



ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA
(ICAI)

GRADO EN INGENIERÍA ELECTROMECÁNICA
ESPECIALIDAD ELÉCTRICA

**DESARROLLO DE UNA HERRAMIENTA DE
SIMULACIÓN DE TRANSPORTE DE CARGA
ELÉCTRICA EN POLÍMEROS**

Autor: Javier Goas Martín
Director: Philippe Molinié

Madrid
Julio 2015

AUTORIZACIÓN PARA LA DIGITALIZACIÓN, DEPÓSITO Y DIVULGACIÓN EN ACCESO ABIERTO DE DOCUMENTACIÓN

1º. Declaración de la autoría y acreditación de la misma.

El autor D. Javier Goas Martín, como alumno de la UNIVERSIDAD PONTIFICIA COMILLAS (COMILLAS), **DECLARA**

que es el titular de los derechos de propiedad intelectual, objeto de la presente cesión, en relación con la obra DESARROLLO DE UNA HERRAMIENTA DE SIMULACIÓN DE TRANSPORTE DE CARGA ELÉCTRICA EN POLÍMEROS¹, que ésta es una obra original, y que ostenta la condición de autor en el sentido que otorga la Ley de Propiedad Intelectual como titular único o cotitular de la obra.

En caso de ser cotitular, el autor (firmante) declara asimismo que cuenta con el consentimiento de los restantes titulares para hacer la presente cesión. En caso de previa cesión a terceros de derechos de explotación de la obra, el autor declara que tiene la oportuna autorización de dichos titulares de derechos a los fines de esta cesión o bien que retiene la facultad de ceder estos derechos en la forma prevista en la presente cesión y así lo acredita.

2º. Objeto y fines de la cesión.

Con el fin de dar la máxima difusión a la obra citada a través del Repositorio institucional de la Universidad y hacer posible su utilización de *forma libre y gratuita* (*con las limitaciones que más adelante se detallan*) por todos los usuarios del repositorio y del portal e-ciencia, el autor **CEDE** a la Universidad Pontificia Comillas de forma gratuita y no exclusiva, por el máximo plazo legal y con ámbito universal, los derechos de digitalización, de archivo, de reproducción, de distribución, de comunicación pública, incluido el derecho de puesta a disposición electrónica, tal y como se describen en la Ley de Propiedad Intelectual. El derecho de transformación se cede a los únicos efectos de lo dispuesto en la letra (a) del apartado siguiente.

3º. Condiciones de la cesión.

Sin perjuicio de la titularidad de la obra, que sigue correspondiendo a su autor, la cesión de derechos contemplada en esta licencia, el repositorio institucional podrá:

(a) Transformarla para adaptarla a cualquier tecnología susceptible de incorporarla a internet; realizar adaptaciones para hacer posible la utilización de la obra en formatos electrónicos, así como incorporar metadatos para realizar el registro de la obra e incorporar “marcas de agua” o cualquier otro sistema de seguridad o de protección.

¹ Especificar si es una tesis doctoral, proyecto fin de carrera, proyecto fin de Máster o cualquier otro trabajo que deba ser objeto de evaluación académica

(b) Reproducir la en un soporte digital para su incorporación a una base de datos electrónica, incluyendo el derecho de reproducir y almacenar la obra en servidores, a los efectos de garantizar su seguridad, conservación y preservar el formato.

(c) Comunicarla y ponerla a disposición del público a través de un archivo abierto institucional, accesible de modo libre y gratuito a través de internet.²

(d) Distribuir copias electrónicas de la obra a los usuarios en un soporte digital.³

4º. Derechos del autor.

El autor, en tanto que titular de una obra que cede con carácter no exclusivo a la Universidad por medio de su registro en el Repositorio Institucional tiene derecho a:

a) A que la Universidad identifique claramente su nombre como el autor o propietario de los derechos del documento.

b) Comunicar y dar publicidad a la obra en la versión que ceda y en otras posteriores a través de cualquier medio.

c) Solicitar la retirada de la obra del repositorio por causa justificada. A tal fin deberá ponerse en contacto con el vicerrector/a de investigación (curiarte@rec.upcomillas.es).

d) Autorizar expresamente a COMILLAS para, en su caso, realizar los trámites necesarios para la obtención del ISBN.

d) Recibir notificación fehaciente de cualquier reclamación que puedan formular terceras personas en relación con la obra y, en particular, de reclamaciones relativas a los derechos de propiedad intelectual sobre ella.

5º. Deberes del autor.

El autor se compromete a:

a) Garantizar que el compromiso que adquiere mediante el presente escrito no infringe ningún derecho de terceros, ya sean de propiedad industrial, intelectual o cualquier otro.

b) Garantizar que el contenido de las obras no atenta contra los derechos al honor, a la intimidad y a la imagen de terceros.

² En el supuesto de que el autor opte por el acceso restringido, este apartado quedaría redactado en los siguientes términos:

(c) Comunicarla y ponerla a disposición del público a través de un archivo institucional, accesible de modo restringido, en los términos previstos en el Reglamento del Repositorio Institucional

³ En el supuesto de que el autor opte por el acceso restringido, este apartado quedaría eliminado.

c) Asumir toda reclamación o responsabilidad, incluyendo las indemnizaciones por daños, que pudieran ejercitarse contra la Universidad por terceros que vieran infringidos sus derechos e intereses a causa de la cesión.

d) Asumir la responsabilidad en el caso de que las instituciones fueran condenadas por infracción de derechos derivada de las obras objeto de la cesión.

6º. Fines y funcionamiento del Repositorio Institucional.

La obra se pondrá a disposición de los usuarios para que hagan de ella un uso justo y respetuoso con los derechos del autor, según lo permitido por la legislación aplicable, y con fines de estudio, investigación, o cualquier otro fin lícito. Con dicha finalidad, la Universidad asume los siguientes deberes y se reserva las siguientes facultades:

a) Deberes del repositorio Institucional:

- La Universidad informará a los usuarios del archivo sobre los usos permitidos, y no garantiza ni asume responsabilidad alguna por otras formas en que los usuarios hagan un uso posterior de las obras no conforme con la legislación vigente. El uso posterior, más allá de la copia privada, requerirá que se cite la fuente y se reconozca la autoría, que no se obtenga beneficio comercial, y que no se realicen obras derivadas.

- La Universidad no revisará el contenido de las obras, que en todo caso permanecerá bajo la responsabilidad exclusiva del autor y no estará obligada a ejercitar acciones legales en nombre del autor en el supuesto de infracciones a derechos de propiedad intelectual derivados del depósito y archivo de las obras. El autor renuncia a cualquier reclamación frente a la Universidad por las formas no ajustadas a la legislación vigente en que los usuarios hagan uso de las obras.

- La Universidad adoptará las medidas necesarias para la preservación de la obra en un futuro.

b) Derechos que se reserva el Repositorio institucional respecto de las obras en él registradas:

- retirar la obra, previa notificación al autor, en supuestos suficientemente justificados, o en caso de reclamaciones de terceros.

Madrid, a 19 de julio de 2015

ACEPTA

Fdo Javier Goas Martín

DESARROLLO DE UNA HERRAMIENTA DE SIMULACIÓN DE TRANSPORTE DE CARGA ELÉCTRICA EN POLÍMEROS

Autor: Goas Martín, Javier.

Director: Molinié, Philippe.

Entidad Colaboradora: Supélec.

RESUMEN DEL PROYECTO

Introducción

La utilización de polímeros en la industria eléctrica está cada día más extendida. Ejemplos de ello son su empleo en la fabricación de cables, como es el caso del PVC en baja tensión, o del PRC, en alta tensión, hasta sus aplicaciones como almacenadores de carga o como aislantes. Tampoco se pueden ignorar las posibilidades que se abren en el campo de los polímeros electroactivos, como son la posibilidad de generar energía a través de esfuerzo mecánico, o su utilización en la fabricación de músculos artificiales.

Las propiedades eléctricas y mecánicas tan peculiares de este tipo de materiales han sido en las últimas décadas objeto constante de estudio. El avance en el conocimiento de sus propiedades físicas todavía no se ha detenido, prueba de ello es el gran número de publicaciones que se publican en la actualidad al respecto.

La complejidad del transporte de cargas en este tipo de materiales hace realmente complicado estudiar analíticamente procesos de carga y descarga. Por esta razón, el uso de herramientas que faciliten la obtención de resultados precisos en este tipo de procesos cobra especial importancia. Estos simuladores son cada vez más utilizados por los investigadores, permitiendo realizar predicciones sobre las experiencias que pretenden realizar, así como detectar errores o estudiar nuevos materiales.

El objetivo de este proyecto es desarrollar una herramienta que sirva de base para realizar un simulador que permita reproducir fielmente los resultados obtenidos en experiencias de carga y descarga en polímeros. En última instancia el simulador debería incorporar inteligencia artificial, permitiendo deducir parámetros de los materiales a partir del proceso inverso, es decir, dados los resultados de los procesos de carga y descarga.

Este proyecto se centra en modelar el transporte de cargas en un material polimérico. En estos materiales, la corriente eléctrica se ve afectada por el hecho de que muchos de los portadores de carga en movimiento quedan atrapados dentro del material. En esta herramienta se modela un material polimérico que presenta una distribución de trampas exponencial, que numerosos autores consideran la más apropiada como modelo en estos

materiales.[1] Sin embargo, la adaptación a distribuciones de trampas gaussianas, o de otra índole, no debe suponer un problema una vez la herramienta ha sido desarrollada.

En primer lugar se estudian los principales modelos de transporte de carga propuestos hasta la fecha, destacando los modelos de salto de rango variable (VRH) y de atrapamiento múltiple (MT). Tras el estudio de la literatura existente sobre el tema, se concluye que el modelo MT es muy adecuado en sólidos desordenados, como los polímeros, con densidad de estados exponencial, y permite simular con precisión el transporte dispersivo que se da en los procesos transitorios en este tipo de materiales.

Metodología

El programa realizado se basa en la resolución del sistema de ecuaciones descrito por la ecuación de continuidad de corriente (1) y la ecuación característica del modelo de atrapamiento de energía (2), que permite estudiar el sistema en función de la posición con respecto al punto donde se inyecta la corriente eléctrica en el material, de los niveles de energía y del tiempo.

$$\begin{cases} (1) & \frac{dj(x,t)}{dx} + \int_0^\infty \left(\frac{\partial \rho_t(x,W,t)}{\partial t} \right) dW = 0 \\ (2) & \frac{\partial \rho_t(x,W,t)}{\partial t} = s j(x,t) \left(N_0 g(W) - \frac{\rho_t(x,W,t)}{e} \right) - v_0 \rho_t(x,W,t) e^{-W/k_B T} \end{cases}$$

Se ha propuesto un método de resolución basado en la discretización de las ecuaciones, utilizándose un esquema de Heun – Runge-Kutta-2 para la primera ecuación y un esquema implícito de Euler para la ecuación (2). La discretización efectuada es lineal para las variables posición y energía, y logarítmica para la variable tiempo.

Como método de validación de resultados se ha parametrizado el problema de manera que describa el proceso de carga en corona y de descarga de un film polimérico circular real de constante dieléctrica ϵ_r , espesor L , superficie A al que se le inyecta una densidad de corriente j_L constante durante un cierto tiempo, aunque el usuario puede modificar el valor de las variables. Se realizan varios tests que permiten determinar la calidad de los resultados ofrecidos por el programa. Entre estas pruebas se encuentra el cálculo del potencial entre superficies del film polimérico simulando la situación hipotética en que toda la carga queda atrapada por tiempo infinito, comparándose a aproximaciones teóricas. Otras de las pruebas que permiten la validación del programa son el establecimiento de un régimen dispersivo, según el cual existe una gran dispersión en el tiempo de tránsito de los portadores de cargas, así como una evolución de la energía de demarcación prevista por el modelo MT según la expresión:

$$E_d = k_B T \ln(v_0 t)$$

Cabe destacar que la aplicación ha superado sin problemas las dos primeras pruebas y que en la tercera se ha obtenido una expresión del mismo tipo, pero sobreestimando el coeficiente de emisión ν_0 .

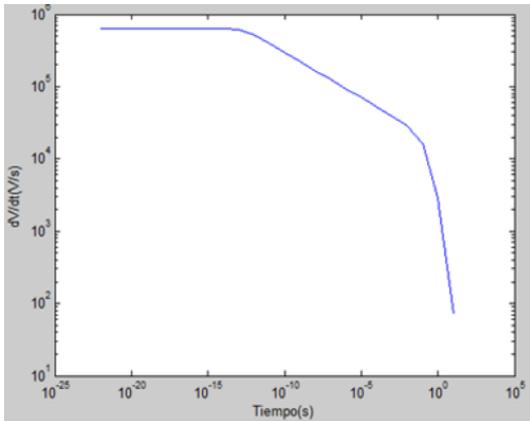


Figura 1: Establecimiento de un régimen dispersivo

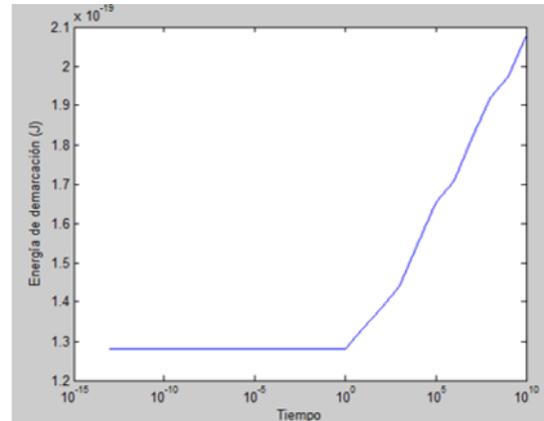


Figura 2: Evolución logarítmica de la energía de demarcación en un proceso de descarga

Resultados

Posteriormente se han realizado diversos análisis en función de distintos parámetros, utilizando como referencia los valores $\epsilon_r = 2,3$, $L = 300\mu\text{m}$, $A = 2\text{ cm}^2$, $j_L = 0,65\text{ A/m}^2$, $t_{\text{carga}} = 10\text{ s}$, $T = 300\text{ K}$, $\nu_0 = 10^{13}\text{ s}^{-1}$, $s = 10^{-18}\text{ m}^2$, $N_0 = 5 \cdot 10^{20}\text{ m}^{-3}$, $T = 300\text{ K}$ según los cuales se obtiene al final del proceso de carga una tensión $V = 3,52\text{ kV}$. Se ha estudiado el cambio en algunos de estos parámetros, manteniendo el resto constante, obteniéndose:

Sección eficaz $s\text{ (m}^2\text{)}$	Tensión (kV)
10^{-19}	2,24
$2 \cdot 10^{-19}$	2,68
$5 \cdot 10^{-19}$	3,17
$7 \cdot 10^{-19}$	3,34
10^{-18}	3,52
$5 \cdot 10^{-18}$	4,42

Frecuencia característica $\nu_0\text{ (s)}$	Tensión (kV)
0	159,84
10^{12}	4,84
$2 \cdot 10^{12}$	4,40
$5 \cdot 10^{12}$	3,87
$7 \cdot 10^{12}$	3,70
10^{13}	3,52

Densidad de trampas $N_0\text{ (m}^{-3}\text{)}$	Tensión (kV)
10^{19}	0,07
10^{20}	0,70
10^{21}	7,05
10^{22}	70,46
10^{23}	704,48
10^{24}	7029,2

Tiempo de carga (s)	Tensión (kV)
10 ³	3,534
10 ²	3,534
10	3,52
10 ⁰	3,08
10 ⁻¹	1,25
10 ⁻²	0,219
10 ⁻³	0,0308

Dens. de Corriente inyectada (μAm^{-2})	Tensión (V)
10 ⁶	3746,3
10 ⁵	2522,7
10 ⁴	903,30
10 ³	127,58
100	13,32
10	1,34

Temperatura (K)	Tensión (kV)
285	4,27
290	4,01
300	3,52
310	3,10
400	0.972

Conclusiones

Debe destacarse que para las magnitudes estudiadas en el caso base se obtienen potenciales entre las superficies del film ligeramente superiores al intervalo esperable (1-3 kV) en relación a lo publicado en diversos artículos en procesos parecidos[2][3]. Se sospecha, por tanto, que el programa sobrevalora ligeramente la diferencia de potencial obtenida entre las superficies del film polimérico. Pese a todo, existen dudas principalmente en los valores de sección eficaz y densidad de trampas de los polímeros que intervienen en esos experimentos con los que se pretende comparar la aplicación, debido a que son dos parámetros altamente dependientes del material, no siendo suficiente en ocasiones para determinarlos conocer el tipo de polímero del material, sino que también dependen otras cuestiones como el tratamiento al que ha sido sometido. Por otro lado, parte de la discrepancia entre lo obtenido por el programa y lo que realmente ocurre puede ser achacable a la diferencia entre el modelo utilizado y la realidad.

Se considera que el programa ofrece una buena respuesta en la simulación del transporte de cargas en sólidos desordenados, mostrando los fenómenos previstos, y dando resultados cercanos a los esperados al simular procesos de carga y descarga reales en films poliméricos.

Referencias

- [1] P. Molinié, “Comprendre la dynamique du transport de charges déposées sur un isolant désordonné”, 2014.
- [2] B.Tabti et al., “Factors That Influence the Negative Corona Charging of Nonwoven Filter Media”, 2015.
- [3] A.Aragoneses et al., “Study of dispersive mobility in polyimide by surface voltage decay measurements”, Polymer, 2008, vol.49, No.10, p. 2440-2443.

DEVELOPMENT OF A SIMULATION TOOL FOR CHARGE TRANSPORT IN POLYMERS

Author: Goas Martín, Javier.

Director: Molinié, Philippe.

Collaborating entity: Supélec.

ABSTRACT

Introduction

The use of polymers in the electrical industry is becoming more widespread nowadays. Examples include use in the manufacture of cables, such as PVC or PRC-made cables in low voltage or high voltage, respectively. Besides, electroactive polymers have made an impact due to their impressive properties, which enable the generation of electric energy from mechanical stress, or their use as artificial muscles controlled by applied voltage.

The electrical and mechanical properties of these materials have been object of study during the last decades. The advances in knowledge of their physical properties continue as of today, as the large amount of articles related to the topic published each year proves.

The complexity of the dynamics of transport charge in these materials makes it complicated to study analytically the processes of charging and discharging. For this reason, the use of tools which can be helpful in obtaining accurate results becomes even more important. These simulators are being more and more used by researchers, allowing prediction of experiences, error detection and study of new materials.

The aim of this project is to develop a simulation tool which serves as a basis to create a better simulator able to reproduce precisely the results of experiences in processes of charging and discharging in polymers. Ultimately the simulator should incorporate artificial intelligence, allowing to deduct material parameters from the reverse process given the results of the processes of charging and discharging.

This project focuses on modeling charge transport in a polymeric material. In these materials, the electric current is affected by the fact that many of the moving charge carriers are trapped within the material. In this tool a polymeric material having exponentially-distributed traps is modeled. Many authors consider this as an appropriate model in these materials [1]. However, adaptation to Gaussian distributions, or other trap distributions should not be a problem once the tool has been developed.

First of all, a study about the main existing transport models, especially the well-studied variable range hopping (VRH) and multiple trapping (MT) has been made. After studying the literature on the subject, we conclude that the MT model suits well in disordered solids, such as polymers which have exponential density of states. It enables to visualize well the dispersive transport which occurs in transient processes in such materials.

Methodology

The developed model is based on the system of equations described by the current continuity equation (1) and the characteristic equation of MT (2), which allows to study the system as a function of the relative position to the point where the electric current is injected into the material, energy levels and time.

$$\begin{cases} (1) & \frac{dj(x, t)}{dx} + \int_0^\infty \left(\frac{\partial \rho_t(x, W, t)}{\partial t} \right) dW = 0 \\ (2) & \frac{\partial \rho_t(x, W, t)}{\partial t} = s j(x, t) \left(N_0 g(W) - \frac{\rho_t(x, W, t)}{e} \right) - \nu_0 \rho_t(x, W, t) e^{-W/k_B T} \end{cases}$$

A resolution method based on the discretization of the equations is proposed, using a Heun - Runge-Kutta-2 scheme for the first equation and an implicit Euler scheme for equation (2). Discretization is performed linearly for position and energy, and logarithmically for time.

As a method of validation, the parameters of the problem have been set so that the program can simulate the process of corona charging and discharging of a polymeric circular film of dielectric constant ϵ_r , thickness L , area A in which a constant current density j_L is injected. These values can all be modified by the user. Several tests for determining the quality of the results offered by the program are made. Among these tests is the calculation of the potential between the polymer film surfaces, when simulating a hypothetical situation in which the entire charge is trapped for infinite time. The comparison of this value to theoretical approaches is made. Other tests that allow validation of the program are the establishment of a dispersive regime, under which there is a large spread in the transit time of the charge carriers and the energy evolution of demarcation provided by the MT model according to the expression:

$$E_d = k_B T \ln(\nu_0 t)$$

It should be noted that the software tool has succeeded in the first two tests, and has obtained an expression nearly similar to the one mentioned above, predicting the same behavior but overestimating the emission coefficient ν_0 .

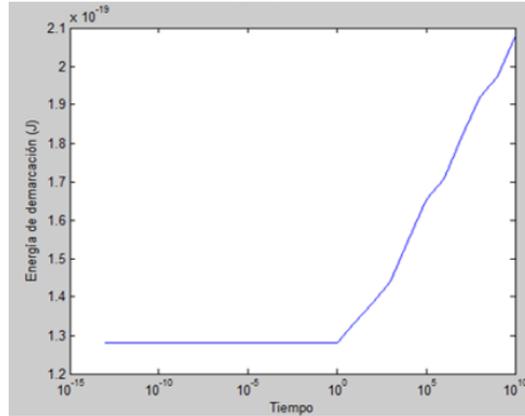
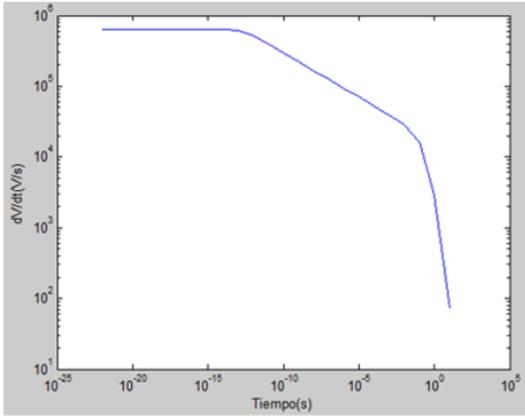


Figure 1: Establishment of a dispersive regime Figure 2: Logarithmic evolution of the demarcation energy in a discharging process

Results

Subsequently, an analysis in function of different parameters has been made, using as reference values $\epsilon_r = 2,3$, $L = 300\mu m$, $A = 2\text{ cm}^2$, $j_L = 0,65\text{ A/m}^2$, $t_{carga} = 10\text{ s}$, $T = 300\text{ K}$, $\nu_0 = 10^{13}\text{ s}^{-1}$, $s = 10^{-18}\text{ m}^2$, $N_0 = 5 \cdot 10^{20}\text{ m}^{-3}$, $T = 300\text{ K}$, which allow to obtain a final charge voltage between the surfaces of $V = 3,52\text{ kV}$. Variation in some parameters has been studied, keeping the others invariant, obtaining:

Tiempo de carga (s)	Tensión (kV)
10^3	3,534
10^2	3,534
10	3,52
10^0	3,08
10^{-1}	1,25
10^{-2}	0,219
10^{-3}	0,0308

Frecuencia característica ν_0 (s)	Tensión (kV)
0	159,84
10^{12}	4,84
$2 \cdot 10^{12}$	4,40
$5 \cdot 10^{12}$	3,87
$7 \cdot 10^{12}$	3,70
10^{13}	3,52

Densidad de trampas N_0 (m^{-3})	Tensión (kV)
10^{19}	0,07
10^{20}	0,70
10^{21}	7,05
10^{22}	70,46
10^{23}	704,48
10^{24}	7029,2

Sección eficaz s (m^2)	Tensión (kV)
10^{-19}	2,24
$2 \cdot 10^{-19}$	2,68
$5 \cdot 10^{-19}$	3,17
$7 \cdot 10^{-19}$	3,34
10^{-18}	3,52
$5 \cdot 10^{-18}$	4,42

Dens. de Corriente inyectada ($\mu\text{A m}^{-2}$)	Tensión (V)
10^6	3746,3
10^5	2522,7
10^4	903,30
10^3	127,58
100	13,32
10	1,34

Temperatura (K)	Tensión (kV)
285	4,27
290	4,01
300	3,52
310	3,10
400	0.972

Conclusions

The values of potential obtained at the end of the charging process determined by the conditions set before are near the range (1-3 kV) of what slightly different processes described in publications suggest [2][3]. It is suspected, therefore, that the program somewhat overestimates the potential difference obtained between the surfaces of the polymeric film. Nevertheless, there are doubts concerning the values of cross-section and trap density in the polymers which intervene in those experiences which our procedure is compared with. These parameters depend highly on the material, and most of times it is not enough to know the type of polymer material to determine them as they can also be affected by other factors such the treatment that the material has undergone. Moreover, part of the discrepancy between the results obtained by the program and what actually happens may be attributable to the difference between the used model and reality.

