UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

USP / IFQSC / SBI
8-2-000421

LUIZ ERNESTO CARRANO DE ALMEIDA

Estudo de Transportes Dispersivos em Dielétricos

Tese apresentada ao IFQSC, para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Dr. Guilherme F. Leal Ferreira

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

SÃO CARLOS 1979

À memória de meu pai

À minha mãe

À Maria Alice
e meus filhos
Caroline,
Luiz Gustavo
e Janaína

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Física e Ciência dos Materiais pela acolhida fraterna.

Aos Profs. Sérgio Mascarenhas de Oliveira e Milton F. de Souza pelo apoio recebido.

Aos professores do Grupo de Eletretos: Milton Soares de Campos, Roberto Mendonça Faria, José Alberto Giacometti e Mariangela Tassinari de Figueiredo pela convivência proporcionada.

Ao Prof. Bernhard Gross pelo interesse e estímulo constante.

À Srta. Giannina Ricci pelo paciente trabalho de datilografia.

Ao Prof. Sylvio Goulart Rosa Jr. pela sua amizade e seu incentivo no decorrer deste trabalho.

Ao Prof. Guilherme Fontes Leal Ferreira, orientador desta tese, pelos ensinamentos recebidos, pela sua autenticidade e paciência e principalmente pela amizade a cada instante demonstrada no decorrer de todos esses anos.

INDICE

Abstract.....I
Contribuições Originais.....II
Introdução.....III

Capítulo I - Efeitos anômalos em transporte de cargas em materiais amorfos.....1
I. Técnica experimental e resultados 2
II.a Transporte elétrico via "Estados Localizados" com um "Passeio ao Acaso".....8
II.b Passeio ao Acaso Contínuo no tempo em materiais amorfos.....11
III. A equivalência entre o CTRW e o modelo de estados estendidos e armadilhas.....29

Capítulo II - Análise de processos Semi-Markowianos quando se consideram efeitos de carga espacial.....34
I. Modelo de saltos com taxas de transição dependentes do tempo e posição.....35
II. Equivalência entre o CTRW e o modelo de estados estendidos e armadilhas.....43
III. Soluções exatas e aproximadas para processos de transporte Semi-Markowianos a partir do conhecimento da solução Markowiana.....45
IV.a. Processos Quasi-Markowianos.....52
IV.b. Sólido amorfo com dois processos de condução como um processo Quase-Markowiano 59
V. Sólido amorfo com dois processos de condução, por saltos através de armadilhas e por estados estendidos.....67
VI. Análise de condições estacionárias.....71

Capítulo III - Aplicação do método da substituição funcional.....74
I. Sólido amorfo sem armadilha sob ação de um campo elétrico alto.....75

II. Sólido amorfo como armadilhas sob a ação de um campo elétrico alto.....84
III. Descarga corona em sólidos amorfos.....89

Capítulo IV - Aplicação da transformada iterada de - Laplace na obtenção das soluções das equações de transporte Semi-Markowiano.....97
I.a A transformada iterada de Laplace.....98
I.b Aplicação do método T.I. para o problema de transporte de cargas em campo alto.....99
II. Aplicação do método T.I. ao problema de campo alto.....105
III. Aplicação do método T.I. ao transporte de cargas em campo qualquer.....109

Capítulo V - Resultados para problemas com armadilhas pela aplicação do método da substituição funcional 116
I. Sólido com um nível de armadilhas profundas, sob campo alto.....117
II. Método da substituição funcional aplicado ao estudo do decaimento do potencial em sólidos com armadilhas e escape - soluções aproximadas.....120
II.a. Armadilhas profundas.....121
II.b. Armadilhas com probabilidade de escape.....124

Conclusão.....IV
Referências.....V

ABSTRACT

The continuous Time Randon Walk developed by Scher and Montroll is generalized in order to include space and time transitions rates. Taking the continuum limit in the nandon walk equations a general equation for space charge transport is obtained.

The equivalence between hopping and transport via extended states with traps is shown to hold in the space charge case. An analysis of a transport process with two simultaneous conduction process, one by trapping and extended states and the other by hopping via traps, is carried out.

The Functional Substitution Method (FSM) is introduced in order to get semi-markofian results from Markofian solutions.

Specific exact solutions are obtained in the high field case and approximated ones in the space charge case. An approximated analytical solution for the superficial potential decay of a solid with traps charged by Corona is given by use of FSM.

CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS

Constituem contribuições originais deste trabalho:

1 - *A formulação de uma Teoria de Passeio ao Acaso Contínuo no Tempo onde as taxas de transição dependem do tempo e da posição. Através da passagem ao contínuo*[35] *esse modelo por saltos fornece a equação mais geral que rege o transporte de cargas em excesso em dielétricos, a Equação de Fokker-Planck Generalizada.*

2 - *A demonstração da equivalência matemática entre o modelo de saltos utilizado na formulação da Teoria de Passeio ao Acaso Contínuo no Tempo com taxas de transição dependentes do tempo e posição e o modelo de estados estendidos e armadilhas.*

3 - *O estudo de dois processos de condução simultâneos em um dielétrico, por armadilhas e estados estendidos e por saltos via armadilhas.*

4 - *A formulação de um método geral - Método de Substituição funcional - para se obter a solução das equações que regem o processo de transporte de cargas Semi-Markowiano, através do resultado Markowiano. Para problemas em campo alto o método é exato e quando efeitos de carga espacial são considerados, aproximado.*

5 - *A demonstração de que o Método da Iterada de Laplace pode ser aplicado para a obtenção de soluções para processos de transporte Semi-Markowianos.*

6 - *A solução aproximada do decaimento do potencial de superfície em sólidos com um nível de armadilhas com probabilidade de escape, carregados por descarga corona.*

A solução é obtida com o uso do Método da Substituição Funcional em primeira aproximação.

INTRODUÇÃO

Uma considerável informação experimental na física do transporte de cargas em sólidos amorfos tem sido desenvolvida[1-8] a partir dos anos 60 e mais recentemente estimulada pelos trabalhos de Pfister[77] usando a técnica de Tempo-de-vôo no estudo de foto-correntes dispersivas observadas nesses materiais quando submetidos à ação de um campo alto. No sentido de explicar tais efeitos Scher e Montroll[26] (SM) estabeleceram um modelo no qual o dielétrico é imaginado como um meio com locais distribuidos ao acaso, nos quais ocorrem saltos de portadores. Pela formulação de uma teoria geral de Passeio ao Acaso Contínuo no Tempo com probabilidades de transição que só dependem da posição - daqui para frente referido por CTRW* - a característica do meio é incluída na teoria através de uma função adequada $\psi(t)$, denominada função de distribuição de tempos de salto. Quando essa função é exponencial o processo de transporte é Markowiano e em caso contrário Semi-Markowiano.

Sob o estandarte da simplificação, a passagem para o contínuo[35] nas equações pertinentes do CTRW representou um passo além para o entendimento do processo de transporte.

Logo após a publicação de SM, Silver e Cohen[78] usando a técnica de simulação Monte Carlo mostraram que o modelo de armadilhas e estados estendidos também explicava efeitos dispersivos se fosse assumida uma distribuição de níveis exponencial. Finalmente a equivalência matemática entre os dois processos foi mostrada analiticamente por Schmidlin[57-58] e Noolandi[61-62], exaurindo a discussão em campo alto.

* CTRW - Continuous Time Randon Walk.

No Capítulo I é feita uma resenha dos resultados experimentais e uma revisão da parte teórica.

O corpo deste trabalho é constituído pelo Capítulo II onde o processo de transporte de cargas é analisado pela formulação de uma teoria de Passeio ao Acaso Contínuo no Tempo com probabilidades de transição dependentes do tempo e posição, generalizando as equações de SM.

Pela passagem ao contínuo[35] obtem-se a Equação de Fokker- Planck Generalizada e com seu uso mostra-se a equivalência matemática entre o modelo de saltos e o de armadilhas e estados estendidos, quando efeitos de carga espacial são considerados. Apresenta-se o Método da Substituição Funcional (SF) e estuda-se o transporte de portadores admitindo-se dois processos de condução simultâneos, um por armadilhas e estados estendidos e outro por saltos de armadilhas.

O Capítulo III é dedicado a aplicações do método SF em campo alto enquanto que o IV aborda a viabilidade do uso do Método da Iterada de Laplace[63] em conjunto com o da SF para a obtenção de soluções Semi-Markowianas.

O último capítulo abrange problemas com armadilhas e apresenta como resultado principal a expressão em primeira aproximação para o decaimento do potencial de superfície de um dielétrico com armadilhas e escape, carregado por descarga corona. Em cada capítulo é feita uma introdução onde os assuntos a serem tratados são colocados no contexto geral da tese.

CAPÍTULO I

EFEITOS ANÔMALOS EM TRANSPORTE DE CARGAS EM MATERIAIS AMORFOS

O deslocamento de cargas através de um material dielétrico faz um papel essencial em uma larga variedade de dispositivos gerados na indústria atual em campos tais como a gravação eletrostática, a produção de eletretos e isolantes elétricos.
Assim é que o desenvolvimento industrial, principalmente dos países desenvolvidos, tem polarizado a atenção de muitos pesquisadores motivando diversos trabalhos experimentais em materiais amorfos tanto minerais como orgânicos, dirigidos em essência à busca do entendimento do mecanismo de transporte nesses sólidos.

Neste capítulo passaremos em revista os resultados experimentais mais relevantes obtidos recentemente, bem como a teoria formulada por Scher e Montroll[26], o primeiro ensaio efetivo de se chegar a alguns conhecimentos da dinâmica dos processos de transporte em materiais amorfos.
A Secção I trata da técnica experimental mais utilizada e dos resultados enquanto que a II e a III discorrem sobre a formulação teórica desenvolvida.

I - TÉCNICA EXPERIMENTAL E RESULTADOS

TÓPICO 1 - Técnica experimental

Uma das formas de observação indireta das propriedades de transporte de cargas em isolantes é a medida de correntes transientes devidas à cargas injetadas nesses materiais.

Tais medidas são realizadas com o uso da técnica denominada " Tempo de vôo"[1-4], popularizada tanto por sua eficiência quanto pela simplicidade em termos experimentais, tendo sido aplicada entre outras, em pesquisas relacionadas com irradiação de dielétricos com elétrons de baixa energia[5-8].

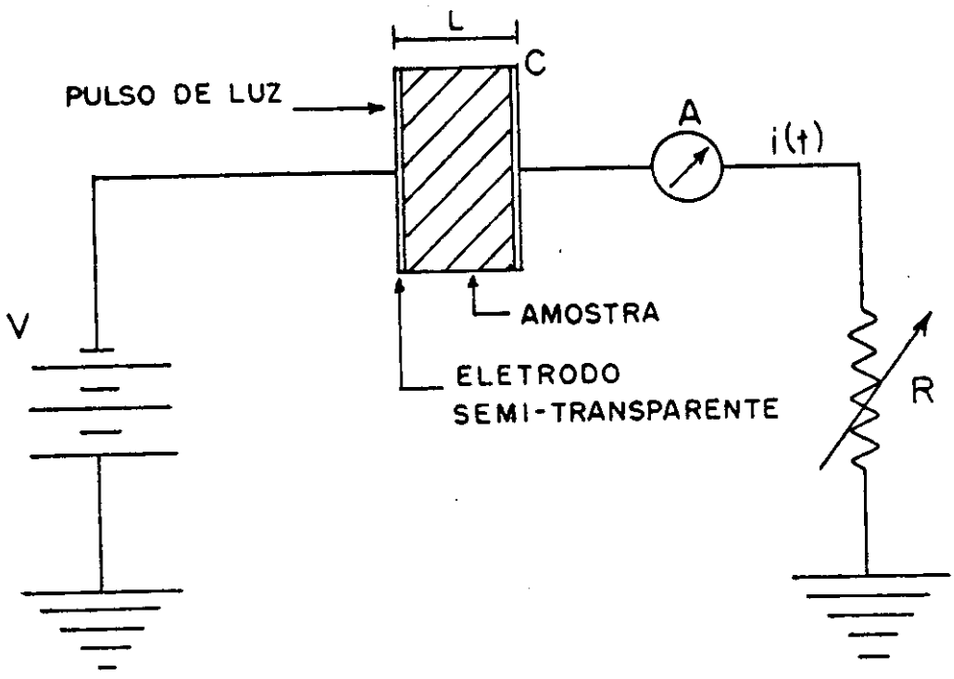
De uma maneira resumida o método consiste no seguinte:

Sendo a forma de amostra a de um filme fino, ela é colocada entre dois eletrodos, um deles semi-transparente.

Por ação de um pulso de luz através do eletrodo semi-transparente criam-se pares de cargas na superfície da amostra, gerando uma fina camada de portadores de um sinal, uma vez que as cargas de sinal oposto são absorvidas pelo eletródio iluminado.

A placa semi-transparente na qual ocorre a injeção é denominada eletrodo de frente e a duração do pulso de luz deve ser muito menor que o tempo de trânsito dos portadores o qual é definido como o tempo necessário para a camada de cargas atravessar toda a extenção da amostra, o que ocorre pela ação de um campo elétrico aplicado perpendicularmente à superfície maior da estrutura. O tempo de trânsito será daqui para frente representado por t_o .

A seguir tem-se um diagrama representativo da técnica de tempo-de-vôo.



Nossa descrição restringir-se-á ao caso usualmente tratado teórica e experimentalmente, ou seja, ao de um pequeno pulso de portadores na amostra e campo aplicado alto. Nessa situação, comumente referida por "Campo Alto", o campo associado às cargas em movimento é muito pequeno em comparação ao campo estabelecido pela fonte, de forma que o campo elétrico local é considerado constante em toda a estrutura. Se a constante de tempo RC do circuito externo é pequena em relação ao tempo de trânsito ($RC < t_0$), *a fonte de tensão d.c. é capaz de manter constante o campo através da amostra e a camada de portadores que nela se move induz uma corrente elétrica constante,* $j(t) = \sigma_0 v_d A / L$ *, no circuito externo.**

Na expressão de $j(t)$, σ_0 *é a carga em excesso,* A *a área dos eletrodos,* L *o comprimento da amostra,* v_d *a velocidade média de arrastamento da camada de cargas,* R *a resistência do circuito externo e* C *a capacitância da amostra. Assim, até o tempo de trânsito, o resul*

*O caso em que se tem $RC > t_0$ é denominado Modo de Voltagem[5,10].

tado que se espera obter para uma medida de corrente, é o de um valor constante. Após t_0 a corrente deve se anular, uma vez que todos os portadores deixam a amostra. Esse é o caso para medidas realizadas em S[1-4] e α-Se[12-15] à temperatura ambiente. (Vide figuras 1.2 e 1.3)

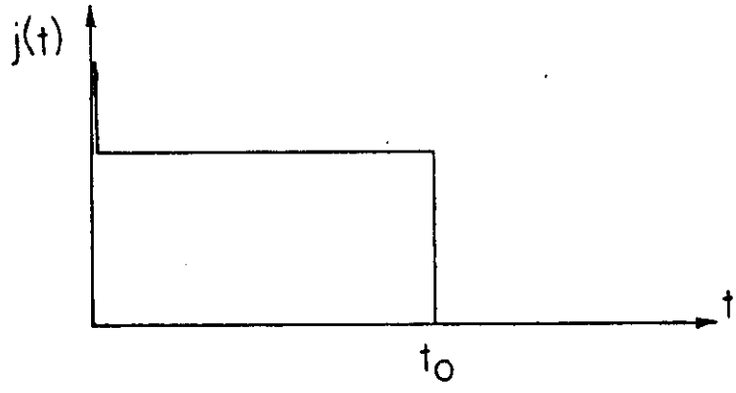


fig. 1.2 - Aspecto idealizado da medida de correntes transientes para uma fina camada de cargas que se move com velocidade constante e deixa a amostra em $t = t_0$.

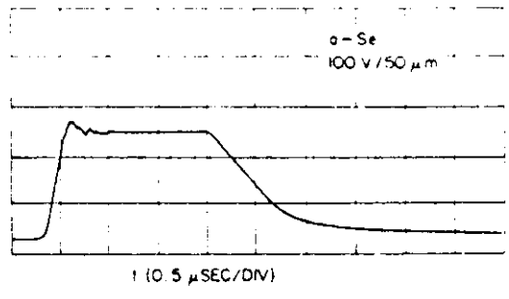


fig. 1.3 - Perfil de corrente em α-Se à temperatura ambiente. O tempo de trânsito é facilmente identificável. O "arredondamento do sinal em torno de t_0 é atribuido à dispersão nos tempos de chegada dos portadores, como resultado de flutuações estatísticas de eventos individuais que caracterizam o transporte.
(reprodução de Owen e Marshall[15]).

TÓPICO 2 - Resultados anômalos.

Contudo, em recentes experiências em a-Se[4,15,25] *à baixa temperatura e em uma classe cada vez maior de materiais amorfos à temperatura ambiente, tanto minerais como Selenide* ($AsSe_3$)[16-22], *quanto alguns compostos orgânicos dopados como o TNF-PKV*[23,24], *foram obtidos perfis de correntes que se desviam de maneira aguda da forma retangular.*

Conforme é indicado na fig.1.4, o sinal desvia-se da forma usual. Vê-se que a corrente cai rapidamente logo após a injeção do pulso, sendo seguida de uma região de transição que é formada por um "plateau". A seguir decai lentamente com o tempo, formando uma longa cauda.

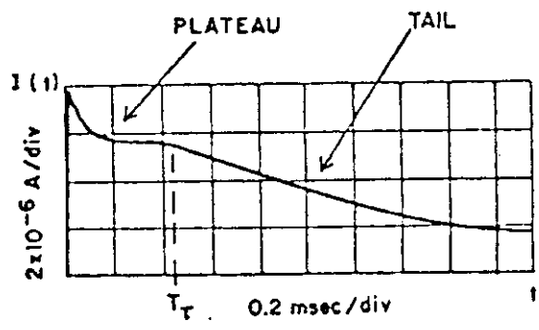


fig.1.4 - Traço de corrente medida em As_2Se_3. (reprodução do trabalho de Sher-Montroll[26]).

Na realidade, existe uma semelhança muito grande entre as distorções nos perfis de correntes medidas em todos esses materiais, havendo uma forte indicação de que o processo de decaimento deve ser o mesmo.

Se os dados experimentais, para cada amostra, são colocados numa escala logarítmica, a forma de decaimento é invariante. Em outras palavras, se a corrente é normalizada para $j(t)/j(t_s)$ * *e o tempo me*

* t_s é o tempo para o qual termina o "plateau" na fig.1.4, escolhido por alguns autores[26] como o tempo de trânsito.

dido em unidades relativas de t/t_τ, perfis de corrente obtidos tanto pela variação do campo elétrico aplicado, como pela variação da espessura da amostra, colapsam em apenas uma curva de forma invariante (ver fig. 1.5).

Esta invariância da forma de decaimento foi denominada UNIVERSALIDADE[23,26].

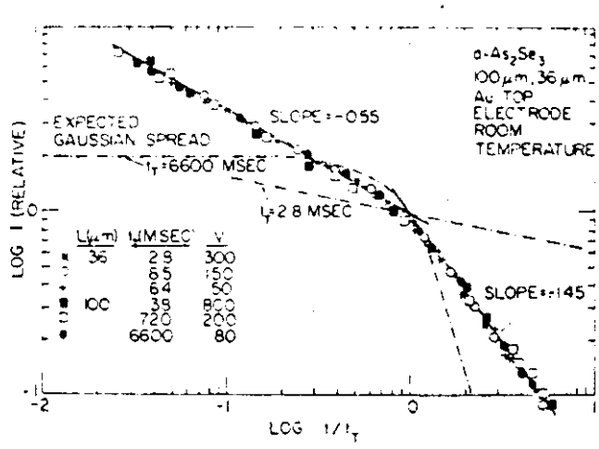


Fig. 1.5 - (reprodução dos resultados obtido por Pfister[24] em As_2Se_3).

As medidas foram feitas para um grande intervalo de variação dos tempos de trânsito, sendo t_τ escolhido sempre como o tempo onde termina o "Plateau" na Fig.1.4

Uma caracteristica muito peculiar dos traços de corrente em escala logarítmica, nos materiais que apresentam a universalidade, é que a soma dos coeficientes angulares dos logarítmos das correntes para $t/t_\tau<1$ e $t/t_\tau>1$ (para antes e depois do tempo de trânsito) é sempre igual a (-2), sendo a forma funcional da corrente dada pela lei da potência inversa:

$$j(t) \propto \begin{cases} t^{-(1-\alpha)} & \text{para } t/t_\tau < 1 \\ t^{-(1+\alpha)} & \text{para } t/t_\tau > 1 \end{cases}$$

Várias influências podem ser atribuidas como causas desses desvios do perfil ideal, a saber:

- Tempo de resposta RC do circuito empregado experimentalmente .
- Perda de portadores devida a armadilhas profundas.
- Variação da mobilidade devida à falta de homogeneidade na amostra.
- Variação do campo elétrico local devida à cargas presas em armadilhas
- Abertura da camada de cargas até uma largura comparável à espessura da amostra.

Quanto a estas influências, Scher e Montroll acreditam que as duas primeiras determinam as limitações práticas da experiência transiente e para a efeciência de sua realização deve-se ter $RC \ll t_0$ e $t_0 < t_T$ onde t_T é o tempo de vida em armadilhas profundas. As próximas duas podem causar apenas variações no nível da corrente mas não propriamente uma alteração em sua forma, sendo o ultimo ítem, a abertura da camada de cargas, aquele que eles creem ser realmente o sintoma geral de um número possível de causas de desvio do comportamento ideal da corrente.

Com respeito a estas idéias que descartam a posssibilidade de se explicar correntes dispersivas através do modelo de armadilhas e estados estendidos, consideramos não estarem corretas uma vez que Noolandi[61-62] e Schmidlin[57-58] conseguem em campo alto, explica-las através desse modelo, enquanto que para campo qualquer mostramos (Cap.II) também, numa generalização do trabalho de ambos bem como de SM, que os dois modelos matematicamente se equivalem embora fisicamente sejam distintos, valendo a equivalência em todas as circunstâcias, desde que sob condições isotérmicas.

Contudo, continuemos no desenvolvimento das idéias de SM. A abertura do pacote de portadores pode ser uma consequência de flutua

ções estatísticas provocadas por uma variedade de processos tais como armadilhas múltiplas, saltos, dispersão devida à não-homogeneidade do material, etc. Esses processos tanto provocam uma abertura na distribuição dos tempos de trânsito dos portadores, como uma variação no nível da corrente, o que sugere um processo estatístico regendo a dinâmica dos portadores, através de uma função de distribuição simbolizada por $\psi(t)$. *A formulação teórica desse processo estatístico que se baseia fundamentalmente numa teoria de Passeio ao Acaso será o próximo assunto a ser mostrado.*

II - TEORIA.

Nesta secção é desenvolvido todo o modelo realizado por Scher e Montroll para explicar o fenômeno de correntes dispersivas em sólidos amorfos.

II.a - TRANSPORTE ELÉTRICO VIA "ESTADOS LOCALIZADOS" COM UM "PASSEIO AO ACASO".

No estudo do transporte elétrico em sólidos desordenados, em geral estamos interessados na forma funcional das diversas grandezas pertinentes para a partir delas conhecermos as propriedades elétricas do material. É este o caso, por exemplo, da condutividade dependente da frequência $\sigma(\omega)$.

O cômputo dessa grandeza está diretamente relacionado com o cálculo mecânico-quântico das amplitudes de probabilidade de transições entre estados possíveis para ocupação de elétrons, devidas a interações com campos aplicados, espalhamento mecânico (impurezas, fonons), etc[28].

Uma forma de conectar a condutividade elétrica com uma teoria de Passeio ao Acaso — daqui para frente referido por PA — é pelo uso da teoria de resposta linear[28,29] *na qual a probabilidade de*

transição $P(s,t/s_0)$, calculada quanticamente, é reconhecida como sendo a função probabilidade de se encontrar um portador em um local s num tempo t, se estava em s_0 em $t=0$. Essa função probabilidade faz um papel chave no desenvolvimento da teoria de PA. Como o PA é um processo clássico, evidentemente que tal conexão é uma aproximação e a idéia central para o cálculo das transições é que elas ocorrem exclusivamente entre "Estados Localizados", ou seja, considera-se o movimento do portador apenas de um estado localizado para outro.

Escolhendo-se como funções de base um conjunto super-completo de funções de onda $\phi_s(\vec{r}) = |s\rangle$, localizadas e orto-normalizadas, onde s denota tanto um estado como a posição de um local, a probabilidade de transição de um estado s_0 para um estado s após um tempo t, ,em termos do hamiltoniano $\mathcal{H}$, será:

$$P(s,t/s_0) = \left|\langle s|\exp(-iHt)|s_0\rangle\right|^2 \qquad \text{eq.(1.1)}$$

A determinação de $P(s,t/s_0)$ pode ser feita de várias maneiras, seja pelo cálculo direto da eq.(1.1) com um hamiltoniano adequado, seja pela presunção de uma equação à qual $P(s,t/s_0)$ obedece ou através de uma teoria de PA que modela o movimento dos portadores.

Descarta-se a primeira possibilidade visto que o cálculo quântico em geral é extremamente árduo [10].

Reconhecendo $P(s,t/s_0)$ como a probabilidade de um portador estar num local s após um tempo t se estava em s_0 em $t=0$ e definindo $\omega_{s's}$ como a probabilidade de transição de s' para s por unidade de tempo, assume-se [10] que a variação de $P(s,t/s_0)$ com o tempo segue a equação de "ganho-perda" denominada equação "master" (EM):

$$\frac{\partial P(s,t/s_0)}{\partial t} = \sum_{s'} \omega_{ss'} P(s',t/s_0) - \omega_{s's} P(s,t/s_0) \qquad \text{eq.(1.2)}$$

onde $\omega_{ss'}$ pode ser encontrado através da eq.(1.1) a qual se torna ex

tremamente útil e bastante simplificada para cálculos que envolvam pequenos intervalos de tempo Δt, sendo dada por:

$$\omega_{ss'} = \frac{|\langle s'|\,\mathrm{Exp}(-iHt)\,|s\rangle|^2}{\Delta t} \qquad \text{eq.(1.3)}$$

já tendo sido calculada anteriormente por Miller e Abrahans[72].

