7, 4491 (1973)
46. E. Montroll y G. Weiss  
J. Math. Phys. (N.Y.) 6, 167 (1965)
47. M. Pollak  
Philos Mag., 36, 1157 (1977)
48. M. Silver  
In Proceedings of the Seventh International Conference on  
Amorphous and Liquid Semiconductors, Edinburgh, Scotland, 1977,  
edited by W.E. Spear (G.G. Stevenson, Dundee, Scotland 1977)
49. M. Pollak  
in the same Conference of ref. 37.
50. M. Silver, K. Risko y H. Bässler  
Philos. Mag., 40, 247 (1979)
51. J. Marshall  
Philos Mag., B38, 335 (1978)
52. J. Klafter y R. Silbey  
Phys. Rev. Lett., 44, 55 (1980)

53. G.F. Leal Ferreira  
Phys. Rev. B16, 4719 (1977)
54. E.W. Montroll y H. Scher  
J. Stat. Phys., 9, 101 (1973)
55. J. Frenkel  
Phys. Rev., 54, 647 (1938)
56. W. Schottky  
Z. Phys., 15, 872 (1914)
57. R.B. Hill  
Thin Solid Films, 8, 263 (1971)
58. A.N. Connell, D.L. Camphausen y W. Paul  
Philos Mag., 26, 541 (1972)
59. J.L. Hartke  
J. Appl. Phys., 39, 4871 (1968)
60. M. Ieda, G. Sawa y S. Kato  
J. Appl. Phys., 42, 3737 (1971)
61. D.M. Pai  
J. Appl. Phys., 46, 5122 (1979)
62. D.M. Pai y R.C. Enck  
Phys. Rev. B11, 5163 (1975)
63. A. Mozumder y J.L. Magee  
J. Chem. Phys., 47, 939 (1967)
64. F. Urbach  
Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math. Naturw. Kl. Abt. IIa, 139, 363 (1930)
65. J.T. Randall y M.H.F. Wilkins  
Proc. Roy. Soc. (London) A184, 366 (1945), A184, 390 (1945)
66. G.F.J. Garlick y A.F. Gibson  
Proc. Roy. Soc. (London) A60, 574 (1948)
67. L.I. Grossweiner  
J. Appl. Phys., 24, 1306 (1953)
68. A.H. Booth  
Can. J. Chem., 32, 214 (1954)
69. R.H. Bube  
J. Chem., 23, 18 (1955)
70. R.H. Bube  
Phys. Rev., 99, 1105 (1955)
71. R.H. Bube  
Proc. Inst. Radio Engrs., 43, 1836 (1955)

72. R.H. Bube  
Proceedings of the Conference on Photoconductivity,  
Atlantic City 1951, edited by R.G. Breckenridge et al.  
(John Wiley and Sons. New York 1956) p. 575.
73. R.H. Bube  
Phys. Rev., 101, 1668 (1956)
74. R.H. Bube  
Phys. Rev., 106, 703 (1957)
75. R.R. Haering y E.B. Adams  
Phys. Rev., 117, 451 (1960)
76. I. Broser y R. Broser-Warminsky  
Ann. Physik (Lpz.), 16, 361 (1955)
77. K.W. Böer, S. Oberländer y J. Voight  
Ann. Physik (Lpz.), 2, 136 (1958)
78. R.H. Bube, G.A. Dussel, C.T. Ho y L.D. Miller  
J. Appl. Phys., 37, 21 (1966)
79. H.J. Dittfeld y J. Voigt  
Phys. Status Solidi, 3, 1941 (1963)
80. K.H. Nicholas and J. Woods  
Brit. J. Appl. Phys., 15, 783 (1964)
81. G.A. Dussel y R.H. Bube  
Phys. Rev., 155, 764 (1967)
82. J.G. Simmons y M.C. Tam  
Phys. Rev. 87, 3706 (1973)
83. J.G. Simmons y G.W. Taylor  
Phys. Rev. B5, 1619 (1972)
84. I. Chen  
J. Appl. Phys., 47, 2988 (1976)
85. A. Samoć, M. Samoć y J. Sworakowski, J.M. Thomas y J.O. Williams  
Phys. Stat. Sol. (A) 37, 271 (1976)
86. A. Samoć y M. Samoć  
Journal of Electrostatics, 8, 121 (1979)
87. M. Samoi y A. Samoć  
Phys. Stat. Sol. (a) 51, K195 (1979)
88. M. Samoć y A. Samoć  
Phys. Stat. Sol. (a) 57, 667 (1980)

89. J.K. Jeszka, M. Zielinski y M. Kryszewski  
In Charge Storage, Charge Transport and Electrostatics with their  
Applications, edited by Y. Wada, M.M. Perlman and H. Kokado  
(Elsevier, Amsterdam and Kodansha, Tokyo, 1979), p. 267.
90. B. Reiner y H. Bässler  
Phys. Stat. Sol. (a) 51, 445 (1979)
91. A. Szymanski y M.M. Lahes  
J. Chem. Phys., 50, 3568 (1969)
92. H. Gobrecht y D. Hofman  
J. Phys. Chem. Solids, 27, 509 (1966)
93. C.H. Griffiths  
J. Polym. Sci., Polym. Phys., Ed., 13, 1167 (1975)
94. M. Zielinski, T. Swiderski y M. Kryszewski  
Wiss.Z.Pad.Hochsch. T.Neubauer, Erfuhr-Mulheim Mat.Nat.Reches,14(3)92(1978)
95. D.G. Thomas, J.J. Hopfield y W.M. Augustyniak  
Phys. Rev., 140, A202 (1965)
96. D.G. Thomas, J.J. Hopfield y K. Colbow  
In Seventh International Conference on the Physics of Semiconductors  
(Dunnod, Paris 1964), vol. 4, p. 67.
97. R.C. Enck y A. Honig  
Phys. Rev., 177, 1182 (1969)
98. M. Lax  
Rev. Mod. Phys., 38, 541 (1966)
99. T. Holstein  
Annals of Physics, 8, 343 (1959)
100. R.C. Huges  
J. Chem. Phys., 58, 2212 (1973)
101. J. Thomson y G.P. Thomson  
Conduction of Electricity through gases  
(London: CUP), 1, 48 (1928)
102. M. Ohnishi  
Japan J. Appl. Phys., 16, 1717 (1977)
103. J. van Turnhout  
"Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets",  
Elsevier scientific publishing company, Amsterdam, Oxford, New York.
104. C.H. Griffiths y M.S. Walker  
13th IUPAC Int. Symp. Macromol., Madrid, Spain (1974).
105. R.C. Penwell, B.N. Ganguly y T.W. Smith  
J. Polym. Sci. Macromol. Rev., 13, 63 (1978)

106. G. Pfister y C.H. Griffiths  
Phys. Rev. Lett., 40, 659 (1978)
107. J. Plans, T. Swiderski, J. Ulanski, M. Zielinski,  
(no publicado)
108. M. Zielinski y M. Samoć  
J. Phys. D10, L105 (1977)
109. T. Swiderski, M. Zielinski y M. Kryszewski  
(no publicado)
110. J. Plans, T. Swiderski, M. Zielinski y M. Kryszewski  
(no publicado)
111. W. Rybka  
Praca Dyplomowa, Łódź
112. J. Ulański, W. Rybka y M. Kryszewski  
Potsdamer Forschungen B20 (2), 125 (1979)