The program is considered to offer a relatively good response in the simulation of charge transport in disordered solids, demonstrating expected phenomena and producing results near expected values when simulating charging and discharging processes in polymeric films.

References

- [1] P. Molinié, “Comprendre la dynamique du transport de charges déposées sur un isolant désordonné”, 2014.
- [2] B. Tabti et al., “Factors That Influence the Negative Corona Charging of Nonwoven Filter Media”, 2015.
- [3] A.Aragoneses et al., “Study of dispersive mobility in polyimide by surface voltage decay measurements”, *Polymer*, 2008, vol.49, No.10, p. 2440-2443.

Índice

Capítulo 1: Introducción y planteamiento del proyecto	21
1.1. Contexto	21
1.2. Planteamiento del proyecto.....	22
Capítulo 2: Estado del arte	23
2.1. Teoría de bandas	23
2.1.1. Formación de bandas de energía	23
2.1.2. Distribución de las bandas de energía: densidad de estados	26
2.1.3. Ocupación de los niveles de energía en equilibrio termodinámico	28
2.2. Transporte de cargas en materiales desordenados	30
2.2.1. Transporte gaussiano y dispersivo	31
2.2.2. Teorías de transporte de cargas.....	34
Capítulo 3: Descripción del modelo desarrollado	43
3.1. Objetivos y especificación	43
3.2. Modelo	46
3.2.1. Modelo	46
3.2.2. Condiciones iniciales y de contorno.....	47
3.2.3. Potencial.....	48
3.3. Datos	49
3.4. Algoritmos	51
3.4.1. Algoritmo principal de la primera versión de la aplicación.....	51
3.4.2. Algoritmo principal de la segunda versión de la aplicación	54
3.4.3. Discretización	56
3.5. Implantación numérica	58
Capítulo 4: Análisis de resultados	61
4.1. Tests de validación	61

4.1.2 Primera versión de la aplicación	62
4.1.2 Segunda versión de la aplicación	65
4.2. Análisis del caso base	67
4.2.1. Diferencia de potencial	67
4.2.3. Energía de demarcación.....	68
4.2.3. Densidad de carga	68
4.2.4. Transporte dispersivo.....	70
4.2.5. Densidad de corriente.....	70
4.2.6. Ratio entre corrientes absorbida y emitida	71
4.3. Análisis de sensibilidad.....	72
4.3.1. Parámetros dependientes del material	72
4.3.2. Variables de control	75
Capítulo 5: Conclusiones	79
5.1. Conclusiones sobre la metodología	79
5.2. Conclusiones sobre los resultados.....	80
5.3. Recomendaciones a estudios futuros	81
Capítulo 6: Bibliografía.....	83
Capítulo 7: Anexos.....	87

Lista de figuras

Figura 1: Niveles de energía de los electrones del átomo de hidrógeno.	24
Figura 2: Desdoblamiento de niveles de energía en moléculas	24
Figura 3: Formación de un par electrón - hueco	25
Figura 4: Respuesta de electrones y huecos a un campo eléctrico. Formación de corriente eléctrica	26
Figura 5: Clasificación de materiales según su estructura de bandas electrónica	27
Figura 6: Diagrama de estados característico de un sólido desordenado	28
Figura 7: Distribución de Fermi-Dirac.....	29
Figura 8: Desplazamiento de un electrón en un material desordenado	30
Figura 9: Corriente eléctrica en función del tiempo normalizado.....	31
Figura 10: Corriente eléctrica normalizada en función del tiempo de tránsito en régimen de transporte dispersivo, en escala logarítmica y semilogarítmica	32
Figura 11: Caída del potencial en superficie en un proceso de descarga de un polímero cargado en corona	33
Figura 12: Saltos realizados por NNH y VRH.....	35
Figura 13: Modelo de atrapamiento múltiple. La conducción se produce en la banda de conducción (en verde). La carga es capturada por las trampas y emitida posteriormente	37
Figura 14: Obtención de la ecuación de continuidad	39
Figura 15: Trampas de energía para electrones y huecos de electrones en un material desordenado	41
Figura 16: Ilustración de un proceso de descarga en un material polimérico de densidad de estados exponencial.....	43
Figura 17: Diagrama esquemático de un triodo de corona.....	44
Figura 18: Ilustración de la discretización y de las iteraciones del algoritmo.....	53
Figura 19: Código relativo a la discretización.....	57
Figura 20: Test 1. Densidad de corriente	62
Figura 21: Test 1. Tensión.....	62
Figura 22. Test 2. Energía de demarcación	63
Figura 23: Resultados de la regresión	63
Figura 24: Establecimiento de un régimen dispersivo	64
Figura 25. Test 1. Tensión.....	65

Figura 26. Test 2. Energía de demarcación.....	65
Figura 27: Test 3. Establecimiento de un régimen dispersivo.....	66
Figura 28: Diferencia de potencial entre las superficies del film.....	67
Figura 29: Energía de demarcación.....	68
Figura 30: Evolución de la densidad de carga.....	69
Figura 31: Derivada de potencial en función del tiempo, en escala logarítmica.....	70
Figura 32: Evolución de la densidad de corriente.....	70
Figura 33: Ratio entre corriente absorbida y emitida.....	71

Lista de tablas

Tabla 1. Constante dieléctrica de distintos polímeros.....	50
Tabla 2. Tensión - sección eficaz.....	72
Tabla 3. Tensión – frecuencia característica de emisión.....	73
Tabla 4. Tensión - densidad de trampas.....	74
Tabla 5. Tensión – densidad de corriente.....	75
Tabla 6. Tensión - tiempo de carga.....	76
Tabla 7. Tensión - temperatura.....	77

Capítulo 1: Introducción y planteamiento del proyecto

1.1. Contexto

El uso de materiales poliméricos como aislantes está ampliamente extendido hoy en día. La fabricación de cables eléctricos es probablemente el mejor ejemplo de ello. Así, el PVC es el compuesto utilizado mayoritariamente en cables en baja tensión. También en alta tensión los materiales poliméricos son los compuestos predominantes actualmente en aislamiento, destacando la fabricación de aislantes en suspensión, así como de cables de alta tensión.

Por otra parte, existen polímeros que presentan propiedades piezoeléctricas. Son los llamados polímeros electroactivos (EAP, en sus siglas en inglés), que no se empezaron a explotar hasta el comienzo de la década de 1990. Desde entonces se han realizado notables progresos en el desarrollo de estos materiales, llegándose actualmente a obtener que pueden presentar deformaciones desde un 10 a un 380% con respecto a su tamaño original en respuesta a campos eléctricos. [LOWE05] Estos polímeros son de gran interés en la actualidad en campos tan dispares como la robótica, la construcción de prótesis o la recuperación de energía, debido a que combinan excelentes propiedades de deformación mecánica con propiedades eléctricas aislantes. [BARC05]

Estos polímeros también experimentan el efecto contrario: cuando son sometidos a presión mecánica se cargan electrostáticamente. Esta carga puede utilizarse en generación de energía. Gracias a esta cualidad, los polímeros electroactivos son ampliamente utilizados en energía mareomotriz.

Por último, otra de las aplicaciones más importantes de los polímeros es el almacenamiento de carga, gracias a las excelentes propiedades dieléctricas de algunos compuestos poliméricos.

Debido al gran número de aplicaciones de estos materiales, es de vital importancia para la industria conocer en profundidad sus propiedades mecánicas y eléctricas. Para ello es esencial entender los mecanismos de transporte y atrapamiento de carga que gobiernan en estos materiales, así como la respuesta a fuertes campos eléctricos, que siguen siendo hoy en día objeto de estudio. La complejidad de los modelos utilizados para describir el transporte de carga en este tipo de carga aconseja el uso de herramientas que faciliten la obtención de resultados acordes con los observables en la realidad. En este contexto se sitúa la realización de este proyecto, cuyo objetivo principal es crear una herramienta que sirva de base para la realización de simuladores que deberían reproducir con precisión los resultados obtenidos en experiencias reales. Estos simuladores deberían, en sus versiones más desarrolladas, incorporar inteligencia artificial, de manera que fueran capaces de deducir propiedades de materiales a partir de resultados de procesos de carga y descarga. Por tanto, este proyecto constituye el primer paso en la creación de simuladores que se tiene previsto realizar en la universidad de Supélec (Francia).

1.2. Planteamiento del proyecto

El objetivo principal del proyecto es desarrollar una simulación para el transporte de cargas eléctricas dentro de un medio desordenado como el que presentan la mayoría de polímeros dieléctricos, [FINK05] en el cual las cargas eléctricas pueden quedar atrapadas a distintos niveles de energía. Para ello, en primer lugar, se han estudiado los distintos modelos teóricos existentes que explican el transporte de cargas en medios desordenados.

Posteriormente, tras valorar aspectos como la idoneidad, la precisión y la dificultad de implementación de cada modelo, se ha seleccionado el modelo de atrapamiento de carga para implementar en la aplicación informática.

En un principio el proyecto estaba ideado para simular únicamente el proceso de descarga en un material polimérico, tomando como condiciones iniciales las obtenidas en un estudio teórico realizado en otro proyecto. Sin embargo, la obtención de estas condiciones desde un punto de vista analítico hacía necesaria, debido a la complejidad de las ecuaciones físicas empleadas, la asunción de distintas simplificaciones que no garantizaban la obtención de resultados esperables. Por ello se decidió ampliar el proyecto, añadiéndose una simulación numérica del proceso de carga que permitiera obtener resultados de mayor calidad a los que se pueden obtener realizando un análisis teórico.

Una vez creado el programa, se aplica al estudio de procesos de carga y descarga en films poliméricos de pequeño espesor, estudiando su comportamiento y comparándolo a estudios experimentales.

Capítulo 2: Estado del arte

El desarrollo de teorías que permitan explicar el transporte de cargas en medios desordenados, tanto en materiales semiconductores como aislantes, es un problema actual de gran importancia. Existen varios modelos que dan respuesta a este problema y permiten obtener resultados analíticamente cercanos al transporte dispersivo observado experimentalmente en ciertas condiciones. [SHKI12]

El desarrollo de estos modelos se ha realizado a partir de la teoría de bandas de energía, que si bien fue desarrollada en primer lugar para semiconductores, también puede aplicarse a aislantes y a metales. La teoría de bandas de energía es vital para comprender los fenómenos que se producen en el transporte de carga en sólidos desordenados, entre los que se encuentran los polímeros objeto de estudio.

2.1. Teoría de bandas

Según la teoría de bandas, existen unos intervalos de energía que los electrones o los huecos que se encuentran dentro del sólido pueden ocupar.

2.1.1. Formación de bandas de energía

2.1.1.1. El orbital atómico

En el caso más simple, un átomo de hidrógeno aislado, los electrones orbitan alrededor del núcleo a determinados niveles de energía, soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H} |\Psi(t)\rangle = E_{\Psi} |\Psi(t)\rangle$$

Siendo h la constante de Planck, $|\Psi(t)\rangle$ el vector de estado y \hat{H} el operador hamiltoniano. E_{Ψ} corresponde a la energía autovalor del estado cuántico $|\Psi(t)\rangle$. [LEAD--]

Resolviendo la ecuación, se obtiene que los posibles distintos niveles de energía del sistema están discretizados. Estos niveles de energía, en ausencia de campos magnéticos externos, serán función de los números cuánticos n y l del electrón en ausencia de campos magnéticos externos. Los niveles de energía más bajos son, en estado fundamental, los primeros en llenarse.

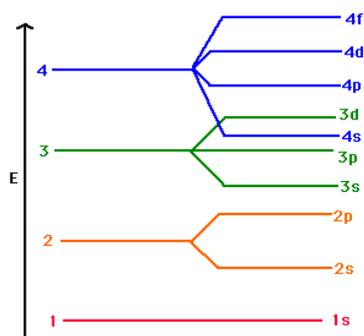


Figura 1. Niveles de energía de los electrones del átomo de hidrógeno. Fuente: <http://www.edu.pe.ca/kish/grassroots/chem/electron.htm>

2.1.1.2. El orbital molecular

La interacción entre los electrones de los átomos que componen la molécula tiene como consecuencia que exista un desdoblamiento de los niveles de energía, así como una variación en su valor. Según el principio de exclusión de Pauli, cada nivel o estado de energía podrá alojar dos electrones.

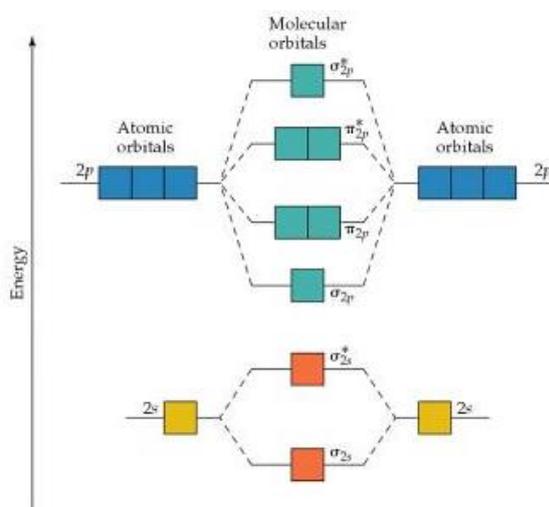


Figura 2. Desdoblamiento de niveles de energía en moléculas [BROW14]

2.1.1.3. Formación de bandas de energía

Si se agrupa una gran cantidad de átomos, como ocurre en los sólidos, se obtiene una estructura de bandas particular. Aparecen una gran cantidad de estados de energía disponibles, formando bandas o intervalos de energía en los cuales los electrones pueden cambiar de energía. En este caso, la probabilidad de encontrar a un electrón determinado en un estado de energía determinado es muy pequeña.

Se puede hablar entonces de estados de energía deslocalizados. Por el contrario, se denomina estados de energía localizados, aquellos en los que la probabilidad de encontrar a un electrón en las proximidades de un nivel de energía determinado es muy alta, como ocurre en el caso del átomo de hidrógeno. [BROW14]

Dentro de cada banda de energía siguen existiendo niveles de energía discretos, pero la diferencia de energía entre estos niveles es despreciable en comparación con la amplitud o el ancho de la banda. La amplitud de cada banda dependerá de cómo interaccionen los electrones entre sí. Asimismo, cuanto más ancha sea una banda, más deslocalizado estará el electrón.

Las bandas de energía se encuentran separadas por regiones o zonas prohibidas, en las cuales no hay niveles de energía disponibles.

La ocupación de las bandas de energía se realiza, en equilibrio termodinámico, de manera que los electrones tienden a ocupar los niveles de menor energía. Así, se distingue la banda de valencia, que es la banda completamente ocupada por electrones de mayor energía, y la banda de conducción. La banda de conducción es la primera banda de energía parcial o totalmente desocupada.

En el proceso denominado de generación, los electrones en lo alto de la banda de valencia pueden saltar a la banda de conducción si absorben una energía igual a la del ancho de la banda prohibida. Este fenómeno se da debido a partir de una absorción de fotones de longitud de onda.

$$\lambda = \frac{W_g}{h c}$$

Siendo W_g el ancho de la banda prohibida, h la constante de Planck y c la velocidad de la luz.

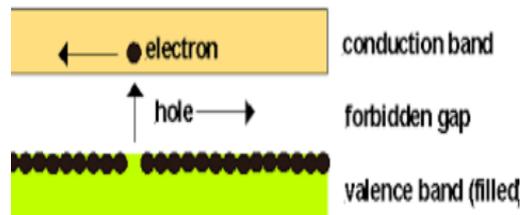


Figura 3. Formación de un par electrón - hueco

Los electrones presentes en la banda de conducción, debido a la existencia de múltiples niveles de energía disponibles, pueden moverse libremente bajo la acción de un campo eléctrico, y son responsables de la aparición de corrientes eléctricas. Por el contrario, los electrones de la banda de valencia no responden a

la presencia de campos eléctricos debido a la ausencia de niveles de energía disponibles.

Sin embargo, las corrientes eléctricas no pueden explicarse en su totalidad por el movimiento de electrones en la banda de conducción. Esto es debido a que cuando un electrón salta a la banda de conducción aparece un espacio vacante en la banda de valencia, llamado hueco de electrón o simplemente hueco, que presenta una carga equivalente $+q$ y que se desplazará por la banda de valencia en presencia de un campo eléctrico, en sentido opuesto al de los electrones que se desplazan por la banda de valencia. Por tanto, la corriente total estará compuesta por la corriente debida al movimiento de electrones por la banda de conducción y a la debida al desplazamiento de huecos por la banda de valencia. [LESU--]

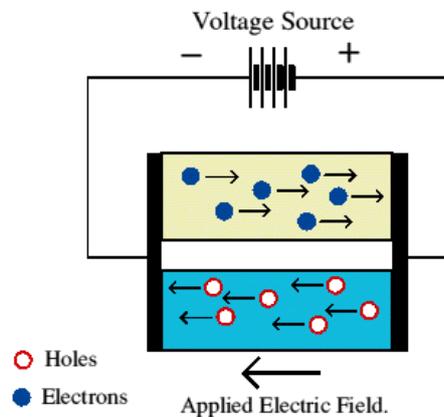


Figura 4. Respuesta de electrones y huecos a un campo eléctrico. Formación de corriente eléctrica [LESU--].

2.1.2. Distribución de las bandas de energía: densidad de estados

Según la distribución de las bandas de energía, los materiales pueden ser clasificados en aislantes, conductores y semiconductores. Los materiales aislantes presentan una banda prohibida ancha entre la banda de conducción y la banda de valencia. Los electrones de la banda de valencia no son capaces de absorber la gran cantidad de energía necesaria para alcanzar la banda de conducción. Por su parte, los materiales conductores presentan un solapamiento de las bandas de conducción y de valencia. Debido a que no hay zona prohibida, aplicando una mínima diferencia de potencial, numerosos electrones pasarán a la banda de conducción y podrán moverse por el material. Por último, los materiales semiconductores presentan una banda prohibida estrecha. La resistividad de estos materiales varía entre 10^7 y $10^{-1} \Omega/m$ y decrece de manera exponencial con la temperatura. [LEAD--] [CALI--]

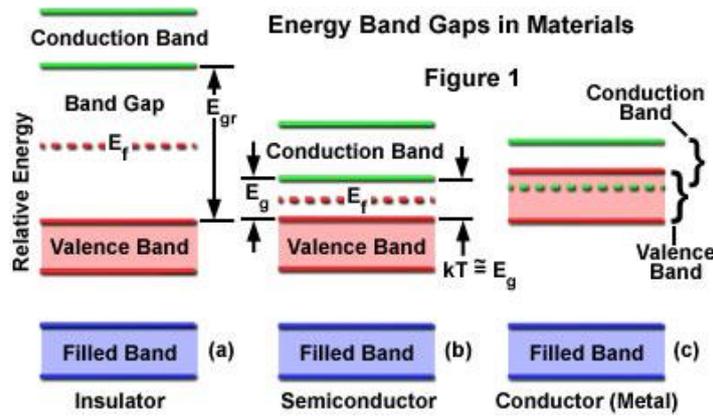


Figura 5. Clasificación de materiales según su estructura de bandas electrónica

2.1.2.1. Materiales desordenados

Nos detendremos en los materiales desordenados debido a que el objeto de estudio es la caracterización del transporte de cargas en los polímeros.

En dieléctricos cristalinos ideales, los electrones que se encuentran en la banda de valencia deben adquirir una energía determinada para pasar a la banda de conducción. Se puede comprobar experimentalmente que si lanzamos electrones contra un material aislante con el fin de atravesarlo, estos electrones quedarán bloqueados en la superficie del dieléctrico si su energía es inferior a la energía del ancho de la banda de la zona prohibida. Por el contrario, si su energía es igual o superior, los electrones podrán atravesar al dieléctrico.

Sin embargo, en el caso de los materiales desordenados, como los polímeros, existen niveles de energía disponibles entre la banda de conducción y la banda de valencia que pueden alojar electrones, en un proceso denominado atrapamiento de cargas. Asimismo, estos niveles de energía reciben el nombre de trampas. Se puede distinguir entre trampas poco profundas y profundas. Las trampas poco profundas tienen una densidad importante en los materiales. Por el contrario, las trampas profundas, de menor densidad, son de gran importancia en el transporte de cargas debido a que pueden atrapar cargas por largos intervalos de tiempo.

Un parámetro de gran importancia para conocer el número de niveles de energía disponibles en un material es la densidad de estados (*density of states*, DOS), definido como:

$$DOS = g(W) = \left. \frac{d\Omega(W)}{dW} \right|_{W=W_0}$$

Siendo $\Omega(W)$ el número de estados de energía disponibles a una cierta energía k .

En la figura 6 se observa el diagrama de densidad de estados para un material aislante que presenta trampas de energía. Los materiales aislantes ideales, sin trampas de energía, presentan un diagrama de densidad de estados muy parecido, diferenciándose en que tienen un DOS nulo en la banda prohibida.

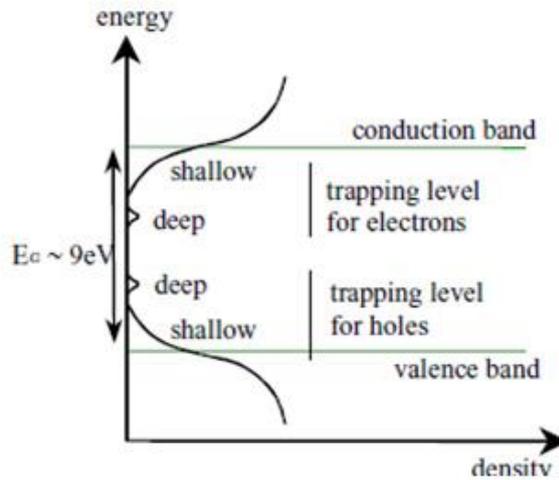


Figura 6. Diagrama de estados característico de un sólido desordenado, con trampas de energía entre las bandas de conducción y de valencia

2.1.3. Ocupación de los niveles de energía en equilibrio termodinámico

Para conocer la densidad de electrones $n(W)$ presentes a un determinado nivel de energía, es necesario determinar el ratio de ocupación medio a ese nivel de energía, y multiplicarlo por la densidad de estados en ese nivel de energía.

El cálculo del ratio de ocupación medio a un determinado nivel de energía se calcula, en equilibrio termodinámico, a partir de la Estadística de Fermi-Dirac, que indica la probabilidad de que un nivel de energía contenga un electrón, en función de la temperatura.

$$f(W, T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{W - W_F}{k_B T}\right)}$$

Siendo W_F la energía de Fermi o potencial químico, el nivel de mayor energía ocupado en el cero absoluto; y k_B la constante de Boltzmann.