Uma forma intuitiva de entendermos a equação master é observarmos que $P(s,t/s_0)$ é proporcional à densidade de portadores no local s. Assim, podemos dizer que a variação de densidade com o tempo $(\partial P/\partial t)$ é igual à densidade de portadores que estão no local s' e vão para s, menos a densidade de portadores que saem de s. A resolução da eq.(1.2) pode ser feita com o uso da condição inicial: $P(s,0/s_0) = \delta_{s,s_0}$. É possível mostrar-se que a solução da EM equivale à resolução de um "Passeio ao Acaso" numa rede regular de " pontos localizados " ou locais para saltos de portadores, ou seja, para materiais ordenados.

Na sequência veremos que a teoria de "Passeio ao Acaso" aplicada para materiais cuja estrutura é não regular, leva-nos à uma equivalência de resolução de uma equação mais geral denominada "equação master generalizada" — referida daqui para frente por EMG — :

$$\frac{\partial P(s,t/s_0)}{\partial t} = \int_0^t d\tau \sum_{s'}{}' K_{ss'}(t-\tau)\,P(s',t/s_0) - K_{s's}(t-\tau)\,P(s,t/s_0) \qquad \text{eq.(1.4)}$$

onde o Kernel $K_{ss'}(t)$ é escrito[30] *por $K_{ss'}(t) = \varphi(t)\,\omega_{ss'}$.*

Note-se que a eq.(1.2) é um caso particular da equação master generalizada, bastando que se faça $K_{ss'} = \delta(t)\,\omega_{ss'}$.

A primeira (eq.(1.2)) é o caso de processos markowianos enquanto a última refere-se a processos Semi-Markowianos.

II.b - PASSEIO AO ACASO CONTÍNUO NO TEMPO EM MATERIAIS AMORFOS.

Esta secção é inteiramente dedicada ao desenvolvimento de uma teoria de Passeio ao Acaso contínuo no Tempo, daqui para frente referido por CTRW.

TÓPICO 3 - Processo estocástico.

Quando analisamos um fenômeno que varia com um certo grau de imprevisibilidade à medida que o tempo passa, estamos em face de um processo estocástico (P.E.). No desenvolvimento de uma teoria de Passeio ao Acaso Contínuo no Tempo, encontramo-nos exatamente nesse caso, queremos analisar situações durante um certo período de tempo, as quais são influenciadas por "chances" ou causas aleatórias. Assim é que estamos interessados em considerar um processo estocástico que contenha as naturezas físicas essenciais de transporte por saltos em um sólido molecular desordenado, mas que seja suficientemente tratável para calcular a função $P(s,t/s_0)$ *que é a "chave" para qualquer cálculo em Passeio ao Acaso.*
Esse PE deve ser completamente geral e incluir tanto o caso de materiais ordenados como os desordenados.

TÓPICO 4 - Modelo de Scher e Montroll

SM admitem que um sólido amorfo pode ser considerado como dividido em uma rede de células regulares as quais contêm " pontos localizados" ou "locais" distribuidos aleatoriamente. Tais pontos localizados seriam os lugares possíveis de serem ocupados por portadores que saltam. Assim, o transporte de cargas é feito através de uma sucessão de saltos de um local à outro. Como em suas hipóteses as distâncias inter-locais variam em torno de um valor médio e as taxas de transição inter-locais $W(r_i)$ *sofrem flutuação estatística, o que provoca uma larga dispersão nos "tempos de salto ", entendendo-se "tempo de salto" como o intervalo de tempo entre a chegada de um portador a um local e sua chegada ao local próximo ,*

o modelo de transporte em material amorfo que é feito na realidade é aquele no qual o portador se move numa rede regular cujo parâmetro é a distância média entre os locais para saltos, mas que possui uma função de espera que carrega toda a informação do carater aleatório do processo. Assim, se seguirmos o movimento de um portador apenas, observaremos uma larga flutuação nos tempos de salto à medida que ele vai de um local a outro. É evidente que esta sequência é um PE e a variável aleatória significante é a probabilidade do portador estar em um certo local s .

Em todo processo estocástico devemos conhecer a função de distribuição da variável aleatória $\Psi(s,t)$ que controla os eventos individuais na sequência. O que se quer portanto, é um Passeio ao Acaso Contínuo no Tempo (CTRW) governado pela função de distribuição $\Psi(s,t)$ que rege os eventos inter-locais.

*Este processo é uma generalização de outro desenvolvido anteriormente[31] numa teoria denominada "Passeio ao Acaso em Redes"**

TÓPICO 5 - Definições, símbolos e aproximações utilizadas.

Define-se:

$\Psi(s,t)\,dt$ - *Probabilidade de que o tempo de salto ocorra entre t e $t+dt$ e o salto resulte num deslocamento s .*

$P(s,t/s_0)$ - *Probabilidade do portador estar em s após um tempo t se em $t=0$ estava em s_0 .*

Nosso objetivo fundamental é determinar $P(s,t/s_0)$ em função de $\Psi(s,t)$, bem como gerar essa função de distribuição. Antes de se abordar esse tópico, temos algumas considerações importantes que devem ser levadas em conta.

Adimite-se que a função de distribuição pode ser escrita por:

$$\Psi(s,t) = p(s)\,\psi(t) \qquad \text{eq.(1.5)}$$

* Random Walk in Lattices - Montroll-Weiss[31].

tendo-se a conservação da probabilidade:

$$\sum_{s}' p(s) = 1 \qquad \text{eq.(1.6)}$$

Como consequência a função de distribuição de tempos de salto $\psi(t)$ *será dada por:*

$$\psi(t) = \sum_{s}' \Psi(s,t) \qquad \text{eq.(1.7)}$$

Esta suposição é justificada porque se todos os lócais são equivalentes, a função de distribuição de tempos de salto $\psi(t)$ *é universal para todos eles como o é também a probabilidade de transição de um salto à um local* s *distante* $(p(s))$*, já que os "canais" de decaimento para cada ponto localizado são idênticos.*

No cálculo de $P(s,t/s_0)$ *devemos levar em consideração a possibilidade de portador chegar a* s *num tempo* t *, bem como a possibilidade de sua chegada a* s *num tempo* $\tau < t$ *, aí permanecendo no mínimo por um intervalo de tempo* $\Delta t = t - \tau$ *.*

Introduzimos uma função auxiliar $R_M(s,t/s_0)$ *definida por:*

$R_M(s,t/s_0)\,\Delta t$ *- Probabilidade do portador chegar a* s *em* M *passos num tempo entre* t *e* $t+\Delta t$ *se em* $t=0$ *estava em* s_0 *, com:*

$$s = \sum_{i}' \bar{e}_i s_i \quad , \quad s_i \text{ —— inteiro .} \qquad \text{eq.(1.8)}$$

$\bar{e}_i$ *- vetor de base unitário da célula primitiva.*

TÓPICO 6 - Formulação matemática do CTRW.

Em todo "Passeio ao Acaso" o aspecto central é a geração passo-a-passo da probabilidade de um caminhante " chegar a um dado ponto Com as definições anteriores, a probabilidade de chegar a um local em $M+1$ *passos relacionam-se com a anterior (em* M *passos) através da equação :*

$$R_{M+1}(s,t/s_0) = \sum_{s'} \int_0^t d\tau\, \Psi(s-s', t-\tau)\, R_M(s', \tau/s_0) \qquad \text{eq.(1.9)}$$

com a condição inicial $R_0(s,t/s_0) = \delta_{s,0}\,\delta(t-0^+)$ eq.(1.10)

A função de interesse imediato é:

$R(s,t) = \sum_{m} R_m(s,t/s_0)$- probabilidade por unidade de tempo do portador chegar a s num tempo t, se em $t=0^+$ estava em s_0, independente do número de passos.

Somando sobre m a equação (1.9) e usando a condição inicial vem :

$$R(s,t) - \sum_{s'} \int_0^t d\tau\, \Psi(s-s',t-\tau)\, R(s',\tau) = \delta_{s,0}\,\delta(t-0^+) \qquad \text{eq.(1.11)}$$

Nosso próximo passo deve ser o de resolver a equação integral(1.11). Tomando a sua transformada de Laplace, com o uso da propriedade da convolução resulta:

$$R^*(s,u) - \Psi^*(u) \sum_{s'} p(s-s')\, R^*(s',u) = \delta_{s,0} \qquad \text{eq.(1.12)}$$

Na passagem da eq.(1.11) para a eq.(1.12) fizemos uso da eq.(1.5) e utilizamos a seguinte notação para as transformadas de Laplace das diversas grandezas pertinentes:

$$\mathcal{L}\{R(s,t)\} = \int_0^\infty e^{-ut} R(s,t)\, dt = R^*(s,u) \qquad \text{eq.(1.13)}$$

$$\mathcal{L}\{\Psi(t)\} = \int_0^\infty e^{-ut} \Psi(t)\, dt = \Psi^*(u) \qquad \text{eq.(1.14)}$$

Tomando a transformada de Fourier da eq.(1.12) vem:

$$\sum_s e^{-iks} R^*(s,u) - \Psi^*(u) \sum_{s'} R^*(s',u) \sum e^{-iks} p(s-s') = \sum e^{-iks} \delta_{s,0} \qquad \text{eq.(1.15)}$$

Lembrando que $\mathcal{F}\{p(s-s')\} = e^{-iks'}\mathcal{F}\{p(s)\}$ e chamando :

$$U(k,u) = \mathcal{F}\{R^*(s,u)\} = \sum_s e^{-iks} R^*(s,u) \qquad \text{eq.(1.16)}$$

$$\lambda(k) = \mathcal{F}\{p(s)\} = \sum_s e^{-iks} p(s) \qquad \text{eq.(1.17)}$$

teremos:

$$U(k,u) - \Psi^*(u)\,\lambda(k)\,U(k,u) = 1 \quad \therefore \qquad \text{eq.(1.18)}$$

$$U(k,u) = \left[1 - \lambda(k)\,\Psi^*(u)\right]^{-1} \qquad \text{eq.(1.19)}$$

Achando a primitiva de $U(k,u)$ vem:

$$R^*(s,u) = N^{-3} \sum_k e^{iks}\left[1 - \lambda(k)\,\Psi^*(u)\right]^{-1} \qquad \text{eq.(1.20)}$$

onde $k_i = 2\pi m_i/a_i N$; m_i inteiro, tendo-se N^3 = nº de pontos da rede. A função $\mathcal{U}(k,u) = \lambda(k)\Psi^*(u)$ é chamada funçaõ estrutura generalizada de um CTRW.

Obtida $R^*(s,u)$, falta-nos fazer a conexão entre $P(s,t/s_0)$ e $R(s,t/s_0)$ - Por uma simplificação, daqui para frente o símbolo s_0 será omitido da notação - . Definindo $\Phi(t)$ como a probabilidade do portador permanecer fixo num intervalo de tempo entre $[0,t]$, $P(s,t)$ relaciona-se com $R(s,t)$ através de:

$$P(s,t) = \int_0^t d\tau\, \Phi(t-\tau)\, R(s,\tau) \qquad \text{eq.(1.21)}$$

Por outro lado, lembrando que $\Psi(t)dt$ é a probabilidade de um portador saltar num intervalo de tempo entre t e $t+dt$, $\Phi(t)$ tem uma relação direta com $\Psi(t)$ dada por:

$$\Phi(t) = 1 - \int_0^t \Psi(\tau)\, d\tau \qquad \text{eq.(1.22)}$$

As transformadas de Laplace de (1,21) e (1,22) são, respectivamente:

$$P^*(s,u) = \Phi^*(u)\, R^*(s,u) \qquad \text{eq.(1.23)}$$

$$\Phi^*(u) = \frac{1 - \Psi^*(u)}{u} \qquad \text{eq.(1.24)}$$

Levando-se (1.24) em (1.23) tem-se:

$$P^*(s,u) = \frac{[1 - \Psi^*(u)]}{u}\, R^*(s,u) \qquad \text{eq.(1.25)}$$

Finalmente substituindo (1.20) em (1.25) resulta:

$$P^*(s,u) = N^{-3} \sum{}' e^{iks} \left[(1 - \Psi^*(u)) / (1 - \lambda(k)\, \Psi^*(u)) \right] \Big/ u \qquad \text{eq.(1.26)}$$

A eq.(1.26) nos dá a transformada de Laplace do propagador básico $P(s,t)$ em função de $\Psi^*(u)$ e da função estrutura generalizada $\Pi(k,u)$. De imediato verificamos não ser possível acharmos $\mathcal{L}^{-1}\{P^*(s,u)\} = P(s,t)$, sem especificarmos uma definida função de distribuição $\Psi(s,t)$.

Portanto o problema daqui para frente resume-se no conhecimento dessa função e a forma como ela é gerada será nosso principal objetivo.

Contudo, antes de fixarmos nossa atenção nessa meta, vejamos a equivalência a que anteriormente nos referimos, entre a resolução do problema de um CTRW e a solução da equação master generalizada.

TÓPICO 7 - Equivalência entre um CTRW e a EMG.

Vimos na secção II.a que a EMG era dada por:

$$\frac{\partial P(s,t)}{\partial t} = \int_0^t d\tau \sum_{s'} \left[K_{ss'}(t-\tau)\, P(s',\tau) - K_{s's}(t-\tau)\, P(s,t) \right] \qquad \text{eq.(1.27)}$$

sob a condição inicial $P(s,0) = \delta_{s,0}$ eq.(1.28)

Como os pontos da rede são equivalentes $K_{ss'}(t) = \varphi(t)\, p(s-s')$

onde $\sum_{s'}' p(s-s') = \sum_{s}' p(s'-s) = 1$ eq.(1.29)

Substituindo a (1.29) e a expressão de $K_{ss'}$ em (1.28) vem:

$$\frac{\partial P(s,t)}{\partial t} = \int_0^t d\tau\, \varphi(t-\tau) \sum_{s'}' p(s-s')\, P(s',\tau) - \int_0^t d\tau\, \varphi(t-\tau)\, P(s,\tau) \qquad \text{eq.(1.30)}$$

Tomando a transformada de Laplace de (1.30) e usando (1.28) :

$$\left[u + \varphi^*(u)\right] P^*(s,u) - \varphi^*(u) \sum' p(s-s')\, P^*(s',u) = \delta_{s,0} \qquad \text{eq.(1.31)}$$

Tomando a trnaformada de Fourier de (1.31) e utilizando a notação $V(k,u) = \mathcal{F}\{P^*(s,u)\}$, teremos :

$$V(k,u) = \left[u + \varphi^*(u)\left(1 - \lambda(k)\right)\right]^{-1} \qquad \text{eq.(1.32)}$$

Achando a primitiva de $V(k,u)$, com $\mathcal{F}^{-1}\{V(k,u)\} = P^*(s,u)$, vem:

$$P^*(s,u) = N^{-3} \sum_k' e^{iks} \left[u + \varphi^*(u)\left(1 - \lambda(k)\right)\right]^{-1} \qquad \text{eq.(1.33)}$$

Reescrevendo a eq.(1.26) para $P^*(s,u)$ obtida do CTRW, vem:

$$P^*(s,u) = N^{-3} \sum_k' e^{iks} \left[1 - \psi^*(u)\right] \Big/ u\left[1 - \lambda(k)\, \psi^*(u)\right] \qquad \text{eq.(1.34)}$$

Comparando as expressões para $P^*(s,u)$ obtidas através do CTRW e da EMG observaremos que existirá uma identidade e, portanto, uma equivalência em se resolver o problema de uma ou de outra maneira, se fizermos :

$$\psi^*(u) = \varphi^*(u) \big/ \left(u + \varphi^*(u)\right) \qquad \text{ou} \qquad \text{eq.(1.34.a)}$$

$$\varphi^*(u) = u\, \psi^*(u) \big/ \left(1 - \psi^*(u)\right) \qquad \text{eq.(1.34.b)}$$

Note-se ainda que a relação entre $\varphi^*_{(u)}$ e $\psi^*_{(u)}$ confirma os resultados de Bédeaux[34] e colaboradores, concernentes à equivalência da equação master markowiana (eq.1.2) e um CTRW (eq.1.26), quando a função de distribuição de tempos de salto é uma exponencial.

Seja, por exemplo, $\psi(t) = \lambda \, Exp(-\lambda t)$. *eq.(1.35)*

A transformada de Laplace de $\psi(t)$ será:

$$\psi^*_{(u)} = \lambda/(\lambda+u) \qquad \text{eq.(1.36)}$$

Como $\psi^*_{(u)}$ e $\varphi^*_{(u)}$ relacionam-se através de (1.34), é imediato verificar-se que $\varphi^*_{(u)} = \lambda$ e:

$$\varphi(t) \doteq \lambda \, \delta(t) \qquad \text{eq.(1.37)}$$

Levando-se $\varphi(t)$ na EMG (eq.1.30), recaímos na equação master markowiana dada pela eq.(1.2) :

$$\frac{\partial P(s,t)}{\partial t} = \sum_{s'}{}' \left[w_{ss'} P(s',t) - w_{s's} P(s,t) \right] \qquad \text{eq.(1.38)}$$

TÓPICO 8 - A função de distribuição de tempos de salto .

De toda a teoria vista até aqui, concluimos que a grandeza principal que rege e caracteriza qualquer teoria de Passeio ao Acaso é a função de distribuição dos tempos de salto dos portadores.

Assim, é nosso objetivo neste tópico estudá-la em detalhes, mostrando a forma como ela é definida em processos dispersivos. Consideremos inicialmente a função $Q(t,\{r_i\})$, definida por:

$Q(t,\{r_i\})$ *- Probabilidade do portador permanecer num dado ponto localizado, por um tempo t, para uma específica configuração de pontos localizados $\{r_i\}$.*

Devemos fazer a média sobre todas as configurações possíveis. É

claro que essa média deve ser igual a $\Phi(t)$, *a probabilidade do portador permanecer fixo num local por um intervalo de tempo entre* $[0,t]$ *independente da configuração. Conforme já visto,* $\Phi(t)$ *relaciona-se com* $\Psi(t)$ *através de:*

$$\Phi(t) = 1 - \int_0^t \Psi(\tau)\,d\tau \qquad \text{eq.(1.39)}$$

enquanto que a média sobre as configurações vem dada por:

$$\Phi(t) = \langle Q(t,\{r_i\}) \rangle \qquad \text{eq.(1.40)}$$

Esta probabilidade $Q(t,\{r_i\})$ *pode decrescer através de todos os "canais" de decaimento idênticos para tranferência do portador para locais vizinhos. Sendo* $W(r_i)$ *a taxa de transição inter-locais, para uma específica configuração a variação de* $Q(t,\{r_i\})$ *com o tempo pode ser escrita como sendo:*

$$\frac{dQ(t,\{r_i\})}{dt} = -Q(t,\{r_i\}) \sum_i W(r_i) \qquad \text{eq.(1.41)}$$

A solução da equação anterior é imediata:

$$Q(t,\{r_i\}) = \mathrm{EXP}\left[-\sum_i W(r_i)\,t\right] \qquad \text{eq.(1.42}$$

De posse da expressão para $Q(t,\{r_i\})$, *a média sobre as configurações possíveis é realizada multiplicando-se* $Q(t,\{r_i\})$ *pelo peso de uma possível configuração e somando-se sobre todas elas. Como os "pontos localizados" estão locados aleatoriamente, a densidade de probabilidade de um local estar em* r_i *é independente da posição e dada por* $1/V$, *sendo* V *o volume da amostra. Evidentemente que todos os "locais" têm igual probabilidade, portanto o peso (probabilidade) para uma dada configuração* $\{r_i\}$, $i = 1, 2, 3 \ldots\ldots N$ *será* $(1/V)^N$.

Assim, a média sobre as configurações será:

$$\Phi(t) = \langle Q(t,\{r_i\}) \rangle = \left(\frac{1}{V}\right)^N \int_V d^3r_1 \ldots \int_V d^3r_N \, \mathrm{Exp}\left[-\sum_i W(r_i)\, t\right] \qquad \text{eq.(1.43)}$$

A equação (1.43) pode ser reescrita como sendo:

$$\Phi(t) = \left(\frac{1}{V}\right)^N \left[\int_V \mathrm{Exp}\left[-W(r)\, t\right] d^3r\right]^N \qquad \text{eq.(1.44)}$$

Integrando na parte angular vem:

$$\Phi(t) = \left[\frac{4\pi}{V}\int_V \mathrm{Exp}\left[-W(r)\, t\right] r^2 dr\right]^N \qquad \text{eq.(1.45)}$$

Podemos fazer $\mathrm{Exp}(-W(r)t) = 1 + [\mathrm{Exp}(-W(r)t) - 1]$, *resultando:*

$$\Phi(t) = \left\{1 + \int \frac{4\pi}{V}\left[\mathrm{Exp}(-W(r)\, t) - 1\right] r^2 dr\right\}^N \qquad \text{eq.(1.46)}$$

A equação (1.46) pode ser desenvolvida pelo binômio de Newton:

$$(1+x)^m = 1 + mx + \frac{m(m-1)}{2!}x^2 + \frac{m(m-1)(m-2)}{3!}x^3 + \ldots\ldots \qquad \text{eq.(1.47)}$$

Quando $N \to \infty$, *tem-se* $V \to \infty$, *no entanto a concentração* $m = N/V$ *permanece constante. Com esse fato em mente, fazemos o desenvolvimento da (1.46), utilizando-nos da (1.47). Resulta:*

$$\Phi(t) = 1 + \frac{4\pi N}{V}\int_V + \frac{1}{2!}\left(\frac{4\pi N}{V}\right)^2\left[\int_V\right]^2 - \frac{N}{V^2}\left[\int_V 4\pi\right]^2 + \ldots$$

$$+ \frac{1}{3!}\left(\frac{4\pi N}{V}\int_V\right)^3 - \frac{1}{3!}\frac{N^2}{V^3}\left[4\pi\int_V\right]^3 + \ldots\ldots \qquad \text{eq.(1.48)}$$

Note-se que no desenvolvimento acima restam apenas os termos em que N *e* V *são da mesma ordem pois os outros tendem a zero quando* V *tende para infinito, uma vez que* $\lim_{V\to\infty} \frac{N^a}{V^{a+1}} = 0$. *Assim, a*

(1.48) é reescrita por:

$$\Phi(t) = 1 + 4\pi n\int_v + \frac{1}{2!}\left(4\pi n\int_v\right)^2 + \frac{1}{3!}\left(4\pi n\int_v\right)^3 + \cdots\cdots$$ que é exatamente a série exponencial, portanto:

$$\Phi(t) = \mathrm{Exp}\left\{-4\pi n\int_0^\infty \left[1-\mathrm{Exp}(-W(r)t)\right] r^2 dr\right\} \qquad \text{eq.(1.49)}$$

O problema agora passa a ser o conhecimento da função $W(r)$, para se conhecer $\Phi(t)$ explicitamente.

Um protótipo[26] para a taxa de transição $W(r)$ é:

$$W(r) = W_0\,\mathrm{Exp}(-\mathcal{E}/kT)\,\mathrm{Exp}(-r/r_0) \qquad \text{eq.(1.50)}$$

onde $\mathcal{E}$ é a energia média de ativação para saltos e r_0 o raio de localização da carga (da ordem de $1\,\mathring{A}$). Se não incluímos variação da temperatura nem flutuações na energia de ativação média, podemos escrever[26]:

$$W(r) = W_M\,\mathrm{Exp}(-r/r_0) \qquad \text{eq.(1.51)}$$

Devido à dependência em r, a função $\left[1-\mathrm{Exp}(-W(r)t)\right]$ pode ser aproximada à uma função degrau, da seguinte forma:

$$\left[1-\mathrm{Exp}(-W(r)t)\right] = \begin{cases} 0, & W(r)t < 1 \\ 1, & W(r)t > 1 \end{cases} \qquad \text{eq.(1.52)}$$

Utilizando a equação (1.51) para a condição $W(r)t > 1$ tem-se:

$$W_M t\,\mathrm{Exp}(-r/r_0) > 1 \quad \therefore \quad \frac{r}{r_0} < \ln W_M t \text{, chamando} \quad W_M t = \tau,$$

resulta a condição:

$$r_\tau < r_0 \ln \tau \qquad \text{eq.(1.53)}$$

Dessa forma o limite superior da integral na eq.(1.49) pode ser tro

cado de ∞ para $r_\tau \cong r_0 \ln \tau$, resultando :

$$\Phi(t) = \exp\left[-4\pi n \int_0^{r_\tau} r_\tau \, dr\right] \qquad \text{eq.(1.54)}$$

Chamando $\eta = 4\pi n r_0^3$, a expressão para $\Phi(t)$ será:

$$\Phi(t) = \exp\left[-\frac{\eta}{3}(\ln \tau)^3\right] \qquad \text{eq.(1.55)}$$

Usando a equação de definição de $\Phi(t)$ que o relaciona com a função de distribuição de tempos de salto $\psi(t)$ e chamando $\psi(t) = \psi_h(t)$ teremos finalmente :

$$\psi_h(t) = \eta(\ln \tau)^2 / \tau^{[1+(\eta/3)(\ln \tau)^2]} \qquad \text{eq.(1.56)}$$

Até aqui vimos o caso desordenado (materiais amorfos). Para um cristal perfeitamente ordenado a separação inter-locais é fixa, existindo apenas uma configuração possível determinada pelo parâmetro da rede a_0 , portanto a taxa de transição $W(r_i) = W(a_0)$. Nessa situação a função de distrinuição de tempos de salto é obtida imediatamente com o uso das equações (1.42) e (1.39), tendo-se:

$$\psi(t) = W(a_0) \exp\left[-W(a_0)t\right]$$

$$\psi(t) = W_M \exp\left[-W_M t\right] \qquad \text{eq.(1.57)}$$

A seguir tem-se um gráfico comparativo entre a função de distribuição de tempos de salto para os casos ordenado e desordenado.

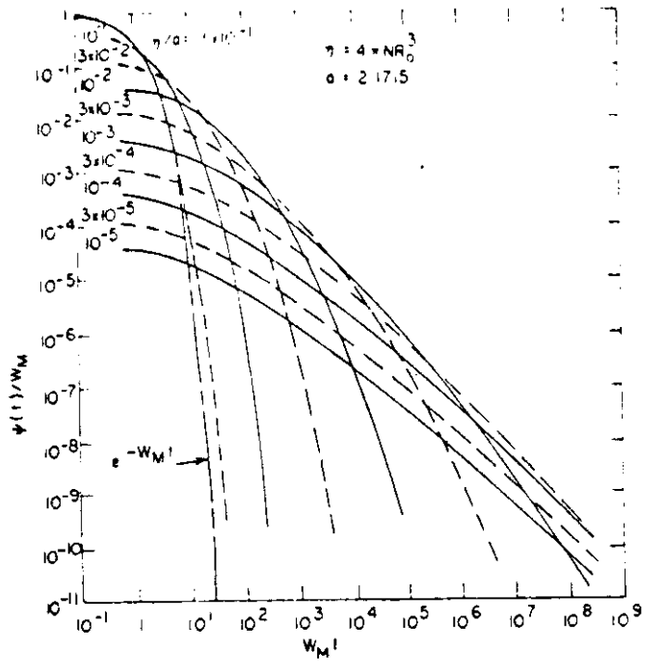


Fig.16 - Gráfico comparativo entre as funções e (reprodução do trabalho de Sher e Lax[28])

O gráfico acima mostra que à medida que η aumenta $\psi_\eta(t)$ aproxima-se da função exponencial diminuindo a dispersão nas taxas de transição.

Inversamente, à medida que η diminui, aumenta a dispersão nas taxas de transição.

É possível aproximar $\psi_\eta(t)$ para $\psi_\eta(t) \simeq k\, t^{-(1+\alpha)}$ para tempos da ordem do tempo de trânsito t_0 $(0 < \alpha < 1)$.

Esta aproximação para $\psi_\eta(t)$ aumenta as possibilidades para o tratamento matemático do modelo e é equivalente a fazer-se na eq. (1.56) $\alpha \simeq 1/s[\eta(\omega_M \tau)^2]$ para tempos da ordem do tempo de trânsito t_0, sendo $W_M t_0 = \sigma_0 >> 1$. Portanto, funções representativas de processos semi-Markowianos são escolhidas como sendo aquelas distribuições de tempos de salto que decaem assintoticamente com $t^{-(1+\alpha)}$, pois estas,

como se frisou, simulam prefeitamente o comportamento de $\psi_\eta(t)$ para tempos da ordem do tempo de trânsito.

Resta-nos ainda algumas considerações. Bedeaux e colaboradores[34] *mostraram que a função $P(s,t|t_0)$ é um propagador "Gaussiano"*[26]* *para $t > \bar{t}_1$, sendo $\bar{t}_1$ o primeiro*** *momento da distribuição $\psi(t)$, mediante as condições:*

a) Existam pelo menos os dois primeiros momentos.

b) tempo de trânsito maior que o primeiro momento.

A condição (b) implica em dizer que quando $t_0 \leq \bar{t}_1$, o processo de tranporte é não-gaussiano, portanto todas as funções de distribuição cujos primeiros momentos não são finitos geram processos semi-Markowianos.

Como o tempo de trânsito é um parâmetro que depende de E e L enquanto que o primeiro momento depende de η e r_0, os resultados que são obtidos través do CTRW não são apenas devidos à uma diferença em gênero mas se devem também à uma interação crucial entre as condições do experimento que determinam $t_1(\eta, r_0)$ e os parâmetros do sistema que determinam $t_0(E,L)$.

Com relação à condição para processos não-Gaussianos ($\bar{t}_1 \geq t_0$), a escolha das funções que seguem a lei do inverso da potência ($\psi(t) \sim t^{-(1+\alpha)}$) como representativas desse processo, é boa pois verifica-se que não possuem primeiro momento finito enquanto que a função $\psi_\eta(t)$ encontrada por SM[26] *possui ($\bar{t}_1 = \pi W^{-1} \eta^{-1/2} \exp[2/3\, \eta^{-1/2}]$. Contudo, utilizando-se resultados experimentais obtidos por Gill*[24] *para o TNF-PVK verifica-se que $t_0 > \bar{t}_1$, ao contrário do que se devia esperar, afirmado por SM*[26].

* Um propagador Gaussiano é aquele que segue a equação master (eq.1.2).

** Define-se o momento de ordem n-ésima por .

TÓPICO 9 - A corrente externa sob o ponto de vista de processo por saltos.

Em termos da distribuição de portadores que se movem através da amostra, é trivial mostrar-se que a corrente $j(t)$ no circuito externo, sob condições de voltagem constante, é dada pela média espacial da corrente de condução $i_c(x,t)$:

$$j(t) = \frac{1}{L}\int_0^L i_c(x,t)\,dx \qquad \text{eq.(1.58)}$$

Scher e Montroll[26] *assumem essa média espacial da corrente de condução para um grupo de portadores que saltam, como proporcional à variação com o tempo da média espacial de portadores, tomada em relação ao propagador $P(s,t)$:*

$$j(t) = en\,\frac{d\langle s\rangle}{dt} \qquad \text{eq.(1.59)}$$

onde en é a carga na amostra e $\langle s\rangle$ dado por:

$$\langle s\rangle = \sum_s s\,P(s,t) \qquad \text{eq.(1.60)}$$

Analisemos o primeiro momento espacial $\langle s\rangle$.

Tomando a transformada de Laplace de $\langle s\rangle$ tem-se:

$$\mathcal{L}\{\langle s\rangle\} = \sum s\,P^*(s,u) \qquad \text{eq.(1.61)}$$

Substituindo $P^*(s,u)$ dado pela eq.(1.25) vem:

$$\mathcal{L}\{\langle s\rangle\} = \left[(1-\Psi^*(u))/u\right]\sum_s s\,R^*(s,u) \qquad \text{eq.(1.62)}$$

Lembrando que a transformada de Fourier de $R^*(s,u)$ é:

$$U(k,u) = \sum_s e^{-iks}\,R^*(s,u) \qquad \text{eq.(1.63)}$$

tira-se de imediato que:

$$\sum_s s\,R^*(s,u) = i\,\frac{\partial}{\partial k}\,U(k,u)\Big|_{k=0} \qquad \text{eq.(1.64)}$$

onde $R^*(s,u)$ é dado pela eq.(1.20)

Como $\Psi(s,t) = p(s)\,\Psi(t)$ (ver eq.(1.5)) então;

$$\Psi^*(s,u) = p(s)\,\Psi^*(u) \qquad \text{eq.(1.65)}$$

Definindo $\sum_1 s\,p(s) = \bar{s}$, após alguma algebra obtem-se :

$$\mathcal{L}\{\langle s\rangle\} = \frac{\bar{s}\,\Psi^*(u)}{u\,(1-\Psi^*(u))} \qquad \text{eq.(1.66)}$$

No que tange à função de distribuição de tempos de salto, SM escolhem a função:

$$\Psi_2(t) = 4W_M\, e^{W_M t}\, i^2\, erfc\left[(W_M t)^{1/2}\right] \qquad \text{eq.(1.67)}$$

que pertence à classe de funções que para tempos grandes decaem com a lei da potência inversa*. Vale a pena lembrar que Ψ_2 é um caso particular de funções Ψ_m que decaem com a lei da potência inversa, definidas por:

$$\Psi_m(t) = 4W_M\, Exp(z^2)\, i^m\, erfc(z) \quad , \text{ com } z = t^\beta, \quad 0 < \beta < 1 .$$

É possivel mostrar-se[36] que para funções que assintóticamente decaem seguindo a lei da potência inversa, a transformada de Laplace pode ser escrita como sendo:

$$\Psi^*(u) = 1 - k\,u^\alpha \quad , \quad 0 < \alpha < 1 . \qquad \text{eq.(1.68)}$$

onde k é uma constante. (É claro que $\Psi^*(u)$ dada pela eq.(1.68)) é válida para u próximo de zero).

Com o uso das eqs.(1.66) e (1.68) obtemos :

$$\langle s(t)\rangle = \left(\bar{s}/k\Gamma(1+\alpha)\right) t^\alpha \qquad \text{eq.(1.69)}$$

Sendo $j(t)$ dada por $j(t) = e\,n\, d\langle s\rangle/dt$ (eq.1.60), resulta:

$$j(t) = \frac{e\,n\,\bar{s}}{k\,\Gamma(\alpha)}\, t^{-(1-\alpha)} \qquad \text{eq.(1.70)}$$

$$* - \; i^n\, erfc(z) = \left(2/\pi^{1/2} n!\right) \int_z^\infty (t-z)^n\, e^{-t^2}\, dt$$

Assim observa-se que mesmo na ausência de contornos absorventes[31], *ou seja, enquanto, não há perda de carga no eletródio de chegada, a corrente é decrescente no tempo.*

Para tempos $t > t_0$, *SM desenvolvem usando condicões periódicas um CTRW com absorventes*[31]. *Esse cálculo torna possível obter uma nova expressão* $R_1^*(s,u)$ *para a função* $R^*(s,u)$ *da eq.(1.62) :*

$$R_1^*(s,u) = R^*(s-s_0,u) - R^*(s,u)\, F^*(N-s_0,u) \qquad \text{eq.(1.71)}$$

onde $s.\ell_r = N$ *é o plano absorvente,* N *o nº total de locais na direção* x *e* $F^*(N-s_0,u) \cong Exp[-(N-s_0)(1-\Psi^*(u))/\bar{s}]$

Pela substituição de $R^*(s,u)$ *por* $R_1^*(s,u)$ *na eq.(1.62) e seguindo-se a mesma linha anterior, a expressão da corrente com contornos absorventes é:*

$$j(t) = \frac{e n (N-s_0)^2 k}{2\bar{\sigma}(-\Gamma(-\alpha))}\, t^{-(1+\alpha)} \qquad \text{eq.(1.72)}$$

TÓPICO 10 - Sumário e conclusão

Viu-se nesta secção todo o desenvolvimento da teoria de SM na qual fazem um modelo de transporte em material amorfo onde o portador se move numa rede regular cujo parâmetro é a distância média entre os locais para saltos, mas que possue uma função de espera $\Psi(t)$ *que carrega todo o caráter aleatório do processo. Usando uma classe de funções* $\Psi(t) \propto t^{-(1+\alpha)}$ *como uma aproximação de* $\Psi_1(t)$ *para tempos da ordem do tempo de trânsito, mostram que as expressões para a corrente externa obtidas teoricamente são dadas por:*

$$j(t) \cong \begin{cases} k_1 t^{-(1-\alpha)} & , t < t_0 \\ k_2 t^{-(1+\alpha)} & , t > t_0 \end{cases} \qquad \text{eq.(1.73)}$$

As expressões para $j(t)$ dadas pela eq.(1.73) concordam plenamente com os resultados experimentais indicados na Secção I.
Contudo, a expressão genérica da corrente externa por elas suposta merece algum comentário.
SM admitem que $j(t)$ é dada por:

$$j(t) = e n \frac{d}{dt} \sum_s s P(s,t) \qquad \text{eq.(1.74)}$$

Por outro lado, a integração parcial da eq.(1.58) em conjunto com a equação da continuidade leva-nos a:

$$j(t) = -\frac{d}{dt}\int_0^L \rho(x,t)\,dx + \frac{d}{dt}\int_0^L \frac{x}{L}\,\rho(x,t)\,dx \qquad \text{eq.(1.75)}$$

uma vez que não existe corrente de condução deixando a amostra em $x=0$, ou seja, $i_c(0,t) = 0$.
Fazendo-se $\rho(x,t) \sim P(s,t)$ é possível passar-se de um discreto para um contínuo, obtendo-se :

$$j(t) = -\frac{d}{dt} \sum_s P(s,t) + \frac{d}{dt}\, e n \sum s P(s,t) \qquad \text{eq.(1.76)}$$

Uma comparação de (1.74) e (1.76) nos leva a concluir que para tempos maiores que o tempo de trânsito, a expressão da corrente que deveria ser usuda é a dada pela eq.(1.76). Atribui-se[26] ao uso de contornos absorventes e condições periódicas a compensação do termo $(-d\sum P(s,t)/dt)$ na eq.(1.76).

Como uma última consideração, comentamos o fato de que SM tentando explicar as correntes dispersivas em materiais amorfos sob campo alto, com o modelo de saltos, descartam a possibilidade de uma explicação através do modelo de bandas e estados estendidos.
Entretanto, Schmidlin[57-58] e Noolandi[61-62], independentemente

mostraram que tais efeitos dispersivos podem ser explicados com o uso desse modelo, evidenciando a equivalência matemática entre ambos quando desprezam-se efeitos de carga espacial, sendo este o assunto da secção seguinte.

Por outro lado, no presente trabalho mostramos a equivalência matemática entre esses modelos quando efeitos de carga espacial são também considerados, generalizando as teorias anteriores.

III - A EQUIVALÊNCIA ENTRE O CTRW E O MODELO DE ESTADOS ESTENDIDOS E ARMADILHAS.

Esta secçaõ mostra o trabalho realizado por Schmidlin[57,58] *e Noolandi*[61,62] *o qual versa essencialmente sobre o estabelecimento da equivalência entre o modelo por saltos (CTRW) e o modelo de armadilhas e estados estendidos como processos de transporte de portadores em sólidos amorfos sob campo alto.*

A conexão entre os dois modelos é feita via EFPG.

TÓPICO 11 - Formulação do Problema de múltiplas armadilhas e estados estendidos.

As equações de continuidade que definem o problema de armadilhas múltiplas são formuladas dentro do contexto familiar de um portador movendo-se através da amostra de material com níveis de armadilhas de distribuição arbitrária.

Sendo E *o campo elétrico aplicado (alto),* $\rho(x,t)$ *e* $\rho_i(x,t)$ *respectivamente as populações locais de estados de transporte e armadilhas ,* $\rho_T(x,t)$ *a população total de estados ocupados,* μ_0 *a mobilidade microscópica,* D *a constante de difusão,* ω_i *a probabilidade por unidade de tempo de um portador ser aprisionado em uma armadilha e* θ_i *a probabilidade por unidade de tempo de um portador escapar de uma*

armadilha, a equação da continuidade e a da dinâmica banda de condução-armadilhas são escritas por:

$$\frac{\partial \rho_T(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left[\mu_0 E \rho(x,t) - D \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial x}\right] \qquad eq.(1.77)$$

$$\frac{\partial \rho_i(x,t)}{\partial t} = \omega_i \rho(x,t) - \theta_i \rho(x,t) \qquad eq.(1.78)$$

$$\rho_T(x,t) = \rho(x,t) + \sum_{i=1}^{k} \rho_i(x,t) \qquad eq.(1.79)$$

e condições iniciais: $\begin{cases} \rho_T(x,0) = \rho(x,0) \\ \rho_i(x,0) = 0 \end{cases}$ *eq.(1.80)*

Convém realçar que a equação (1.78) implica em um grupo de equações, uma para cada k armadilha distinta. De posse das equações que regem a dinâmica do problema, o próximo passo é mostrar que estas mesmas equações aplicam-se ao caso de portadores que se deslocam aleatoriamente através de locais distribuidos ao acaso, onde o salto de cada um é regido por uma função de espera $\Phi(t)$.

TÓPICO 12 - A Equivalência com o modelo de saltos.

Em outras palavras, a meta é mostrar que o conjunto de equações (1.77-1.80) pode se reduzir à equação master generalizada obtida do CTRW, a saber:

$$\frac{\partial \rho_T(x,t)}{\partial t} = -\int_0^t \varphi_W(t-t')\left[2a_0 b E \frac{\partial \rho_T(x,t')}{\partial x} - \frac{a_0^2}{6}\frac{\partial^2 \rho_T(x,t')}{\partial x^2}\right] dt' \qquad eq.(1.81)$$

onde $\rho_T(x,t)$ é a densidade total de portadores, com os outros parâmetros já definidos na secção anterior.

Assim, tomando-se a transformada de Laplace da (1.81) e ao conjunto (1.77-1.79), fazendo-se uso de 1.80 vem:

$$u\,P_T^*(x,u) - P_T(x,0) = -2a_0 b E\,\varphi_W^*(u)\frac{\partial}{\partial x}\left[P_T^*(x,u)\right] + \frac{a_0^2}{6}\varphi_W^*(u)\frac{\partial^2 P_T^*(x,u)}{\partial x^2} \quad \text{eq.(1.81.a)}$$

$$u\,\rho_T^*(x,u) - \rho_T(x,0) = -\mu_0 E\frac{\partial}{\partial x}\rho^*(x,u) + D\frac{\partial^2 \rho^*(x,u)}{\partial x^2} \quad \text{eq.(1.82)}$$

$$u\,\rho_i^*(x,u) = w_i\rho^*(x,u) - \theta_i\rho_i^*(x,u) \quad \text{eq.(1.83)}$$

$$\rho_T^*(x,u) = \sum_i^k \rho_i^*(x,u) + \rho^*(x,u) \quad \text{eq.(1.84)}$$

Das equações (1.82) e (1.83) tira-se que:

$$\rho^*(x,u) = \rho_T^*(x,u)\,\varphi^*(u) \quad \text{eq.(1.85)}$$

onde $$\varphi^*(u) = \left[1 + \sum_i^k w_i/(u+\theta_i)\right]^{-1} \quad \text{eq.(1.86)}$$

Substituindo (1.84) e (1.85) em (1.81) resulta:

$$u\,\rho_T^*(x,u) - \rho_T(x,0) = -\mu_0 E\,\varphi^*(u)\frac{\partial}{\partial x}\rho_T^*(x,u) + D\,\varphi^*(u)\frac{\partial^2 \rho_T^*(x,u)}{\partial x^2} \quad \text{eq.(1.87)}$$

A primitiva de (1.87) será:

$$\frac{\partial \rho_T(x,t)}{\partial t} = -\int_0^t \varphi(t-t')\frac{\partial}{\partial x}\left[\mu_0 E\,\rho_T(x,t') - D\frac{\partial}{\partial x}\rho_T(x,t')\right]dt' \quad \text{eq.(1.88)}$$

A comparação de (1.87) com (1.81a) mostra-nos que os dois modelos se equivalem matematicamente se fizermos $2a_0 b/\mu_0 = \tau^*$, $D = (1/6)\,\tau^*$ com:

$$\varphi_W^*\,\varphi^{*-1}\tau^* = 1 \quad \text{eq.(1.89)}$$

Por outro lado, tendo em vista (seç.II, eq.1.34.a) que a função de relaxação da EFPG relaciona-se com a função de espera $\Phi(t)$ ou com a função de distribuição de tempos de salto $\Psi(t)$ através do espaço imagem:

$$\Phi_W^*(u) = \left[1 + \varphi_W^*(u)\right]^{-1} \qquad eq.(1.90)$$

$$\varphi_W^*(u) = u\,\Psi_W^*(u)/(1-\Psi_W^*(u)) \qquad eq.(1.91)$$

prontamente é possível verificar-se que:

$$\Psi_W^*(u) = \left[1 + \tau^* u/\varphi^*(u)\right]^{-1} \qquad eq.(1.92)$$

onde $\varphi^*(u)$ é dada (eq.1.86) em termos dos parâmetros de armadilhas. A última equação pode ser usada em qualquer sentido para converter um problema de armadilhas em um CTRW e vice-versa.

Os resultados anteriores mostraram que o modelo de armadilhas e estados estendidos e o CTRW são matematicamente equivalentes embora fisicamente distintos. O ponto de vista de Schmidlin para esta ocorrência rara é dado a seguir.

No formalismo de armadilhas, certos locais são identificados como armadilhas e estas são separadas espacialmente dos estados de transporte. Assim, a cinética de captura e escape é tratada explicitamente.

Por outro lado, ao formular-se o modelo de CTRW, todos os estados são tratados em bases iguais, ou seja, todos os estados são de transporte.

Num sentido estatístico, a dependência temporal de todas as transições são feitas idênticas. Entretanto, o ponto mais sutil do formalismo é que todas as transições espaciais são feitas idênticas ou seja, a distância entre os locais para salto é tomada como uma média entre os locais. Este é o motivo pelo qual a densidade de locais ocupados no CTRW é $P_T(x,t)$ e não apenas a densidade de porta

dores móveis $\rho(x,t)$. A conexão entre os dois modelos é, como se viu, $\varphi_W^* \varphi^{-1} \mathcal{C}^* = 1$, ou seja, o operador identidade.
Isto significa que φ_W do CTRW basicamente não faz o efeito de ter-se tratado previamente todos os locais igualmente. Em outras palavras, φ_W atua sobre $P_T(x,t)$ fazendo com que se leve em conta que apenas a componente movel de $P_T(x,t)$ tenha um papel efetivo na redistribuição espacial dos portadores.

CAPÍTULO II

ANÁLISE DE PROCESSOS SEMI-MARKOWIANOS QUANDO SE CONSIDERAM EFEITOS DE CARGA ESPACIAL.

O processo de transporte de cargas em sólidos amorfos é aqui analisado através da formulação de uma teoria de Passeio ao Acaso Contínuo no Tempo com probabilidades de transição dependentes do tempo e posição. Esse modelo por saltos que generaliza as equações de SM[26] e que pela passagem ao contínuo[35] fornece uma equação geral de transporte de cargas em excesso em dielétricos amorfos é apresentado na secção I.

A secção II trata de equivalência matemática entre o esquema de armadilhas e estados estendidos quando efeitos de carga espacial são considerados e o modelo por saltos com probabilidades de transição dependentes do tempo e posição.

Na secção III mostra-se o Método da Substituição Funcional que nada mais é que uma forma de obter soluções, exatas em campo alto e aproximadas quando se considera efeitos de carga, espacial para processos de transporte Semi-Markowianos a partir da solução conhecida em carga livre.

Um estudo para processos Quase-Markowianos é visto em detalhes nas secções IV.a e IV.b enquanto que na secção V é considerada a situação de um dielétrico amorfo com dois processos de condução, por saltos através de armadilhas e por estados estendidos.

A secção IV é dedicada à análise de condições estacionárias.

I - O MODELO DE SALTOS COM TAXAS DE TRANSIÇÃO DEPENDENTES DO TEMPO E POSIÇÃO.

TÓPICO 1 - Passagem para o contínuo e a equação de Fokker-Planck Generalizada para campo alto.

No tratamento do problema de campo alto, a passagem para o contínuo nas equações pertinentes do CTRW[35] representou um passo além na direção da simplificação e do entendimento de processos de transporte em sólidos amorfos.

Os caminhos seguidos são bastante longos e algumas vezes árduos . Deve-se formular e desenvolver toda uma teoria de Passeio ao Acaso Contínuo no Tempo (CTRW)[26-32], havendo a necessidade da introdução de contornos absorventes com condições periódicas[30-32], o que traz problemas, conforme se evidenciou anteriormente.

A continuação é demonstrar a equivalência entre o CTRW e a equação master generalizada (EMG) com probabilidade de transição independente do tempo a qual foi obtida independentemente por vários pesquisadores através de processos dinâmicos em fenômenos de não-equilíbrio[40-43]. Finalmente toma-se o limite para o contínuo supondo-se o meio como uma rede cúbica de parâmetro a_0 (distância média entre os saltos), sendo as células (pontos da rede) caracterizadas pelo vetor s e admitindo-se simetria plana.

Assim, partindo-se da equação master generalizada (EMG)

$$\frac{\partial P(s,t)}{\partial t} = \int_0^t \varphi(t-t')\left[\sum_{s'} p(s-s')\,P(s',t') - p(s'-s)\,P(s,t')\right] dt' \qquad \text{eq. (2.1)}$$

onde $p(s-s')$ é a probabilidade de transição de uma distância $(s-s')$ e $P(s,t)$ a probabilidade de se encontrar um portador em s se em $t=0$ estava em s_0, a equação de Fokker-Planck Generalizada para campo alto obtida por G.F.Leal Ferreira[35] através da passagem para o

contínuo, vem dada por:

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = \int_0^t \psi(t-t')\left[-2a_0 b E \frac{\partial \rho(x,t')}{\partial x} + \frac{a_0^2}{6}\frac{\partial^2 \rho(x,t')}{\partial x^2}\right] dt' \qquad \text{eq. (2.2)}$$

sendo $\rho(x,t)$ a densidade de carga num ponto x no tempo t, b uma constante que pode ser determinada, a_0 o parâmetro da rede e E o campo elétrico constante através da amostra. Devemos ressaltar que no desenvolvimento da teoria de um CTRW até a equivalência com a EMG, uma hipótese fundamental utilizada por SM foi a suposição que a taxa de transição $p(s)$ não depende do tempo. Nesse aspecto, portanto, o problema é particularizado como o é também a equação de Fokker - Planck generalizada para o caso de campo alto[35].

TÓPICO 2 - A EMG com taxa de transição dependente do tempo e posição.

No sentido de se desenvolver uma teoria geral para se abordar o problema de transporte de cargas em sólidos amorfos, desenvolveremos um CTRW onde a probabilidade de transição de uma distância $(s-s')$ depende do tempo e da posição, sendo $p(s-s',s',t)$ o símbolo que a representa.

Admitindo as hipoteses feitas no capítulo anterior para o modelo de saltos, nossa meta é o aspecto central de toda teoria de "Passeio ao Acaso", a geração passo a passo da probabilidade de um portador chegar a um dado local.