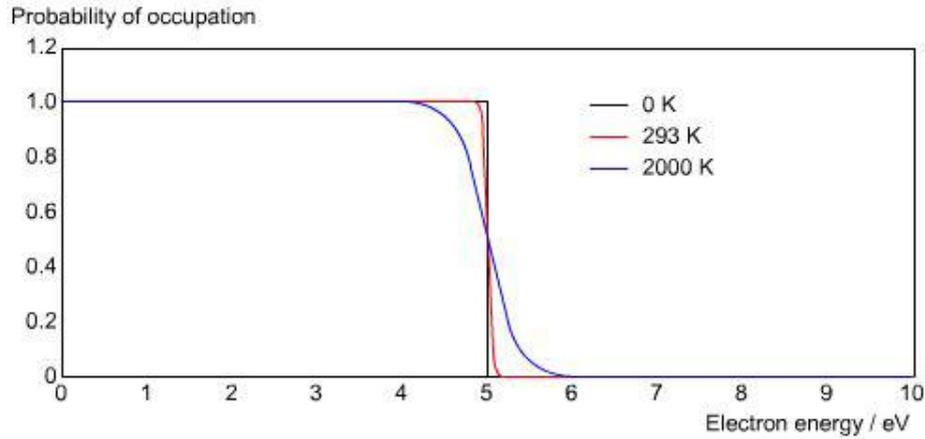


Figura 7. Distribución de Fermi-Dirac. Fuente:
<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/semiconductors/fermi.php>

Por tanto, la densidad electrones $n(W)$ viene dada por la expresión:

$$n(W) = g(W)f(W, T)$$

En un intervalo de energías, el número de electrones presentes viene dado por la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} N &= \int_W^{W+\Delta W} n(\varepsilon) d\varepsilon = \int_W^{W+\Delta W} n(\varepsilon) d\varepsilon = \int_W^{W+\Delta W} g(\varepsilon) f(\varepsilon, T) d\varepsilon \\ &= \int_W^{W+\Delta W} \frac{g(\varepsilon)}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}\right)} d\varepsilon \end{aligned}$$

Como se ha mencionado previamente, estos cálculos son solamente válidos en equilibrio termodinámico. Sin embargo, tenemos interés en conocer cómo quedan atrapados los electrones en situaciones que no cumplen esta premisa. En concreto, queremos estudiar la evolución de la distribución de cargas del material cuando se le inyecta durante un intervalo de tiempo una corriente eléctrica, así como la evolución del sistema una vez finaliza el proceso de inyección de corriente. Para ello es necesario conocer los modelos de transporte existentes en los materiales desordenados.

2.2. Transporte de cargas en materiales desordenados

Debido al constante atrapamiento de electrones, los electrones de la banda de valencia no pueden trasladarse de manera continua, sino que van cayendo en las trampas de energía o estados permitidos situados entre la banda de conducción y la banda de valencia. Una vez atrapados en estos niveles de energía, permanecen un tiempo hasta que consiguen saltar a otra trampa de energía o volver a la banda de conducción.

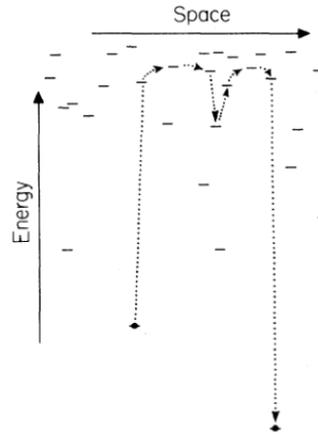


Figura 8. Desplazamiento de un electrón en un material desordenado[MONR85]

Por tanto, la movilidad efectiva o macroscópica del sistema μ_{eff} se verá afectada principalmente por este tiempo de espera entre saltos. Así, la movilidad macroscópica de los electrones μ_D dependerá de la movilidad de los electrones μ , del tiempo medio τ_0 que los electrones están liberados antes de volver a quedarse atrapados y del tiempo medio τ_s que los electrones permanecen atrapados entre saltos. [BARA06] [MOLI14]

$$\mu_{eff} = \mu \frac{\tau_0}{\tau_0 + \tau_s}$$

Siendo la movilidad el parámetro que caracteriza la velocidad v_D que adquiere un portador de carga en presencia de un campo eléctrico F .

$$\mu = \frac{v_D}{F}$$

Sin embargo la gran dispersión de movilidades de los portadores de carga obliga a estudiar el régimen transitorio desde otras perspectivas.

2.2.1. Transporte gaussiano y dispersivo

Los procesos de carga y descarga transitorios que tenemos como objetivo caracterizar son muy distintos en los materiales desordenados con respecto a los materiales cristalinos. Así, en los materiales desordenados, para bajas densidades de portadores de carga (electrones y huecos) y recombinación despreciable entre ambos tipos de cargas, el transporte de las cargas sigue un régimen denominado dispersivo, en comparación con el transporte en materiales cristalinos, que sigue un régimen gaussiano. [BARA06]

El régimen gaussiano o no dispersivo, propio de sólidos cristalinos, se caracteriza por tener una intensidad de carga o descarga que describe una curva gaussiana de desviación típica $\sigma = \sqrt{D \tau_{tr}}$, siendo τ_{tr} es el tiempo de tránsito característico del sistema y D el coeficiente de difusión, que se puede expresar según la relación de Einstein como:

$$D = \frac{\mu_q k_B T}{q}$$

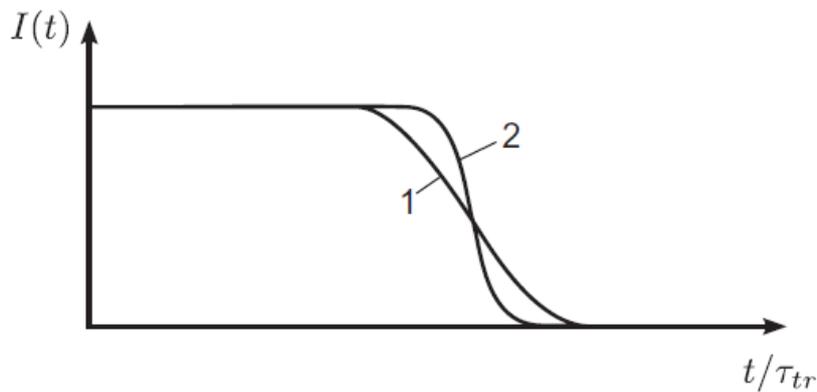


Figura 9. Corriente eléctrica en función del tiempo normalizado. La curva 2 presenta un tiempo de tránsito τ_{tr} superior a la curva 1. [BARA06]

En polímeros que siguen régimen gaussiano este tipo de transporte solo es apreciable para tiempos muy pequeños con respecto del tiempo de tránsito. En este régimen, la derivada de la caída de potencial es expresada por:

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{1}{2}\mu_{eff}V_0^2$$

Por el contrario, el régimen dispersivo característico de los materiales desordenados se caracteriza por la existencia de una gran dispersión en los tiempos de tránsito τ_{tr} de los portadores de carga, así como una dependencia de la movilidad de los portadores de carga con respecto del tiempo.

Si se representa la intensidad en función del tiempo, en escala logarítmica, es posible determinar un tiempo de tránsito τ_{tr} característico del sistema, que coincide con el cambio de pendiente de la curva de intensidad.

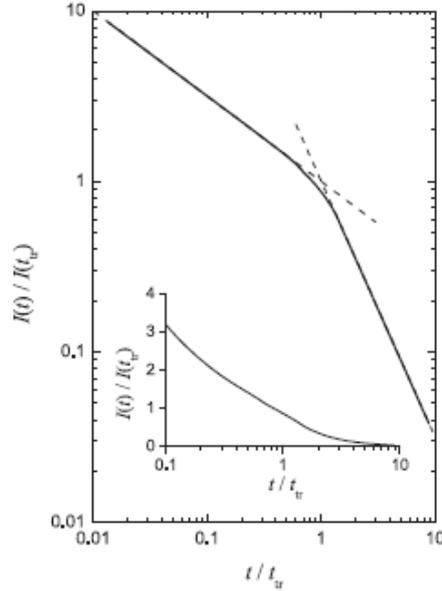


Figura 10. Corriente eléctrica normalizada en función del tiempo de tránsito en régimen de transporte dispersivo, en escala logarítmica y semilogarítmica [BARA 06]

La intensidad $I(t)$ de carga o descarga puede caracterizarse aproximadamente como:

$$I(t) \propto \begin{cases} t^{-(1-\alpha)}, & t < \tau_{tr} \\ t^{-(1+\alpha)}, & t > \tau_{tr} \end{cases}$$

α es el parámetro de desorden del material, comprendido entre 0 y 1.

Algunos autores han demostrado que, en procesos de descarga de polímeros cargados en corona, la caída de potencial en superficie sigue una ley de Curie-Von Schweidler $V(t) = A t^{-\alpha}$, similar a la corriente absorbida, a partir de un determinado instante. Así, se ha probado que la derivada del potencial en superficie $\frac{dV(t)}{dt}$ es proporcional a la corriente de descarga. [HERO09] [MOLI95] [ARAA08]

$$\frac{dV}{dt} \propto \begin{cases} t^{-(1-\alpha)} V_0^2, & t < \tau_{tr} \\ t^{-(1+\alpha)} V_0^2, & t > \tau_{tr} \end{cases}$$

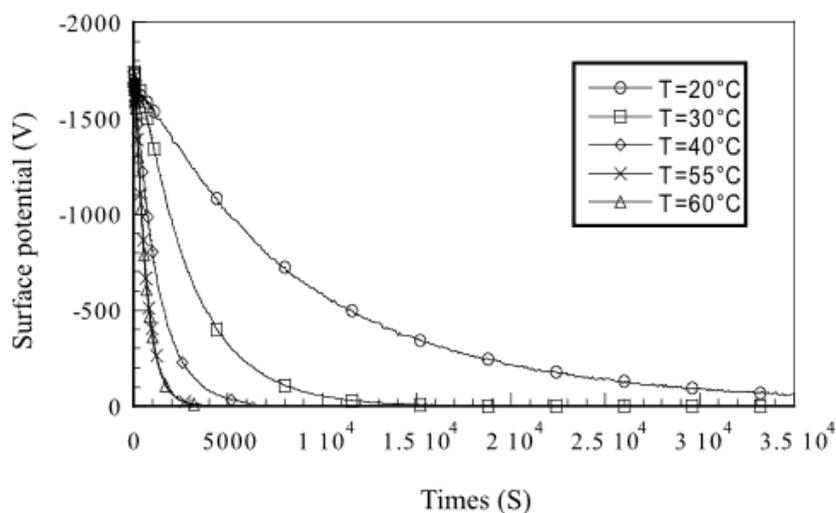


Figura 11. Caída del potencial en superficie en un proceso de descarga de un polímero cargado en corona [HERO09]

El comportamiento dispersivo no depende únicamente del material considerado, sino también de la distribución de la densidad de las trampas de energía, así como de los tiempos característicos de tránsito.

Para una distribución gaussiana de trampas de energía, el transporte será dispersivo para tiempos mayores que el tiempo de tránsito, y gaussiano para tiempos menores que el tiempo de tránsito. Por el contrario, para una distribución exponencial de trampas de energía, el transporte será siempre dispersivo debido a que para alcanzar el equilibrio de las cargas se necesita un tiempo de tránsito infinito. [MOLI14]

Mientras que para semiconductores orgánicos es común considerar una densidad de estados gaussiana, en los polímeros suelen utilizarse densidades de estados exponenciales.

2.2.2. Teorías de transporte de cargas

Existen varios modelos teóricos que explican el transporte de cargas eléctricas en el seno de un material desordenado. Se dividen principalmente entre modelos de saltos (*hopping*) y modelos de atrapamiento (*trapping*). Los resultados obtenidos al resolver el problema desde las dos perspectivas son indistinguibles para distribuciones de trampas exponenciales en energía. [SILV82]

2.2.2.1. Modelos teóricos de saltos (hopping)

Nearest neighbor hopping (NNH)

Este modelo es válido para estados de energía fuertemente localizados como los correspondientes a las trampas de energía. Asimismo, también verifica la relación $N_0 \alpha^3 \ll 1$, siendo N_0 la concentración de trampas y α la longitud de localización de los estados del material desordenado. [KASA07]

Este modelo de transporte de carga se reproduce fielmente para temperaturas elevadas, donde la energía térmica $k_B T$ es mucho mayor que el rango de energías de la densidad de estados. En este caso, no es importante la diferencia de energías entre el estado de salida y el de llegada, sino únicamente la distancia entre ambos.

La frecuencia de salto entre dos estados separados entre sí a una distancia r_{ij} viene dado por la siguiente expresión:

$$v_{ij}(\epsilon_i, \epsilon_j, r_{ij}) = v_0 \exp(-2 \alpha r_{ij})$$

Notándose con el subíndice i el estado de salida y con el subíndice j el estado de llegada. El coeficiente v_0 puede interpretarse como la frecuencia característica de llegada de un fonón entre 10^{12} y 10^{13} s^{-1} , aunque un estudio riguroso exigiría tener en cuenta la densidad de estados electrónica, entre otras consideraciones. α es la longitud de localización de los estados del material desordenado.

Puede pensarse que realizar una media aritmética de este tiempo de salto y utilizarlo para todas las trampas pudiera dar buenos resultados. Así, es posible determinar el tiempo medio de salto entre estados, para el que es necesario ponderar el tiempo de salto entre dos estados con la probabilidad de encontrar al vecino más cercano a una cierta distancia e integrando entre todas las distancias:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v_0 \exp(-2 \alpha r_{ij}) 4\pi r^2 N_0 \exp\left(-\frac{4\pi}{3} r^3 N_0\right) dr \approx \pi v_0 N_0 \alpha^3$$

Sin embargo, esta expresión no se ajusta a los patrones obtenidos experimentalmente que evidencian una relación $\langle v \rangle \propto \exp(N_0)$. Por tanto, hay que tener cuidado de no utilizar métodos de promedio en este modelo.

En la práctica, el método de resolución consiste en encontrar un camino cuyo salto de máxima distancia sea mínimo. El salto de mayor distancia será el que dicte el tiempo de transición general. [MOLI14].

Teniendo esto en cuenta, puede obtenerse la conductividad:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\gamma}{N_0^{1/3} \alpha}\right)$$

Siendo $\gamma = 1,73$ y σ_0 la conductividad a oscuras, es decir, en ausencia de fotones.

Modelo de saltos de rango variable (Variable range hopping, VRH)

A pesar de que Mott asume una densidad de estados constante en el material y bajas temperaturas, se ha comprobado que el modelo es válido para densidades de estados exponenciales y temperaturas elevadas]. El modelo es válido en régimen óhmico, para campos eléctricos de baja intensidad. [DUSS04][VANH02]

Según este modelo, todo el transporte se da en un intervalo de energías $\Delta\epsilon$ alrededor de la energía de Fermi ϵ_F .

Este modelo tiene en cuenta tanto la diferencia de energía $\epsilon_i - \epsilon_j$ entre el estado destino y el estado de salida, como la distancia r_{ij} a la que se encuentran dichos estados. El modelo favorece que los portadores de carga salten a estados desocupados con energías inferiores a aquella del estado que ocupan con respecto a estados desocupados de llegada de mayor energía. Por otra parte, también favorece que los estados de salida y de llegada sean cercanos y que la diferencia de energía entre ellos sea lo menor posible. [OELE12]

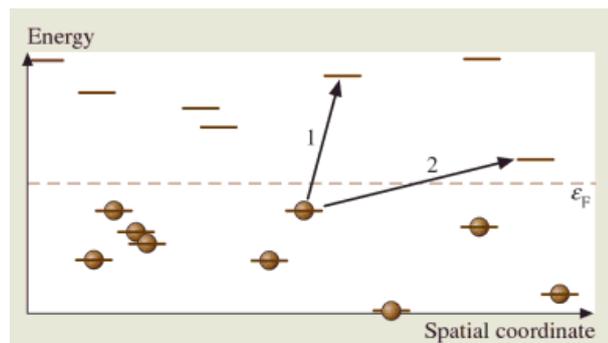


Figura 12. Las transiciones (1) y (2) corresponden a saltos realizados por NNH y VRH, respectivamente [KASA07]

La frecuencia de salto entre dos estados separados entre sí a una distancia r_{ij} y de diferencia de energía $W = \epsilon_i - \epsilon_j$ viene dado por la siguiente expresión:

$$v_{ij}(\epsilon_i, \epsilon_j, r_{ij}) = v_0 \exp\left(-2 \alpha r_{ij} - \frac{\epsilon_i - \epsilon_j}{k_B T}\right)$$

Utilizando este modelo, la conductividad puede expresarse en función de la temperatura:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right)$$

Siendo σ_0 la conductividad a oscuras, es decir, en ausencia de fonones, y T_0 la temperatura de Mott, que depende principalmente de la longitud de localización de los portadores de carga, así como de su densidad en la energía de Fermi. Estos dos parámetros son características del material.

$$T_0 = \frac{\beta}{k_B f(W_F) \alpha^3}$$

β es una constante que, de acuerdo a diferentes estudios teóricos, debe estar comprendida entre $\beta = 10$ y $\beta = 37,8$. [BARA06].

Otros modelos de saltos

Numerosos modelos han sido propuestos para caracterizar la frecuencia de salto entre dos estados separados y la conductividad. [OELE12]. De ellos, el que se ha demostrado más exitoso es el modelo mixto entre Nearest Neighbor y VRH que define la frecuencia de salto entre estados a partir de la ecuación de Miller-Abrahams:

$$v_{ij}(\epsilon_i, \epsilon_j, r_{ij}) = \begin{cases} v_0 \exp(-2 \alpha r_{ij}) & \text{si } \epsilon_i - \epsilon_j > 0 \\ v_0 \exp(-2 \alpha r_{ij}) \exp\left(-\frac{\epsilon_i - \epsilon_j}{k_B T}\right) & \text{si } \epsilon_i - \epsilon_j < 0 \end{cases}$$

Este modelo diferencia la frecuencia de salto entre los electrones que pasan a estados de menor energía ($\epsilon_i - \epsilon_j > 0$), y los que pasan a estados de mayor energía ($\epsilon_i - \epsilon_j < 0$).

2.2.2.2. Modelos teóricos de atrapamiento (trapping)

Modelo de atrapamiento múltiple (Multiple trapping)

En este modelo, los portadores de carga no saltan de un estado de energía a otro, sino que se consideran los fenómenos de captura y emisión de cargas por los estados de energía como independientes. [MOLI14]. Se considera que todos los portadores de carga que son atrapados, lo están en la banda prohibida.

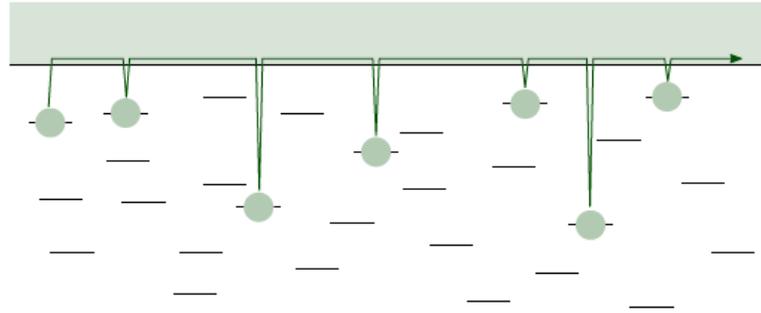


Figura 13. Modelo de atrapamiento múltiple. La conducción se produce en la banda de conducción (en verde). La carga es capturada por las trampas y emitida posteriormente [OELE12]

Las ecuaciones que conforman el modelo son:

- Ecuación de equilibrio de las trampas:

$$\frac{d\rho_t(x, W, t)}{dt} = k_n n(x, t) \left(N_t(W) - \frac{\rho_t(x, W, t)}{q} \right) - v_0 \rho_t(x, W, t) \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right)$$

Los resultados que se obtienen a partir de este modelo se han revelado como muy exitosos en sólidos que presentan una distribución exponencial de estados. [OREN81]

La variación temporal de la densidad energética en los estados de energía depende de la densidad de carga capturada por las trampas de energía, modelizada por el término $k_n n(x, t) \left(N_t(W) - \frac{\rho_t(x, W, t)}{q} \right)$ y de la densidad de carga emitida por las trampas, representada por el término $v_0 \rho_t(x, W, t) \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right)$.

La captura de las cargas es proporcional al número de trampas de energía desocupadas, representada por $N_t(W) - \rho_t(x, W, t)$, siendo $N_t(W)$ la densidad de estados por unidad de energía y de volumen, y $\frac{\rho_t(x, W, t)}{q}$ la densidad de estados ocupadas por las cargas atrapadas. Por tanto, el término $N_t(W) - \frac{\rho_t(x, W, t)}{q}$ representa la densidad de estados desocupados. El parámetro $n(x, t)$ hace referencia a la densidad de portadores de carga que se mueven por la banda de conducción, y es proporcional a la corriente eléctrica. El parámetro k_n depende de cada material. Un valor alto de esta constante tiene como consecuencia que un gran porcentaje de la carga que forma la corriente quede atrapada si existen estados disponibles. Por el contrario, si este valor es pequeño, la mayor parte de la corriente no se verá afectada por la existencia de trampas energéticas disponibles. Es importante reseñar que en el término de captura no influye el nivel de energía de los estados energéticos disponibles, sino únicamente su densidad.

El término de emisión modela el proceso por el cual las cargas atrapadas en las trampas energéticas pasan otra vez a la banda de conducción. Para que esto ocurra, la carga debe absorber la energía de un fonón. El parámetro ν_0 es la frecuencia característica de interacción de las cargas con los fonones, cuyo valor es del orden de 10^{12} a 10^{13} s^{-1} , dependiendo del material. Este proceso depende en gran medida de la energía de los estados energéticos ocupados, de manera que las cargas atrapadas en estados energéticos poco profundos no tendrán gran dificultad en volver a la banda de conducción, mientras que aquellas atrapadas en trampas profundas pueden quedar atrapadas por largos periodos de tiempo.

En el inicio de la experiencia, los estados de energía libres serán ocupados de acuerdo a su densidad. Sin embargo, a medida que la densidad de carga ρ_t aumenta, el término de emisión adquiere mayor importancia. Existe una determinada energía que separa los estados de energía que se encuentran en equilibrio térmico, que presentan equilibrio entre captura y emisión, de aquellos más profundos en los que el ritmo de captura de cargas es superior al de emisión. [OREN81], donde se produce una acumulación de cargas. Esta energía se denomina *energía de demarcación*, E_d , y evoluciona con el tiempo hacia niveles de energía más profundos, según la expresión:

$$E_d = k_B T \ln(\nu_0 t)$$

- Ecuación de continuidad

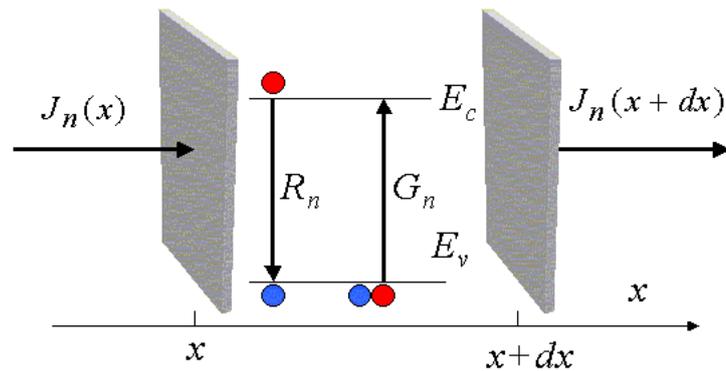


Figura 14. Obtención de la ecuación de continuidad [VANZ04]

La ecuación de continuidad describe el proceso de aumento o disminución de la densidad de un portador de carga en una región determinada. Así, una variación en este parámetro es debida a la diferencia entre el flujo saliente y entrante de portadores de carga. En materiales semiconductores se deben sumar los portadores de carga creados por generación y eliminados por recombinación, de gran importancia en materiales semiconductores. Particularizando a los electrones, se obtiene:

$$\frac{dn(x,t)}{dt} A dx = \frac{j_n(x)A}{-q} - \frac{j_n(x+dx)}{-q} + (G_n(x,t) - R_n(x,t))A dx$$

Siendo $n(x,t)$ la concentración de electrones, $j_n(x)$ la densidad de corriente debida al desplazamiento de electrones, A el área, G_n y R_n son, respectivamente la tasa de generación y de recombinación de los pares electrón – hueco. [BOUL04]

Utilizando una expansión en series de Taylor:

$$j_n(x+dx) = j_n(x) + \frac{dj_n(x)}{dx} dx$$

Se obtiene:

$$(1) \frac{dn(x,t)}{dt} = \frac{1}{q} \frac{dj_n(x)}{dx} + G_n(x,t) - R_n(x,t)$$

La ecuación de continuidad puede obtenerse asimismo para huecos, diferenciándose por un cambio de signo debido a la carga positiva del hueco. [VANZ04]

$$(2) \frac{dp(x, t)}{dt} = -\frac{1}{q} \frac{dj_p(x)}{dx} + G(x, t) - R(x, t)$$

Siendo $j_p(x)$ la densidad de corriente debida al desplazamiento de huecos.