Começamos por introduzir as grandezas pertinentes ao CTRW:

$R_m(s,t)\Delta t$ - *probabilidade de alcançar um local s em passos entre um intervalo t e $t+dt$.*

$\Psi(t)\Delta t$ - *probabilidade de que o tempo de salto entre um local e outro ocorra entre t e $t+dt$.*

$\Psi(t)$ - *função de distribuição de tempos de salto.*

$p(s-s',s',t)$ - *probabilidade de transição de uma distância $(s-s')$ depen*

dente do tempo e da posição.

Com as definições acima, a equação que relaciona $R_{M+1}(s,t)$ com $R_M(s,t)$ vem dada através de:

$$R_{M+1}(s,t) = \sum_{s'} p(s-s',s',t) \int_0^t \Psi(t-\tau)\, R_M(s',\tau)\, d\tau \qquad \text{eq. (2.3)}$$

onde a condição inicial é $R_0(s,t) = \delta_{s,0}\, \delta(t-0^+)$ eq. (2.4)

com $p(s-s',s',t)$ cumprindo a condição de conservação da probabilidade

$$\sum_{s'} p(s-s',s',t) = \sum_{s} p(s'-s,s,t) = 1 \qquad \text{eq. (2.5)}$$

A função de interesse imediato é $R(s,t)$, a probabilidade por unidade de tempo do portador chegar a s num tempo t independente do número de passos:

$$R(s,t) = \sum_{M} R_M(s,t) \qquad \text{eq. (2.6)}$$

Somando a equação (2.3) sôbre M e usando a condição inicial (eq. 2.4), teremos então:

$$R(s,t) = \sum_{s'} p(s-s',s',t) \int_0^t \Psi(t-\tau)\, R(s',\tau)\, d\tau + \delta_{s,0}\, \delta(t-0^+) \qquad \text{eq. (2.7)}$$

Tomando a transformada de Laplace de (2.7), vem:

$$R^*(s,u) - \delta_{s,0} = \sum_{s'} \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} p^*(s-s',s',u-\sigma)\, \Psi^*(\sigma)\, R^*(s',\sigma)\, d\sigma \qquad \text{eq. (2.8)}$$

Na passagem da eq. (2.7) para a eq. (2.8) fizemos uso de convolução complexa[46-47] que nos fornece a transformada de Laplace do produto de duas funções:

$$\mathcal{L}\left\{f_1(t)\, f_2(t)\right\} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} f_1^*(u-\sigma)\, f_2^*(\sigma)\, d\sigma \qquad \text{eq. (2.9)}$$

sendo: $\mathcal{L}\{f_1(t)\} = f_1^*(u)$, $\mathcal{L}\{f_2(t)\} = f_2^*(u)$ e γ submetido à condição:

$$\begin{cases} \gamma_2 \leq \gamma \leq R_e(u) - \gamma_1 \\ \gamma_1 \text{ - abscissa de convergência de } f_1^*(u) \\ \gamma_2 \text{ - abscissa de convergência de } f_2^*(u) \\ R_e(u) \geq \gamma_1 + \gamma_2 \end{cases}$$

A parte final da solução envolve a relação entre $R(s,t)$ e a probabilidade de um portador estar em um local s no tempo t se estava em s_0 em $t=0$, representada pelo símbolo $P(s,t)$. Sendo $\Phi(t)$ a probabilidade de que o portador permaneça fixo por um intervalo de tempo $[0,t]$, com :

$$\Phi(t) = 1 - \int_0^t \Psi(t')\,dt' \qquad \text{eq. (2.11)}$$

a relação entre $P(s,t)$ e $R(s,t)$ é dada por:

$$P(s,t) = \int_0^t \Phi(t-\tau)\, R(s,\tau)\, d\tau \qquad \text{eq. (2.12)}$$

As transformadas de Laplace de (2.11) e (2.12) resultam respectivamente em:

$$P^*(s,u) = \Phi^*(u)\, R^*(s,u) \qquad \text{eq. (2.13)}$$

$$\Phi^*(u) = (1 - \Psi^*(u))/u \qquad \text{eq. (2.14)}$$

Levando (2.13) e (2.14) em (2.8), com a condição inicial sendo $P(s,0) = \delta_{s,0}$, teremos:

$$P^*(s,u) = \left[\frac{1-\Psi^*(u)}{u}\right]\left\{\sum_{s'} \frac{1}{2\pi i}\int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} p^*(s-s',s',u-\sigma)\,\frac{\sigma\,\Psi^*(\sigma)}{1-\Psi^*(\sigma)}\,P^*(s',\sigma) + P(s,0)\right\} \qquad \text{eq. (2.15)}$$

De posse da equação (2.15), voltamos nossa atenção diretamente no sentido de se obter a EMG quando a probabilidade de transição depende do tempo e da posição, ou seja, a obtenção de uma equação diferencial de primeira ordem no tempo, para $P(s,t)$.

Se na equação anterior somarmos e subtrairmos $P^*(s,u)\,\Psi^*(u)$ ao seu primeiro membro, chamando:

$$\varphi^*(u) = u\,\Psi^*(u)/(1-\Psi^*(u)) \qquad \text{eq. (2.16)}$$

teremos:

$$P^*(s,u)\left[1-\psi^*(u)\right]+P^*(s,u)\,\psi^*(u)=\left[\frac{1-\psi^*(u)}{u}\right]\left\{\sum_{s'}\frac{1}{2\pi i}\int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty}p^*(s-s',s',u-\sigma)\,\varphi^*(\sigma)\,P^*(s',\sigma)\,d\sigma+P(s,0)\right\}\quad\therefore$$

$$u\,P^*(s,u)-P(s,0)=-\varphi^*(u)\,P^*(s,u)+\sum_{s'}\frac{1}{2\pi i}\int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty}p^*(s-s',s',u-\sigma)\,\varphi^*(\sigma)\,P^*(s',\sigma)\,d\sigma \qquad \text{eq.(2.17)}$$

Achando a primitiva da eq.(2.17) vem:

$$\frac{\partial P(s,t)}{\partial t}=-\int_0^t\varphi(t-t')\,P(s,t')\,dt'+\sum_{s'}p(s-s',s',t)\left[\frac{1}{2\pi i}\int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty}e^{\sigma t}\,\varphi^*(\sigma)\,P^*(s',\sigma)\,d\sigma\right] \qquad \text{eq.(2.18)}$$

Notando que o termo entre colchetes na equação anterior é a formula complexa de inversão de Laplace do produto das funções imagens[46-47] $\varphi^*(\sigma)\,P^*(s,\sigma)$ e lembrando que a conservação da probabilidade (eq.25) nos fornece $\sum_{s'}p(s'-s,s,t)=1$, podemos reescrever a equação (2.18) por:

$$\frac{\partial P(s,t)}{\partial t}=\sum_{s'}\left[p(s-s',s',t)\int_0^t\varphi(t-t')\,P(s',t')\,dt'-p(s'-s,s,t)\int_0^t\varphi(t-t')\,P(s,t')\,dt'\right] \qquad \text{eq.(2.19)}$$

A equação anterior (eq.2.19) é a que denominamos equação master generalizada (EMG) com a probabilidade de transição dependente do tempo e posição, já tendo sido considerada anteriormente em processos não-Markowianos associados com fenômenos em não-equilíbrio, no caso em que a probabilidade de transição não depende do tempo[30,40-43]

Do que se viu até agora conclui-se que resolver um CTRW com a probabilidade de transição dependente do tempo e posição, equivale a resolver a EMG também com essa condição, onde a função de distribuição de tempos de salto $\psi(t)$ relaciona-se com a função de retardo $\varphi(t)$ da EMG através do espaço de Laplace (eq.2.16).

Assim, a teoria desenvolvida até aqui é uma generalização daquela realizada por SM[28-31] e colaboradores.

TÓPICO 3 - A passagem para o contínuo e a Equação de Fokker-Planck Generalizada obtida através da EMG quando a probabilidade de transição depende do tempo e da posição.

Tendo obtido a equação master generalizada com a probabilidade de transição dependente do tempo e posição (daqui para frente representada por EMGRDTP) faremos a aproximação da passagem para o contínuo [35] *lembrando que* $P(s,t)$ *é proporcional à densidade de cargas* $\rho(x,t)$ *(usaremos* $P(s,t) = \rho(x,t)$ *) e supondo que o campo elétrico* $E(x,t)$ *é diferente de zero apenas na direção* x .

Assumindo o meio como uma rede cúbica de parâmetro a_0, *admitindo simetria plana e definindo* $p(s-s',s',t)$ *diferente de zero para:*

$$p(0,\pm 1,0,s',t) = p(0,0,\pm 1,s',t) = 1/6$$

$$p(1,0,0,s',t) = 1/6 + bE(x,t) \qquad \text{eq. (2.20)}$$

$$p(-1,0,0,s',t) = 1/6 - bE(x,t)$$

vamos considerar três planos consecutivos e adjacentes dessa rede:

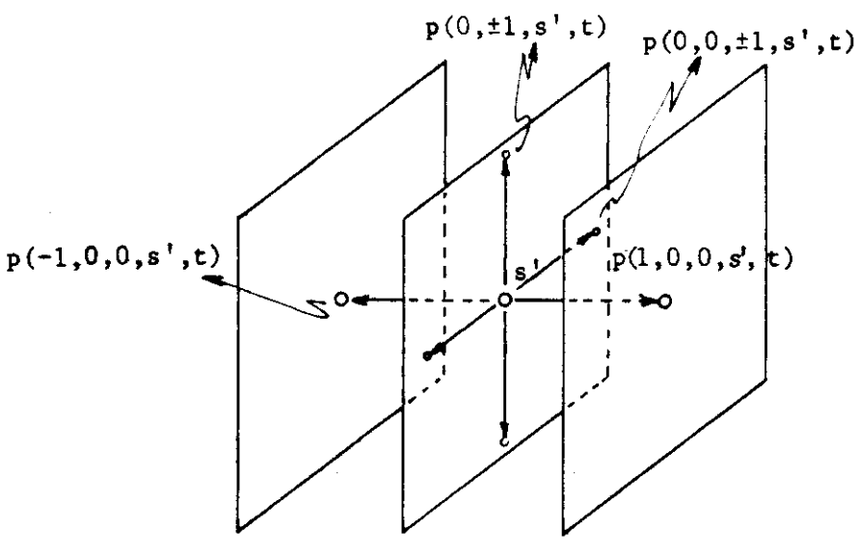


FIG: 2.1

Tendo em vista as equações (2.20) e a figura (2.21), as probabilidades de transição dependentes do tempo e posição são escritas por:

$$\left.\begin{aligned}
p(1,0,0,s-1,t) &= 1/6 + bE(x-a_0,t)\\
p(-1,0,0,s,t) &= 1/6 - bE(x,t)\\
p(1,0,0,s,t) &= 1/6 + bE(x,t)\\
p(-1,0,0,s+1,t) &= 1/6 - bE(x+a_0,t)\\
p(0,\pm 1,0,s,t) &= p(0,0,\pm 1,s,t) = 1/6
\end{aligned}\right\} \qquad \text{eq. (2.21)}$$

As probabilidades de um portador estar em um local s após um tempo t serão dadas através de :

$$\left.\begin{aligned}
P(s,t) &= \rho(x,t)\\
P(s-1,t) &= \rho(x-a_0,t)\\
P(s+1,t) &= \rho(x+a_0,t)
\end{aligned}\right\} \qquad \text{eq. (2.21.a)}$$

Notemos que a EMGRDTP dada pela eq.(2.19) também pode ser escrita como sendo:

$$\frac{\partial P(s,t)}{\partial t} = -\int_0^t \varphi(t-t')\,P(s,t')\,dt' + \sum_{s'} p(s-s',s',t)\int_0^t \varphi(t-t')\,P(s',t')\,dt' \qquad \text{eq. (2.22)}$$

De posse de todos os parâmetros pertinentes à EMGRDTP, a passagem ao contínuo pode ser realizada, sendo o somatório da eq.(2.22) escrito por:

$$\sum = \sum_{s'} p(s-s',s',t')\,P(s',t') = 2P(s,t')\left[p(0,+1,0,s,t) + p(0,0,+1,s,t)\right] + \ldots$$

$$\ldots + P(s-1,t')\,p(1,0,0,s-1,t) + P(s+1,t')\,p(-1,0,0,s+1,t) \qquad \text{eq. (2.23)}$$

Usando as eqs. (2.21) e (2.21.a) teremos:

$$\sum = \sum p(s-s',s',t)\,P(s',t') = 2\,\rho(x,t')\left[1/6 + 1/6\right] + \rho(x-a_0,t')\left[1/6 + b\,E(x-a_0,t)\right] +$$

$$+\ \rho(x+a_0,t')\left[1/6 - E(x+a_0,t)\right] \quad \therefore$$

$$\sum = \frac{4}{6}\,\rho(x,t') + \frac{1}{6}\left[\rho(x-a_0,t') + \rho(x+a_0,t')\right] + b\left[\rho(x-a_0,t')\,E(x-a_0,t) - \rho(x+a_0,t')\,E(x+a_0,t)\right]$$

Desenvolvendo $\rho(x \pm a_0, t')$ *e* $E(x \pm a_0, t)$ *em série de Taylor em torno de* x *resulta:*

$$\sum p(s-s',s',t)\,P(s',t') = \rho(x,t') - 2a_0 b \frac{\partial}{\partial x} E(x,t)\,\rho(x,t') + \frac{a_0^2}{6}\frac{\partial^2 \rho(x,t')}{\partial x^2} \qquad \text{eq. (2.23.a)}$$

Usando a eq. (2.23.a) em (2.22) com $\rho(x,t) = P(s,t)$ *vem:*

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = -2a_0 b \frac{\partial}{\partial x} E(x,t) \int_0^t \varphi(t-t')\,\rho(x,t')\,dt' + \frac{a_0^2}{6}\int_0^t \varphi(t-t')\,\frac{\partial^2 \rho(x,t')}{\partial x^2}\,dt' \qquad \text{eq. (2.24)}$$

A eq. (2.24) é uma equação de continuidade generalizada e daqui para frente denominada Equação de Fokker-Planck Generalizada (referida por EFPG) tendo como caso particular a eq. (2.2). Note-se que a função de retardo $\varphi(t-t')$ *preserva em princípio a natureza dispersiva do meio e para um processo Markowiano puro* $\Psi(t) = \lambda \exp(-\lambda t)$, *tem-se* $\varphi(t) = \lambda\,\delta(t)$ *com a equação (2.24) transformado-se na usual equação de Fokker-Planck.*

A difusão é representada pelo termo no integrando dependente de $\partial^2\rho/\partial x^2$ *e em aplicações futuras será suposto pequeno, comparativamente com o termo dependente do campo elétrico.*

Com essa segunda aproximação a EFPG é simplesmente escrita por:

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = -2a_0 b \frac{\partial}{\partial x} E(x,t) \int_0^t \varphi(t-t')\, \rho(x,t')\, dt' \qquad \text{eq.(2.25)}$$

II - EQUIVALÊNCIA ENTRE O CTRW E O MODELO DE ESTADOS ESTENDIDOS E ARMADILHAS.

No primeiro capítulo foi passada em revista toda a teoria desenvolvida por SM relativa ao CTRW o qual foi introduzido com o sentido de explicar o comportamento de correntes dispersivas observadas em materiais amorfos com um pequeno pulso de portadores sob a ação de um campo alto.

Com o advento dessa teoria ficou realçado que o esquema antigo de armadilhas e estados estendidos não se aplicava à uma explicação do fenômeno ocorrido naqueles materiais.

Contudo, após a publicação de SM[26], Silver e Cohen[71] mostraram, via técnica de simulação Monte Carlo, que o caracter dispersivo das correntes poderia ser explicado assumindo uma distribuição exponencial de armadilhas. A equivalência matemática entre os dois processos foi mostrada por Schmidlin[57,58] e Noolandi[61,62] recentemente, exaurindo a discussão do assunto para campo alto.

Nosso objetivo nesta secção é estabelecer a conexão mais geral entre o modelo de armadilhas e a teoria de passeio ao acaso contínuo no tempo quando a taxa de transição dele depende, numa situação de campo elétrico qualquer e distribuição arbitrária de armadilhas. Esta conexão pode ser feita via EFPG, mostrando-se em definitivo a equivalência entre os dois processos. Começamos por

introduzir as equações que regem a condução de portadores através de um material com níveis de armadilhas de distribuição arbitrária. Num ponto x onde um portador pode ser capturado ou solto por uma armadilha, a equação da continuidade e a da dinâmica banda de condução-armadilhas podem ser escritas respectivamente por:

$$\frac{\partial \rho_T(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left[\mu_0 \rho(x,t)\, E(x,t) - D\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial x}\right] \qquad \text{eq. (2.26)}$$

$$\frac{\partial \rho_i(x,t)}{\partial t} = w_i \rho(x,t) - \theta_i \rho_i(x,t) \qquad \text{eq. (2.27)}$$

$$\rho_T(x,t) = \rho(x,t) + \sum_{i=1}^{k} \rho_i(x,t) \qquad \text{eq. (2.28)}$$

e condições iniciais: $\left\{\begin{array}{l} \rho_T(x,0) = \rho(x,0) \\ \rho_i(x,0) = 0 \end{array}\right\}$ eq. (2.29)

$\rho(x,t)$ e $\rho_i(x,t)$ são, respectivamente, as populações locais de estados de transporte e armadilhas e $\rho_T(x,t)$ é a população total de estados ocupados.

μ_0 é a mobilidade microscópica, D a constante de difusão e $E(x,t)$ o campo elétrico local.

É bom notar que na realidade a equação (2.27) implica em um grupo de equações, uma para cada k armadilha distinta.

Tomando a transformada de Laplace das equações (2.26) e (2.28), com o uso da convolução complexa e condições iniciais teremos, respectivamente :

$$u\,\rho_T^*(x,u) - \rho_T(x,0) = -\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\mu_0}{2\pi i}\int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} E^*(x,u-\sigma)\,\rho^*(x,\sigma)\,d\sigma - D\frac{\partial}{\partial x}\rho^*(x,u)\right] \qquad \text{eq. (2.30)}$$

$$u\,\rho_i^*(x,u) = w_i\,\rho^*(x,u) - \theta_i\,\rho^*(x,u) \qquad \text{eq. (2.31)}$$

$$\rho_T^*(x,u) = \rho_i^*(x,u) + \rho^*(x,u) \qquad \text{eq. (2.32)}$$

Das equações (2.31) e (2.32) tira-se que:

$$\rho^*(x,u) = \rho_T^*(x,u)\; g^*(u) \qquad \text{eq. (2.33)}$$

onde $$g^*(u) = \left[1 + \sum_{i=1}^{k} w_i/(u+\theta_i)\right]^{-1} \qquad \text{eq. (2.34)}$$

Substituindo (2.33) e (2.34) em (2.30) resulta:

$$\mu \rho_T^*(x,\mu) - \rho_T(x,0) = -\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\mu_0}{2\pi i}\int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} E^*(x,\mu-\sigma)\, g^*(\sigma)\, \rho_T^*(x,\sigma)\, d\sigma - D\frac{\partial}{\partial x} g^*(\mu)\, \rho_T^*(x,\mu)\right] \qquad \text{eq.(2.35)}$$

Achando- se a primitiva da equação anterior obtem-se:

$$\frac{\partial \rho_T(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\mu_0 E(x,t)\int_0^t g(t-t')\, \rho_T(x,t')\, dt' + D\frac{\partial^2}{\partial x^2}\int_0^t g(t-t')\, \rho_T(x,t')\, dt' \qquad \text{eq.(2.36)}$$

A equação (2.36) pode ser comparada com a EFPG e vemos que os dois processos podem ser descritos pela mesma equação, embora sejam fisicamente diferentes. Isto significa que sempre é possível uma função de distribuição de tempos de espera para cada distribuição de armadilhas. Um outro aspecto que se pode extrair do resultado é que o termo de difusão na equação de transporte não faz nenhuma diferença essencial.

III - SOLUÇÕES EXATAS E APROXIMADAS PARA PROCESSOS DE TRANSPORTE SEMI-MARKOWIANOS A PARTIR DO CONHECIMENTO DA SOLUÇÃO MARKOWIANA.

Nesta secção mostramos que a solução do problema de processos de transporte Semi-Markowianos pode ser gerada de maneira exata no caso de campo alto, a partir do conhecimento da solução do mesmo problema quando o processo é não dispersivo. No caso mais geral em que se considera o efeito de cargas espaciais no campo elétrico, o mesmo método pode ser usado para encontrar soluções aproximadas.

TÓPICO 4 - O sistema de equações que rege a dinâmica de carga espacial em sólidos amorfos.

Mostrou-se nas duas secções anteriores deste capítulo que, em simetria planar e desprezando-se o termo de difusão, a equação de continuidade mais geral que se pode escrever para representar a dinâmica de portadores em sólidos amorfos, considerando-se ou não o

modelo de armadilhas, é a EFPG (eq.2.24) dada por:

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} 2a_0 b\, E(x,t) \int_0^t \varphi(t-t')\, \rho(x,t')\, dt' \qquad \text{eq. (2.37)}$$

onde a corrente de condução generalizada é:

$$i_c(x,t) = 2a_0 b\, E(x,t) \int_0^t \varphi(t-t')\, \rho(x,t')\, dt' \qquad \text{eq. (2.38)}$$

Se o modelo de armadilhas é levado em conta, a função $\varphi(t)$ que o caracteriza é dada especificamente pela eq.(2.34) :

$$\varphi(t) = \mathcal{L}^{-1}\left\{\left[1 + \sum_i w_i/(u+\theta_i)\right]^{-1}\right\} \qquad \text{eq. (2.39)}$$

Por outro lado se o processo de transporte é markowiano puro a função de retardo será:

$$\varphi(t) = \lambda\, \delta(t) \qquad \text{eq. (2.40)}$$

Simultaneamente com a EFPG deve-se considerar a equação de Poisson uni-dimensional:

$$\frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = \rho(x,t)/\varepsilon \qquad \text{eq. (2.41)}$$

onde ε é a constante dielétrica.

A dinâmica de carga espacial limitada em sólidos amorfos é regida pelo sistema de equações diferenciais parciais formado pelas equações (2.37) e (2.41) em conjunto com as condições iniciais e de contorno para cada caso em particular.

Decorrente deste sistema de equações diferenciais é imediata a obtenção da equação que representa a corrente externa $j(t)$:

$$j(t) = 2a_0 b\, E(x,t) \int_0^t \varphi(t-t')\, \rho(x,t')\, dt' + \varepsilon \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} \qquad \text{eq. (2.42)}$$

TÓPICO 5 - A solução exata em campo alto para processos Semi-Markowianos, obtida pela substituição funcional.

De posse das equações que regem a dinâmica de portadores em sólidos, é nossa meta neste tópico mostrar que em campo alto é possível obter-se exatamente as soluções de processos Semi-Markowianos se conhecermos as soluções Markowianas. Notemos inicial

mente que a EFPG (eq.2.37) na situação do campo alto pode ser escrita por:

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = -2a_0 b E \frac{\partial}{\partial x} \int_0^t \varphi(t-t')\, \rho(x,t')\, dt' \qquad \text{eq. (2.42)}$$

Tomando a transformada de Laplace da equação anterior resulta:

$$u\rho^*(x,u) - \rho(x,0) = -2a_0 b E\, \varphi^*(u) \frac{\partial}{\partial x} \rho^*(x,u) \qquad \text{eq.(2.43)}$$

A solução da equação (2.43) é dada por:

$$\rho^*(x,u) = \exp\left(-ux/2a_0 b E \varphi^*(u)\right) \left[\rho^*(0,u) + \int_0^x \rho(x',0) \exp\left(ux'/2a_0 b E \varphi^*(u)\right) \frac{dx'}{2a_0 b E \varphi^*(u)} \right] \qquad \text{eq.(2.44)}$$

Vale ressaltar que a função imagem da densidade de cargas dada pela equação (2.44) é completamente geral tanto no sentido de ser a solução da equação diferencial em x quanto no de valor para qualquer tipo de transporte, uma vez que não se especificou a função $\varphi^*(u)$. Observamos ainda que a solução para cada caso em particular fica diferenciada exclusivamente pela condição inicial em $x=0$ para qualquer tempo, o que é caracterizado pela função imagem $\rho^*(0,u)$. Contudo, se não ocorre injeção de portadores pelo eletródio em $x=0^+$, fisicamente o problema não se altera se imaginarmos que os portadores são colocados inicialmente em $x=0^+$.

Matematicamente esse raciocínio é equivalente a se escrever como condições iniciais e de contorno :

$$\rho(x,0) = \Theta(x-0^+) f(x) \quad , \quad \Theta(x-a) = \begin{cases} 0 & \text{se } x<a \\ 1 & \text{se } x>a \end{cases} \qquad \text{eq. (2.45)}$$

$$\rho(0,t) = 0 \qquad \text{eq. (2.46)}$$

Da equação (2.46) é imediato que $\rho^*(0,u)=0$, portanto a eq.(2.44) pode ser reescrita como sendo:

$$\rho^*(x,u) = \exp\left[-ux/2a_0 b E \varphi^*(u)\right] \int_0^x \rho(x',0) \exp\left[ux'/2a_0 b E \varphi^*(u)\right] \frac{dx'}{2a_0 b E \varphi^*(u)} . \qquad \text{eq. (2.47)}$$

Para a situação em que se tem injeção de cargas pelo eletródio em $x=0$ a densidade de portadores $\rho(0,t)$ é conhecida em qualquer tempo e nesse caso a solução para $\rho^*(x,u)$ é a mais geral, dada pela equação (2.44).

Note-se que tanto num caso como no outro caso (com ou sem injeção de portadores) o tipo de processo, o qual é caracterizado pela função $\varphi^*(u)$, não interfere na resolução da equação diferencial em x.

Se o processo é em carga livre, como se viu anteriormente, a função $\varphi^*(u)$ que o caracteriza é $\varphi^*(u) = \lambda$, sendo $\rho^*(x,u)$ escrito em geral por:

$$\rho^*(x,u) = e^{-\frac{ux}{2a_0bE\lambda}}\left[\rho^*(0,u) + \int_0^x \frac{\rho(x',0)}{2a_0bE\lambda}\, e^{\frac{ux'}{2a_0bE\lambda}}\, dx'\right] \qquad \text{eq.(2.48)}$$

Verificamos portanto que o resultado para cada processo de transporte é obtido da solução geral (Eq.2.44) com o uso da função $\varphi^*(u)$ que o caracteriza, sendo que a soluçaõ para um gera a do outro pela substituição da função $\varphi^*(u)$ de cada caso. O consenso que se pode extrair dessa discussão é que a resposta para um processo Semi-Markowiano, especificado por uma dada função $\varphi^*(u)$, é gerada pela solução em carga livre pela substituição de λ por $\varphi^*(u)$ em sua transformada de Laplace, referida daqui para frente como substituição funcional (SF). Em outras palavras, para se encontrar a expressão para a densidade de portadores para um processo de transporte Semi-Markowiano através do método da substituição funcional, toma-se a transformada de Laplace da solução em carga livre, substitui-se pela função $\varphi^*(u)$ que caracteriza o processo no qual se tem interesse e calcula-se a primitiva.

Esse método pode ser facilmente estendido para obtenção de expressões de grandezas de interesse, que dependem apenas do tempo, a saber, a corrente externa ou o potencial. Vejamos o caso da corrente externa Semi-Markowiana. Tomando-se a transformada de Laplace da eq.(2.42) para E=constante, resulta

$$j^*(u) = 2a_0bE\,\varphi^*(u)\,\rho^*(x,u) \qquad \text{eq.(2.49)}$$

Como a função $\varphi^*(u)$ aparece sob a forma explícita separadamente da função $\rho^*(x,u)$ e, tendo-se em vista que $\rho^*(x,u)$ pode ser obtida com o raciocinio anterior, fica evidente que a substituição funcional pode ser realizada. Vejamos a seguir um exemplo esclarecedor.

Consideremos o caso de um pequeno pulso de portadores em campo al

to[35], deslocando-se numa amostra de espessura L, sendo o processo em carga livre ($\varphi(t)=\lambda\delta(t)$) e a condição inicial $\rho(x,0)=q_0\,\delta(x-x_0)$.

Nessa situação, sabemos[37] que a densidade de cargas $\rho(x,t)$ e a corrente externa $j(t)$ são respectivamente:

$$\rho(x,t) = q_0\,\delta(x-x_0-2a_0bE\lambda t) \qquad \text{eq.(2.50)}$$

$$j(t) = \begin{cases} q_0\lambda 2a_0bE/L & , t < t_0 \\ 0 & , t > t_0 \end{cases} \qquad \text{eq.(2.51)}$$

sendo t_0 o tempo de trânsito dos portadores que se deslocam através da amostra, com $t_0=L/2a_0bE\lambda$ (t_0 é o tempo para o qual a frente que lidera a distribuição alcança uma das placas).

Tomando a transformada de Laplace de (2.50) e (2.51) vem:

$$\rho^*(x,u) = (q_0/2a_0bE\lambda)\,\mathrm{Exp}\left[-u(x-x_0)/2a_0bE\lambda\right] \qquad \text{eq.(2.51)}$$

$$j^*(u) = (q_0 2a_0bE\lambda/Lu)\left[1 - \mathrm{Exp}(-Lu/2a_0bE\lambda)\right] \qquad \text{eq.(2.53)}$$

A substituição funcional λ por $\varphi^*(u)$ leva-nos à solução Semi-Markowiana representada por $\rho_s^*(x,u)$ e $j_s^*(u)$:

$$\rho_s^*(x,u) = (q_0/2a_0bE\,\varphi^*(u))\,\mathrm{Exp}\left[-(x-x_0)u/2a_0bE\,\varphi^*(u)\right] \qquad \text{eq.(2.54)}$$

$$j_s^*(u) = (q_0 2a_0bE/L)\,\frac{\varphi^*(u)}{u}\left[1 - \mathrm{Exp}(-Lu/2a_0bE\,\varphi^*(u))\right] \qquad \text{eq.(2.55)}$$

A solução se completa especificando-se a imagem da função de retar característica do processo Semi-Markowiano de interesse e calculando-se as primitivas.

Observamos que nas aplicações subsequentes dos capítulos 3,4 e 5 utilizaremos os resultados (2.54) e (2.55).

Como conclusão deste ítem, resta-nos frisar que o uso do método da substituição funcional não fica limitado pelo tempo de trânsito dos portadores, visto que tal método é decorrente, em essência, do fato de existir uma equação de continuidade geral, vali

da em qualquer tempo. O grande trunfo que se tem para a validade de sua aplicação é que toda a informação a respeito do tipo de processo está contida na função de retardo $\varphi(t)$ relacionada com a função $\Phi(t)$, caracteristica de cada processo.

Sua vantagem reside no fato de simplificar em muito a parte de cálculos relacionados com a obtenção de soluções Semi-Markowianas (35), *bem como aplicar-se à qualquer situação experimental em que se despreze o efeito de campo das cargas espaciais delineando uma solução aproximada quando este efeito é considerado; este será o nosso próximo assunto.*

TÓPICO 6 - A solução aproximada através da substituição funcional, para o problema de transporte Semi-Markowiano quando o campo elétrico depende das cargas.

Para um processo em carga livre a função de retardo é sabida ser $\varphi(t)=\lambda\delta(t)$. Para esse caso a EFPG (eq.2.42) resulta na equação da continuidade usual:

$$\frac{\partial\rho(x,t)}{\partial t} = -2a_0 b\lambda \frac{\partial}{\partial x} E(x,t)\,\rho(x,t) \qquad \text{eq. (2.56)}$$

Tomando-se a transformada de Laplace de (2.56) vem:

$$\mu\rho^*(x,\mu) - \rho(x,0) = -2a_0 b\lambda\left[E(x,t)\,\rho(x,t)\right]^* \qquad \text{eq. (2.57)}$$

Aqui, propomos, de uma forma tentativa, a substituição de λ por $\varphi^*(u)$ na eq.(2.57), com o sentido de se obter uma solução aproximada para processos Semi-Markowianos, quando o campo elétrico depende do efeito das cargas espaciais, procedendo da mesma forma que em campo alto.

Assim, a substituição funcional em (2.57) leva-nos a:

$$\mu\rho_s^*(x,u) - \rho(x,0) = -2a_0 b\,\varphi^*(u)\frac{\partial}{\partial x}\left[E_s(x,t)\,\rho_s(x,t)\right]^* \qquad \text{eq. (2.58)}$$

A inversa da (2.58) resulta em:

$$\frac{\partial\rho_s(x,t)}{\partial t} = -2a_0 b\frac{\partial}{\partial x}\int_0^t \varphi(t-t')\,E_s(x,t')\,\rho_s(x,t')\,dt' \qquad \text{eq.(2.59)}$$

Vejamos agora, o significado da realização de uma SF quando o campo depende dos portadores.

Seja um processo Semi-Markowiano caracterizado pela função $\varphi^*(u)$ *e descrito através da EFPG:*

$$\frac{\partial \rho_s(x,t)}{\partial t} = -2a_0 b \frac{\partial}{\partial x} E_s(x,t) \int_0^t \varphi(t-t')\, \rho_s(x,t')\, dt' \qquad \text{eq. (2.60)}$$

A transformada de Laplace da (2.60), utilizando-se a convolução complexa, vem dada por:

$$\mu \rho_s^*(x,\mu) - \rho(x,0) = -2a_0 b \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{1}{2\pi i}\int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} E_s^*(x,\sigma)\, \varphi^*(u-\sigma)\, \rho_s^*(x,u-\sigma)\, d\sigma\right] \qquad \text{eq. (2.61)}$$

Note-se que a função $\varphi^*(u-\sigma)$ *pode também ser representada através do desenvolvimento em série de Taylor:*

$$\varphi^*(u-\sigma) = \varphi^*(u) + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-\sigma)^m}{m!} \frac{\partial^{(m)}}{\partial u^{(m)}} \varphi^*(u) \qquad \text{eq. (2.62)}$$

Levando-se a eq. (2.62) em (2.61) tem-se:

$$\mu \rho_s^*(x,u) - \rho(x,0) = -2a_0 b \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{1}{2\pi i}\int_{\gamma+i\infty}^{\gamma+i\infty} \varphi^*(u)\, \rho_s^*(x,u-\sigma)\, E_s^*(x,\sigma)\, d\sigma\right] - \ldots$$

$$\ldots - 2a_0 b \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{1}{2\pi i}\int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} \sum_{m}^{\infty} \frac{(-\sigma)^m}{m!} \frac{\partial^{(m)}}{\partial u^{(m)}} \varphi^*(u) \,.\, E_s^*(x,\sigma)\, \rho_s^*(x,u-\sigma)\, d\sigma\right] \qquad \text{eq. (2.63)}$$

Achando-se a primitiva da eq. (2.63) vem:

$$\frac{\partial \rho_s(x,t)}{\partial t} = -2a_0 b \frac{\partial}{\partial x} \int_0^t \varphi(t-t')\, E(x,t')\, \rho(x,t')\, dt' + G(x,t) \qquad \text{eq. (2.64)}$$

onde

$$G(x,t) = \mathcal{L}^{-1}\left\{-2a_0 b \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} \sum_{m}^{\infty} \frac{(-\sigma)^m}{m!} \frac{\partial^{(m)}}{\partial u^{(m)}} \varphi^*(u) \,.\, E_s^*(x,\sigma)\, \rho_s^*(x,u-\sigma)\, d\sigma\right\} \qquad \text{eq. (2.65)}$$

A eq. (2.64) sem a função $G(x,t)$ reproduz a eq.(2.59) obtida da solução em carga livre pela substituição funcional. Note-se que a função $G(x,t)$ origina-se justamente dos termos de ordem $n \geq 1$ do desenvolvimento da série de Taylor (eq.2.62). Se esses termos são desprezados, a aproximação de ordem zero resulta na equação obtida pela SE. Portanto a equação (2.59) retrata uma equação de continuidade com o campo elétrico "dentro" da integral de convolução, que nada mais é que a aproximação de ordem zero da EFPG.

Parece-nos, em princípio, que aproximações de ordem superior também podem ser obtidas da solução em carga livre mas este assunto será deixado para uma análise futura.

Com respeito à corrente externa $j(t)$, a mesma aproximação pode ser feita. Sendo $j(t)$ em carga livre dada por:

$$j(t) = 2a_0 b \lambda E(x,t)\rho(x,t) + \varepsilon \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} \qquad \text{eq.(2.66)}$$

a solução Semi-Markowiana será:

$$j_1(t) = 2a_0 b \int_0^t \psi(t-t') E_1(x,t')\rho(x,t')\,dt' + \varepsilon \frac{\partial E_1(x,t)}{\partial t} \qquad \text{eq.(2.67)}$$

Considerações semelhantes podem ser feitas para o estudo do decaimento do potencial, o que será visto nos capítulos seguintes.

IV.a - PROCESSOS QUASE-MARKOWIANOS.

Nesta secção estudaremos com detalhes os processos Quase Markowianos e algumas funções que os representam.

TÓPICO 7 - Conceitos.

Nos capítulos precedentes viu-se que um dado processo fica caracterizado ou pela sua função de distribuição de tempos de salto $\psi(t)$ ou pela probabilidade do portador permanecer fixo em um certo local por um intervalo de tempo entre $[0,t]$, representada pela função $\Phi(t)$. Ambas se relacionam através da eq.(1.15), transcri-

ta abaixo:

$$\Psi(t) = -\frac{d\Phi(t)}{dt} \qquad \text{eq.(2.68)}$$

Uma outra forma de caracterizar cada processo independentemente da teoria que se possa formular para sua explicação é através dos resultados de medidas experimentais.

Nesse sentido, denominamos processos dispersivos àqueles cujas medidas da corrente externa resultam num decaimento proporcional à $t^{-(1-\alpha)}$ com $0<\alpha<1$, para tempos menores que o tempo de trânsito dos portadores.

Correntes não dispersivas são aquelas que tendem para um valor constante antes do tempo de trânsito.

No que diz respeito a processos Gaussianos e não-Gaussianos, Bedeaux[34] e colaboradores determinam algumas condições através da análise dos momentos da função de distribuição de tempos de salto: Um processo será dito Gaussiano para $t>\bar{t}_1$ quando existirem pelo menos os dois primeiros momentos da função de distribuição de tempos de saltos $\Psi(t)$ e quando o tempo de trânsito dos portadores for maior que o primeiro momento $\bar{t}_1$, sendo o momento de ordem n definido por:

$$\bar{t}_M = \int_0^\infty t^m \Psi(t)\, dt \qquad \text{eq.(2.69)}$$

Em termos de teoria de Passeio ao Acaso, entende-se um processo Gaussiano como aquele em que a dispersão dos portadores é simétrica em relação à sua posição média, sendo a razão entre a dispersão $\sigma = [\langle(s-\langle s\rangle)^2\rangle]^{1/2}$ e a posição média dos portadores $\langle s\rangle$ dada sempre por $[\sigma/\langle s\rangle] \propto t^{-1/2}$. Se a função caracteristica de um processo Gaussiano $\Psi(t)$ for uma exponencial $(\Psi(t)=\lambda e^{-\lambda t})$ ele é dito Markowiano puro e em caso contrário, Quase-Markowiano. Aos processos de transporte para os quais as condições de Bedeaux não são satisfatórias denominamos processos não Gaussianos ou Semi-Markowianos, tendo-se sempre constante a razão $\sigma/\langle s\rangle$.

No próximo segmento estudaremos com detalhes a natureza física desses processos e algumas funções que os representam.

TÓPICO 8 - Os espectros de frequências e de energias.

De uma forma geral, mostrou-se no Capítulo I (seç.II.a, Tóp. 8) que a função $\Phi(t)$ era gerada a partir das funções $W(r_i)$ e $Q(t,\{r_i\})$. $Q(t,\{r_i\})$ é a probabilidade do portador permanecer fixo num certo ponto localizado, por um tempo t, para uma específica configuração de pontos localizados $\{r_i\}$.

$W(r_i)$ é a taxa de transição inter-locais para uma específica configuração de pontos localizados $\{r_i\}$.

Sendo $\Phi(t)$ a probabilidade do portador permanecer fixo num certo local, independente da configuração, por um intervalo de tempo $[0,t]$, então essa probabilidade será a média de $Q(t,\{r_i\})$ sobre todas as configurações possíveis, representando-se por:

$$\Phi(t) = \langle Q(t,\{r_i\}) \rangle_{\{r_i\}} \qquad \text{eq.(2.70)}$$

Como a probabilidade $Q(t,\{r_i\})$ pode decrescer através de todos os "canais de decaimento" para transferência do portador para locais vizinhos, a equação diferencial que gera essa função para uma configuração específica é escrita como sendo:

$$\frac{dQ(t,\{r_i\})}{dt} = -Q(t,\{r_i\}) \sum_i W(r_i) \qquad \text{eq.(2.71)}$$

A solução da equação anterior é imediata e dada por:

$$Q(t,\{r_i\}) = \mathrm{Exp}\left[-\sum_i W(r_i)\, t\right] \qquad \text{eq.(2.72)}$$

No caso markowiano em que se tem apenas uma configuração possível e a distância inter-locais é fixa (caso de cristais perfeitamente ordenados) a taxa de transição não depende da configuração. Assim sendo, evidentemente não há a necessidade de se fazer a média so

bre as configurações, tendo-se $\Phi(t)=Q(t,W)$ e as equações (2,71) e (2.72) transformando-se respectivamente em:

$$\frac{dQ(t,W)}{dt} = -W\,Q(t,W) \qquad \text{eq.(2.73)}$$

$$\Phi(t) = Q(t,W) = \mathrm{Exp}[-Wt] \qquad \text{eq.(2.74)}$$

Um protótipo para a taxa de transição é:

$$W = \omega\,\mathrm{Exp}(-\varepsilon/kT) \qquad \text{eq.(2.75)}$$

e pode ser obtida do modelo bi-estável[67, 69] onde se supõe que entre dois locais para salto existe uma barreira de potencial de altura ε a ser vencida pelo portador que salta. Se o potencial é parabólico a partícula carregada vibra em torno da posição de equilíbrio como um oscilador harmônico cuja frequência de vibração pode ser considerada como o número de tentativas por unidades de tempo para o portador cruzar a barreira. O termo $\mathrm{Exp}(-\varepsilon/kT)$ é a fração de tempo média gasto pela partícula num estado de energia $\geq \varepsilon$, sendo ε a energia de ativação média para saltos, k a constante de Boltzman e T a temperatura.

Até aqui temos dirigido nossa atenção ao estudo do processo markowiano puro onde o sólido contém apenas um tipo de local para salto ou seja, uma única taxa de transição. Entretanto, podemos imaginar um material que contenha locais com taxas de transição diferentes. Nesse caso a função $\Phi(t)$ é determinada fazendo-se a média das funções $Q(t,W_i) = \mathrm{Exp}[-W_i t]$ sobre todas as taxas de transição possíveis. Como $Q(t,W_i)$ decai exponencialmente para cada taxa de transição em particular, a média sobre as taxas será:

$$\Phi(t) = \langle Q(t,W_i)\rangle_{(W_i)} = \int_0^{\infty} e^{-Wt}\, g(W)\, dW \qquad \text{eq.(2.76)}$$

onde $g(W)$ é uma função de distribuição de taxas de transição. Sob o ponto de vista formal a eq.(2.76) mostra-nos que $\Phi(t)$ pode ser es

crita por uma integral de Laplace, sendo esta uma representação geral bem como um resultado já esperado visto que $\Phi(t)$ é uma função monotonamente decrescente, analítica em todo o campo de existência e que vai a zero quando t tende para o infinito.

Note-se que na obtenção de $\Phi(t)$ foi realizada uma média sôbre as taxas de transição mas o fato de existirem locais com taxas de transição diferentes equivale a dizer que os osciladores no modelo bi-estável podem ter probabilidades de transição diferentes, ou por uma variação nas freqüencias de vibração (diferença nas constantes de mola) ou por uma variação nas frações médias de tempo gasto pela partícula para cruzar cada barreira (diferença nas energias médias de ativação para saltos).

Nesse caso a média das funções $Q(t,W_i)$ pode ser realizada tanto sobre as frequências de vibração ω no primeiro caso, quanto sobre as energias de ativação, no segundo .

Assim, se a variação das taxas de transição se deve a uma variação nas frequências ω , teremos:

$$\Phi(t) = \langle Q(t, W_i = \omega_i \exp(-\varepsilon/kT)) \rangle_{(\omega_i)} = \int_0^\infty e^{-\omega t \exp(-\varepsilon/kT)} f(\omega)\, d\omega \qquad \text{eq. (2.77)}$$

onde $f(\omega)$ é o espectro de frequências de vibração.

Se a variação das taxas de transição se deve a uma variação nas energias médias de ativação para saltos ε , $\Phi(t)$ será dada por:

$$\Phi(t) = \langle Q(t, W_i = \omega \exp(-\varepsilon_i/kT)) \rangle_{(\varepsilon_i)} = \int_0^\infty e^{-\omega t \exp(-\varepsilon/kT)} h(\varepsilon)\, d\varepsilon \qquad \text{eq. (2.78)}$$

onde $h(\varepsilon)$ é o espectro de energias médias de ativação.

Por serem as taxas de transiçaõ proporcionais às frequências de vibração, as representações de $\Phi(t)$ por uma integral de Laplace, tanto no espaço das taxas quanto no das frequências, diferem apenas

nas escalas de tempo, possuindo funções de distribuição $g(W)$ e $f(\omega)$ de mesma forma funcional. O mesmo já não ocorre com $g(W)$ e $h(\varepsilon)$. No sentido de mostrarmos essas semelhanças e diferenças analisaremos a seguir, cada caso separadamente, supondo uma função de distribuição tipo "caixa" tanto para a distribuição de frequências como para a distribuição de energias médias de ativação para saltos de portadores.

a) Variação nas frequências de vibração ω.

A função de distribuição de frequências é:

$$f(\omega) = \frac{1}{(\omega_1-\omega_0)}\left[\Theta(\omega-\omega_0) - \Theta(\omega-\omega_1)\right] \qquad \text{eq. (2.79)}$$

onde

$$\Theta(\omega-\omega_i) = \begin{cases} 0 \ , & \omega < \omega_i \\ 1 \ , & \omega > \omega_i \end{cases}$$

Usando-se (2.79) em (2.77) resulta:

$$\Phi(t) = \int_{\omega_0}^{\omega_1} \frac{e^{-\omega t \exp(-\varepsilon/kT)}}{(\omega_1-\omega_0)}\, d\omega \qquad \text{eq. (2.80)}$$

Como a taxa de transição é $W = \omega e^{-\varepsilon/kT}$, segue-se que:

$$\left\{\begin{array}{l} W_0 = \omega_0 e^{-\varepsilon/kT} \\ W_1 = \omega_1 e^{-\varepsilon/kT} \end{array}\right. , \quad dW = e^{-\varepsilon/kT} d\omega \Bigg\} \qquad \text{eq. (2.81)}$$

Levando-se (2.81) em (2.80) vem:

$$\Phi(t) = \int_{W_0}^{W_1} \frac{e^{-Wt}}{(W_1-W_0)}\, dW \qquad \text{eq. (2.82)}$$

Note-se que a última integral também pode ser escrita como uma integral de Laplace:

$$\Phi(t) = \int_0^{\infty} e^{-Wt} g(W)\, dW \qquad \text{eq. (2.83)}$$

onde

$$g(W) = \frac{1}{(W_1 - W_0)}\left[\Theta(W-W_0) - \Theta(W-W_1)\right] \qquad \text{eq. (2.84)}$$

As equações (2.79) e (2.84) mostram-nos que $f(\omega)$ e $g(W)$ têm formas funcionais idênticas bem como (2.80) e (2.82) deixam transparecer a diferença na escala de tempo.

b) Variação nas energias médias de ativação $\mathcal{E}$.

A função de distribuição de energias é:

$$h(\mathcal{E}) = \frac{1}{(\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0)}\left[\Theta(\mathcal{E}-\mathcal{E}_0) - \Theta(\mathcal{E}-\mathcal{E}_1)\right] \qquad \text{eq. (2.85)}$$

Levando-se (2.85) em (2.78) teremos:

$$\Phi(t) = \int_{\mathcal{E}_0}^{\mathcal{E}_1} \frac{e^{-\omega t \exp(\mathcal{E}/kT)}}{(\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0)}\, d\mathcal{E} \qquad \text{eq. (2.86)}$$

Lembrando que $W = \omega\, e^{-\mathcal{E}/kT}$, faremos a mudança de variável de $\mathcal{E}$ para W na integral anterior, onde usaremos as equações abaixo:

$$\left\{\begin{array}{ll} W_0 = \omega \exp(-\mathcal{E}_0/kT) & \\ & , \quad dW = -\frac{\omega}{kT}\exp(-\mathcal{E}/kT)\, d\mathcal{E} \;\therefore \\ W_1 = \omega \exp(-\mathcal{E}_1/kT) & \\ & \quad -\frac{kT}{W}\, dW = d\mathcal{E} \end{array}\right\} \qquad \text{eq. (2.87)}$$

Com a substituição de (2.87) em (2.86) vem:

$$\Phi(t) = \frac{1}{\ln(W_1/W_0)} \int_{W_0}^{W_1} \frac{e^{-Wt}}{W}\, dW \qquad \text{eq. (2.88)}$$

Sem dúvida que a eq. (2.88), tal como no ítem a, pode ser escrita como uma integral de Laplace:

$$\Phi(t) = \int_{0}^{\infty} e^{-Wt}\, g(W)\, dW \qquad \text{eq. (2.89)}$$

sendo a função de distribuição de taxas de transição dada por:

$$g(W) = \frac{1}{\ln(W_1/W_0)} \left[\Theta(W-W_0) - \Theta(W-W_1) \right] \qquad \text{eq. (2.90)}$$

Vê-se de imediato (Eqs. (2.85) e (2.90)) que as funções de distribuição de energias $h(\varepsilon)$ e de taxas de transição $g(W)$ não têm a mesma forma funcional, como ocorre quando a variação é nas frequências de vibração.

Um último aspecto que se conclui da análise dos espectros é que a variação das taxas de transição é muito mais crucial quando ela ocorre via uma variação nas energias (W varia exponencialmente com ε), do que quando devida a uma variação nas frequências (W varia linearmente com ω).

Na continuação deste trabalho restringir-nos-emos apenas ao uso de taxas de transição que variam com as frequências, deixando a outra possibilidade para uma análise futura.

Tendo em mente todas as considerações passadas em revista neste tópico, o consenso que se forma no que diz respeito a processos quase-markowianos é que eles ocorrem sempre que o material tenha mais de uma taxa de transição para saltos de portadores (exclue-se o caso em que se tenha $W=0$).

Em termos de função de distribuição $g(W)$, o espectro que caracteriza esses processos tem a propriedade de se reduzir à função delta num processo limite, quando todas as taxas de transição possiveis tendem para uma única, caracteristica do processo markowiano.

IV.b - SÓLIDO AMORFO COM DOIS PROCESSOS DE CONDUÇÃO COMO UM PROCESSO QUASE-MARKOWIANO.

Esta secção é inteiramente dedicada ao estudo da dinâmica de condução através de um sólido com dois componentes para saltos, vista como um processo quase-markowiano. Após a introduçaõ das

equações clássicas que regem o mecanismo de transporte, como aplicação do que se viu nas secções anteriores deste capítulo, mostra-se a equivalência sob o ponto de vista matemático, em resolver o problema classicamente e fazendo-se uso do modelo de saltos cuja função caracteristica $\Phi(t)$ pode ser gerada através de uma média sobre as taxas de transição para cada componente.

TÓPICO 9 - As equações clássica.