Restando a la ecuación (1) la ecuación (2):

$$\frac{dn(x, t)}{dt} - \frac{dp(x, t)}{dt} = \frac{1}{q} \left(\frac{dj_n(x)}{dx} + \frac{dj_p(x)}{dx} \right)$$

La densidad de carga ρ_n y ρ_p debida a los electrones y a los huecos, respectivamente:

$$\rho_n = -n q$$

$$\rho_p = p q$$

Por tanto la ecuación de continuidad para los huecos puede expresarse:

$$-\left(\frac{d\rho_n(x, t)}{dt} + \frac{d\rho_p(x, t)}{dt} \right) = \frac{dj_n(x)}{dx} + \frac{dj_p(x)}{dx}$$

La densidad total de corriente $j(x)$ y la densidad total $\rho(x, t)$ vienen dadas por la suma de los términos homólogos correspondientes en electrones y huecos (sin tener en cuenta la conducción iónica):

$$j(x) = j_n(x) + j_p(x)$$

$$\rho(x, t) = \rho_n(x, t) + \rho_p(x)$$

Quedando la ecuación de continuidad general:

$$-\frac{d\rho(x, t)}{dt} = \frac{dj(x)}{dx}$$

Es común, para simplificar la resolución, suponer un modelo de conducción unipolar en el que la corriente total sea debida únicamente al desplazamiento de un tipo de portadores de cargas. Únicamente hay que tener en cuenta que la densidad de estados disponibles estará referenciada, en el caso de los electrones, a la banda de conducción, y en el caso de los huecos, a la banda de valencia.

Por ejemplo, en materiales que presentan una distribución de trampas exponencial, en caso de que se elija un modelo de conducción unipolar con electrones, la densidad de estados en la banda prohibida será máxima en el límite inferior de la banda de conducción, y decreciente hacia la banda de valencia. Por el contrario, en un modelo de conducción unipolar por huecos, la densidad de estados será máxima en el límite superior de la banda de valencia, y decreciente hacia la banda de conducción.

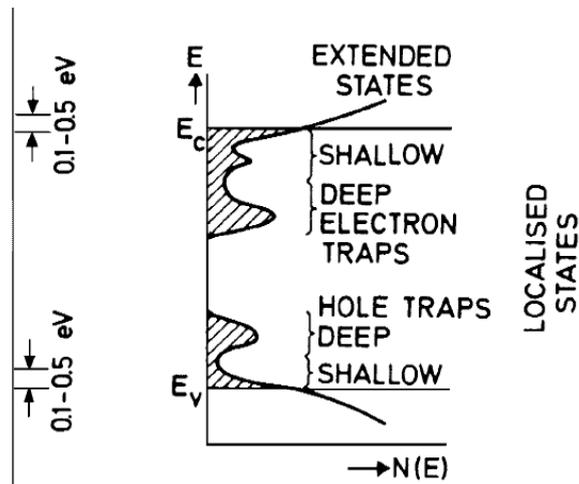


Figura 15. Trampas de energía para electrones y huecos de electrones en un material desordenado [SEAN82]

Capítulo 3: Descripción del modelo desarrollado

3.1. Objetivos y especificación

El objetivo principal de este proyecto es modelar el transporte de electrones en regímenes transitorios en un film polimérico circular de espesor L y superficie A . Se considera que el polímero tiene densidad de estados exponencial en la banda prohibida, constante en todo su volumen. En particular, se pretende simular la respuesta del material a procesos de carga, en los que se inyecta una corriente eléctrica, así como de descarga, en que la carga atrapada en el mismo se reemite con el tiempo.

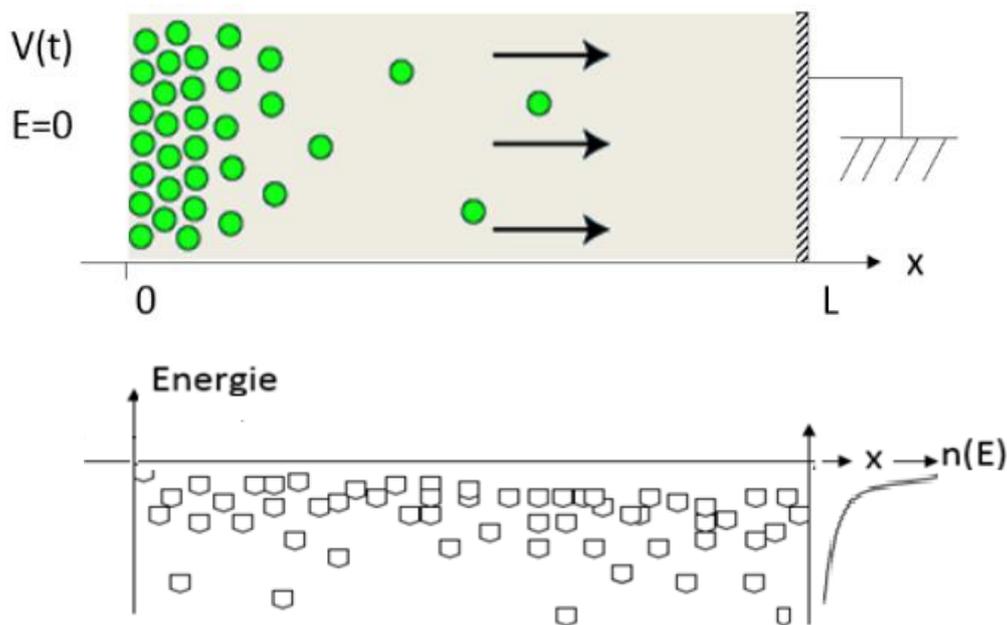


Figura 16. Ilustración de un proceso de descarga en un material polimérico de densidad de estados exponencial

Se creará una aplicación en Matlab que permita estudiar el sistema en función de múltiples parámetros del polímero, como la sección eficaz, la densidad de trampas de energía, la frecuencia de interacción entre portadores de cargas y fonones, la constante dieléctrica y el parámetro de la densidad de estados exponencial. Además, en el caso del proceso de carga, se podrá estudiar el problema en función de la densidad de corriente inyectada y del tiempo de carga total. En cuanto al proceso de descarga, se partirá de los resultados obtenidos al final del proceso de carga.

Se considera que las dimensiones laterales del film polimérico son mucho mayores que el espesor L que debe atravesar la carga eléctrica. Se toma un modelo de conducción unidimensional, en que las cargas eléctricas se mueven únicamente en función del eje longitudinal x (Figura 16).

Se considera que la superficie localizada en $x = L$ está a potencial nulo.

El proceso de carga pretende simular un proceso de carga en corona. Se inyecta una corriente constante en el material polimérico durante un periodo de carga predeterminado. La obtención de corriente constante puede realizarse a partir de un triodo de corona. Este dispositivo permite controlar la intensidad inyectada, a partir de la diferencia de potencial entre el punto metálico superior y la rejilla de control (Figura 17). Se pretende obtener una tensión V_0 entre las superficies del film al final del proceso de carga en corona. Se utilizará en los cálculos un triodo en corona con un punto metálico superior a 15 kV y con una distancia entre punto metálico y superficie del film de 10 mm , en presencia de aire. El valor de tensión de la rejilla, así como su distancia con respecto al punto metálico permiten inyectar la corriente deseada y no son objeto de estudio de este proyecto. La superficie inferior del film está unida a un electrodo de cobre.

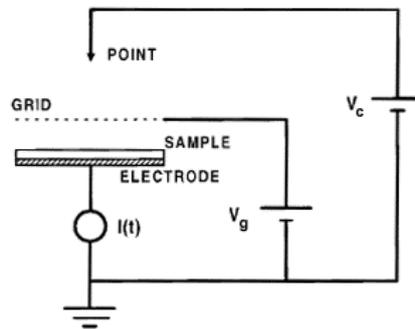


Figura 17. Diagrama esquemático de un triodo de corona. [GIAC99]

El cálculo de la corriente de carga necesaria para obtener una diferencia de potencial V_0 entre las superficies del film se realizará por ensayo – error a partir de los resultados del programa. Esto es debido a que predeterminar analíticamente el tiempo de carga necesario para obtener una tensión determinada utilizando corriente constante de manera precisa es una tarea de gran complejidad. Sin embargo, es posible realizar aproximaciones, de manera que las soluciones obtenidas estén dentro de los intervalos esperados a partir de las experiencias publicadas en artículos científicos, además de las realizadas en el Departamento de Energía de Supélec. Una vez obtenida esta primera solución de referencia, se realiza la simulación pertinente, y en función de los valores obtenidos, se decide si es necesario aumentar o disminuir la corriente de carga. Posteriormente se repite el proceso hasta obtener el valor de V_0 deseado.

Normalmente los dispositivos están adaptados para adaptar la corriente de carga, reduciéndola cuando el potencial de superficie está en las proximidades de V_0 [ARAB08]. También es común realizar múltiples procesos de carga y descarga en pequeños intervalos de tiempo para obtener el potencial en superficie adecuado, haciendo pequeñas correcciones. Por tanto, el valor obtenido de tiempo de carga podrá utilizarse orientativamente antes de realizar un proceso de carga real, teniendo en cuenta las características del sistema.

Durante el proceso de descarga, se supondrá una corriente de inyección nula y se estudiará la evolución del sistema, en función de la posición, la energía y el tiempo.

3.2. Modelo

3.2.1. Modelo

Se ha empleado un modelo de atrapamiento múltiple, debido a que su resolución puede permitir conocer de manera directa la densidad de carga y la densidad de corriente en el seno del polímero en función de las variables:

- x : distancia a la superficie donde se inyecta la corriente.
- W : diferencia de energía con respecto al nivel de energía de transporte, en el que se mueven las cargas.
- t : tiempo.

No se tienen en cuenta los efectos del campo eléctrico entre las superficies del film sobre las cargas.

Se han empleado las siguientes ecuaciones:

- Ecuación de equilibrio de trampas energéticas

Se emplea un modelo de conducción unipolar. En caso de que la corriente $i(x, t)$ sea positiva para el sistema de referencia utilizado en la figura 16, los huecos serán los portadores de carga móviles, y se desplazarán hacia valores positivos del eje x . Por el contrario, si la corriente $i(x, t)$ es negativa en el marco de referencia utilizado, serán los electrones los que se desplazarán, también hacia valores positivos del eje x .

Los portadores de carga móviles quedarán atrapados en las trampas de energía, según la ecuación:

$$(3.1) \frac{\partial \rho_t(x, W, t)}{\partial t} = s j(x, t) \left(N_0 g(W) - \frac{\rho_t(x, W, t)}{e} \right) - v_0 \rho_t(x, W, t) e^{-W/kT}$$

- $\rho_t(x, W, t)$: densidad de carga atrapada por unidad de volumen y energía ($Cm^{-3}J^{-1}$).
- s : sección eficaz de captura (m^2). Proporcional a la tasa de captura k_n .
- $j(x, t)$: densidad de corriente ($A m^{-2}$) en el seno del material. No depende de las dimensiones transversales del polímero.
- $N_t = N_0 g(W)$: densidad de trampas por unidad de volumen y energía ($m^{-3}J^{-1}$). N_0 es la densidad de trampas por unidad de volumen, tomada constante, y $g(W)$ es la distribución de trampas por unidad de energía, elegida exponencial:

$$g(W) = \frac{1}{W_0} \exp\left(-\frac{W}{W_0}\right)$$

- W_0 : energía característica de la distribución de trampas. (J)
- e : carga elemental (J) , en valor absoluto.
- ν_0 : frecuencia de la interacción fonón – portador de carga (s^{-1}).

- Ecuación de continuidad,

Se desprecian los términos de generación y recombinación.

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

$\rho(x, t)$: densidad de carga por unidad de volumen (Cm^{-3}).

$$\rho(x, t) = \int_0^{\infty} \rho_t(x, W, t) dW$$

Por tanto

$$(3.2) \frac{dj(x, t)}{dx} + \int_0^{\infty} \left(\frac{\partial \rho_t(x, W, t)}{\partial t} \right) dW = 0$$

3.2.2. Condiciones iniciales y de contorno

Proceso de carga

Se supone una densidad de carga atrapada nula antes de empezar a inyectar corriente en el polímero:

$$\rho_{tc}(x, W, t) = 0$$

Se inyecta una densidad de corriente de J_L en la superficie situada en $x = 0$:

$$j(0, t) = J_L$$

Proceso de descarga

La densidad de carga atrapada al inicio del proceso es la obtenida al final de la fase de carga:

$$\rho_{td}(x, W, t_c) = \rho_{tc}(x, W, t_c)$$

Se corta el paso de corriente en $x = 0$.

$$j(0, t) = 0$$

3.2.3. Potencial

Se calcula el potencial entre la superficie anterior del film y el electrodo de cobre. Integrando por partes la ecuación que liga campo eléctrico y potencial:

$$V(t) = - \int_0^L E(x, t) dx = -[xE]_0^L + \int_0^L x dE(x, t)$$

Utilizando la ecuación de Poisson y sustituyendo en la expresión anterior:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{\rho}{\varepsilon} \Rightarrow dE = \frac{\rho}{\varepsilon} dx$$

$$V(t) = -[xE]_L^0 + \frac{1}{\varepsilon} \int_L^0 x \rho(x, t) dx$$

$$V(t) = -[xE(x, t)]_L^0 + \frac{1}{\varepsilon} \int_L^0 x \left[\int_0^{W_M} \left(\frac{\partial \rho(x, W, t)}{\partial W} \right) dW \right] dx$$

Sabiendo que la conductividad del cobre es $5,96 \cdot 10^7 \text{ S m}^{-1}$, y la densidad de corriente del orden de mA/m , el campo eléctrico en el electrodo de cobre es despreciable:

$$E(L, t) = \frac{j}{\sigma} \approx 0$$

Por tanto:

$$(3.3) V(t) = \int_L^0 x \left[\int_0^{W_M} \left(\frac{\partial \rho(x, W, t)}{\partial W} \right) dW \right] dx$$

3.3. Datos

- Se estudia un film polimérico circular de espesor $L = 300 \mu m$ y radio $R = 8 mm$, de área A cuando está completamente descargado y con una tensión aplicada nula.

$$A = \pi R^2 \approx 2 \cdot 10^{-4} m^2$$

- La permitividad relativa de los polímeros más comunes es la siguiente:

Polímero	Constante dieléctrica (ϵ_r)
Nonfluorinated aromatic polyimide	3.2-3.6
Poly(phenyl quinoxaline)	2.8
Poly (arylene ether oxazole)	2.6-2.8
Fluorinated polyimide	2.6-2.8
Poly(arylene ether)	2.9
Polyquinoline	2.8
Silsesquioxane	2.8-3.0
Poly(norborene)	2.4
Perfluorocyclobutane polyether	2.4
Fluorinated poly(arylene ether)	2.4
Fluorinated poly(arylene ether)	2.7
Polynaphthalene	2.2
Poly(tetrafluoroethylene)	1.9
Polystyrene	2.4-2.7
Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene)	~12
Poly(ether ketone ketone)	~3.5
PTFE/Teflon	2.1
Polyethylene/XLPE	2.25
Polyimide	3.4
Polypropylene	2.2-2.36

Tabla 1. Constante dieléctrica de distintos polímeros.

La mayoría de polímeros orgánicos presenta una permitividad relativa entre 2,2 y 3,4. En el caso base, se estudia un film de polipropileno, que presente una constante dieléctrica $\epsilon_r = 2,3$.

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \approx 2,036 \cdot 10^{-11} \frac{F}{m}$$

- La sección eficaz s en polímeros está en los órdenes de magnitud $10^{-19} - 10^{-18} m^{-3}$. [BOUG15][REIS69]. Se estudiarán ambos casos.
- Se tomará una densidad de trampas energéticas de $N_0 = 5 \cdot 10^{20} m^{-3}$, para un material polimérico ligeramente dopado. La densidad de trampas en polímeros se encuentra en el rango $10^{20} - 20^{24}$.
- ν_0 es la frecuencia de emisión de portadores de carga atrapados. En los polímeros ν_0 está es del orden $10^{12} - 10^{13} s^{-1}$. Se estudiará el sistema para en este intervalo, así como en régimen de no emisión, para ν_0 nulo, interesante desde el punto de vista teórico.

3.4. Algoritmos

Se pretende resolver el sistema de ecuaciones íntegro-diferencial, para las incógnitas $\rho_t(x, W, t)$ y $j(x, t)$.

$$\begin{cases} \frac{dj(x, t)}{dx} + \int_0^\infty \left(\frac{\partial \rho_t(x, W, t)}{\partial t} \right) dW = 0 \\ \frac{\partial \rho_t(x, W, t)}{\partial t} = s j(x, t) \left(N_0 g(W) - \frac{\rho_t(x, W, t)}{e} \right) - \nu_0 \rho_t(x, W, t) e^{-W/kT} \end{cases}$$

Sustituyendo el integrando de la expresión de la segunda ecuación por el término equivalente, a partir de la primera ecuación, y despejando:

$$\begin{cases} (3.4) \frac{dj(x, t)}{dx} = - \int_0^\infty \left(s j(x, t) \left(N_0 g(W) - \frac{\rho_t(x, W, t)}{e} \right) - \nu_0 \rho_t(x, W, t) e^{-W/kT} \right) dW \\ (3.5) \frac{\partial \rho_t(x, W, t)}{\partial t} = s j(x, t) \left(N_0 g(W) - \frac{\rho_t(x, W, t)}{e} \right) - \nu_0 \rho_t(x, W, t) e^{-W/kT} \end{cases}$$

Las dificultades en la resolución del sistema son debidas, principalmente, a los términos constituidos por derivadas parciales, así como a la integral de la ecuación (3.4).

3.4.1. Algoritmo principal de la primera versión de la aplicación

En la primera versión de la aplicación, se ha optado por resolver el sistema utilizando una discretización de tipo Euler para ambas ecuaciones.

Se realizaron pruebas con métodos explícitos e implícitos, obteniéndose las siguientes conclusiones:

- La resolución de ambas ecuaciones por esquemas explícitos no permitía una correcta resolución del sistema, debido a problemas de estabilidad y convergencia.
- La resolución de ambas ecuaciones por esquemas implícitos se revela complicada, debido especialmente al término integratorio. Se prevén tiempos de cálculo elevados, debido a que en cada paso de la interacción es necesario resolver un sistema de ecuaciones con tantas incógnitas y variables como número de intervalos en que se discretiza la energía.

Por tanto, se elige un método de resolución mixto, discretizando explícitamente una ecuación e implícitamente la otra. La elección del método a aplicar en cada una se ha realizado teniendo en cuenta las condiciones de contorno conocidas. Bajo esta premisa, el esquema más lógico consiste en utilizar un método de resolución **explícito** para la

ecuación (3.4) y uno implícito para la ecuación (3.5). Se utilizan en esta versión métodos de Euler para ambos casos:

- $$\frac{1}{\Delta x} [j(x_{i+1}, t_{k+1}) - j(x_i, t_{k+1})] = - \sum_{W=0}^{W=W_m} [s * j(x_i, t_{k+1}) * (N_0 g(W) - \frac{\rho_t(x_i, W_j, t_{k+1})}{e}) - v_0 \rho_t(x_i, t_{k+1}) e^{-W_j/kT}] \Delta W$$
- $$\frac{1}{\Delta t} [\rho_t(x_{i+1}, W_j, t_{k+1}) - \rho_t(x_{i+1}, W_j, t_k)] = (s j(x_{i+1}, t_{k+1}) (N_0 g(W_j) - \frac{\rho(x_{i+1}, W, t_{k+1})}{e}) - v_0 \rho_t(x_{i+1}, W_j, t_{k+1}) e^{-W/kT})$$

Siendo

$$\Delta x = x_{i+1} - x_i$$

$$\Delta W = W_{j+1} - W_j$$

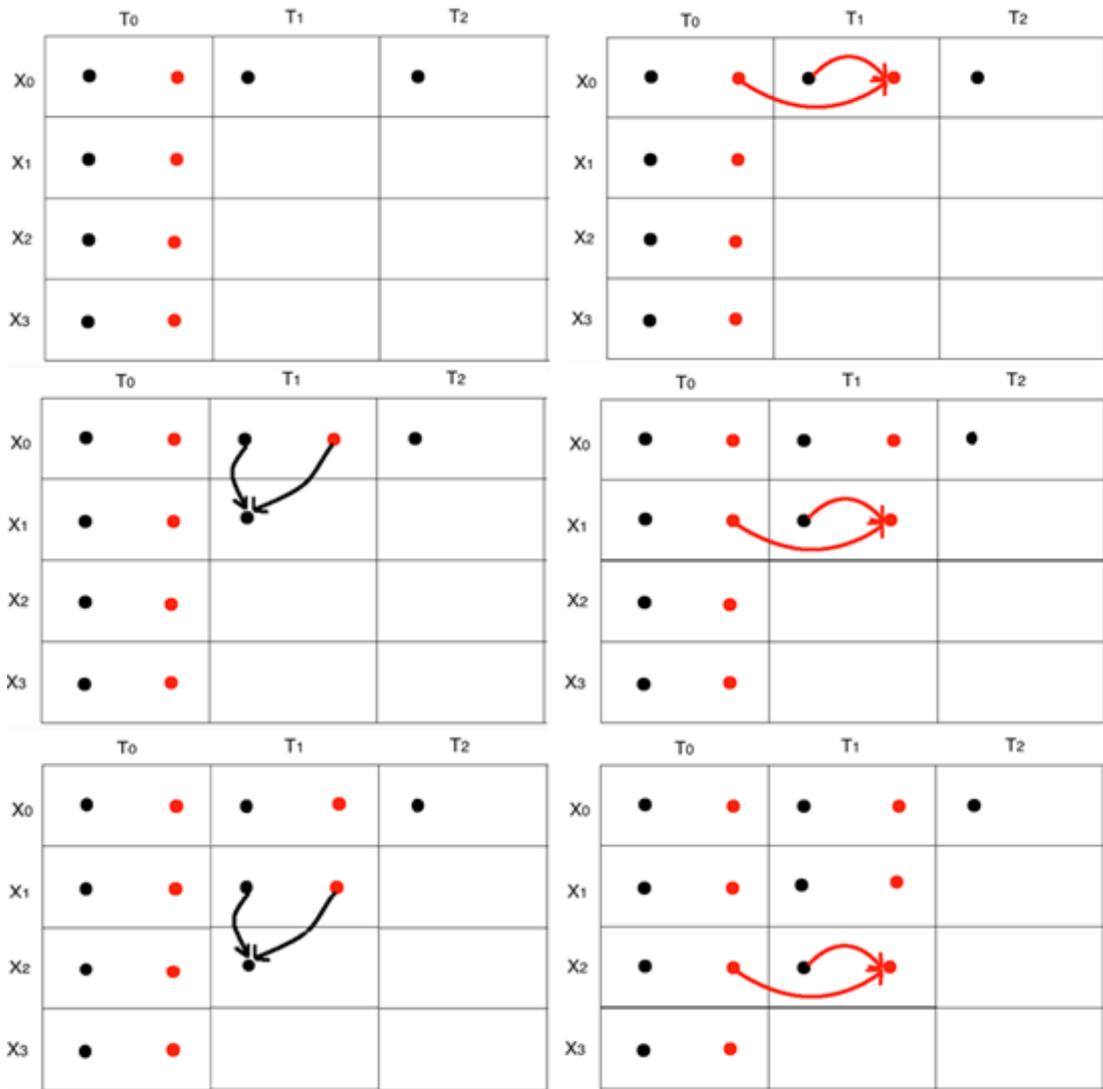
$$\Delta t = t_{k+1} - t_k$$

Despejando, se obtiene:

$$(3.6) \quad j(x_{i+1}, t_{k+1}) = j(x_i, t_{k+1}) + \Delta x * \sum_{W=0}^{W=W_m} [s * j(x_i, t_{k+1}) * (N_0 g(W) - \frac{\rho_t(x_i, t_{k+1})}{e}) - v_0 \rho(x_i, t_{k+1}) e^{-W/kT}] \Delta W$$

$$(3.7) \quad \rho_t(x_{i+1}, W_j, t_{k+1}) = \frac{\rho_t(x_{i+1}, W_j, t_k) + \Delta t * (s j(x_{i+1}, t_{k+1}) N_0 g(W_j))}{1 + \Delta t * (s \frac{j(x_{i+1}, t_{k+1})}{e} + v_0 e^{-W_j/kT})}$$

El uso de estas ecuaciones se realizará de manera alternativa (Figura 18), permitiendo resolver el sistema de ecuaciones numéricamente.