Com a finalidade de escrevermos as equações clássicas que regem a dinâmica de transporte de cargas através de um sólido com dois tipos de local para saltos de portadores, suponhamos o meio como uma rede cúbica de parâmetro a_0 e três planos consecutivos dessa rede:

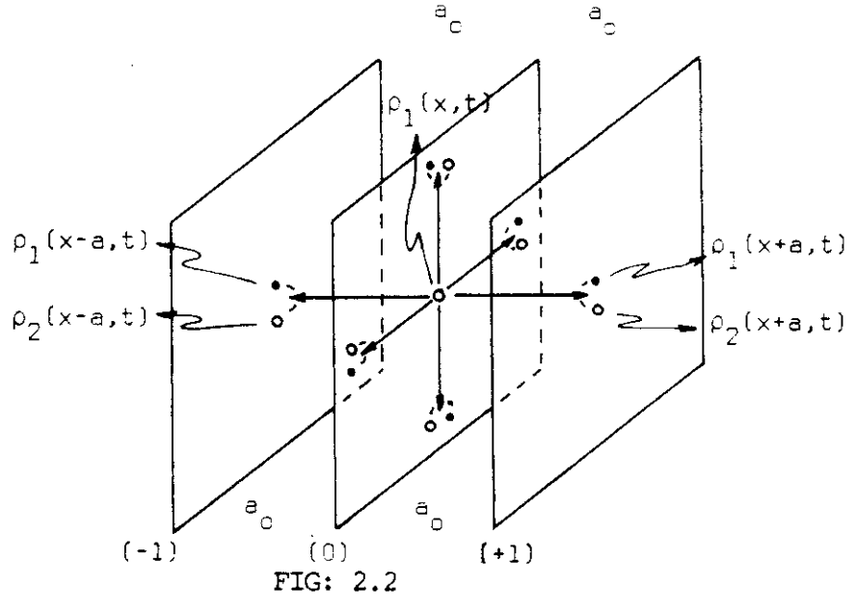


FIG: 2.2

Locais para salto tipo 1 representados por um circulo e o tipo 2 por um ponto.

As equações que pretendemos escrever são equações de "ganho-perda" e para tal fim devemos considerar os saltos de portadores em locais de um plano para os locais situados em planos paralelos adjacentes, bem como as transições que ocorrem dentro de um mesmo plano. Como no modelo que estamos seguindo é permitido a um portador situado em um local, saltar para outro de natureza semelhante ou

diferente, torna-se necessário levar-se em conta os saltos de locais tipo 1 para tipo 1, tipo 1 para tipo 2 e tipo 2 para tipo 2 (ver fig. 2.2)

Sendo $E(x,t)$ o campo elétrico no interior do material na direção x, $\rho_i(x,t)$ a densidade de locais tipo i $(i=1,2)$ ocupados por portadores, W_i a taxa de transição para qualquer local partindo-se de um local tipo i, c_i a concentração de locais tipo i, teremos:

$(1/6)\, c_i W_j$ - probabilidade por unidade de tempo de um portador partir de um local tipo i $(i=1,2)$ e chegar a um local tipo j $(j=1,2)$, saltando nas direções y ou z.

$[1/6 \pm bE(x,t)]\, c_i W_j$ - probabilidade por unidade de tempo de um portador partir de um local tipo j $(j=1,2)$ e chegar a um local tipo i $(i=1,2)$ saltando na direção $\pm x$, (b é uma constante que pode ser determinada).

Tendo em vista as definições anteriores, a variação com o tempo da densidade de locais do tipo 1 ocupada por portadores no plano central da fig. 2.2, pode ser escrita por:

$$\frac{\partial \rho_1(x,t)}{\partial t} = \sum_{i=1}^{2} \left[N_{1i}(x-a_0,t) + N_{1i}(x+a_0,t) + P_{12}(x,t) - P_{21}(x,t) - Q_{1i}(x,t) \right] \qquad \text{eq. (2.91)}$$

onde N_{1i}, P_{12}, P_{21}, Q_{1i} são definidos a seguir.

$N_{1i}(x-a_0,t) = [1/6 + bE(x-a_0,t)]\, c_1 W_i \rho_i(x-a_0,t)$ é a densidade de portadores em locais tipo i do plano (-1) que saltam para locais tipo 1 do plano central (0), por unidade de tempo.

$N_{1i}(x+a_0,t) = [1/6 - bE(x+a_0,t)]\, c_1 W_i \rho_i(x+a_0,t)$ é a densidade de portadores em locais tipo i do plano $(+1)$ que saltam para locais tipo 1 do plano central (0), por unidade de tempo.

$P_{12}(x,t) = \frac{4}{6} c_1 W_2 \rho_2(x,t)$ é a densidade de portadores em locais tipo 2 do plano cental que saltam dentro do próprio plano para locais tipo 1, por unidade de tempo.

$P_{21}(x,t) = \frac{4}{6} c_2 W_1 \rho_1(x,t)$ é a densidade de portadores em locais tipo 1 do plano central que saltam dentro do próprio plano para locais tipo 2,

por unidade de tempo.

$Q_{1i}(x,t) = [1/6 - (-1)^i bE(x,t)] N_1 \rho_1(x,t)$ é a densidade de portadores em locais tipo 1 que saem do plano central, por unidade de tempo.

Levando-se as expressões de N_{1i}, P_{12}, P_{21} e Q_{1i} na eq. (2.91) e desenvolvendo o somatório, a variação de $\rho_1(x,t)$ com o tempo será dada por:

$$\frac{\partial \rho_1(x,t)}{\partial t} = \left[1/6 + bE(x-a_0,t)\right]\left[c_1 W_1 \rho_1(x-a_0,t) + c_1 W_2 \rho_2(x-a_0,t)\right] + \ldots$$

$$\ldots + \left[1/6 - bE(x-a_0,t)\right]\left[c_1 W_1 \rho_1(x+a_0,t) + c_1 W_2 \rho_2(x-a_0,t)\right] + \frac{a}{b}\left[c_1 W_2 \rho_2(x,t) - c_2 W_1 \rho_1(x,t)\right]$$

$$\ldots - \left[1/6 - bE(x,t)\right] W_1 \rho_1(x,t) - \left[1/6 + bE(x,t)\right] W_1 \rho_1(x,t) \qquad \text{eq. (2.92)}$$

Obviamente que a equação para a variação de $\rho_2(x,t)$ com o tempo é obtida da eq. (2.92) pela simples troca de índices 1 por 2.

Na expressão anterior, $E(x \pm a_0,t)$ e $\rho(x \pm a_0,t)$ podem ser desenvolvidos em série de Taylor em torno de x. Levando-se a termo essa operação e desprezando-se termos de segunda ordem na derivada (termos de difusão), chega-se finalmente ao conjunto de equações que nos propusemos obter:

$$\frac{\partial \rho_1(x,t)}{\partial t} = -c_2 W_1 \rho_1(x,t) + c_1 W_2 \rho_2(x,t) - 2a_0 b c_1 \left[W_1 \frac{\partial \rho_1(x,t)}{\partial x} E_1(x,t) + W_2 \frac{\partial \rho_2(x,t)}{\partial x} E_2(x,t)\right] \qquad \text{eq. (2.93)}$$

$$\frac{\partial \rho_2(x,t)}{\partial t} = -c_1 W_2 \rho_2(x,t) + c_2 W_1 \rho_1(x,t) - 2a_0 b c_2 \left[W_2 \frac{\partial \rho_2(x,t)}{\partial x} E_2(x,t) + W_1 \frac{\partial \rho_1(x,t)}{\partial x} E_1(x,t)\right] \qquad \text{eq. (2.94)}$$

A densidade total de cargas $\rho(x,t)$ será $\rho(x,t) = \rho_1(x,t) + \rho_2(x,t)$ eq. (2.95)

De posse do conjunto de equações que rege o mecanismo de transporte em um sólido com dois processos de condução, nosso próximo passo será mostrar que a resolução do conjunto de equações diferenciais.

(2.93)-(2.95) é equivalente à resolução da EFPG derivada da teoria de Passeio ao Acaso com taxa de transição dependente do tempo e posição.

TÓPICO 10 - Passagem das Equações clássicas ao modelo de saltos

Com essa finalidade, tomemos a transformada de Laplace do conjunto de equações (2.93-2.95). Teremos:

$$u\,\rho_1^*(x,u) - \rho_1(x,0) = -c_2 W_1 \rho_1^* + c_1 W_2 \rho_2^* - 2a_0 b c_1 W_1 \frac{\partial}{\partial x}(E\rho_1)^* - 2a_0 b c_1 W_2 \frac{\partial}{\partial x}(E\rho_2)^* \qquad \text{eq.(2.96)}$$

$$u\,\rho_2^*(x,u) - \rho_2(x,0) = -c_1 W_2 \rho_2^* + c_2 W_1 \rho_1^* - 2a_0 b c_2 W_2 \frac{\partial}{\partial x}(E\rho_2)^* - 2a_0 b c_2 W_1 \frac{\partial}{\partial x}(E\rho_1)^* \qquad \text{eq.(2.97)}$$

$$\rho^* = \rho_1^* + \rho_2^* \qquad \text{eq.(2.98)}$$

Considerando-se o sistema de equações (2.96-2.98) nas derivadas em x, verifica-se de imediato que o determinante do sistema Δ_s é nulo:

$$\Delta_s = \begin{vmatrix} -2a_0 b c_1 W_1 & -2a_0 b c_1 W_2 \\ -2a_0 b c_2 W_1 & -2a_0 b c_2 W_2 \end{vmatrix} = 0 \qquad \text{eq.(2.99)}$$

Assim, pela recíproca do teorema de Cramer[70], o sistema terá solução não trivial pela condição:

$$\begin{vmatrix} \left[u\rho_1^* - \rho_1(x,0) + c_2 W_1 \rho_1^* - c_1 W_2 \rho_2^*\right] & \left[-2a_0 b c_1 W_2\right] \\ \left[u\rho_2^* - \rho_2(x,0) + c_1 W_2 \rho_2^* - c_2 W_1 \rho_1^*\right] & \left[-2a_0 b c_2 W_1\right] \end{vmatrix} = 0 \qquad \text{eq.(2.100)}$$

Sendo $\rho_1(x,0) = c_1 \rho(x,0)$ *e* $\rho_2(x,0) = c_2 \rho(x,0)$ *, da condição (2.100) resulta*

$$\frac{\rho_1^*}{\rho_2^*} = \frac{c_1}{c_2}\,\frac{(W_2+u)}{(W_1+u)} \qquad \text{eq.(2.101)}$$

A eq.(2.101) em conjunto com a (2.98) fornece:

$$\rho_1^* = \frac{c_1 (W_2 + u)}{(u + c_1 W_2 + c_2 W_1)} \rho^* \qquad \text{eq.(2.102)}$$

$$\rho_2^* = \frac{c_2 (W_1 + u)}{(u + c_1 W_2 + c_2 W_1)} \rho^* \qquad \text{eq.(2.103)}$$

Notemos agora que somando membro a membro (2.96) e (2.97) e usando a (2.98) teremos:

$$u\rho^*(x,u) - \rho(x,0) = -2a_0 b W_1 (c_1+c_2) \frac{\partial}{\partial x}(E\rho_1)^* - 2a_0 b W_2 (c_1+c_2) \frac{\partial}{\partial x}(E\rho_2)^* \qquad \text{eq.(2.104)}$$

Sendo c_1 e c_2 as concentrações de locais tipo 1 e 2, então:

$$c_1 + c_2 = 1 \qquad \text{eq.(2.105)}$$

Usando-se a eq.(2.105) em (2.104) fica:

$$u\rho^*(x,u) - \rho(x,0) = -2a_0 b W_1 \frac{\partial}{\partial x}(E\rho_1)^* - 2a_0 b W_2 \frac{\partial}{\partial x}(E\rho_2)^* \qquad \text{eq.(2.106)}$$

Da eq.(2.106) devemos analisar a transformada de Laplace dos produtos $(E\rho_1)$ e $(E\rho_2)$.

Lembrando que $(E\rho_M)^* = \mathcal{L}\{(E\rho_M)\}$, pode ser escrito em termos de uma convolução complexa, a saber:

$$\mathcal{L}\left\{E(x,t)\,\rho_M(x,t)\right\} = \frac{1}{2\pi i}\int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} E^*(x,u-\sigma)\,\rho_M^*(x,\sigma)\,d\sigma \qquad \text{eq.(2.107)}$$

podemos substituir as expressões de ρ_1^* e ρ_2^* dadas pelas (2.102) e (2.103) na relação (2.107) para conhecermos $(E\rho_1)^*$ e $(E\rho_2)^*$ em função de $\rho^*(x,\sigma)$.

Realizando tal operação resulta:

$$(E\rho_1)^* = \frac{1}{2\pi i}\int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} E^*(x,u-\sigma)\,\frac{c_1(\sigma+W_2)}{(\sigma+c_1W_2+c_2W_1)}\,\rho^*(x,\sigma)\,d\sigma \qquad \text{eq.(2.108)}$$

$$(E\rho_2)^* = \frac{1}{2\pi i}\int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} E^*(x,u-\sigma)\,\frac{c_2(\sigma+W_1)}{(\sigma+c_1W_2+c_2W_1)}\,\rho^*(x,\sigma)\,d\sigma \qquad \text{eq.(2.109)}$$

Levando-se (2.108) e (2.109) em (2.106), após alguma álgebra teremos:

$$u\rho^*(x,u)-\rho(x,0) = -2a_0b\frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{1}{2\pi i}\int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} E^*(x,u-\sigma)\left[\frac{\sigma(W_1c_1+W_2c_2)+W_1W_2}{\sigma+c_1W_2+c_2W_1}\right]\rho^*(x,\sigma)\,d\sigma\right\} \qquad \text{eq.(2.110)}$$

Chamando:

$$\varphi^*(u) = \left[u(W_1c_1+W_2c_2)+W_1W_2\right]\Big/\left[u+c_1W_2+c_2W_1\right] \qquad \text{eq.(2.111)}$$

a eq.(2.110) é reescrita por:

$$u\rho^*(x,u)-\rho(x,0) = -2a_0b\frac{\partial}{\partial x}\frac{1}{2\pi i}\int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} E^*(x,u-\sigma)\,\varphi^*(\sigma)\,\rho^*(x,\sigma)\,d\sigma \qquad \text{eq.(2.112)}$$

Tomando a inversa de Laplace de (2.112) vem:

$$\frac{\partial\rho(x,t)}{\partial t} = -2a_0b\frac{\partial}{\partial x}\left[E(x,t)\left(\frac{1}{2\pi i}\int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} e^{\sigma t}\,\varphi^*(\sigma)\,\rho^*(x,\sigma)\,d\sigma\right)\right] \qquad \text{eq.(2.113)}$$

Notando que a expressão entre colchetes é justamente a primitiva de

uma convolução, resulta finalmente a EFPG:

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = -2a_0 b \frac{\partial}{\partial x} E(x,t) \int_0^t \varphi(t-t')\, \rho(x,t')\, dt' \qquad \text{eq.(2.114)}$$

onde a funçaõ de retardo para dois processos de condução por saltos $\varphi(t)$ *pode ser encontrada achando-se a primitiva da eq.(2.111).*

TÓPICO 11 - Análise da função de relaxação $\varphi(t)$ da EFPG através de sua relação com a função de espera.

Como a função de retardo $\varphi(t)$ *carrega consigo toda a informação concernente ao tipo de processo, torna-se necessária uma análise mais cuidadosa a seu respeito. Contudo, para uma melhor visão física sobre a matéria é mais razoável colocarmos nossa atenção sobre a função de espera* $\Phi(t)$ *característica, que sabemos ser a probabilidade de um portador permanecer em um dado local por um intervalo de tempo entre* $[0,t]$ *e relaciona-se com a funçaõ de retardo* $\varphi(t)$ *através do espaço imagem:*

$$\Phi^*(u) = \left[u + \varphi^*(u)\right]^{-1} \qquad \text{eq.(2.115)}$$

Substituindo $\varphi^*(u)$ *dada pela eq.(2.111) em (2.115), tem-se :*

$$\Phi^*(u) = \frac{C_1}{u+W_1} + \frac{C_2}{u+W_2} \qquad \text{eq.(2.116)}$$

A primitiva de $\Phi^*(u)$ *é imediata:*

$$\Phi(t) = C_1 e^{-W_1 t} + C_2 e^{-W_2 t} \qquad \text{eq.(2.117)}$$

Note-se que a função $\Phi(t)$ obtida é uma média de dois processos Markokowianos puros e pode ter uma representação através da integral de Laplace, conforme é indicado no Tópico 8 da secção IV.a deste capitulo. Se $\Phi(t)$ for escrita em termos da integral de Laplace:

$$\Phi(t) = \int_0^{\infty} e^{-Wt} g(W)\, dW \qquad \text{eq.(2.118)}$$

a função de distribuição de taxas de transição será

$$g(W) = C_1 \delta(W - W_1) + C_2 \delta(W - W_2) \qquad \text{eq.(2.119)}$$

Conclue-se, portanto, que num sólido com dois processos de condução por saltos, o processo de transporte de portadores que nele ocorre é um processo Quase-Markowiano cuja função de espera caracteristicaé obtida através de uma média sobre as taxas de transição de dois processos Markowianos puros.

V - SÓLIDO AMORFO COM DOIS PROCESSOS DE CONDUÇÃO, POR SALTOS ATRAVÉS DE ARMADILHAS E POR ESTADOS ESTENDIDOS.

Além dos casos já tratados até aqui, podemos imaginar uma situação em que o processo de transporte de cargas se realize de uma forma mais complexa, ou seja, considere-se que o material contenha armadilhas e estados de transporte e que a condução se dê por saltos de armadilhas para armadilhas caracterizados por uma adequada função de distribuição de tempos de salto $\psi(t)$ e também através da dinâmica banda de condução-armadilhas regida pela cinética de captura e escape. Nessas condições as equações que regem a dinâmica do

problema são escritas por:

$$\frac{\partial \rho_T(x,t)}{\partial t} = -2a_0 b \frac{\partial E(x,t)}{\partial x}\int_0^t \varphi(t-t')\rho_i(x,t')\,dt' - \mu_0 \frac{\partial E(x,t)\rho(x,t)}{\partial x} \qquad \text{eq. (2.120)}$$

$$\rho_T(x,t) = \rho(x,t) + \sum_{i=1}^{k} \rho_i(x,t) \qquad \text{eq. (2.121)}$$

$$\frac{\partial \rho_i(x,t)}{\partial t} = \omega_i \rho(x,t) - \theta_i \rho_i(x,t) \;, \quad i = 1,2\ldots,k \qquad \text{eq. (2.122)}$$

e condições iniciais $\begin{cases} \rho_i(x,0) = 0 \\ \rho_T(x,0) = \rho(x,0) \end{cases}$ eq. (2.123)

onde $\rho_T(x,t)$ é densidade total de cargas, $\rho_i(x,t)$ a densidade de portadores nas armadilhas, $\rho(x,t)$ a densidade de cargas nos estados de transporte, a_0 a distância média entre os locais para captura, b uma constante, $E(x,t)$ o campo elétrico, μ_0 a mobilidade, ω_i a probabilidade de captura um portador por unidade de tempo, θ_i a probabilidade de escape por unidade de tempo e $\varphi(t)$ a função de relaxação que se relaciona com a função de distribuição de tempos de salto $\psi(t)$ através do espaço imagem:

$$\varphi^*(u) = \frac{u\,\psi^*(u)}{1-\psi^*(u)} \qquad \text{eq. (2.124)}$$

Na equação (2.120) o primeiro termo da direita é o divergente da corrente de condução originada pelo processo por saltos enquanto que o segundo vem da condução por armadilhas e estados estendidos.

Nosso propósito será o de mostrar que matematicamente esse processo pode ser representado por um processo Semi-Markowiano cuja função de relaxação característica é obtida em termos dos parâmetros para armadilhas e da função $\varphi(t)$.

Assim, tomemos a transformada de Laplace do conjunto de equações

(2.120-2.122):

$$u\rho_T^*(x,u)-\rho_T(x,0) = -2a_0b\frac{\partial}{\partial x}\int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} E^*(x,u-\sigma)\,\varphi^*(\sigma)\rho_i^*(x,\sigma)\,d\sigma - \mu_0\frac{\partial}{\partial x}\int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} E^*(x,u-\sigma)\,\rho^*(x,\sigma)\,d\sigma \qquad \text{eq. (2.125)}$$

$$\rho_T^*(x,u) = \rho^*(x,u) + \sum_{i=1}^{k}\rho_i^*(x,u) \qquad \text{eq. (2.126)}$$

$$u\rho_i^*(x,u) = \omega_i\rho^*(x,u) - \theta_i\rho_i^*(x,u) \qquad \text{eq. (2.127)}$$

onde fizemos uso das condições iniciais (eq.2.123) e da transformada de Laplace de um produto de duas funções.

Das equações (2.126) e (2.127) tira-se que:

$$\rho_i^*(x,u) = f^*(u)\,\rho_T^*(x,u) \qquad \text{eq. (2.128)}$$

$$\rho^*(x,u) = g^*(u)\,\rho_T^*(x,u) \qquad \text{eq. (2.129)}$$

onde se tem:

$$f^*(u) = \left[\frac{\omega_i}{u+\theta_i}\left(1+\sum_{i=1}^{k}\frac{u+\theta_i}{\omega_i}\right)\right]^{-1} \qquad \text{eq. (2.130)}$$

$$g^*(u) = \left[1+\sum_{i=1}^{k}\frac{\omega_i}{u+\theta_i}\right]^{-1} \qquad \text{eq. (2.131)}$$

Levando-se (2.128) e (2.129) em (2.125) vem:

$$u\rho_T^*(x,u) - \rho_T(x,0) = -2a_0b\frac{\partial}{\partial x}\int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} E^*(x,u-\sigma)\,\varphi^*(\sigma)f^*(\sigma)\rho_T^*(x,\sigma)\,d\sigma \;\ldots$$

$$\ldots -\mu_0\frac{\partial}{\partial x}\int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} E^*(x,u-\sigma)\,g^*(\sigma)\,\rho_T^*(x,\sigma)\,d\sigma \qquad \text{eq. (2.132)}$$

A equação (2.131) pode ser reescrita por:

$$u\,\rho_T^*(x,u) - \rho_T(x,0) = -\frac{\partial}{\partial x}\int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} E^*(x,u-\sigma)\,\rho_T^*(\sigma)\left[2\alpha_0 b\,\varphi^*(\sigma)f^*(\sigma)+\mu_0 g^*(\sigma)\right] \qquad \text{eq.(2.133)}$$

Chamando

eq.(2.134)

onde τ^* é um fator de correção dimencional, a primitiva de (2.132) será:

$$\frac{\partial \rho_T(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\,E(x,t)\int_0^t \varphi_N(t-t')\,\rho_T(x,t')\,dt' \qquad \text{eq.(2.135)}$$

A última equação nada mais é que a EFPG que rege a dinâmica de processos Semi-Markowianos cuja função de relaxação característica é $\varphi_N(t)$.

Conclue-se que o processo de condução em pauta pode ser representado por um processo Semi-Markowiano e vice-versa. A equivalência entre os dois processos fica completamente estabelecida utilizando-se a equação de relação entre a função de relaxação e a função de distribuição de tempos de salto (eq.2.124) para se determinar a nova função de distribuição de tempos de salto em termos dos parâmetros do processo anterior.

VI - ANÁLISE DE CONDIÇÕES ESTACIONÁRIAS

Estamos interessados em saber que tipo de processo de transporte ocorre em um material quando se conhece a função de relaxação $\varphi(t)$ caracterísitca do processo. Para tal fim examinaremos a função $\varphi(t)$ através de um estudo da corrente externa em regime estacionário. Introduzimos inicialmente a equação mais geral que descreve a condução de portadores em sólidos (EFPG-Sec.II,Tóp.4):

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left[2a_0 b E(x,t)\int_0^t \varphi(t-t')\,\rho(x,t')\,dt'\right] \qquad \text{eq.(2.136)}$$

A EFPG em conjunto com a equação de Poisson em uma dimensão, $\varepsilon\frac{\partial E}{\partial x} = \rho$, fornece a expressão para a corrente total $j(t)$, sendo

$$j(t) = 2a_0 b E(x,t)\int_0^t \varphi(t-t')\,\rho(x,t')\,dt' + \varepsilon\frac{\partial E(x,t)}{\partial t} \qquad \text{eq.(2.137)}$$

onde todos os parâmetros já foram definidos anteriormente. Com o conhecimento de que em regime estacionário a densidade de cargas, o campo elétrico e a corrente externa (total) não variam com o tempo, a expressão de $j(t)$ pode ser reescrita por

$$j(t) = 2a_0 b E(x)\rho(x)\int_0^t \varphi(t-t')\,dt' \qquad \text{eq.(2.138)}$$

cuja transformada de Laplace é:

$$j^*(u) = 2a_0 b E(x)\rho(x)\,\frac{\varphi^*(u)}{u} \qquad \text{eq.(2.139)}$$

Se quizermos saber o valor de $j(t)$ para $t\to\infty$ podemos aplicar o teorema

do valor final* para $f^*(u)$, resultando:

$$\lim_{u\to 0} u f^*(u) = 2a_0 b E(x)\rho(x) \lim_{u\to 0} \varphi^*(u) = \lim_{t\to\infty} f(t) \qquad \text{eq. (2.141)}$$

Tendo em vista que em regime estacionário tem-se

$$\lim_{t\to\infty} f(t) = \text{constante} \neq 0 , \qquad \text{eq. (2.142)}$$

usando (2.141) em (2.142) resulta

$$2a_0 b E(x)\rho(x) \lim_{u\to 0} \varphi^*(u) = \text{constante} \neq 0 \qquad \text{eq. (2.143)}$$

De (2.143) conclue-se que para existir regime estacionário para um processo caracterizado por uma dada função de relaxação imagem $\varphi^*(u)$, deve-se ter:

$$\lim_{u\to 0} \varphi^*(u) = \text{constante} \neq 0 \qquad \text{eq. (2.144)}$$

Lembrando que apenas fenômenos não dispersivos, para $t\to\infty$, possuem regime estacionário, a condição (2.144) pode ser, eventualmente, mais uma forma de caracterizar um fenômeno não-dispersivo.
Assim, dada uma função de relaxação característica de um processo, podemos dizer que ele, eventualmente, será não dispersivo se

$$\lim_{u\to 0} \varphi^*(u) = \text{constante} \neq 0 \qquad \text{eq. (2.145)}$$

e dispersivo em caso contrário.
Vejamos como exemplo a função $\varphi^*(u)$ utilizada por SM cuja função imagem é:

$$\varphi^*(u) = \frac{W\sqrt{u}}{\sqrt{u} + 2\sqrt{W}} \qquad \text{eq. (2.146)}$$

* Teorema do valor final: $\lim_{t\to\infty} f(t) = \lim_{u\to 0} u f^*(u)$

Aplicando-se o critério estabelecido (eq.2.141) vem :

$$\lim_{u \to 0} \frac{W\sqrt{u}}{\sqrt{u}+2\sqrt{W}} \sim \lim_{u \to 0} \frac{\sqrt{u\,W}}{2} = 0$$

Conclue-se que $\varphi(t)$ *caracteriza efeitos dispersivos.*

Como um exemplo de uma função $\varphi^*_{(u)}$ *que para tempos grandes resulta em processo não dispersivo, tem-se a função obtida da equivalência entre armadilhas e estados estendidos e processo por saltos:*

$$\varphi^*_{(u)} = \left[1 + w/(u+\theta)\right]^{-1} \qquad \text{eq.(2.147)}$$

De imediato vê-se que $\lim_{u \to 0} \varphi^*_{(u)} = [1 + w/\theta]^{-1} =$ *constante.*

CAPÍTULO III

APLICAÇÕES DO MÉTODO DA SUBSTITUIÇÃO FUNCIONAL

A materia vista neste capítulo trata sobre aplicações do método da substituição funcional estudada no capítulo precedente. Nas duas primeiras secções a substituição funcional é aplicada no sentido de que sejam obtidas soluções exatas para processos semi-markowianos. A secção I faz o estudo de um sólido amorfo sem armadilhas submetido a um campo elétrico alto enquanto que na II o mesmo problema é visto considerando-se que o material contenha um nível de armadilhas profundas.