$j(x_i, t_k)$
 $\rho(x_i, W, t_k)$

$$j(x_{i+1}, t_{k+1}) = F(j(x_i, t_{k+1}), \rho(x_i, W_j, t_{k+1}))$$

$$\rho(x_{i+1}, W, t_{k+1}) = G(\rho(x_{i+1}, W, t_k), j(x_{i+1}, t_{k+1}))$$

Figura 18. Ilustración de la discretización y de las iteraciones del algoritmo utilizado. Cada punto negro representa un valor de densidad de corriente conocido, y cada punto rojo un valor de densidad de carga conocido. En la imagen superior izquierda se muestran las condiciones conocidas.

3.4.2. Algoritmo principal de la segunda versión de la aplicación

Con el propósito de mejorar las prestaciones del programa, se busca un método de resolución más robusto para la ecuación (3.4), siempre explícito.

Se utiliza el método de Heun, un método de la familia de Runge-Kutta de orden 2. El método de Heun realiza, para cada iteración, una predicción a partir del método de Euler explícito, y una corrección mediante un esquema de Runge-Kutta clásico de orden 2. La precisión del método mejora cuadráticamente al reducir el paso, al contrario que para el método de Euler, en el que mejora linealmente.

3.4.2.1. Explicación general del método

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{2}h(k_1 + k_2)$$

Siendo

$$k_1 = f(x_n, y_n)$$

$$k_2 = f(x_{n+1}, \widehat{y}_{n+1}) = f(x_n + h, y_n + h k_1)$$

Donde la estimación \widehat{y}_{n+1} es calculada a partir del método explícito de Euler:

$$\widehat{y}_{n+1} = y_n + h k_1 = y_n + h f(x_n, y_n)$$

Siendo $f(x_n, y_n)$ la estimación de la derivada en $x = x_n$:

$$f(x_n, y_n) \approx \left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=x_n}$$

3.4.2.2. Particularización

Particularizando a la ecuación:

$$\begin{aligned} j(x_{i+1}, t_{k+1}) &= j(x_i, t_{k+1}) + \Delta x * \sum_{W=0}^{W=W_m} [S * j(x_i, t_{k+1}) \\ &* \left(N_0 g(W) - \frac{\rho_t(x_i, W_j, t_{k+1})}{e} \right) \\ &- v_0 \rho_t(x_i, W_j, t_{k+1}) e^{-W/kT}] \Delta W \end{aligned}$$

El cálculo de k_1 puede efectuarse de manera sencilla:

$$k_1 = f(x_n, y_n) = \sum_{W=0}^{W=W_m} [s * j(x_i, t_{k+1}) * \left(N_0 g(W) - \frac{\rho_t(x_i, W_j, t_{k+1})}{e} \right) - v_0 \rho_t(x_i, W_j, t_{k+1}) e^{-W/kT}] \Delta w$$

Para calcular k_2 , se realiza una estimación $\hat{j}(x_i + h, t_{k+1})$, como se ha indicado previamente, a partir del método de Euler explícito:

$$\hat{j}(x_i + h, t_{k+1}) = j(x_i + h, t_{k+1}) + h k_1$$

Asimismo, debe realizarse una estimación sobre $\hat{\rho}_t(x_i + h, W, j t_{k+1})$. Este se realizará a partir de la estimación de $\hat{j}(x_i + h, t_{k+1})$ gracias a la ecuación implícita (4):

$$\hat{\rho}_t(x_i + h, W, j t_{k+1}) = \frac{\rho_t(x_{i+1}, W_j, t_k) + \Delta t * (s j(x_{i+1}, t_{k+1}) N_0 g(W_j))}{1 + \Delta t * \left(s \frac{j(x_{i+1}, t_{k+1})}{e} + v_0 e^{-W_j/kT} \right)}$$

Ahora es posible calcular k_2 :

$$k_2 = f(x_{n+1}, \widehat{y_{n+1}}) = \sum_{W=0}^{W=W_m} [s * \hat{j}(x_i + h, t_{k+1}) * \left(N_0 g(W) - \frac{\hat{\rho}_t(x_i + h, W, j t_{k+1})}{e} \right) - v_0 \hat{\rho}_t(x_i + h, W, j t_{k+1}) e^{-W/kT}] \Delta w$$

Una vez calculados k_1 y k_2 , se procede a calcular la siguiente iteración $j(x_{i+1}, t_{k+1})$:

$$(5) j(x_{i+1}, t_{k+1}) = j(x_i + h, t_{k+1}) j(x_i, t_{k+1}) + \frac{1}{2} h (k_1 + k_2)$$

Todo este proceso es equivalente a la iteración realizada en la primera versión mediante la ecuación (3.6.). Seguidamente debe obtenerse la densidad de carga implícitamente, que se realiza mediante la ecuación (3.7), al igual que en la primera versión:

$$(6) \quad \rho_t(x_{i+1}, W_j, t_{k+1}) = \frac{\rho_t(x_{i+1}, W_j, t_k) + \Delta t * (s j(x_{i+1}, t_{k+1}) N_0 g(W_j))}{1 + \Delta t * \left(s \frac{j(x_{i+1}, t_{k+1})}{e} + v_0 e^{-W_j/kT} \right)}$$

Repitiendo este proceso, se avanza de la manera descrita en la figura 18, obteniéndose la solución al sistema de ecuaciones.

3.4.3. Discretización

Se efectúa una discretización de las variables posición y energía en intervalos de misma talla, y una discretización de la variable tiempo en intervalos según una escala logarítmica de base 10. Una discretización lineal no permite un estudio detallado para tiempos cortos, medios y largos simultáneamente, además de que exige un número iteraciones desproporcionado.

El número de intervalos para cada variable lo decide el usuario. Para la posición y la energía, un mayor número de intervalos implica particiones más pequeñas de igual tamaño. Para la variable tiempo, implica la adición nuevos intervalos, empezando a resolver el problema desde órdenes de magnitud inferiores. Así, si se selecciona un tiempo de carga de 1 segundo y 10 intervalos de discretización, se comienza a resolver el problema desde $t = 10^{-10}$ s.

```

17 -   tm_charge = 10;      %%temps finale de charge
18 -   tm_decharge = 10^10;  %%temps finale de décharge

45 -   nb_sub_x = 150;      %% nb subdivisions x
46 -   nb_sub_w = 120;      %% nb subdivisions y
47 -   nb_sub_t = 24;      %% nb subdivisions z

```

```

56 %a) L'espace et l'énergie sont decoupés en intervalles
57 %de même taille
58 - for i=0:nb_sub_x
59 -     x = [x i*L/nb_sub_x];
60 - end
61
62 - for i=0:nb_sub_w
63 -     w = [w i*Wm/nb_sub_w];
64 - end
65 - w_eV = w/(1.6*10^(-19));
66
67 %b) Le temps est découpé en une échelle logarithmique
68
69 - for i=1:nb_sub_t
70 -     ch_t = [ch_t tm_charge*10^(i-(nb_sub_t))]; %Charge
71 -     t = [t tm_decharge*10^(i-(nb_sub_t))]; %Décharge
72 - end

```

Figura 19. Código relativo a la discretización

3.5. Implantación numérica

Se pretende obtener una tensión V_0 al final del proceso de carga en corona.

Se busca predeterminar la corriente inyectada j_L necesaria para obtener una diferencia de potencial V_0 entre las superficies del film. Debido a la dificultad de obtener analíticamente, se asumirá que la totalidad de la carga es atrapada dentro del film. Esta condición se puede simular mediante una densidad de trampas energéticas y una sección eficaz suficientemente elevadas. Bajo esta premisa, se busca una cota superior y una inferior de j_L .

- En el caso extremo en que todas las cargas queden atrapadas en la superficie donde se inyecta la corriente, el polímero puede aproximarse por un condensador ideal de misma permitividad ε .

Un condensador ideal de tensión entre placas, de distancia entre placas d , y permitividad ε almacena una carga Q :

$$Q = C V_0 = \frac{\varepsilon A}{L} V_0$$

Tomando $V_0 = 5 \text{ kV}$, $L = 300 \text{ } \mu\text{m}$, $A = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ $\varepsilon_r = 2,3$ (polipropileno):

$$Q_0 \approx \frac{2,3 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} \cdot 2 \cdot 10^{-4}}{3 \cdot 10^{-4}} \cdot 5 \cdot 10^3 = 6,788 \cdot 10^{-8} \text{ C}$$

Si se elige una duración del proceso de carga t_c igual a 10s, la densidad de corriente constante j_L necesaria para alcanzar la diferencia de potencial V_0 :

$$j_L = \frac{Q}{A t_c} = \frac{\varepsilon A}{A t_c L} V_0 = \frac{\varepsilon}{t_c L} V_0 \approx 33,9 \frac{\mu\text{A}}{\text{m}^2}$$

Lo que supone una corriente total:

$$i = j_L A = 33,9 \cdot 10^{-6} \cdot 2 \cdot 10^4 = 6,78 \text{ nA}$$

Esta densidad de corriente está muy lejos de los valores necesarios para obtener una tensión de alrededor de 5 kV bajo las condiciones descritas. Los valores esperados, a partir de experiencias parecidas, son de corrientes de los órdenes de magnitud $\sim 10^{-5}$ – bajos $10^{-4} A$. [TABT15]

- La cota inferior de V_0 , en situación de atrapamiento total, se determina por el siguiente razonamiento. Sabiendo que la carga entra en el polímero por la superficie a mayor potencial y sale por el electrodo de tierra, habrá más carga atrapada en $0 \leq x \leq L/2$ que en $L/2 \leq x \leq L$, ya que cuando un portador de carga queda atrapado, disminuye la corriente que pasa por el polímero. Por tanto, se puede establecer como cota inferior de V_0 que haya la misma cantidad de carga en las dos mitades, es decir, una distribución uniforme de cargas.

A partir de la ecuación (3.3)

$$V(t) = \frac{1}{\varepsilon} \int_L^0 x \rho(x, t) dx$$

Suponiendo distribución uniforme e inyectando la misma densidad de corriente j_L para que haya la misma carga Q_0 :

$$V(t) = \frac{1}{\varepsilon} \frac{Q_0}{L A} \int_L^0 x dx = \frac{1}{\varepsilon} \frac{C}{L A} \frac{L^2}{2} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{C L}{A 2}$$

$$V(t) = 2,5 \text{ kV}$$

El programa, si se simula un régimen de atrapamiento total y de no emisión de portadores de carga, debe encontrar una diferencia de potencial de entre 2,5 y 5 kV para las condiciones descritas en este apartado. Se remarca que son condiciones que no se dan en la práctica, y que será necesario utilizar corrientes de inyección de varios órdenes de magnitud por encima de la calculada en este apartado. Sin embargo, la obtención de una tensión en el intervalo descrito para estas condiciones puede utilizarse como test de validación para el programa.

Capítulo 4: Análisis de resultados

4.1. Tests de validación

Se han realizado distintos tests con objeto de determinar la calidad de los resultados obtenidos:

1. Obtención de una diferencia de potencial de entre 2,5 y 5 kV en régimen de atrapamiento de todas las cargas y de emisión nula ($v_0 = 0$) al término de un proceso de carga de 10s de duración en el que se inyecta una corriente constante de $33,9 \frac{\mu A}{m^2}$.

Se trata de una simulación teórica, no real, debido a que no todas las cargas son atrapadas en la realidad en los polímeros, y a que el término v_0 siempre es del orden $10^{12} - 10^{13} s^{-1}$.

2. Evolución en proceso de descarga de la energía de demarcación según la expresión:

$$E_d = k_B T \ln(v_0 t)$$

Este test se realiza utilizando los resultados finales del proceso de carga del test 1. Se utiliza un valor $v_0 = 10^{13} s^{-1}$, a la vez que se mantienen los mismos valores que en el test 1 para el resto de parámetros.

3. Establecimiento de un régimen de transporte dispersivo, caracterizado por una ley:

$$\frac{dV}{dt} \propto \begin{cases} t^{-(1-\alpha)} V_0^2, & t < \tau_{tr} \\ t^{-(1+\alpha)} V_0^2, & t > \tau_{tr} \end{cases}$$

4.1.2 Primera versión de la aplicación

En esta primera versión se resuelven las ecuaciones (3.1) y (3.2) mediante métodos de Euler explícito e implícito, respectivamente. Se realizan las pruebas de resultados descritas anteriormente.

1. La condición $s = 2,5 * 10^{-17} m$ asegura una densidad de corriente $j(L, t) \approx 0$ en el electrodo de tierra, por tanto se puede considerar que la totalidad de la carga es atrapada. Se trata de un valor de sección eficaz superior al que presentan los polímeros ($\sim 10^{-18} m$), pero útil para simular la condición de totalidad de carga absorbida.

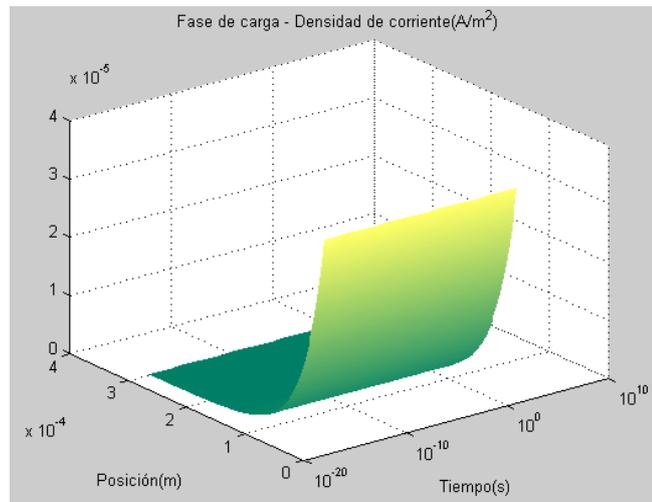


Figura 20. Test 1. Densidad de corriente

La tensión obtenida al final de la fase de carga es de 3,06 kV, cumpliendo el primer criterio de calidad.

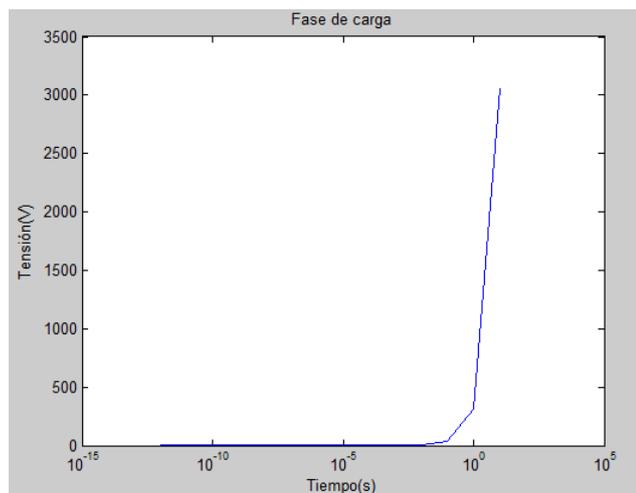


Figura 21. Test 1. Tensión

2. La energía de demarcación durante el proceso de descarga muestra una evolución logarítmica en función del tiempo:

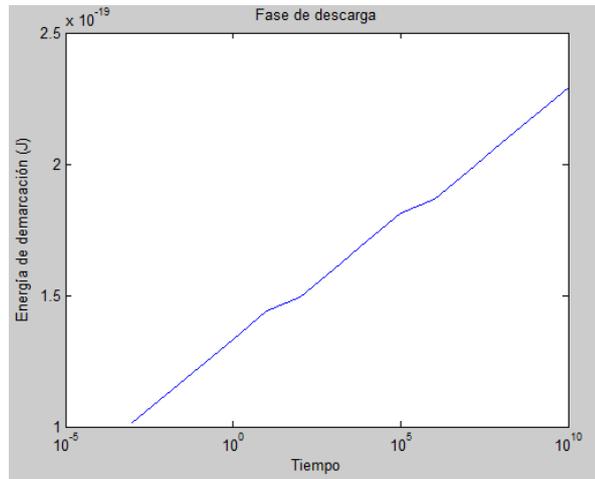


Figura 22. Test 2. Energía de demarcación

Se realiza una regresión con la herramienta *CurveFitting*, obteniéndose:

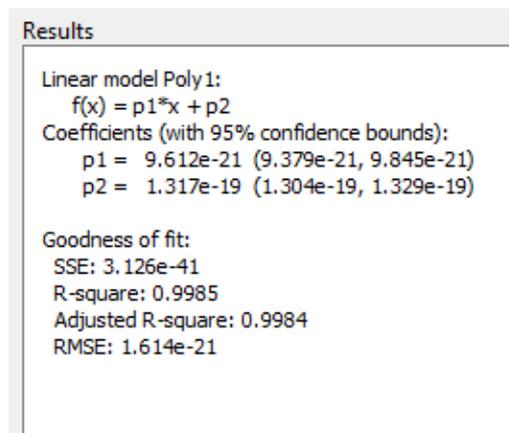
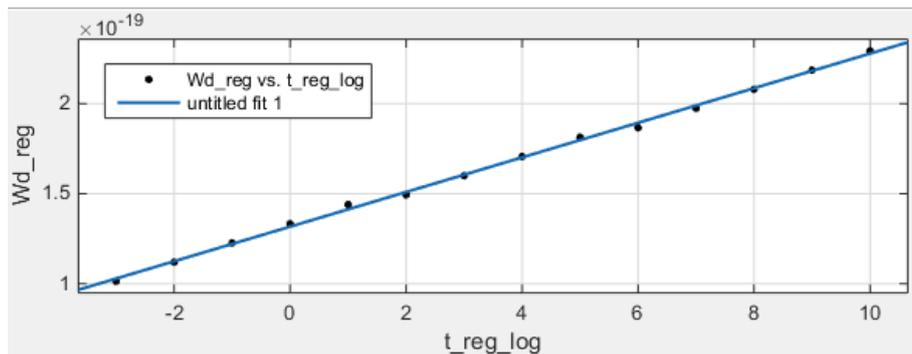


Figura 23. Resultados de la regresión

$$\begin{aligned}
 E_d &= 9,612 \cdot 10^{-21} \log_{10}(t) + 1,317 \cdot 10^{-19} \\
 &= 4,142 \cdot 10^{-21} \ln(6,5 \cdot 10^{13}t) \approx k_B T \ln(6,5v_0t)
 \end{aligned}$$

Se obtiene una energía de demarcación según la relación $E_d \approx k_B T \ln(6,5\nu_0 t)$, que difiere ligeramente de la teórica.

Variando ν_0 , se ha obtenido en general una relación $E_d \sim k_B T \ln(6 \nu_0 t)$. Esto quiere decir que el programa realiza la simulación con un coeficiente de emisión que no es igual a la frecuencia característica de interacción electrón – fonón, sino 6 veces mayor.

3. La derivada de la diferencia de potencial del film polimérico, para la simulación anterior:

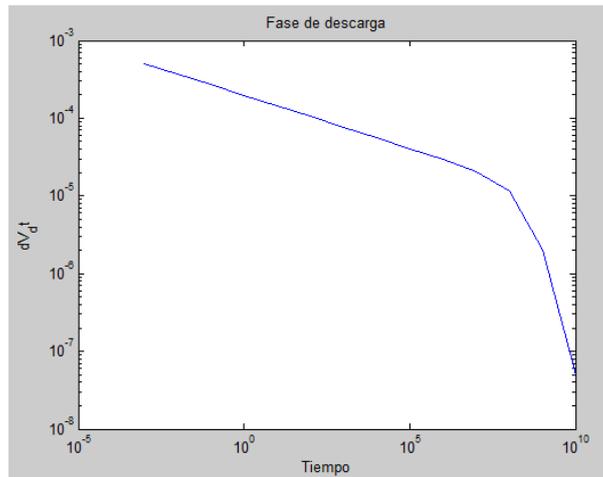


Figura 24. Establecimiento de un régimen dispersivo

Se comprueba la existencia de transporte dispersivo.

$$\frac{dV}{dt} \propto \begin{cases} t^{-(1-\alpha)}, & t < \tau_{tr} \\ t^{-(1+\alpha)}, & t > \tau_{tr} \end{cases}$$

El programa cumple los criterios de calidad relativos a los tests 1 y 3. En el segundo test, sin embargo, aunque se obtiene una expresión bastante cercana a la teórica, existe una diferencia de resultados. Por esta razón se plantea una mejora del programa.

4.1.2 Segunda versión de la aplicación

Existen dudas sobre el impacto sobre la convergencia en las soluciones causada por la utilización del método de resolución explícito de Euler, y sobre si esta pudiera ser la causa de no obtener exactamente un valor de energía de demarcación similar al previsto teóricamente. Por esta razón, se plantea una evolución al programa, utilizándose el método de Heun descrito en el capítulo 3, en lugar del método explícito de Euler para resolver la ecuación (3.4). Se vuelven a realizar las mismas pruebas que para la primera versión:

1. Para el mismo valor de sección eficaz que en 4.1.1., se obtiene una tensión de 4,66 kV al término de la fase de carga, en el intervalo de aceptación.

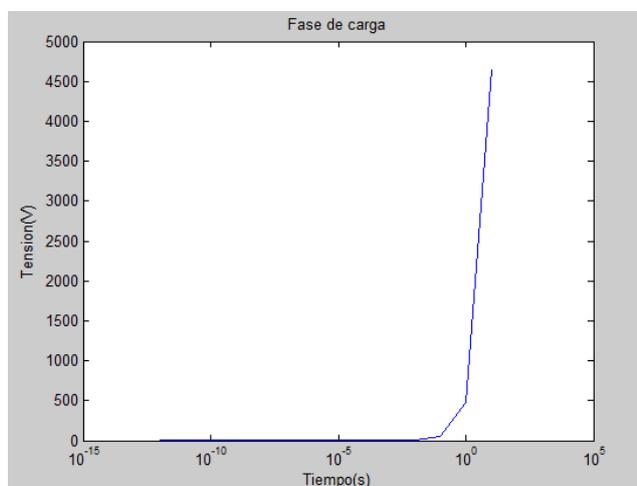


Figura 25. Test 1. Tensión.

2. A partir de la regresión se obtienen unos valores de energía de demarcación idénticos a los de la primera versión:

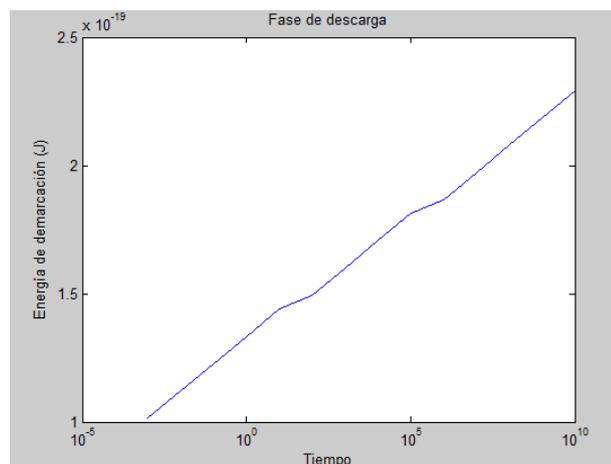


Figura 26. Test 2. Energía de demarcación.

$$E_d = 9,612 \cdot 10^{-21} \log_{10}(t) + 1,317 \cdot 10^{-19}$$

$$= 4,142 \cdot 10^{-21} \ln(6,5 \cdot 10^{13}t) \approx k_B T \ln(6,5v_0t)$$

3. Inyectando una corriente de inyección más elevada, se aprecia mejor el fenómeno dispersivo. Se utiliza un valor $j_L = 0,65 \frac{\mu A}{mm^2}$. Para valores menores, el tiempo de cambio de pendiente se desplaza hacia tiempos mayores, dificultando la visualización del fenómeno.

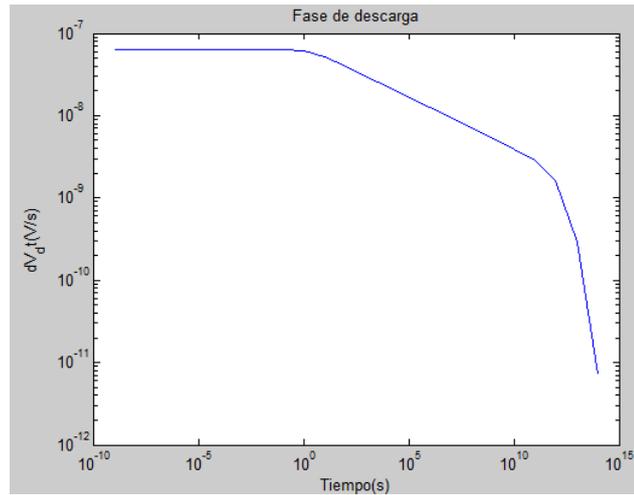


Figura 27. Test 3. Establecimiento de un régimen dispersivo

El nuevo programa no ofrece mejoras con respecto al anterior respecto al problema planteado por la energía de demarcación. Se ha utilizado un método de resolución explícito más robusto para la ecuación (3.4), sin obtenerse diferencias en la energía de demarcación. Sin embargo, en los valores de tensiones, densidades de corriente y demás parámetros se han observado pequeñas variaciones en los valores. Se analizará en adelante esta versión por considerarse que permite obtener resultados más precisos, al utilizar un método con mejores propiedades de convergencia.

4.2. Análisis del caso base

Se muestran los resultados al simular un proceso real, tomándose los valores $t_{carga} = 10s$, $N_0 = 5 \cdot 10^{20} m^{-3}$, $s = 10^{18} m^2$, $v_0 = 10^{13} s^{-1}$ en todo el proceso, $T = 300K$. Se ha utilizado una densidad de corriente $J_L = 0,65 \frac{A}{m^2}$ o $i \approx 130 \mu A$, determinada a partir de ensayo – error sobre los resultados, que permite alcanzar una tensión de $3,52 kV$. Se ha comprobado que para conseguir $5 kV$ se debe imponer una corriente $J_L = 8 \frac{A}{m^2}$, es decir una intensidad $i \approx 1,6 mA$, demasiado elevada en los procesos de carga de polímeros ($i \sim 10^{-4} - 10^{-5} A$).

4.2.1. Diferencia de potencial

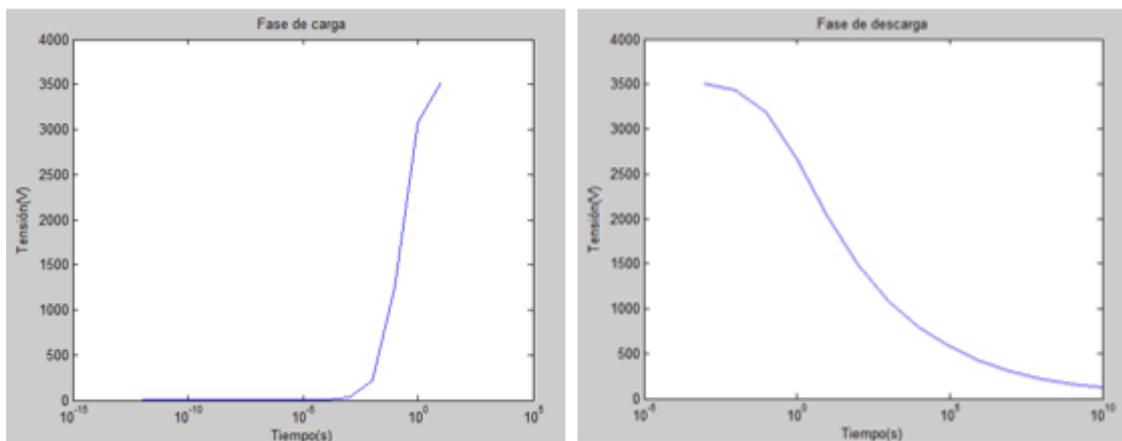


Figura 28. Diferencia de potencial entre las superficies del film

Durante la fase de carga la tensión aumenta, pero la pendiente disminuye a medida que existen más cargas atrapadas debido a los fenómenos de emisión de cargas y a que existen menos trampas disponibles que puedan atrapar nuevas cargas. En el proceso de descarga tiene un comportamiento peculiar. Al finalizar el proceso de carga, hay pocas cargas que se encuentren en los niveles superiores de energía debido a que se han ido desplazando hacia niveles más profundos. Como se ha mencionado, la energía donde la densidad de carga es máxima, E_d , evoluciona hacia niveles más profundos con el tiempo. Debido a que el tiempo de permanencia en la trampa es proporcional al nivel de energía en el que se encuentra, al principio únicamente las pocas cargas que hay en los niveles superficiales vuelven al nivel de conducción. Existe un tiempo característico para el cual las cargas que están en la energía de demarcación salen, y este tiempo coincide con la mayor pendiente en el gráfico V-t. La curva de descarga es típica de un proceso de caída de potencial de un polímero (Figura 11).

4.2.3. Energía de demarcación

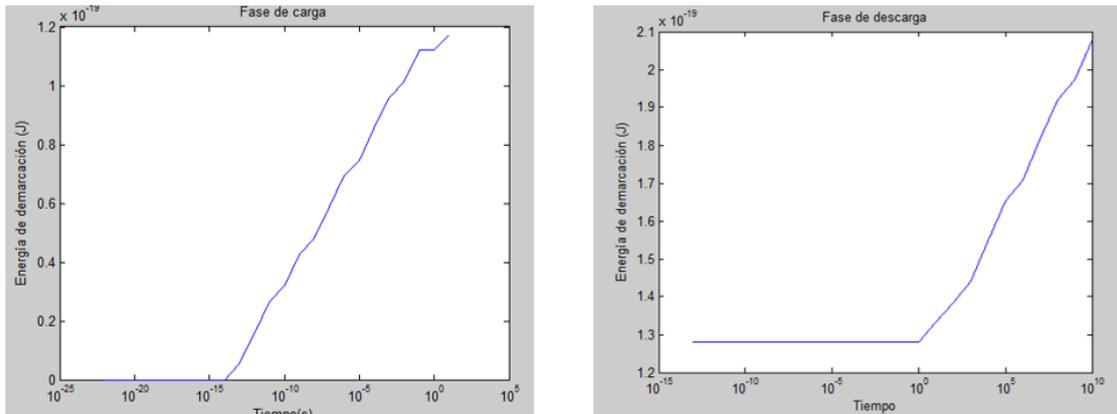
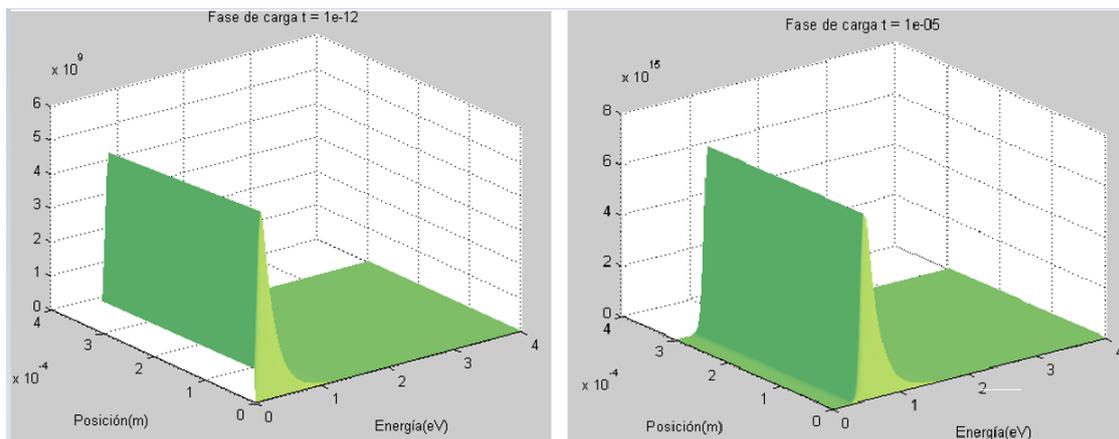


Figura 29. Energía de demarcación

Para ambos procesos, se respeta la $E_d \approx k_B T \ln(6 \nu_0 t)$, pero debido a que la corriente inyectada es débil, sí que se observa una tendencia parecida. En cuanto al proceso de descarga, en los primeros instantes E_d no evoluciona debido a que prácticamente no hay cargas superficiales, y las cargas atrapadas tienen un tiempo característico de permanencia antes de volver a la banda de conducción. Por tanto el nivel de energía más poblado permanece invariable al principio del proceso, para luego retomar su lógica $E_d = k_B T \ln(6 \nu_0 t)$.

4.2.3. Densidad de carga



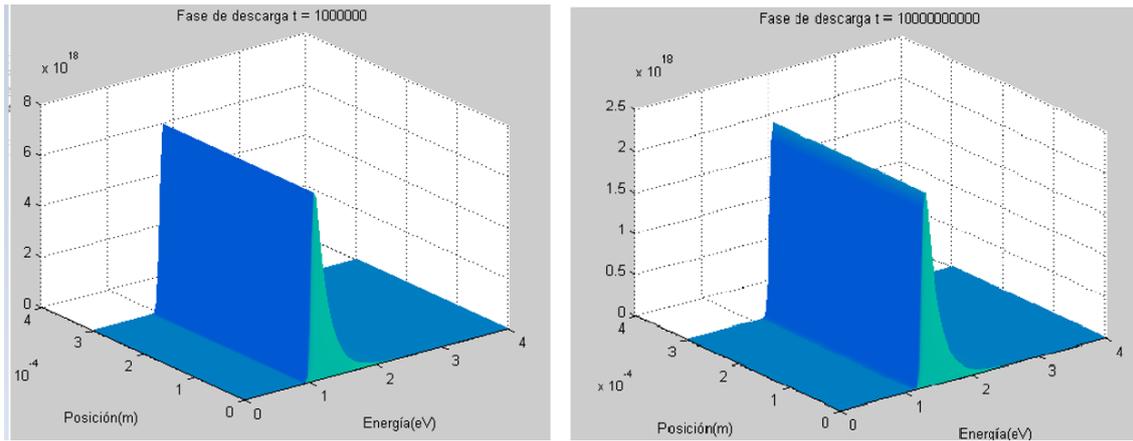


Figura 30. Evolución de la densidad de carga

En la figura 30 se aprecia la energía de demarcación que separa los estados donde se acumula la carga de aquellos donde existe un equilibrio entre carga capturada y carga emitida. Esto se debe a que el tiempo de emisión de las cargas es proporcional al exponente de la energía a la que están atrapadas. Nada más comenzar el proceso de carga, se atrapan instantáneamente los portadores de carga de acuerdo a la densidad de las trampas de energía, es decir, de manera exponencial, con la energía. Poco a poco, empieza a producirse el fenómeno de emisión de cargas, primero en trampas superficiales y luego en trampas profundas. Esta activación del fenómeno de emisión tiene como consecuencia la existencia de dos zonas claramente diferenciadas, una en la que la carga prácticamente permanece muy poco tiempo atrapada en las trampas, y por tanto no se acumula, y otra en la que la carga permanece atrapada porque todavía la emisión no se ha producido.

4.2.4. Transporte dispersivo

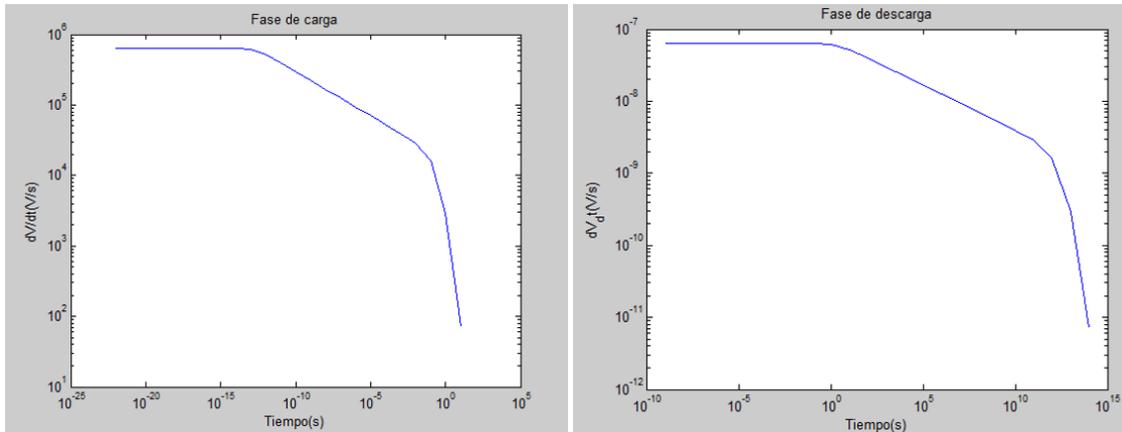


Figura 31. Derivada de potencial en función del tiempo, en escala logarítmica

Se observan las dos pendientes características de a gráfica $\ln \frac{dV}{dt} - \ln t$ el cambio de pendiente característico del fenómeno dispersivo (Figura 10), característico de materiales con distribución de trampas exponencial.

4.2.5. Densidad de corriente

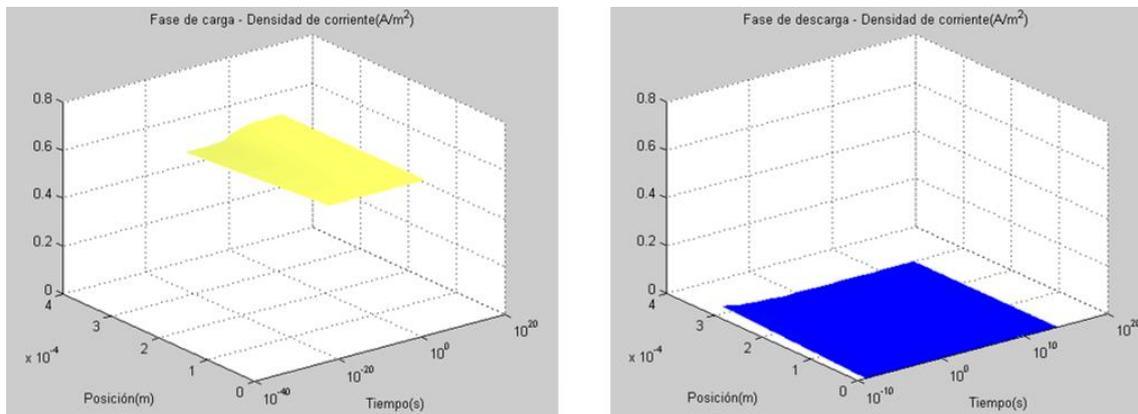


Figura 32. Evolución de la densidad de corriente

Para este valor de sección eficaz y de densidad de trampas, la mayoría de corriente inyectada sale del polímero. Sin embargo, para este valor de ν_0 esto no significa que no se atrapen cargas, de hecho en los tests 4.1. se comprueba que para valores de ν_0 nulos prácticamente la totalidad de la corriente quedaba atrapadas. En realidad, existe un gran número de cargas que se atrapan y que se emiten en todo momento, y el sistema tiende a un equilibrio dinámico, siendo para tiempos largos la corriente saliente igual a la corriente

entrante. En el proceso de descarga, la corriente disminuye rápidamente, estableciéndose a la salida una corriente próxima a 0 rápidamente.

4.2.6. Ratio entre corrientes absorbida y emitida

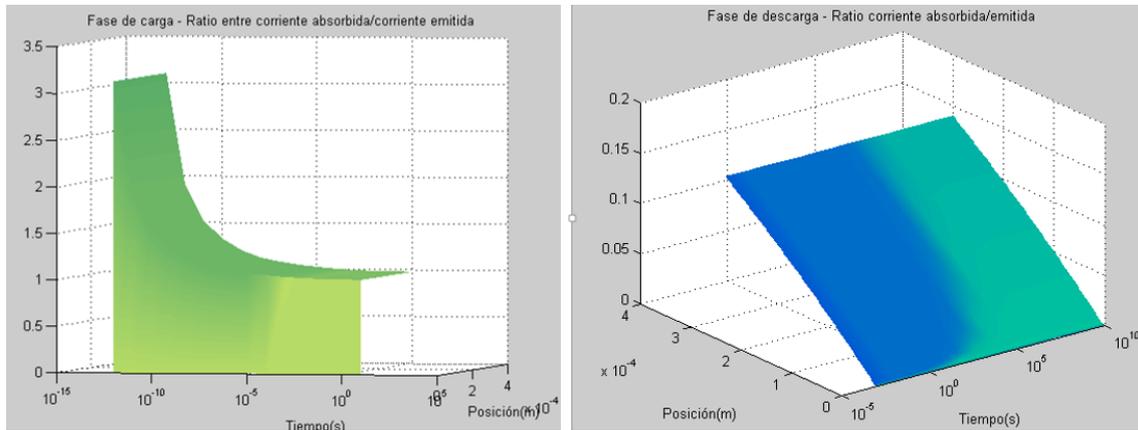


Figura 33. Ratio entre corriente absorbida y emitida

Al principio del proceso de carga no se emite corriente, debido a que el material está descargado. A medida que se va cargando, el material se va cargando y empieza a emitir. Se tiende a tener misma corriente absorbida que emitida en todo punto dentro del material. Durante la fase de descarga, en cada punto del material, únicamente se puede absorber la corriente creada por los portadores de carga que han abandonado trampas anteriores. Aunque sorprenda que el ratio permanezca constante con el tiempo, existe una explicación lógica. La corriente emitida disminuye con el tiempo debido a que los portadores de carga abandonan primero las trampas y luego el material. Por su parte, la corriente absorbida disminuye al mismo ritmo, debido a que depende únicamente de la corriente emitida, al no inyectarse corriente alguna.

4.3. Análisis de sensibilidad

Se analizan los resultados haciendo variar un parámetro, manteniendo el resto igual que en la sección 4.2.

4.3.1. Parámetros dependientes del material

Los siguientes parámetros dependen del tipo de polímero.

4.3.1.1. Sección eficaz

Valores de tensión al final del proceso de carga:

Sección eficaz s (m^2)	Tensión (kV)
10^{-19}	2,24
$2 \cdot 10^{-19}$	2,68
$5 \cdot 10^{-19}$	3,17
$7 \cdot 10^{-19}$	3,34
10^{-18}	3,52
$5 \cdot 10^{-18}$	4,42

Tabla 2. Tensión - sección eficaz

Para la región de trabajo en polímeros ($s \sim 10^{-19} - 5 \cdot 10^{-18}$) se observa una relación $V \propto \ln(0,55 s)$.

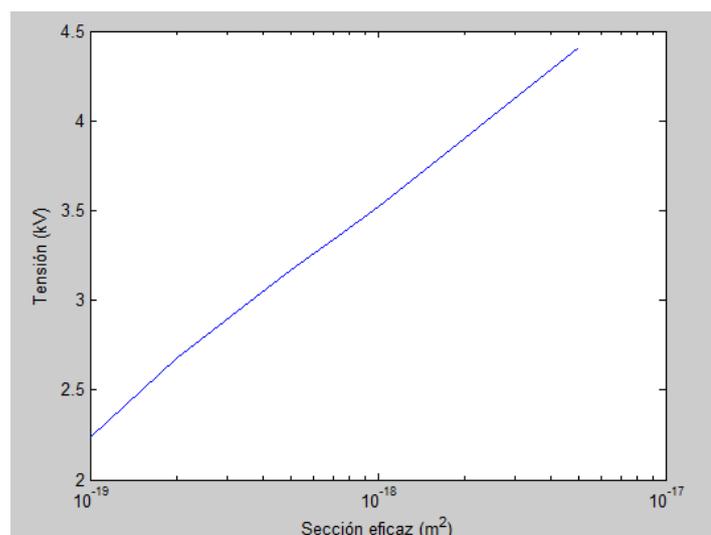


Figura 34. Tensión – sección eficaz

4.3.1.2. Frecuencia característica de emisión

Frecuencia característica ν_0 (s)	Tensión (kV)
0	159,84
10^{12}	4,84
$2 \cdot 10^{12}$	4,40
$5 \cdot 10^{12}$	3,87
$7 \cdot 10^{12}$	3,70
10^{13}	3,52

Tabla 3. Tensión – frecuencia característica de emisión

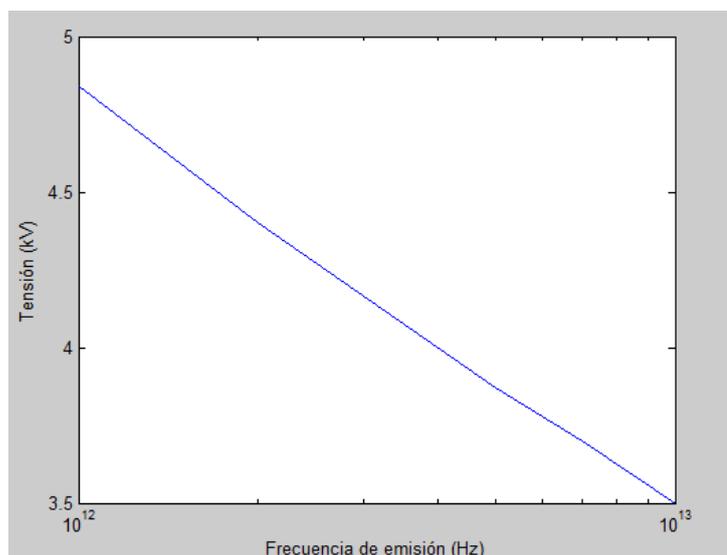


Figura 35: Tensión – Frecuencia característica

Se obtiene una relación logarítmica entre la tensión alcanzada y la frecuencia de emisión, de tipo $V \propto \ln(-0,58 \nu_0)$

4.3.1.3. Densidad de trampas

Densidad de trampas $N_0 (m^{-3})$	Tensión (kV)
10^{19}	0,07
10^{20}	0,70
10^{21}	7,05
10^{22}	70,46
10^{23}	704,48
10^{24}	7029,2

Tabla 4. Tensión - Densidad de trampas

Se obtiene una tensión proporcional a la densidad de trampas.

Debe destacarse el hecho de que tanto la sección eficaz como la densidad de trampas no dependen únicamente del material, sino también del dopaje al que ha sido sometido, así como del envejecimiento y otros factores. [XIN-91] Esto, unido a que en múltiples experiencias de carga y descarga de films poliméricos no se explicita el valor de estos dos parámetros, hacen que en nuestro programa exista cierta incertidumbre al calcular las tensiones. Una buena parametrización es necesaria si se quiere simular una experiencia real, y es por ello vital conocer los parámetros del material que se pretende estudiar.