Na última secção analisa-se o decaimento do potencial em sólidos carregados por descarga corona e a resposta semi-markowiana é obtida em primeira aproximação com o uso da substituição funcional.

Em todos os casos tratados a função de relaxação característica de cada processo semi-markowiano utilizada foi a sugerida por Scher e Montroll a qual no espaço imagem é dada por $\varphi^*(u) = W\sqrt{u}/(\sqrt{u} + 2\sqrt{W})$.

I - SÓLIDO AMORFO SEM ARMADILHAS SOB AÇÃO DE UM CAMPO ELÉTRICO ALTO.

Nesta secção fazemos o estudo de um sólido amorfo admitindo-se que não existem armadilhas em toda a extenção da amostra e supondo que o campo elétrico aplicado é muito maior que o campo das cargas nele injetadas (campo alto), através do método da substituição funcional.

Consideremos um capacitor de placas paralelas sobre o qual se aplica uma tensão V_0 que origina no interior da amostra de constante dielétrica ε um campo elétrico uniforme $E_0 = V_0/L$. Antes da aplicação da tensão injeta-se por um dos eletródios $(x=0)$ um pulso de cargas cuja distribuição inicial é $\rho(x,0) = q_0\,\delta(x-x_0)$. Com a hipótese de que ocorra apenas um processo de condução no sólido, utilizando o modelo de processo por saltos, na ausência de armadilhas a equação geral que rege o problema é a EFPG (eq.(2.25)) reescrita abaixo com $E(x,t) = E_0$:

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = -2a_0 b E_0 \int_0^t \varphi(t-t')\,\frac{\partial \rho(x,t')}{\partial x}\,dt' \qquad \text{eq.(3.1)}$$

sendo a transformada de Laplace de (3.1) escrita por:

$$u\,\rho^*(x,u) - \rho(x,0) = -2a_0 b E_0\,\varphi^*(u)\,\frac{\partial \rho^*(x,u)}{\partial x} \qquad \text{eq.(3.2)}$$

TÓPICO 1 - Solução em carga livre.

Vimos anteriormente que para processos Markowianos puros (carga livre) a função de retardo da equação de Fokker- Planck Generalizada era dada por:

$$\varphi(t) = \lambda\,\delta(t) \qquad \text{eq.(3.3)}$$

Levando-se (3.3) em (3.1) tem-se então:

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = -2a_0 b E_0 \lambda \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial x} \qquad \text{eq. (3.4)}$$

em conjunto com a condição inicial:

$$\rho(x,0) = q_0 \delta(x-x_0) \qquad \text{eq. (3.5)}$$

A solução de (3.4) com a condição (3.5) é conhecida[35]*:*

$$\rho(x,t) = q_0 \delta(x-x_0-2a_0 b E_0 \lambda t) \qquad \text{eq. (3.6)}$$

Com o conhecimento da solução em carga livre, aplicaremos a substituição funcional para a obtenção da solução semi-Markowiana

TÓPICO 2 - Passagem ao caso Semi-Markowiano com o uso da Substituição Funcional (SF).

Sabemos que o método da SF consiste em tomar-se a transformada de Laplace da solução livre, substituir λ por $\varphi^*(u)$ onde $\varphi^*(u)$ é a imagem da função de retardo que caracteriza o processo Semi-Markowiano de interesse e finalmente achar-se a primitiva. Nesta secção, como nas subsequentes a função $\varphi^*(u)$ que utilizaremos como característica do processo é a função sugerida por SM[26]*, a saber:*

$$\varphi^*(u) = \frac{W\sqrt{u}}{\sqrt{u} + 2\sqrt{W}} \qquad \text{eq. (3.7)}$$

Com o uso de (3.7) em (3.2) e seguindo-se os passos já indicados obtem-se:

$$\rho(x,t) = \frac{q_0}{\sqrt{\pi}\, a_0 b E_0}\left[\frac{(y-y_0)}{2(\tau-y-y_0)} + 1\right] \frac{\exp\left[-(y-y_0)^2/(\tau-y-y_0)\right]}{(\tau-y-y_0)^{1/2}} \qquad \text{eq. (3.8)}$$

com $\tau = Wt$ *e* $y = x/2a_0 b E_0$.

Vale ressaltar que este procedimento foi utilizado por G.F.Leal Ferreira[35] *nesse caso particular de campo alto, para calcular a distribuição de cargas e através dela determinar a corrente externa.*

Contudo a substituição funcional mostra que esse procedimento pode ser aplicado diretamente para a expressão da corrente, apresentando uma grande vantagem em termos de cálculos e entendimento do problema. Em carga livre a expressão da corrente externa é dada pela equação (2.42), que integrada de 0 a L com $E(x,t)=E_0$ e $\varphi(t)=\lambda\,\delta(t)$, resulta em:

$$j(t)=\frac{q_0\lambda}{y_\ell} \qquad \text{eq.(3.9)}$$

com $y_\ell = L/2a_0 b E_0$ e o tempo de trânsito $t_0 = y_\ell/\lambda$.

A transformada de Laplace da corrente externa será:

$$j^*(u)=\int_0^{t_0} e^{-ut} j(t)\,dt=\int_0^{y_\ell/\lambda} e^{-ut}\frac{q_0\lambda}{y_\ell}\,dt = q_0\int_0^1 e^{-u y_\ell t'/\lambda}\,dt' \qquad \text{eq.(3.10)}$$

Substituindo λ por $\varphi^*(u)$ teremos a solução geral Semi-Markowiana:

$$j_s^*(u)=q_0\int_0^1 e^{-y_\ell u t'/\varphi^*(u)}\,dt' \qquad \text{eq.(3.11)}$$

TÓPICO 3 - Solução semi-Markowiana para tempos maiores que o tempo de trânsito da primeira frente de portadores.

Para essa situação física utilizaremos o comportamento assintótico da função $\varphi^*(u)$ (eq.3.7) quando $u\to 0$, justificada pelo fato de que na teoria da transformada de Laplace tal estudo no espaço imagem equivale a analisar a função original quando $t\to\infty$, sendo esse o nosso caso. Assim, fisicamente estamos obtendo informações de $j_s(t)$ válidas para tempos grandes, ou seja, somente para tempos maiores que o tempo de trânsito da primeira frente. O comportamento assintótico de $\varphi^*(u)$ para $u\to 0$ é:

$$\varphi^*(u)=\frac{1}{2}\sqrt{Wu}. \qquad \text{eq.(3.12)}$$

Levando-se $\varphi^*(u)$ assintótico na eq.(3.11) vem:

$$j_s^*(u) = q_0 \int_0^1 e^{-2y_e u^{1/2} t'/\sqrt{W}}\, dt' \qquad \text{eq.(3.13)}$$

Achando-se a primitiva teremos:

$$j_s(t) = q_0 \int_0^1 dt'\, \mathcal{L}^{-1}\left\{ e^{-2y_e u^{1/2} t'/\sqrt{W}} \right\} = \frac{q_0\, y_e}{\sqrt{\pi}\sqrt{W}\; t^{3/2}} \int_0^1 e^{-[(y_e t')^2/Wt]}\, t'\, dt'$$

$$j_s(t) = \frac{q_0 W}{2 y_e \sqrt{\pi}\; \tau^{1/2}} \left[1 - e^{-y_e^2/\tau} \right], \quad \tau = Wt \qquad \text{eq.(3.14)}$$

Da eq.(3.14) pode-se verificar que a carga total que circula externamente $\int_0^\infty j_s(t)\, dt$ é, corretamente, dada por q_0 .

Finalmente da expressão (3.14) tira-se que:

$$j_s(t) = \begin{cases} \dfrac{q_0 W}{2\sqrt{\pi}\, y_e} \dfrac{1}{\tau^{1/2}}, & \tau \ll y_e^2 \qquad \text{eq.(3.15.a)} \\[2ex] \dfrac{q_0 W y_e}{2\sqrt{\pi}} \dfrac{1}{\tau^{3/2}}, & \tau \gg y_e^2 \qquad \text{eq.(3.15.b)} \end{cases}$$

O resultado acima coincide com o obtido na ref. (35) através da distribuição de cargas.

TÓPICO 4 - Solução Semi-Markowiana válida em qualquer tempo.

Com vistas à obtenção da solução Semi-Markowiana em qualquer tempo, utilizaremos em nosso próximo cálculo a função $\varphi^*(u)$ completa:

$$\varphi^*(u) = \frac{W\sqrt{u}}{(\sqrt{u} + 2\sqrt{W})} \qquad \text{eq.(3.16)}$$

Integrando a eq.(3.11) resulta:

$$j_s^*(u) = \frac{q_0}{y_e}\left[\frac{\varphi^*(u)}{u} - \frac{\varphi^*(u)}{u}\, e^{-y_e u/\varphi^* u}\right] \qquad \text{eq.(3.17)}$$

Substituindo (3.16) em (3.17) teremos:

$$j_s^*(u) = \frac{q_0 W}{y_e}\left[\frac{1}{u^{1/2}(u^{1/2}+2W^{1/2})} - \frac{\exp(-2y_e u^{1/2}/W^{1/2})\,\exp(-y_e u/W)}{u^{1/2}(u^{1/2}+2W^{1/2})}\right] \qquad \text{eq.(3.18)}$$

Tendo-se em vista que[73]*:*

$$\mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{W}{u^{1/2}(u^{1/2}+2W^{1/2})}\right\} = W e^{4Wt}\, \mathrm{erfc.}(2\sqrt{Wt}) \qquad \text{eq.(3.19)}$$

$$\mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{W\exp(-2y_e u^{1/2}/W^{1/2})\,\exp(-y_e u/W)}{u^{1/2}(u^{1/2}+2W^{1/2})}\right\} = W e^{4Wt}\,\mathrm{erfc.}\left[2(Wt-y_e)^{1/2} + \frac{y_e}{(Wt-y_e)^{1/2}}\right] \qquad \text{eq.(3.20)}$$

A inversa de $j_s^*(u)$ *será dada por:*

$$j_s(t) = \frac{q_0 W}{y_e}\, e^{4Wt}\, \mathrm{erfc.}(2\sqrt{Wt}) \quad , \quad Wt < y_e \qquad \text{eq.(3.21.a)}$$

$$j_s(t) = \frac{q_0 W}{y_e}\, e^{4Wt}\left\{\mathrm{erfc.}(2\sqrt{Wt}) - \mathrm{erfc.}\left[2(Wt-y_e)^{1/2} + \frac{y_e}{(Wt-y_e)^{1/2}}\right]\right\} \quad , \quad Wt > y_e \qquad \text{eq.(3.21.b)}$$

A mudança na forma funcional da corrente em $t = y_e/W$ *é determinada pela chegada dos portadores que lideram a distribuição, ao eletrodio em* $x = L$ *.*

Assim, devemos reconhecer o tempo $t_0 = y_e/W$ *como o tempo de trânsito dos portadores, o qual pode ser determinado apenas com o conhecimento da imagem da corrente, conforme veremos no desenvolvimento do próximo tópico.*

TÓPICO 5 - Determinação do Ponto de Mudança de Comportamento - de uma Função a partir do Conhecimento de sua Função Imagem.

Consideremos uma função imagem da forma da eq.(3.17):

$$f_s^*(u) = \frac{\varphi^*(u)}{u} - \frac{\varphi^*(u)}{u} e^{-y_e u/\varphi^*(u)} \qquad \text{eq.(3.22)}$$

Seja $\varphi^*(u)$ *tal que*

$$\varphi^*(u) = u\left[f^*(u) + u\right]^{-1} \qquad \text{eq.(3.22.a)}$$

O uso de (3.22.a) em (3.22) mostra-nos que $f_s^*(u)$ *pode ser escrita por:*

$$f_s^*(u) = f_1^*(u) - g^*(u)\, e^{-\alpha u} \qquad \text{eq.(3.23)}$$

$$\text{sendo} \begin{cases} f_1^*(u) = \left[u + f^*(u)\right]^{-1}, & \mathcal{L}^{-1}\{f_1^*(u)\} = f_1(t) \qquad \text{eq.(3.23.a)} \\ g^*(u) = e^{-y_e f^*(u)}\left[u + f^*(u)\right]^{-1}, & \mathcal{L}^{-1}\{g^*(u)\} = g(t) \qquad \text{eq.(3.23.b)} \end{cases}$$

Usando a propriedade de mudança de escala[74] *das transformadas de Laplace tem-se*

$$\mathcal{L}^{-1}\left\{g^*(u)\, e^{-\alpha u}\right\} = G(t) = \begin{cases} 0, & t < \alpha \\ g(t-\alpha), & t \geq \alpha \end{cases} \qquad \text{eq.(3.23.c)}$$

e a primitiva de $f_s^*(u)$ *será (utilizando 3.23.a-3.23.c):*

$$f_s(t) = f_1(t) - G(t) \qquad \text{eq.(3.23.d)}$$

A solução $f_s(t) = f_1(t)$ *vale até* $t=\alpha$ *sendo* α *um ponto de mudança na forma funcional de* $f_s(t)$ *e que no caso tratado no Tópico anterior foi reconhecido como o tempo de trânsito dos portadores por razões físicas. Como* $g^*(u) \neq f_1^*(u)$ *observa-se que pode ocorrer uma desconti-*

nuidade na função $f_s(t)$ no ponto de mudança de forma funcional $t=\alpha$, em virtude da existência do fator $\exp(-\alpha u)$ multiplicando $g^*(u)$. É justamente esse fator que prevê uma descontinuidade se $G(\alpha) \neq 0$ e obriga uma mudança na forma funcional caso se tenha $g^*(u) \neq f_1^*(u)$. Fica, pois, estabelecida uma condição para $\varphi^*(u)$ para que haja descontinuidade:

"$\varphi^*(u)$ deve ser tal que $\exp(-\alpha u/\varphi^*(u))$ sempre possa ser colocado sob a forma $g^*(u)\, e^{-\alpha u}$ sendo α o ponto em que a inversa de $f^*(u)$ não é continua, com $G(\alpha) \neq 0$."

Esta idéia pode ser estendida como um método para verificar se uma função $f_s(t)$ é contínua ou sofre uma mudança na forma funcional, apenas através do conhecimento de sua função imagem, a saber:

Dada $f_s^*(u)$, existirá descontinuidade e mudança fa forma funcional de $f_s(t)$ em $t=\alpha$ se $f_s^*(u)$ puder ser escrita sob a forma $f_s^*(u) = f_1^*(u) - g^*(u) e^{-\alpha u}$, com $G(\alpha_+) \neq 0$.

TÓPICO 6 - Estudo do Comportamento de uma Função num Ponto de Descontinuidade, através de sua Função Imagem.

Um segundo ponto a se ressaltar é como conhecer o comportamento de uma função nas vizinhanças de um ponto de descontinuidade, através de sua função imagem. Considerando as hipóteses anteriores, mostraremos que sendo $f_s(t)$ descontinua e $f_1(t)$ contínua, teremos

$$\lim_{u \to \infty} u\, g^*(u) = G(\alpha_+) = \lim_{t \to \alpha_+} g(t-\alpha) \qquad \text{eq. (3.24)}$$

sendo o comportamento de $f_s(t)$ no ponto de descontinuidade dado por

$$f_s(\alpha) = f_1(\alpha) - G(\alpha_+) \qquad \text{eq. (3.24.a)}$$

Da teoria de transformada de Laplace[74] sabe-se que se

$f_s(t)$ é uma função* descontínua em $t=\alpha$ então:

$$\lim_{u\to\infty} u f_s^*(u) = \lim_{t\to 0} f_s(t) + \lim_{u\to\infty} e^{-\alpha u}\left[f_s(\alpha_+) - f_s(\alpha_-)\right] \qquad \text{eq.(3.25)}$$

Usando a eq.(3.23) no 1º membro de 3.25 vem:

$$\lim_{u\to\infty} u f_s^*(u) = \lim_{u\to\infty} u f_1^*(u) - \lim_{u\to\infty} u g^*(u) e^{-\alpha u} \qquad \text{eq.(3.25.a)}$$

Sendo $f_1(t)$ contínua e tendo em vista o teorema do valor inicial[74] tem-se:

$$\lim_{u\to\infty} u f_1^*(u) = \lim_{t\to 0} f_1(t) \qquad \text{eq.(3.26)}$$

A substituição de (3.26) em (3.25.a) resulta em

$$\lim_{u\to\infty} u f_s^*(u) = \lim_{t\to 0} f_1(t) - \lim_{u\to\infty} u g^*(u) e^{-\alpha u} \qquad \text{eq.(3.27)}$$

Por outro lado, usando (3.23.c) e (3.23.d) mostra-se facilmente que

$$\lim_{t\to 0} f_s(t) = \lim_{t\to 0} f_1(t) \qquad \text{eq.(3.28)}$$

Substituindo (3.25.a), (3.26) e (3.23.d) em (3.25) obtem-se

$$-\lim_{u\to\infty} u g^*(u) e^{-\alpha u} = \lim_{u\to\infty} e^{-\alpha u}\left[f_1(\alpha_+) - f_1(\alpha_-) - G(\alpha_+) + G(\alpha_-)\right] \qquad \text{eq.(3.29)}$$

Lembrando que $f_1(t)$ é contínua e pela definição de $G(t)$ teremos

$$\begin{cases} f_1(\alpha_+) = f_1(\alpha_-) \\ G(\alpha_-) = 0 \\ G(\alpha_+) = \lim_{t\to\alpha_+} g(t-\alpha) \end{cases} \qquad \text{eq.(3.30)}$$

Usando (3.30) em (3.29) resulta finalmente

$$\lim_{u\to\infty} u g^*(u) = G(\alpha_+) = \lim_{t\to\alpha_+} g(t-\alpha) \qquad \text{eq.(3.31)}$$

Portanto o comportamento de $f_s(t)$ no ponto de descontinuidade α será:

$$f_s(\alpha) = f_1(\alpha) - G(\alpha_+) \qquad \text{eq.(3.31.a)}$$

* A eq.(3.25) não é válida para o caso de distribuição.

Uma verificação imediata do resultado acima pode ser feita utilizando-se o exemplo anterior (eqs.3.21). Nesse caso particular verificamos ocorrer apenas a mudança na forma funcional em $t = y_e/W$ *, não ocorrendo descontinuidade uma vez que:*

$$G(t) = \mathrm{erfc}.\left[2(Wt-y_e)^{1/2} + y_e/(Wt-y_e)^{1/2}\right]$$

$$G(t = y_e/W) = 0$$

Contudo é possível chegarmos às eqs.3.15 obtidas pela aproximação de $\varphi^*(u) = \sqrt{Wu}/2$ *, através do cálculo exato dado pelas eqs.(3.21).*

TÓPICO 7 - Resultados significativos para $(Wt = \tau) \gg 1$.

Devido à passagem para o contínuo, esperamos obter resultados significativos para $Wt \gg 1$. *Consideraremos os intervalos de tempo:* $y_e > \tau$, $y_e < \tau < y_e^2$, $y_e^2 < \tau$ *com* $\tau \gg 1$.

a) intervalo $\tau < y_e$.

Nesse caso a expressão da corrente é :

$$j_s(t) = \frac{q_0 W}{y_e} e^{4\tau}\, \mathrm{erfc}.(2\tau^{1/2}) \qquad \text{eq.(3.32)}$$

Utilizando o comportamento assintótico da função êrro complementar dado[55] *por* $\mathrm{erfc}(z) = \mathrm{Exp}(-z^2)/\sqrt{\pi}\, z$ *para* $z \to \infty$ *, resulta:*

$$j_s(t) = \frac{q_0 W}{2\sqrt{\pi}\, y_e \tau^{1/2}}$$

que é a eq.(3.15) para $\tau < y_e^2$.

b) intervalo $\tau > y_e$.

Agora a expressão da corrente vem dada por:

$$j_s(t) = \frac{q_0 W}{y_e} e^{4\tau}\left\{\mathrm{erfc}.(2\tau^{1/2}) - \mathrm{erfc}.\left[2(\tau-y_e)^{1/2} + y_e/(\tau-y_e)^{1/2}\right]\right\} \qquad \text{eq.(3.33)}$$

Chamemos $z = \left[2(\tau-y_e)^{1/2} + y_e/(\tau+y_e)^{1/2}\right]$. *Em primeira aproximação teremos:*

$$z = 2\tau^{1/2} + y_e^2/4\tau^{3/2}$$

Utilizando o comportamento assintótico de erfc(z) vem:

$$\mathrm{erfc}(z) \cong \frac{e^{-z^2}}{\sqrt{\pi}\, z} = \frac{e^{-4\tau}}{2\sqrt{\pi}\,\tau^{1/2}} \quad \text{para} \quad z = 2\tau^{1/2} \qquad \text{eq.(3.34.a)}$$

$$\mathrm{erfc}(z) \cong \frac{e^{-z^2}}{\sqrt{\pi}\, z} = \frac{e^{-4\tau}\, e^{-y_e^2/\tau}}{2\sqrt{\pi}\,\tau^{1/2}} \quad \text{para} \quad z = 2\tau^{1/2} + y_e^2/4\tau^{3/2} \qquad \text{eq.(3.34.b)}$$

Substituindo as eqs.(3.34.a) e (3.34.b) em (3.33) tem-se

$$j_s(t) = \frac{q_0 W}{2\sqrt{\pi}\, y_e\, \tau^{1/2}} \left[1 - e^{-y_e^2/\tau} \right] \qquad \text{eq.(3.35)}$$

que é o mesmo resultado obtido por G.F.Leal Ferreira (ref.35,eq.15) bem como por SM (ref.26, eq.44). O comportamento assintótico para a eq.(3.35) é:

$$j_s(t) = \frac{q_0 W}{2\sqrt{\pi}\, y_e\, \tau^{1/2}} \quad , \quad \tau \ll y_e^2 \qquad \text{eq.(3.36.a)}$$

$$j_s(t) = \frac{q_0 W y_e}{2\sqrt{\pi}\, \tau^{3/2}} \quad , \quad \tau \gg y_e^2 \qquad \text{eq.(3.36.b)}$$

que são respectivamente as eqs.(3.15.a) e (3.15.b)

II - SÓLIDO AMORFO COMO ARMADILHAS SOB A AÇÃO DE UM CAMPO ELÉTRICO ALTO.

A situação física que nos é apresentada nesta secção é a mesma do caso anterior, aliada à hipótese de que o dielétrico contém um nível de armadilhas capazes de prender os portadores sem que ocorra escape para banda de condução.

TÓPICO 8 - As equações gerais

Neste caso a dinâmica do problema é regida pelo conjunto de equações dadas a seguir:

$$\frac{\partial \rho_T(x,t)}{\partial t} = -2a_0 b E_0 \int_0^t \varphi(t-t') \frac{\partial \rho(x,t')}{\partial x} dt' \qquad \text{eq.(3.37)}$$

$$\rho_T(x,t) = \rho_t(x,t) + \rho(x,t) \qquad \text{eq.(3.38)}$$

$$\frac{\partial \rho_t(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{T_t} \rho(x,t) \qquad \text{eq.(3.39)}$$

$$j(t) = (2a_0 b E_0/L) \int_0^L dx \int_0^t \varphi(t-t') \rho(x,t') dt' \qquad \text{eq.(3.40)}$$

onde $\rho_t(x,t)$ é a densidade de cargas nas armadilhas com a condição inicial $\rho_t(x,0)=0$; $\rho(x,t)$ é a densidade de portadores livres, T_t é o tempo para um portador ser aprisionado numa armadilha e $\rho_T(x,t)$ a densidade total de cargas. As equações (3.37) 3 (3.40) são obtidas, respectivamente, a partir das eqs.(2.25) e (2.42) com o uso da hipótese de campo alto.