En las tablas se aprecia que una buena parametrización de la densidad de trampas es crítica. Se sabe que los polímeros presentan una densidad entre los órdenes 10^{20} - 10^{24} y que crece con el dopaje del material. Sin embargo los órdenes de magnitud superiores del intervalo corresponden a polímeros semiconductores cuyo transporte de cargas escapa al estudiado en este proyecto, ya que en ellos intervienen fenómenos específicos como el efecto avalancha. Por tanto los polímeros de densidades de estados de los órdenes $10^{20} - 10^{21} m^{-3}$ son aquellos en los que nuestro modelo puede describir mejor el transporte de cargas puede describir. Polímeros como polietileno, poliyimida o polipropileno son algunos tipos de polímeros que suelen presentar densidades de estados en estos órdenes de magnitud.

En este sentido, tomando una densidad de trampas $N_0 (m^{-3}) = 1,47 \cdot 10^{20}$, que es la encontrada por Zhou [ZHOU11] para niveles de energía superficiales en un film de polietileno de baja densidad, sí que se obtienen valores en torno a 1 kV.

4.3.2. Variables de control

4.3.2.1. Corriente de inyección

Densidad de Corriente de inyección ($\mu\text{A m}^{-2}$)	Tensión (V)
10^6	3746,3
10^5	2522,7
10^4	903,30
10^3	127,58
100	13,32
10	1,34

Tabla 5. Tensión – Densidad de corriente

Se obtiene, para una densidad de corriente $j = 10^5 \mu\text{A m}^{-2}$, es decir una intensidad $I = 20 \mu\text{A}$ para $A = 2 \cdot 10^{-4} \text{m}^{-2}$, una tensión de 2,5 kV, valores algo superiores a los encontrados en procesos de carga en corona efectuados por diversos autores como Tabti [TABT15] o Aragonese [ARAA08] en condiciones algo diferentes pero comparables.

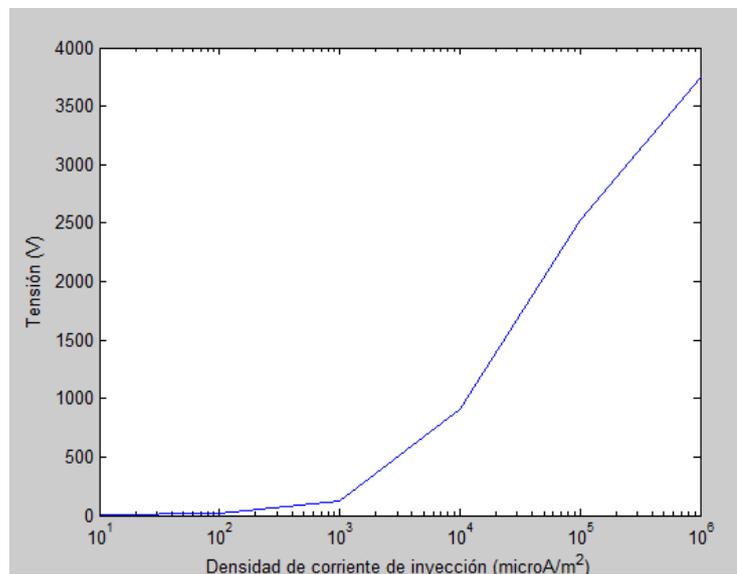


Figura 36: Tensión-Densidad de corriente de inyección

Para valores pequeños, la tensión es proporcional a la densidad de corriente. Para valores del intervalo de trabajo, la tensión sigue una relación logarítmica con la densidad de corriente.

4.3.2.2 Tiempo de carga

Tiempo de carga (s)	Tensión (kV)
10^3	3,534
10^2	3,534
10	3,52
10^0	3,08
10^{-1}	1,25
10^{-2}	0,219
10^{-3}	0,0308
10^{-4}	0,0424

Tabla 6. Tensión - tiempo de carga

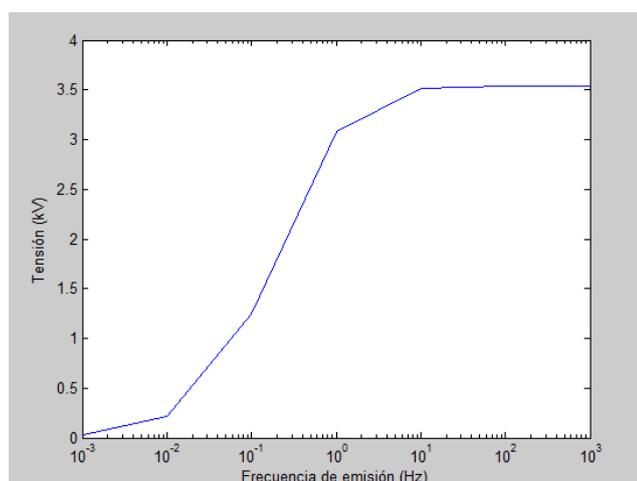


Figura 37. Tensión – tiempo de carga

Puede comprobarse que la elección de un tiempo de carga de 10 segundos es acertada, y que se puede considerar como el final del transitorio. Seguir cargando el film polimérico durante más tiempo carece de utilidad. Es importante que los parámetros estén bien dimensionados para que el tiempo de carga no sea demasiado alto. También es importante que el potencial deseado no se alcance a mitad del proceso transitorio, debido a que el rápido incremento dificulta su control.

4.3.3.3. Temperatura

La tasa de emisión es proporcional a $\exp(T)$.

Temperatura (K)	Tensión (kV)
285	4,27
290	4,01
300	3,52
310	3,10
400	0.972

Tabla 7. Tensión - temperatura

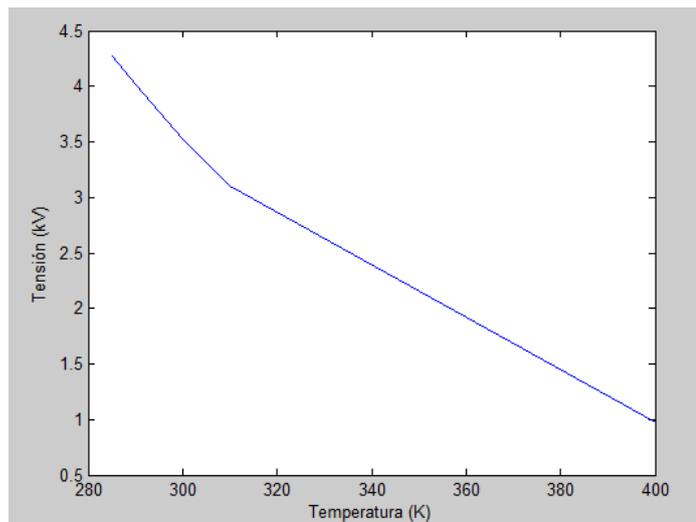


Figura 38. Tensión-temperatura

Se obtiene una diferencia de potencial proporcional a $\exp(-T)$.

Capítulo 5: Conclusiones

5.1. Conclusiones sobre la metodología

Los métodos utilizados han permitido obtener cualitativamente los fenómenos característicos del transporte de carga en materiales desordenados. No obstante, se pueden tener dudas de la convergencia de los resultados por la utilización de métodos explícitos. En este sentido, las siguientes versiones del programa podrían ir encaminadas a resolver el problema por métodos implícitos. Sin embargo, nada garantiza una mejora sustancial en los resultados. Los resultados encontrados en cada uno de los parámetros son los esperables, a partir de experiencias similares. La dinámica de la simulación responde perfectamente al proceso de atrapamiento de cargas en los materiales desordenados.

El hecho de haber utilizado dos métodos distintos, Euler y Heun, con propiedades de convergencia distintas, y haber obtenido una energía de demarcación que evoluciona como si la frecuencia característica fuera 6 veces superior a su valor real, plantea la posibilidad de que el problema no sea el método utilizado, sino que pueda haber algún error de otro tipo, por ejemplo, que se haya omitido algún término en el modelo. En cualquier caso, el hecho de que se obtengan los procesos de transporte dispersivo previstos, así como valores de corrientes, tensiones y tiempos de carga esperados valida el modelo utilizado.

Por otra parte, se han despreciado los efectos del campo eléctrico, lo que constituye una excelente aproximación en campos eléctricos de baja y media intensidad. Sin embargo, en campos eléctricos altos como los que se pueden dar en el film polimérico, de magnitudes de decenas de MV/m [GIAC99], los electrones pueden saltar con mayor facilidad a la banda de conducción y el transporte de cargas no puede describirse únicamente por los métodos estudiados en este proyecto. La física se vuelve mucho más compleja, y por tanto, es más complicado simular estos comportamientos. Las evoluciones de este trabajo deberían ir encaminadas en esta vía.

5.2. Conclusiones sobre los resultados

Aparecen errores debido en la evolución de la energía de demarcación que está ligeramente sobrerrepresentada. Parece ser que el coeficiente de emisión está sobrevalorado y que sus efectos en la simulación son equivalentes a utilizar un coeficiente de emisión 6 veces mayor al que en realidad se pretende simular. Por esta razón se recomienda utilizar un valor 6 veces menor del que se pretende estudiar. Cabe destacar que esta sobrevaloración del fenómeno de emisión es independiente del cambio de cualquier otro parámetro. En cualquier caso, múltiples autores señalan que en la realidad la relación de energía de demarcación no se cumple literalmente, aunque sí que se observa una tendencia parecida.

Por otra parte, los órdenes de magnitud obtenidos permiten realizar simulaciones obteniendo resultados característicos de procesos de carga reales. Así, se aprecian para tiempos de carga en torno a una decena de segundos, e intensidades de en torno a la centena de microamperios para obtener tensiones en torno a 2-3 kV. Tomando densidad de estados a energía superficiales $N_0 = 1,4 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ se obtienen valores ligeramente inferiores a 1 kV, que son muy característicos de experiencias de múltiples autores en films de polietileno y polipropileno.

Por otra parte, existe un grado de desconocimiento en los valores de N_0 y s que deben tomarse, porque dependen altamente del material. En muchos de los estudios de caída de potencial en films poliméricos estos valores no se explicitan, dificultando la comparación entre nuestro programa y las experiencias observadas.

5.3. Recomendaciones a estudios futuros

Para futuros estudios lo lógico sería intentar abordar el problema desde métodos puramente implícitos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que para conseguir una buena calidad en resultados es necesario efectuar una discretización en un número considerable de intervalos. Uno de los aspectos principales a tener en cuenta es el tiempo de resolución del programa. La resolución implícita implica, cuando existen varias ecuaciones, como es el caso, resolver un sistema de ecuaciones en cada momento. Si ya el programa actual puede a veces tardar algunos segundos en realizar algunos cálculos cuando se realizan en torno a 200 subdivisiones en espacio y energía, el tiempo de cálculo por esquemas puramente implícitos probablemente sea mucho mayor.

Por otra parte, uno de los aspectos más complicados esté conseguido, que es encontrar los intervalos correctos de utilización en los parámetros del problema. Debido a la gran cantidad de variables, la obtención de resultados incorrectos y la suma de errores debido a una errónea parametrización provocaban que el avance fuera realmente lento. Mi recomendación principal es que en el desarrollo de la nueva herramienta, se utilice este programa con el fin de poder estimar si los resultados que se obtienen al desarrollarlo son correctos o no.

Una vez modelado el nuevo programa, se debería pensar en incluir los efectos de los campos a gran intensidad, para lo que es necesario un estudio bibliográfico extenso debido a la gran cantidad de modelos existentes.

También puede ser interesante estudiar otras distribuciones de carga, como la gaussiana, además de estudiar la influencia de densidades de carga superficiales.

Capítulo 6: Bibliografía

[LOWE05] C. Löwe, X. Zhang, G. Kovacs, “Dielectric Elastomers in Actuator Technology”, *Advanced Engineering Materials*, volume 7, Issue 5, pp 361-367, 2005.

[BARC05] Y. Bar-Cohen, “Biomimetics: Biologically Inspired Technologies”, California Institute of Technology, 2005.

[FINK05] V.L. Finkenstadt, “Natural polysaccharides as electroactive polymers” , *Applied Microbiology and Biotechnology* 67: 735-745, 2005

[SHKI12] V.P. Shkilev, “An Extension of the Multiple-Trapping Model”, Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 2012.

[BROW14] T.E. Brown, H.E.H. LeMay, B.E. Bursten, C. Murphy, P. Woodward, M.E. Stotzfus, “Chemistry: The Central Science”, 2014.

[BARA06] S. Baranovski, “Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics”, Wiley, 2006.

[SILV82] M. Silver, G. Schoenherr, H. Baessler, “Dispersive Hopping Transport from an Exponential Energy Distribution of Sites”, *Physical Review Letters*, 02/1982

[MONR85] D. Monroe, “Hopping in exponential band tails”, *Phys. Rev. Lett*, Vol. 54.

[OELE12] J.O. Oelerich, “Theoretical Description of Charge Transport in Organic Semiconductor”, Philipps-Universität Marburg, 2012.

[DUSS04] A. Dussán, R.H. Buitrago, J.A. Schmidt, “Correlación de modelos de transporte de VRH para muestras de silicio microcristalino dopadas con boro”, INTEC – CONICET y UNL, Santa Fe, Argentina, 2004.

[VANH02] J.J. van Hapert, “Variable Range Hopping Conduction”, Universiteit Utrecht, 2002

[KASA07] S. Kasap, P. Capper, “Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials”, Springer, 2007.

[MOLI14] P. Molinié, “Comprendre la dynamique du transport de charges déposées sur un isolant désordonné”, Supélec, 2014.

[OREN81] J. Orenstein, M.A. Kastner, “Thermalization and recombination in amorphous semiconductors”, *Solid State Communications*, Volume 40, Issue 1, pp. 85-89.

[DAVI81] J.R. Davis, “Instabilities in MOS Devices”, *Electrocomponent Science Monographs Volume 1*, Gordon and Breach Science Publishers, 1981.

- [LEAD--] D. Leadley, University of Warwick, <http://www2.warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpags/ex5/bandstructure/>.
- [LESU--] J. Lesurf, University of St. Andrews, https://www.st-andrews.ac.uk/~www_pa/Scots_Guide/info/comp/conduct/movechrg/movechrg.htm
- [VANZ04] B. Van Zeghbroeck, “Principles of Semiconductor Devices”, University of Colorado, 2004.
- [CALI--] Calicut University Institute of Engineering & Technology, <http://cuiet.info/notes/chemistry/BandTheory.pdf>
- [MOLI95] P. Molinié, M. Goldman, J. Gattelet, “Surface Potential Decay on Corona-charged epoxy Samples due to Polarization Processes”, J. Phys. D: App. Phys., Vol. 28, No 8, , pp. 1601–1610, 1995
- [HERO09] L. Herous, M. Remadnia, M. Kachi, M. Nemancha “Decay of Electrical Charges on Polyethylene Terephthalate Surface”, Journal of Engineering Science and Technology Review 2 (1), pp 87-90, 2009
- [ARAA08] A. Aragoneses, M. Mudarra, J. Belana, J.A. Diego, “Study of dispersive mobility in polyimide by surface voltage decay measurements”, Polymer, 2008, vol.48, No.10, p. 2440-2443
- [BOUG15] A. Boughariou, G. Damamme, A. Kallel, “Evaluation of the effective cross-sections for recombination and trapping in the case of pure spinel”, Journal of Microscopy Volume 257, Issue 3, pages 201–207, March 2015.
- [ARAB08] A. Aragoneses, “Propiedades de atrapamiento y transporte de carga en poliimida”, ENTSEIAT, UPC, 2008.
- [BARB09] P. Barber, S. Balasubramanian, Y. Anguchamy, S. Gong, A. Wibowo, H. Gao, H.J. Ploehn* and H zur Loye, “Polymer Composite and Nanocomposite Dielectric Materials for Pulse Energy Storage”, Materials 2009, 2, 1697-1733
- [SEAN82] Donald A. Seanor (Editor), “Electrical Properties of Polymers”, Elsevier Inc. 1982.
- [GIAC99] J.A. Giacometti, S. Fedosov and M.m. Costa “Corona charging of polymers: recent advances on constant current charging”, Braz. J. Phys. vol.29 n.2 São Paulo June 1999
- [TABT15] B. Tabti et al., “Factors That Influence the Negative Corona Charging of Nonwoven Filter Media”, 2015.
- [XIN-91] Wang Xin-Sheng et al., “Electrical ageing of polypropylene film”, Proceedings of the 3rd International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, Page(s) 719 - 722 vol.2

[ZHOU11] T. Zhou, G.Chen, R. Liao, Z. Xu, “Charge trapping and detrapping in polymeric materials: Trapping parameters”, Journal of applied physics 110 , 043724 (2011).

Otras obras consultadas

Juan Martínez-Vega (Editor), “Dielectric Materials for Electrical Engineering”, Wiley, 2010.

P. Molinié, “Physique des matériaux isolants et des décharges électriques”, Supélec.

T. Blythe, D. Bloor, “Electrical Properties of Polymers”, Cambridge, 2008

O. Bonnaud, “Composants à Semiconducteurs : De la physique du solide aux transistors”, 2006.

Capítulo 7: Anexos

Anexo A: Código Matlab de la aplicación

2ª versión. Programa principal: Projet_heun.m

```
clc
clear all
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%NOTATION
% ch_parametre : parametre (phase de charge)
% parametre : parametre (phase de décharge)

%% I) Constantes et paramètres

%Paramètres du problème (SI)
L = 0.0003; %Longueur
Wm = 4*1.6*10^(-19); %Énergie maximale calculs. Attention si elle
est
%trop grande on perd précision de calcul.
W0 = 0.3*10^(-19); %énergie caractéristique distr. exp. pièges
tm_charge = 10; %temps finale de charge
tm_decharge = 10^10; %temps finale de décharge
JL = 0.65; %densité de courant (J/m^2)
s = 10^(-18); %section efficace des pièges
%Pour des valeurs grands de section efficace
%comme s>10*-16 pour JL=0.005
%le système devient instable

N0 = 5*10^20; %densité totale de pièges
ch_nu0 = 10^13; %fréquence caractéristique d'émission de pièges
PHASE DE CHARGE
nu0 = 10^13; %fréquence caractéristique d'émission de pièges PHASE
DE DÉCHARGE
T = 310; %temperature

epsilon = 2.036*10^(-11);
e = 1.6*10^(-19);
kb = 1.38*10^(-23);

Lc = 1/(s*N0);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%% II) a) DÉCOUPAGE DE L'ESPACE, DE L'ÉNERGIE ET DU TEMPS NECESSAIRE
% POUR LA DISCRETISATION

%On peut les faire varier
%Plus de subdivisions => Plus de précision, plus de temps de calcul
```

```

nb_sub_x = 150;      %% nb subdivisions x
nb_sub_w = 120;      %% nb subdivisions y
nb_sub_t = 14;      %% nb subdivisions z
hx = 1/nb_sub_x;
hw = 1/nb_sub_w;

x = [];
w = [];
t = [0];
ch_t = [0];

%a) L'espace et l'énergie sont decoupez en intervalles
%de même taille
for i=0:nb_sub_x
    x = [x i*L/nb_sub_x];
end

for i=0:nb_sub_w
    w = [w i*Wm/nb_sub_w];
end
w_eV = w/(1.6*10^(-19));

%b) Le temps est decoupe en une échelle logarithmique

for i=1:nb_sub_t
    ch_t = [ch_t tm_charge*10^(i-(nb_sub_t))];      %Charge
    t = [t tm_decharge*10^(i-(nb_sub_t))];      %Décharge
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%% III) PHASE DE CHARGE

ch_Jt = zeros (nb_sub_x+1, nb_sub_t+1);      %densité de courant
(phase de charge)
ch_Jt_cap = zeros (nb_sub_x+1, nb_sub_t+1);      %densité de courant de
capture
ch_Jt_em = zeros (nb_sub_x+1, nb_sub_t+1);      %densité de courant
d'émission
ch_rap_cap_em = zeros (1,nb_sub_t+1);      %rapport
ch_Jt_cap/ch_Jt_em
ch_rap_pieges_occuppes = zeros(nb_sub_x+1,nb_sub_w+1,nb_sub_t+1);
%rapport pièges occupés(pièges totales)
ch_V = zeros (1, nb_sub_t+1);      %Tension V0 (phase de
charge)
dch_V_dt = zeros (1, nb_sub_t);
Jt_aux2 = zeros (nb_sub_x+1, nb_sub_t+1);

ch_RHO = zeros (nb_sub_x+1, nb_sub_w+1, nb_sub_t+1);      %densité
énergétique des charges piégés
Jt = zeros (nb_sub_x+1, nb_sub_t+1);      %Phase
DÉCHARGE : Densité de courant
RHO = zeros (nb_sub_x+1, nb_sub_w+1, nb_sub_t+1);      %Phase
DÉCHARGE : densité énergétique

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

```

%CONDITIONS INITIALES PHASE DE CHARGE
%Densité de courant (x=0) = JL
%Densité énergétique = 0 partout

for k=1:nb_sub_t+1
    ch_Jt(1,k)=JL;
    for j=1:nb_sub_w+1
        ch_RHO(i,j,1) = 0;
    end
end

k = 1;
ch_V(1) = 1/epsilon*fV(L, k, nb_sub_x, nb_sub_w, x, ch_RHO, Wm, w);

%ALGORITHME PRINCIPAL (MÉTHODE DE RUNGE KUTTA EXPLICITE POUR
ch_Jt(i+1,k+1)
%MÉTHODE IMPLICITE POUR ch_RHO(i+1,j,k+1))

for k=1:nb_sub_t
    for i=1:nb_sub_x

        %CALCUL ch_Jt (MÉTHODE EXPLICITE DE RUNGE KUTTA)

        k1 = -fJtVar(i, k, nb_sub_w, w, T, kb, RHO, Wm, s, N0, W0, Jt,
t, e, ch_nu0);
        % Pour calculer k2, il faut avant estimer Jt et RHO en
x=x(i+1/2)
        % Jt_aux2(i,k+1) est l'estimation de Jt en x=x(i+1/2),
t=t(k+1)
        %RHO_aux2(i,k+1) est l'estimation de RHO en
x=x(i+1/2),t=t(k+1)
        Jt_aux2(i,k+1) = ch_Jt(i,k+1)+(x(i+1)-x(i))*k1;
        for j=1:nb_sub_w
            RHO_aux2(i,j,k+1) = (ch_RHO(i,j,k)+(ch_t(k+1)-
ch_t(k))*s*Jt_aux2(i,k+1)*N0*1/W0*exp(-w(j)/W0))/...
(1+(ch_t(k+1)-
ch_t(k))*(s*Jt_aux2(i,k+1)/e+ch_nu0*exp(-w(j)/(kb*T))));
            if ((N0*1/W0*exp(-w(j)/W0)-ch_RHO(i,j,k+1)/e)<0) %Car
terme de capture ne peut pas etre negatif
                RHO_aux2(i,j,k+1) = ch_RHO(i,j,k)/(1+(ch_t(k+1)-
ch_t(k))*ch_nu0*exp(-w(j)/(kb*T)));
            end
        end
        k2 = -fJtVar(i, k, nb_sub_w, w, T, kb, RHO_aux2, Wm, s, N0,
W0, Jt_aux2, t, e, ch_nu0);
        ch_Jt(i+1,k+1) = ch_Jt(i,k+1)+(x(i+1)-x(i))/2*(k1+k2);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

        %CALCUL ch_RHO (Méthode implicite)
        for j=1:nb_sub_w
            ch_RHO(i+1,j,k+1) = (ch_RHO(i+1,j,k)+(ch_t(k+1)-
ch_t(k))*s*ch_Jt(i+1,k+1)*N0*1/W0*exp(-w(j)/W0))/(1+(ch_t(k+1)-
ch_t(k))*(s*ch_Jt(i+1,k+1)/e+ch_nu0*exp(-w(j)/(kb*T))));
            if ((N0*1/W0*exp(-w(j)/W0)-ch_RHO(i+1,j,k+1)/e)<0) %Car
terme de capture ne peut pas etre negatif
                ch_RHO(i+1,j,k+1) = ch_RHO(i+1,j,k)/(1+(ch_t(k+1)-
ch_t(k))*ch_nu0*exp(-w(j)/(kb*T)));
            end
        end
    end
end

```

```

end

ch_rap_pieges_occuppes(i+1,j,k+1)=(ch_RHO(i+1,j,k+1)/e)/(N0*1/W0*exp(-
w(j)/W0));
end

%CALCUL RAPPORT COURANT EMISSION ET CAPTURE
ch_Jt_cap(i+1,k+1) = CourantCap(i, k, nb_sub_w, w, T, kb,
ch_RHO, Wm, s, N0, W0, ch_Jt, t, e);
ch_Jt_em(i+1,k+1) = CourantEm(i, k, nb_sub_w, w, T, kb,
ch_RHO, ch_nu0);
ch_rap_cap_em(i+1,k+1) =
ch_Jt_cap(i+1,k+1)/ch_Jt_em(i+1,k+1);
end

%Calcul Tension
ch_V(k+1) = 1/epsilon*fV(L, k+1, nb_sub_x, nb_sub_w, x, ch_RHO,
Wm, w);
dch_V_dt(k) = (ch_V(k+1)-ch_V(k))/(ch_t(k+1)-ch_t(k));
end
dch_V_dt

%% IV) PHASE DE CHARGE : OBTENTION DES COORDONEES DU DENSITÉ MAXIMUM
POUR CHAQUE INSTANT tk

ch_RHO_max_xt = []; %matrice dont chaque élément (x_i,t_k) est la
valeur maximale de la
%densité de charges ch_RHO en x_i à l'instant t_k

%Example: Élément (5,1). Densité de charges maximale en
x(5) et
% t(1)

ch_It = []; %Energie de démarcation : identifiant du vecteur
d'énergie où la densité de charge RHO est maximale
% en x_i à l'instant t_k

for k=1:nb_sub_t+1
[ch_Cxw,ch_Ixw] = max(ch_RHO(:,:,k),[],2);
ch_RHO_max_xt = [ch_RHO_max_xt ch_Cxw];
ch_It = [ch_It ch_Ixw];

[ch_RHO_max, ch_vect_coef_ligne] = max(ch_RHO_max_xt,[],1);
%ch_RHO_max (t_k): %vecteur dont chaque élément (t_k) est la
valeur de RHO maximale à l'instant t_k

%vect_coef_ligne (t_k) : Vecteur dont chaque élément est la valeur
%de l'identifiant de x pour RHOMax à l'instant t_k

ch_vect_x_p(k) = x(ch_vect_coef_ligne(k)); %Vecteur dont chaque
élément est la valeur de la composante
%de x pour RHOMax à
l'instant t_k

ch_vect_coef_colonne(k) = ch_It(ch_vect_coef_ligne(k),k);
%vecteur dont chaque élément (t_k) est la valeur de l'identifiant
%du valeur
d'énergie pour RHOMax à l'instant t_k

```

```

        ch_Wd (k) = w(ch_vect_coef_colonne (k));           %vecteur
d'énergies de démarcation en t=t(k)

end

%% V) REGRESSION PHASE CHARGE
%Pour la regression avec l'outil CurveFitting
%Si on veut une regression logarithmique il faut enlever t=0 du
vecteur t
%car log(0)=-inf

%Donc il faut faire un traitement

%ch_t_reg : vecteur t qui commence par l'élément suivant à t=0
%ch_RHO_max_reg : vecteur de densités énergétiques maximaux
%vect_Wd_reg : vecteur d'énergies de demarcation associé à ch_t_reg
% etc.

ch_t_reg = zeros(1,nb_sub_t);
ch_t_reg_reg = zeros(1,nb_sub_t-1);
ch_Wd_reg = zeros(1,nb_sub_t);
ch_RHO_max_reg = zeros(1,nb_sub_t);

for k=2:nb_sub_t+1
    ch_t_reg(k-1) = ch_t(k);
    ch_Wd_reg(k-1) = ch_Wd(k);
    ch_RHO_max_reg(k-1) = ch_RHO_max(k);
end

for k=2:nb_sub_t
    ch_t_reg_reg(k-1) = ch_t_reg(k);
end

ch_RHO_max_log_reg = log10(ch_RHO_max_reg);

ch_t_reg_log = log10(ch_t_reg);           %paramètre important à utiliser
en Curve Fitting

%% VI) PHASE DE DÉCHARGE
% On les mettra à partir de Jt(:,2)
% à partir de RHO(:, :, 2)

Jt = zeros (nb_sub_x+1, nb_sub_t+1);           %densité de courant
(phase de charge)
Jt_cap = zeros (nb_sub_x+1, nb_sub_t+1);       %densité de courant de
capture
Jt_em = zeros (nb_sub_x+1, nb_sub_t+1);       %densité de courant
d'émission
rap_cap_em = zeros (1,nb_sub_t+1);           %rapport
ch_Jt_cap/ch_Jt_em
rap_pieges_occuppes = zeros(nb_sub_x+1,nb_sub_w+1,nb_sub_t+1);
%rapport pièges occupés(pièges totales)
V = zeros (1, nb_sub_t+1);                   %Tension V0 (phase de
charge)
dV_dt = zeros (1, nb_sub_t);
dV2_dt = zeros (1,nb_sub_t-1);

```

```

for i=1:nb_sub_x+1
    Jt(i,1) = ch_Jt(i,nb_sub_t+1);
    for j=1:nb_sub_w+1
        RHO(i,j,1) = ch_RHO(i,j,nb_sub_t+1);
    end
end

Jt_aux2 = zeros (nb_sub_x+1, nb_sub_t+1);
Jt_aux3 = zeros (nb_sub_x+1, nb_sub_t+1);
Jt_aux4 = zeros (nb_sub_x+1, nb_sub_t+1);

RHO_aux2 = zeros (nb_sub_x+1, nb_sub_w+1, nb_sub_t+1);
RHO_aux4 = zeros (nb_sub_x+1, nb_sub_w+1, nb_sub_t+1);

k=1;

V(1) = 1/epsilon*fV(L, k, nb_sub_x, nb_sub_w, x, RHO, Wm, w);

for k=1:nb_sub_t
    if(k~=1)
        Jt(1,k)=0; %CONDITION LIMITE
    end
    for i=1:nb_sub_x
        if(k<=nb_sub_t)
            k1 = -fJtVar(i, k, nb_sub_w, w, T, kb, RHO, Wm, s, N0, W0,
Jt, t, e, nu0);

                % Pour calculer k2, il faut avant estimer Jt et RHO en
x=x(i+1/2)
                % Jt_aux2(i,k+1) est l'estimation de Jt en x=x(i+1/2),
t=t(k+1)
                %RHO_aux2(i,k+1) est l'estimation de RHO en
x=x(i+1/2),t=t(k+1)
                Jt_aux2(i,k+1) = Jt(i,k+1)+(x(i+1)-x(i))*k1;
                for j=1:nb_sub_w
                    RHO_aux2(i,j,k+1) = (RHO(i,j,k)+(t(k+1)-
t(k))*s*Jt_aux2(i,k+1)*N0*1/W0*exp(-w(j)/W0))/(1+(t(k+1)-
t(k))*(s*Jt_aux2(i,k+1)/e+nu0*exp(-w(j)/(kb*T))));
                    if ((N0*1/W0*exp(-w(j)/W0)-RHO(i,j,k+1)/e)<0)
%INCOHERENT PHYSIQUEMENT CAR TERME DE CAPTURE NEGATIVE
                    RHO_aux2(i,j,k+1) = RHO(i,j,k)/(1+(t(k+1)-
t(k))*nu0*exp(-w(j)/(kb*T)));
                    end
                end
                k2 = -fJtVar(i, k, nb_sub_w, w, T, kb, RHO_aux2, Wm, s,
N0, W0, Jt_aux2, t, e, nu0);
                Jt(i+1,k+1) = Jt(i,k+1)+(x(i+1)-x(i))/2*(k1+k2);
                for j=1:nb_sub_w
                    RHO(i+1,j,k+1) = (RHO(i+1,j,k)+(t(k+1)-
t(k))*s*Jt(i+1,k+1)*N0*1/W0*exp(-w(j)/W0))/(1+(t(k+1)-
t(k))*(s*Jt(i+1,k+1)/e+nu0*exp(-w(j)/(kb*T))));
                    if ((N0*1/W0*exp(-w(j)/W0)-RHO(i+1,j,k+1)/e)<0)
%INCOHERENT PHYSIQUEMENT CAR TERME DE CAPTURE NEGATIVE
                    RHO(i+1,j,k+1) = RHO(i+1,j,k)/(1+(t(k+1)-
t(k))*nu0*exp(-w(j)/(kb*T)));
                    end

rap_pieges_occupes(i+1,j,k+1)=(RHO(i+1,j,k+1)/e)/(N0*1/W0*exp(-
w(j)/W0));
                end
            end
        end
    end
end

```

```

%%CALCUL RAPPORT COURANT ABSORBÉ/EMIS

    Jt_cap(i+1,k+1) = CourantCap(i, k, nb_sub_w, w, T, kb, RHO,
Wm, s, N0, W0, Jt, t, e);
    Jt_em(i+1,k+1) = CourantEm(i, k, nb_sub_w, w, T, kb, RHO,
nu0);
    rap_cap_em (i+1,k+1) = Jt_cap(i+1,k+1)/Jt_em(i+1,k+1);
    end
end
V(k+1) = 1/epsilon*fV(L, k+1, nb_sub_x, nb_sub_w, x, RHO, Wm, w);
dV_dt(k) = (ch_V(k+1)-ch_V(k))/(t(k+1)-t(k));
if(k>1)
dV2_dt(k-1) = (dV_dt(k)-dV_dt(k-1))/(t(k)-t(k-1));
end
end
dV_dt

%% VII) PHASE DE DÉCHARGE OBTENTION DE COORDONEES DU DENSITÉ MAXIMUM
POUR CHAQUE INSTANT tk

RHO_max_xt = []; %matrice dont chaque élément (x_i,t_k) est la
valeur maximale de la
    %densité de charges RHO en x_i à l'instant t_k

    %Example: Élément (5,1). Densité de charges maximale en
x(5) et
    % t(1)

It = []; %Energie de démarcation : valeur d'énergie où la densité
de charge RHO est maximale
    % en x_i à l'instant t_k

for k=1:nb_sub_t+1
    [Cxw, Ixw] = max(RHO(:, :, k), [], 2);
    RHO_max_xt = [RHO_max_xt Cxw];
    It = [It Ixw];

    [RHO_max_t, vect_coef_ligne] = max(RHO_max_xt, [], 1);
    %RHO_max_t (t_k): %vecteur dont chaque élément (t_k) est la valeur
de RHO maximale à l'instant t_k

    %vect_coef_ligne (t_k) : Vecteur dont chaque élément est la valeur
%de l'identifiant de x pour RHOMax à l'instant t_k

    vect_x_p (k) = x(vect_coef_ligne (k)); %Vecteur dont chaque
élément est la valeur de la composante
    %de x pour RHOMax à
l'instant t_k

    vect_coef_colonne(k) = It(vect_coef_ligne (k),k); %vecteur
dont chaque élément (t_k) est la valeur de l'identifiant
    %du valeur
d'énergie pour RHOMax à l'instant t_k
    Wd (k) = w(vect_coef_colonne (k)); %vecteur dont
chaque élément (t_k) est la composante de l'énergie pour RHOMax à
l'instant
    %l'instant
t_k (vecteur d'énergies de demarcation)
end

```

```

%% VII) REGRESSION PHASE DE DÉCHARGE
%Pour la regression avec l'outil CurveFitting
%Si l'on veut une regression logarithmique il faut enlever t=0 du
vecteur t
%car log(0)=-inf

%Donc il faut faire un traitement

%ch_t_reg : vecteur t qui commence par l'élément suivant à t=0
%Wd_reg : vecteur d'énergies de demarcation associé à ch_t_reg
% etc.

t_reg = zeros(1,nb_sub_t);
ch_t_reg_reg = zeros(1,nb_sub_t-1);
Wd_reg = zeros(1,nb_sub_t);
RHO_max_t_reg = zeros(1,nb_sub_t);

for k=2:nb_sub_t+1
    t_reg(k-1) = t(k);
    Wd_reg(k-1) = Wd(k);
    RHO_max_t_reg(k-1) = RHO_max_t(k);
end

for k=2:nb_sub_t
    ch_t_reg_reg(k-1) = ch_t_reg(k);
end

% figure
t_reg_log = log10(t_reg);
% plot (t_reg_log, Wd_reg)

% figure
% loglog (t, RHO_max_t)
% xlabel('Tiempo')
% ylabel('Densité de charge locale maximale')

%% IX) FIGURES
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Astuces pour une meilleure utilisation
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Ctrl+c : arreter la simulation
%Selectionner des lignes + Ctrl+R : mettre en commentaire (utile pour
les
%figures
%Selectionner des lignes + Ctrl+T : enlever les parties en commentaire

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Fase de carga
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
figure
plot (ch_t, ch_V)
title('Fase de carga')
xlabel('Tiempo(s)')
ylabel('Tensión(V)')

figure

```

```

semilogx (ch_t, ch_V)
title('Fase de carga')
xlabel('Tiempo(s)')
ylabel('Tensión(V)')

figure
loglog (ch_t, ch_V)
title('Fase de carga')
xlabel('Tiempo(s)')
ylabel('Tensión(V)')

figure
semilogx(ch_t, ch_Wd)
title('Fase de carga')
ylabel('Energía de demarcación (J)')
xlabel('Tiempo(s)')

figure
surf (ch_t,x, ch_Jt);
set(gca,'xscale','log')
title('Fase de carga - Densidad de corriente(A/m^2)')
colormap('summer')
ylabel('Posición(m)')
xlabel('Tiempo(s)')
shading interp

figure
loglog (ch_t_reg, dch_V_dt)
title('Fase de carga')
xlabel('Tiempo(s)')
ylabel('dV/dt (V/s)')

dch_V_dt_reg = zeros(1,nb_sub_t);
dV_dt_reg = zeros(1,nb_sub_t);
dch_V_dt_reg_log = zeros(1,nb_sub_t);
dV_dt_reg_log = zeros(1,nb_sub_t);

figure
surfl (ch_t,x, ch_rap_cap_em);
set(gca,'xscale','log')
title('Fase de carga - Ratio entre corriente absorbida/corriente
emitida')
ylabel('Posición(m)')
xlabel('Tiempo(s)')
colormap('summer')
shading interp

figure
for k = 1:nb_sub_t+1
    surfl (w_eV,x, ch_rap_pieges_occupes(:, :, k));
    title(['Fase de carga - Ratio trampas ocupadas/totales t =',
num2str(ch_t(k))])
    ylabel('Posición(m)')
    xlabel('Energía (eV)')
    colormap('summer')
    shading interp
    pause(1);
end

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%PHASE DE DECHARGE
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
figure
plot (t, V)
title('Fase de descarga')
xlabel('Tiempo(s)')
ylabel('Tensión(V)')

figure
semilogx (t, V)
title('Fase de descarga')
xlabel('Tiempo(s)')
ylabel('Tensión(V)')

figure
loglog (t, V)
title('Fase de descarga')
xlabel('Tiempo(s)')
ylabel('Tension(V)')

figure
loglog (t_reg, dV_dt)
title('Fase de descarga')
xlabel('Tiempo(s)')
ylabel('dV_dt (V/s)')

figure
semilogx(t, Wd)
title('Fase de descarga')
ylabel('Energía de demarcación (J)')
xlabel('Tiempo')

figure
surf (t,x, Jt);
set(gca,'xscale','log')
title('Fase de descarga - Densidad de corriente(A/m^2)')
colormap('winter')
ylabel('Posición(m)')
xlabel('Tiempo(s)')
shading interp

figure
surfl (t,x, rap_cap_em);
set(gca,'xscale','log')
title('Fase de descarga - Ratio corriente absorbida/emitada')
ylabel('Posición(m)')
xlabel('Tiempo(s)')
colormap('winter')
shading interp

figure
for k = 1:nb_sub_t+1
    surfl (w_eV,x, rap_pieges_occupes(:, :, k));
    title(['Fase de descarga - Rapport pieges remplis/pieges totales t
=' , num2str(t(k))])
end

```

```

        ylabel('Posición(m)')
        xlabel('Energie(eV)')
        colormap('winter')
        shading interp
        pause(1);
end

% SIMULATION

figure
for k = 1:nb_sub_t+1
    surf(w_eV,x,ch_RHO(:,:,k))
    title(['Fase de carga t = ', num2str(ch_t(k))])
    ylabel('Posición(m)')
    xlabel('Energía(eV)')
    colormap('summer')
    shading interp
    pause(1);
end

for k = 1:nb_sub_t+1
    surf(w_eV,x,RHO(:,:,k))
    title(['Fase de descarga t = ', num2str(t(k))])
    ylabel('Posición(m)')
    xlabel('Energía(eV)')
    colormap('winter')
    shading interp
    pause(1);
end

```

Funciones necesarias

Cálculo integral

```
function y = fJtVar(i, k, nb_sub_w, w, T, kb, RHO_init, Wm, s, N0, W0,
Jt_init, t, e, nu0)
% INTEGRATION NUMERIQUE SIMPLE
somme = 0;
incog = zeros (nb_sub_w+1);
for j = 1:(nb_sub_w-1)
    if ((N0*1/W0*exp(-w(j)/W0)-RHO_init(i,j,k+1)/e)<0)
        inconnue = -nu0*exp(-w(j)/(kb*T))*RHO_init(i,j,k+1);
    else
        inconnue = s*Jt_init(i,k+1)*(N0*1/W0*exp(-w(j)/W0)-
RHO_init(i,j,k+1)/e)-nu0*exp(-w(j)/(kb*T))*RHO_init(i,j,k+1);
    end
    somme = somme+(w(j+1)-w(j))*inconnue;
end

y=somme;
```

Cálculo de tensiones

```
function y = fV(L, k, nb_sub_x, nb_sub_w, x, RHO, Wm, w)
% INTEGRATION NUMERIQUE SIMPLE
somme_w = zeros (1,nb_sub_x+1);
somme_x = 0;

for i = nb_sub_x:-1:2
    somme_w(i)=0;
    for j = 2:nb_sub_w+1
        inconnue_w = RHO(i,j,k);
        somme_w(i) = somme_w(i) + (w(j)-w(j-1))*inconnue_w;
    end

    inconnue_x = (L-x(i))*somme_w(i);
    somme_x = somme_x+(x(i)-x(i-1))*inconnue_x;
end

y=somme_x;
```

Corriente capturada (a completar)

```
function y = CourantCap(i, k, nb_sub_w, w, T, kb, RHO_init, Wm, s, N0,
W0, Jt_init, t, e);

somme = 0;
incog = zeros (nb_sub_w+1);
for j = 1:(nb_sub_w-1)
    if ((N0*1/W0*exp(-w(j)/W0)-RHO_init(i,j,k+1)/e)<0)
        inconnue = 0;
    else
        inconnue = s*Jt_init(i+1,k+1)*(N0*1/W0*exp(-w(j)/W0)-
RHO_init(i+1,j,k+1)/e);
    end
end
```

```

end
somme = somme+(w(j+1)-w(j))*inconnue;
end
y=somme;

```

Corriente absorbida (a completar)

```
function y = CourantEm(i, k, nb_sub_w, w, T, kb, RHO_init, nu0)
```

```

somme = 0;
incog = zeros (nb_sub_w+1);
for j = 1:(nb_sub_w-1)
    inconnue = nu0*exp(-w(j)/(kb*T))*RHO_init(i+1,j,k+1);
    somme = somme+(w(j+1)-w(j))*inconnue;
end

```

```
y=somme;
```

Nota: estas dos funciones permiten calcular el ratio entre corrientes, pero por separado deben mejorarse para poder permitir calcular la corriente total absorbida y la corriente total emitida en cada punto.

1^a versión: Algoritmo principal.

```
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%% III) PHASE DE CHARGE
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
for k=1:nb_sub_t
    for i=1:nb_sub_x
        if(k<=nb_sub_t)
            ch_Jt(i+1,k+1) = ch_Jt(i,k+1)-(x(i+1)-x(i))*fJtVar(i, k,
nb_sub_w, w, T, kb, ch_RHO, Wm, s, N0, W0, ch_Jt, t, e, ch_nu0);
            for j=1:nb_sub_w
                ch_RHO(i+1,j,k+1) = (ch_RHO(i+1,j,k)+(ch_t(k+1)-
ch_t(k))*s*ch_Jt(i+1,k+1)*N0*1/W0*exp(-w(j)/W0))/(1+(ch_t(k+1)-
ch_t(k))*(s*ch_Jt(i+1,k+1)/e+ch_nu0*exp(-w(j)/(kb*T))));
                if ((N0*1/W0*exp(-w(j)/W0)-ch_RHO(i+1,j,k+1)/e)<0)
%INCOHERENT PHYSIQUEMENT CAR TERME DE CAPTURE NEGATIVE
                    ch_RHO(i+1,j,k+1) = ch_RHO(i+1,j,k)/(1+(ch_t(k+1)-
ch_t(k))*ch_nu0*exp(-w(j)/(kb*T)));
                end
            end
            ch_rap_pieges_occupes(i+1,j,k+1)=(ch_RHO(i+1,j,k+1)/e)/(N0*1/W0*exp(-
w(j)/W0));
            end
            ch_Jt_cap(i+1,k+1) = (x(i+1)-x(i))*CourantCap(i, k, nb_sub_w,
w, T, kb, ch_RHO, Wm, s, N0, W0, ch_Jt, t, e);
            ch_Jt_em(i+1,k+1) = (x(i+1)-x(i))*CourantEm(i, k, nb_sub_w, w,
T, kb, ch_RHO, ch_nu0);
            ch_rap_cap_em(i+1,k+1) =
ch_Jt_cap(i+1,k+1)/ch_Jt_em(i+1,k+1);
            end
            end
            ch_V(k+1) = 1/epsilon*fV(L, k+1, nb_sub_x, nb_sub_w, x, ch_RHO,
Wm, w);
            dch_V_dt(k) = (ch_V(k+1)-ch_V(k))/(ch_t(k+1)-ch_t(k))
        end
    end
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
```

```

%%.....
%% VI) PHASE DE DÉCHARGE
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....

for k=1:nb_sub_t
    for i=1:nb_sub_x
        if(k<=nb_sub_t)
            Jt(i+1,k+1) = Jt(i,k+1)-(x(i+1)-x(i))*fJtVar(i, k,
nb_sub_w, w, T, kb, RHO, Wm, s, NO, W0, Jt, t, e, nu0);
            for j=1:nb_sub_w
                RHO(i+1,j,k+1) = (RHO(i+1,j,k)+(t(k+1)-
t(k))*s*Jt(i+1,k+1)*NO*1/W0*exp(-w(j)/W0))/(1+(t(k+1)-
t(k))*(s*Jt(i+1,k+1)/e+nu0*exp(-w(j)/(kb*T))));
                if ((NO*1/W0*exp(-w(j)/W0)-RHO(i+1,j,k+1)/e)<0)
%INCOHERENT PHYSIQUEMENT CAR TERME DE CAPTURE NEGATIVE
                    RHO(i+1,j,k+1) = RHO(i+1,j,k)/(1+(t(k+1)-
t(k))*nu0*exp(-w(j)/(kb*T)));
                end
            end
            ch_rap_pieges_occupes(i+1,j,k+1)=(RHO(i+1,j,k+1)/e)/(NO*1/W0*exp(-
w(j)/W0));
            end
            Jt_cap(i+1,k+1) = (x(i+1)-x(i))*CourantCap(i, k, nb_sub_w, w,
T, kb, RHO, Wm, s, NO, W0, Jt, t, e);
            Jt_em(i+1,k+1) = (x(i+1)-x(i))*CourantEm(i, k, nb_sub_w, w, T,
kb, RHO, nu0);
            rap_cap_em(i+1,k+1) = Jt_cap(i+1,k+1)/Jt_em(i+1,k+1);
            end
        end
        V(k+1) = 1/epsilon*fV(L, k+1, nb_sub_x, nb_sub_w, x, RHO, Wm, w)
        dV_dt(k) = (ch_V(k+1)-ch_V(k))/(t(k+1)-t(k))
    end

%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....
%%.....

```