Usando a eq.(2.38) na (3.37) e passando o conjunto de eq.(3.37-3.40) para o espaço imagem teremos:

$$u\rho^*(x,u) - \rho(x,0) + u\rho_t^*(x,u) - \rho_t(x,0) = -2a_0 b E_0 \varphi^*(u) \frac{\partial \rho^*(x,u)}{\partial x} \qquad \text{eq.(3.41)}$$

$$u\rho_t^*(x,u) - \rho_t(x,0) = \rho^*(x,u)/T_t \qquad \text{eq.(3.42)}$$

$$j^*(u) = (2a_0 b E_0/L)\, \varphi^*(u) \int_0^L \rho^*(x,u)\, dx \qquad \text{eq.(3.43)}$$

As eqs.(3.41) e (3.42) resultam na equação diferencial:

$$\frac{\partial \rho^*(x,u)}{\partial x} + \frac{(u + 1/T_t)}{2a_0 b E_0 \varphi^*(u)} \rho^*(x,u) = \frac{\rho(x,0)}{2a_0 b E_0 \varphi^*(u)} \qquad \text{eq.(3.44)}$$

A solução da eq. (3.44) com a condição inicial $\rho(x,0) = q_0\delta(x-x_0)$ *é dada por:*

$$\rho^*(x,u) = \frac{q_0}{2a_0bE_0\varphi^*(u)}\, e^{-\frac{(u+1/T_t)(x-x_0)}{2a_0bE_0\varphi^*(u)}} \qquad \text{eq. (3.45)}$$

TÓPICO 9 - Solução em Carga livre.

No caso de processo Markowiano tem-se $\varphi(t) = \lambda\delta(t)$, $\varphi^*(u) = \lambda$. *Sendo* $t_0 = L/2a_0bE_0\lambda$ *o tempo de trânsito, a inversão de* $\rho^*(x,u)$ *resultará:*

$$\rho(x,t) = \begin{cases} q_0 \exp\left[-(x-x_0)/2a_0bE_0\lambda T_t\right]\delta(x-2a_0bE\lambda t) & , t \leq t_0 \\ 0 \quad , \quad t > t_0 \end{cases} \qquad \text{eq. (3.46)}$$

Por outro lado a expressão para a corrente, com $y_e = L/2a_0bE_0$ *e* $x_0 = 0$ *será:*

$$j(t) = \begin{cases} \dfrac{q_0\lambda}{y_e}\, e^{-t/T_t} & \text{para } t \leq t_0 \\ 0 & \text{para } t > t_0 \end{cases} \qquad \text{eq. (3.47)}$$

TÓPICO 10 -Passagem ao caso Semi-Markowiano

A transformada de Laplace da corrente externa será:

$$j^*(u) = \frac{q_0\lambda}{y_e}\int_0^{t_0} e^{-ut}e^{-t/T_t}dt = \int_0^{t_0} q_0\, e^{-(u+1/T_t)t}\, d\left(\frac{t\lambda}{y_e}\right) = \int_0^1 q_0\, e^{-(u+1/T_t)\frac{y_e t'}{\lambda}}\, dt' \qquad \text{eq. (3.48)}$$

A solução semi-Markowiana $j_s^*(u)$ *é obtida através da troca de* λ *por* $\varphi^*(u)$

$$j_s^*(u) = q_0\int_0^1 e^{-\frac{(u+1/T_t)}{\varphi^*(u)}y_e t'}\, dt' \qquad \text{eq. (3.49)}$$

Integrando-se a eq.(3.49) teremos:

$$f_s^*(u) = \left[\frac{q_o \varphi^*(u)}{y_e(u+1/T_t)} - \frac{q_o \varphi^*(u)}{y_e(u+1/T_t)} e^{-\frac{(u+1/T_t)y_e}{\varphi^*(u)}} \right] \qquad \text{eq.(3.50)}$$

Estamos interessados em conhecer a expressão de $f_s(t)$ para tempos até o tempo de trânsito e, para esse fim, é suficiente considerarmos apenas o 1º termo do lado direito da equação precedente. Isto porque sendo $\varphi^*(u) = W u^{1/2}/(u^{1/2}+2W^{1/2})$, a eq.(3.50) sempre pode ser escrita sob a forma:

$$f_s^*(u) = \frac{q_o \varphi^*(u)}{y_e(u+1/T_t)} - \frac{q_o}{y_e} g^*(u) e^{-u y_e/W} \qquad \text{eq.(3.51)}$$

onde $g^*(u)$ é facilmente determinada.

Conforme a argumentação desenvolvida na secção anterior(tópico 5), que começa pela eq.(3.22), a inversa de $f_s^*(u)$ será:

$$f_s^*(u) = \begin{cases} \mathcal{L}^{-1}\left\{ \dfrac{q_o \varphi^*(u)}{y_e(u+1/T_t)} \right\} & \text{para} \quad t < y_e/W \\ \mathcal{L}^{-1}\left\{ \dfrac{q_o \varphi^*(u)}{y_e(u+1/T_t)} - \dfrac{q_o g^*(u) e^{-u y_e/W}}{y_e(u+1/T_t)} \right\} & \text{para} \quad t \geq y_e/W \end{cases} \qquad \text{eq.(3.52)}$$

e o tempo de trânsito dado por $t_o = y_e/W$.

Assim, para $\tau = Wt < y_e$ e $\varphi^*(u) = W u^{1/2}/(u^{1/2}+2W^{1/2})$ teremos :

$$f_s^*(u) = \left[\frac{q_o W u^{1/2}}{y_e(u^{1/2}+2W^{1/2})(u+1/T_t)} \right] \qquad \text{eq.(3.53)}$$

A expressão para a corrente Semi-Markowiana é obtida pela inversão da equação anterior:

$$j_s(t) = \frac{q_o}{y_e} \int_0^t e^{-(t-t')/T_t} \varphi(t')\, dt' \qquad \text{eq.(3.54)}$$

sendo $$\varphi(t) = W\delta(t) - \frac{2W^{3/2}}{(\pi t)^{1/2}} + 4W^2 e^{4Wt}\, erfc(2\sqrt{Wt}) \qquad \text{eq.(3.55)}$$

Vale ressaltar que se fizermos o limite $T_t \to \infty$ *(caso sem armadilhas) na eq.(3.54), o resultado que se obtém é o esperado pois recaimos na eq.(3.21.a). Uma expressão para* $j_s(t)$ *mais simples do que a dada por uma convolução (eq.3.54), pode ser conseguida através do procedimento a seguir.*

Para $\frac{1}{T_t} < u < 4W$ *a equação (3.53) é escrita por:*

$$j_s^*(u) = \frac{q_o\sqrt{W}}{2y_e} \frac{1}{u^{1/2}(1 + 1/T_t u)} = \frac{q_o\sqrt{W}}{2y_e} \frac{1}{u^{1/2}} \left[1 - \frac{1}{T_t u} + \frac{1}{(T_t u)^2} - \frac{1}{(T_t u)^3} + \cdots \right] \quad \therefore$$

$$j_s^*(u) = \frac{q_o\sqrt{W}}{2y_e} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m u^{-(m+1/2)}}{T_t^m} \qquad \text{eq.(3.56)}$$

A inversa da eq.(3.56) é imediata, resultando:

$$j_s(t) = \frac{q_o\sqrt{W}}{2y_e} \frac{1}{t^{1/2}} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{(t/T_t)^m}{\Gamma(m+1/2)} \qquad \text{eq.(3.57)}$$

A condição utilizada para se obter a eq.(3.57) $(1/T_t < u < 4W)$ *nos mostra que ela é válida para* $t < T_t$ *e pode ser reescrita por:*

$$j_s(t) = \frac{q_o W}{2y_e\sqrt{\pi}\sqrt{Wt}} + \frac{q_o\sqrt{W}}{2y_e t^{1/2}} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{\Gamma(m+1/2)} \left(\frac{t}{T_t}\right)^m \qquad \text{eq.(3.58)}$$

De imediato verifica-se que $\lim_{T_t \to \infty} J_s(t) = q_0 W / 2 y_\ell \sqrt{\pi} \sqrt{Nt}$ *é a expressão para o caso sem armadilhas.*

Resta-nos observar que com alguma álgebra é possível mostrar-se que a corrente Semi-Markowiana pode ser escrita sob uma forma funcional, a qual é dada por:

$$J_s(t) = \frac{q_\ell \sqrt{W}}{2 y_\ell \sqrt{T_t}} \left[\frac{d}{d(t/T_t)} \left(\frac{e^{-t/T_t}}{t/T_t} \, Erfi\left(\sqrt{t/T_t}\right) \right) + \frac{e^{-t/T_t}}{(t/T_t)} \, Erfi\left(\sqrt{t/T_t}\right) \right] \qquad \text{eq.(3.59)}$$

onde $Erfi(x) = -i \, Erf(ix) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{y^2} dy$.

III - DESCARGA CORONA EM SÓLIDOS AMORFOS.

Fazemos nesta secção um estudo do decaimento do potencial em sólidos carregados por descarga corona, analisando o decaimento Semi-Markowiano com o uso do método da SF aplicado em primeira aproximação.

TÓPICO 11 - Resumo da parte experimental.

Muitas técnicas de investigação têm sido utilizadas no estudo de propriedades elétricas e processos de transporte de carga em isolantes e, entre elas, a análise do decaimento do potencial em sólidos[50-52] *carregados por descarga corona ou bombardeio eletrônico tem-se mostrado uma ferramenta poderosa. Neste método o dielétrico é carregado em uma de suas faces por bombardeio eletrônico ou descarga corona enquanto a face oposta é colocada sobre um eletródio metálico ligado à terra. Com o uso de uma sonda capacitiva segue-se o decaimento do potencial da face exposta, como função de tempo.*

A figura a seguir é um diagrama representativo do dispositivo experimental que se utiliza na prática.

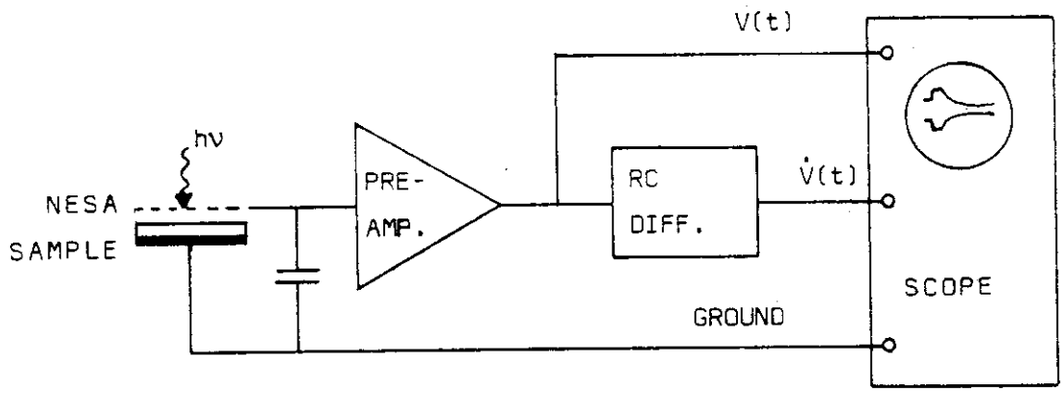


Fig.3.1 - Representação do arranjo experimental (reprodução do trabalho de Batra Kanazawa e Seki).

Seguindo as sugestões feitas por Davies[49];Batra, Kanazawa e Seki[50] bem como Wintle[51] desenvolveram a teoria sem considerar efeitos de armadilhas[53,54]. Alguns comentários foram feitos mais recentemente por Mort e Scher[48] que se referem à esta forma de análise como "Modo de Voltagem".

Na situação mais simples, a carga depositada reside totalmente na superfície do isolante sendo então, instantânea e completamente injetada para seu interior através de um pulso de luz intenso. A carga espacial abre-se através da espessura da amostra de forma que a frente que lidera esta avalanche de portadores é muito bem definida. Após a chegada desta frente ao eletródio aterrado, ou seja, após o tempo de trânsito t_o, a medida do decaimento do potencial torna-se unicamente uma função do tempo, sendo independente do seu valor inicial V_o.

TÓPICO 12 - Formulação em Carga Livre.

Consideremos um dielétrico de espessura L com uma de suas faces $(x=L)$ aterrada e a outra carregada por descarga corona até uma voltagem V_0. Ao iluminar-se com luz intensa a superfície carregada $(x=0)$, todas as cargas nela armazenada são injetadas para o interior da amostra como portadores livres, de forma que o campo em $x=0$ cai para o valor $E(0,t)=0$, aí permanescendo uma vez que não existe fonte para restauração de seu valor no final da descarga. Assumimos que a injeção ocorre instantâneamente após a iluminação, ou seja, essencialmente em $t=0^-$.

Além disso, como em $t=0$ toda a carga está em $x=0^+$ o campo no interior do sólido é V_0/L.

À medida que os portadores se deslocam em direção à superfície livre de cargas, a amostra se descarrega e a quantidade física observável é o potencial dependente do tempo:

$$V(t) = \int_0^L E(x,t)\,dx \qquad \text{eq. (3.60)}$$

Se naõ consideramos a difusão, na ausência de armadilhas, a dinâmica de carga espacial em processo Markowiano é governada pela eq. de Poisson uni-dimensional e pela eq. (2.25) com $\varphi(t)=\lambda\delta(t)$:

$$\frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = \frac{\rho(x,t)}{\varepsilon} \qquad \text{eq. (3.61)}$$

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left[2a_0 b\lambda E(x,t)\rho(x,t)\right] \qquad \text{eq. (3.62)}$$

Aplicando-se a condição de circuito aberto (corrente externa nula) a eq. (2.16) fornece:

$$2a_0 b\lambda E(x,t)\rho(x,t) + \varepsilon\frac{\partial E(x,t)}{\partial t} = 0 \qquad \text{eq. (3.63)}$$

Assim, queremos resolver o conjunto de equações diferenciais parciais Eqs.(3.60-3.63), sujeitas às condições iniciais:

$$\rho(x,0) = \sigma_0 \delta(x)$$

$$E(0,t) = 0$$

$$E(L,0) = V_0/L \qquad \text{eqs.(3.64)}$$

$$V(t=0) = V_0$$

Se t_0 é o tempo de trânsito para a frente de portadores, até sua chegada à superfície aterrada ($x = L$) temos a condição $E(L,0) = E(L,t) = V_0/L$. Esse fato aliado às condições iniciais (eq.(3.64)) e à integração de 0 a L da eq.(3.63) nos permite obter a expressão do potencial como função de tempo, para tempos inferiores ao tempo de trânsito:

$$V(t) = V_0\left[1 - \frac{(2a_0 b \lambda V_0)}{L^2}\,\frac{t}{2}\right] \quad , \quad t < t_0 \qquad \text{eq.(3.65)}$$

Fazendo uso do conceito de linha de corrente introduzido pelo método das caracteristicas (M.C.)[9], o tempo de trânsito t_0 fica determinado:

$$t_0 = L^2/2a_0 b \lambda V_0 \qquad \text{eq.(3.66)}$$

Após a frente chegar em $x = L$, ou seja, para $t > t_0$, procedemos como é usual nesse tipo de problema. Seguindo o método das caracteristicas podemos obter uma equação diferencial ordinária para a densidade de cargas ao longo de uma linha de corrente que, integrada com a condição de acúmulo de carga na origem para $t = 0$, resulta:

$$\rho(x,t) = \frac{\varepsilon}{2a_0 b \lambda}\,\frac{1}{t} \qquad \text{eq.(3.67)}$$

Com o conhecimento da densidade de cargas, imediatamente ficamos sabendo o campo elétrico em $x = L$, através da equação de Poisson:

$$E(L,t) = \frac{L}{2a_0 b\lambda}\,\frac{1}{t} \qquad \text{eq.(3.68)}$$

A integração de 0 a L da eq.(3.63) dá origem à uma equação diferencial ordinária para $V(t)$ que integrada, com o conhecimento de $E(L,t)$ aliada à condição de continuidade em $t = t_0$, nos fornece a expressão do potencial para tempos maiores que o tempo de trânsito:

$$V(t) = V_0\,\frac{L^2}{2a_0 b\lambda V_0}\,\frac{1}{2t} \quad , \quad t > t_0 \qquad \text{eq.(3.69)}$$

TÓPICO 13 - Passagem ao caso Semi-Markowiano.

De posse das soluções em carga livre, podemos agora nos lançar na tarefa de resolução desse problema, quando o processo de transporte de cargas através do sólido é Semi-Markowiano. Para essa missão utilizaremos a aproximação em primeira ordem do método da substituição funcional visto no capítulo anterior, Seção III Topico 6.

Tomemos a transformada de Laplace da função potencial dada pelas eqs. (3.65 e 3.69) respectivamente para $t < t_0$ e $t > t_0$.

$$V^*(u) = \int_0^{t_0 = L^2/2a_0 b\lambda V_0} V_0\left[1 - \frac{2a_0 b V_0 \lambda}{L^2}\,\frac{t}{2}\right] e^{-ut}\,dt + \int_{t_0 = L^2/2a_0 b V_0 \lambda}^{\infty} V_0\,\frac{L^2}{2a_0 b V_0 \lambda}\,\frac{e^{-ut}}{2t}\,dt \qquad \text{eq.(3.70)}$$

Efetuemos a substituição funcional indicada no Cap.2, Sec.III, Top.6:

$$V_s^*(u) = \int_0^{y_e/\varphi^*(u)} V_0\left[1 - \frac{\varphi^*(u)}{y_e}\,\frac{t}{2}\right] e^{-ut}\,dt + \int_{y_e/\varphi^*(u)}^{\infty} V_0\,\frac{y_e}{\varphi^*(u)}\,\frac{e^{-ut}}{2t}\,dt \qquad \text{eq.(3.71)}$$

onde fizemos $y_e = L^2/2a_0 b V_0$

Usando a troca de variável $\varphi^*(u)\,t/y_e = t'$ vem:

$$V_s^*(u) = \int_0^1 V_0\left[1-\frac{t'}{2}\right]\frac{y_e}{\varphi^*(u)}\,e^{-\frac{y_e u}{\varphi^*(u)}t'}\,dt' + \int_1^\infty \frac{V_0}{2t'}\,\frac{y_e}{\varphi^*(u)}\,e^{-\frac{y_e u}{\varphi^*(u)}t'}\,dt' \qquad \text{eq. (3.72)}$$

Utilizando a fórmula integral de Bromwich[47], calculemos a inversa da funçãc $V_s^*(u)$:

$$V_s(t) = \frac{V_0}{2\pi i}\int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} e^{ut}\,du \int_0^1 \left(1-\frac{t'}{2}\right)\frac{e^{-y_e u t'/\varphi^*(u)}\,y_e}{\varphi^*(u)}\,dt' + \frac{V_0}{2\pi i}\int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} e^{ut}\,du \int_1^\infty \frac{e^{-y_e u t'/\varphi^*(u)}\,y_e}{2t'\,\varphi^*(u)}\,dt' \qquad \text{eq. (3.73)}$$

Como é irrelevante para o resultado final uma troca na ordem de integração , a eq. (3.73) pode ser escrita sob a forma :

$$V_s(t) = V_0\int_0^1\left(1-\frac{t'}{2}\right)dt'\,\frac{1}{2\pi i}\int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} e^{ut}\,\frac{e^{-y_e u t'/\varphi^*(u)}\,y_e}{\varphi^*(u)}\,du + V_0\int_1^\infty \frac{dt'}{2t'}\,\frac{1}{2\pi i}\int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} e^{ut}\,\frac{e^{-y_e u t'/\varphi^*(u)}\,y_e}{\varphi^*(u)}\,du \qquad \text{eq. (3.74)}$$

Usando a notação $\mathcal{L}^{-1}\{f\}$ para a transformada inversa de Laplace, dada pela fórmula integral de Bromwich, uma representação mais compacta para $V_s(t)$ é:

$$V_s(t) = V_0 y_e\left[\int_0^1\left(1-\frac{t'}{2}\right)dt' + \int_1^\infty \frac{dt'}{2t'}\right]\mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{e^{-y_e u t'/\varphi^*(u)}}{\varphi^*(u)}\right\} \qquad \text{eq. (3.75)}$$

Como nos casos anteriores, usamos o comportamento assintótico de

$\Psi^*(u) \sim \sqrt{Wu}/2$ para efeito de cálculo resultando:

$$V_s(t) = V_0 \left[\int_0^1 \left(1 - \frac{t'}{2}\right) dt' \, \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{2y_e \exp(-2y_e t' u^{1/2}/\sqrt{W})}{u^{1/2}\sqrt{W}} \right\} + \int_1^\infty \frac{dt'}{2t'} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{2y_e \exp(-2y_e t' u^{1/2}/\sqrt{W})}{u^{1/2}\sqrt{W}} \right\} \right] \therefore$$

$$V_s(t) = V_0 \left[\int_0^1 \left(1 - \frac{t'}{2}\right) dt' \left(-\frac{1}{t'}\right) \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{d}{du} \exp(-2y_e t' u^{1/2}/\sqrt{W}) \right\} + \int_1^\infty \frac{dt'}{2t'} \left(-\frac{1}{t'}\right) \mathcal{L}^{-1} \left\{ \exp(-2y_e t' u^{1/2}/\sqrt{W}) \right\} \right] \therefore$$

$$V_s(t) = \frac{2y_e V_0}{\sqrt{\pi}\sqrt{Wt}} \left[\int_0^1 \left(1 - \frac{t'}{2}\right) \exp\left(-y_e^2 t'^2/Wt\right) dt' + \int_1^\infty \frac{dt'}{2t'} \exp\left(-y_e^2 t'^2/Wt\right) \right] \therefore$$

$$V_s(t) = \frac{2y_e V_0}{\sqrt{\pi}\sqrt{Wt}} \left[\frac{\sqrt{Wt}}{y_e} \int_0^{y_e/\sqrt{Wt}} e^{-\lambda^2} d\lambda - \frac{Wt}{2y_e^2} \int_0^{y_e/\sqrt{Wt}} \lambda e^{-\lambda^2} d\lambda + \int_{y_e/\sqrt{Wt}}^\infty \frac{e^{-\lambda^2}}{2\lambda} d\lambda \right] \therefore$$

$$V_s(t) = V_0 \, \mathrm{erf}(y_e/\sqrt{\tau}) - \frac{V_0\sqrt{\tau}}{2y_e\sqrt{\pi}} \left[1 - e^{-y_e^2/\tau} \right] + \frac{V_0 y_e}{2\sqrt{\pi}\sqrt{\tau}} E_1(y_e^2/\tau) \qquad \text{eq. (3.76)}$$

onde $\tau = Wt$ e $E_1(x)$ é a integral exponencial[55].

Vale observar que a expressão encontrada para o decaimento do potencial semi-markowiano é válida para tempos maiores que o tempo de trânsito da primeira frente de portadores que atravessa a amostra. Isto porque utilizou-se o comportamento assintótico da função $\Psi^*(u)$. Outro fato que pode ser mostrado é a determinação do tempo de trânsito $\tau_0 = y_e$ o qual é encontrado com o uso da teoria desenvovida na secção I, Tópico 6 deste capítulo.

O comportamento assintótico para o potencial Semi-Markowiano é:

$$V_s(t) = V_0 \left[1 - \frac{\tau^{1/2}}{2\sqrt{\pi} y_e} \right], \quad \tau \ll y_e^2 \qquad \text{eq. (3.77)}$$

$$V_s(t) = \frac{V_0 y_e}{\sqrt{\pi}\tau^{1/2}} \left[\frac{3}{2} - \gamma - \ln y_e^2/\tau \right], \quad \tau \gg y_e^2 \qquad \text{eq. (3.78)}$$

Por outro lado a taxa de variação do potencial com o tempo vem dada por:

$$\frac{dV_s(t)}{dt} = -\frac{1}{2}\,\frac{V_0 W}{2\sqrt{\pi}\, y_e\, \tau^{1/2}} \quad , \quad \tau \ll y_e^2 \qquad \text{eq.(3.79)}$$

$$\frac{dV_s(t)}{dt} = -\frac{1}{2}\,\frac{V_0 W y_e}{\sqrt{\pi}\, \tau^{3/2}}\left[\frac{7}{2} - \left(\gamma + \ln y_e^2/\tau\right)\right] \quad , \quad \tau \gg y_e^2 \qquad \text{eq.(3.80)}$$

onde $\gamma = 0.57721$ é a constante de Euler-Mascheroni.

Uma comparação da taxa de decaimento do potencial do atual problema com o decaimento da corrente no caso de campo alto (eqs. 2.35.a e 2.35.b) nos mostra que têm a mesma dependência funcional para $\tau \ll y_e^2$.

Na situação em que $\tau > y_e^2$ mas ambos da mesma ordem de grandeza, pode-se verificar que $-[\gamma + \ln(y_e^2/\tau)] < 1/2$ e nesse caso, também a forma de decaimento é identica.

Como um último comentário, lembramos que se quisermos obter as expressões para o potencial para antes e depois do tempo de trânsito dos portadores, basta que utilizemos a função $\varphi^*(u)$ completa. Vale ressaltar ainda que todos os resultados obtidos nesta secção são aproximados no sentido de que utilizou-se a aproximação em primeira ordem do método da substituição funcional mostrado no Capitulo 2.

CAPÍTULO IV

APLICAÇÃO DA TRANSFORMADA ITERADA DE LAPLACE NA OBTENÇÃO DAS SOLUÇÕES DAS EQUAÇÕES DE TRANSPORTE SEMI-MARKOWIANO.

Mostramos no capítulo II que a solução em campo alto das equações de tranporte para processos semi-Markowianos pode ser encontrada através da solução em carga livre, pelo uso do modelo de saltos e do método da substituição funcional. Entretanto, essa formade resolução do problema, em termos operacionais, leva-nos ao cálculo de uma inversa de Laplace no campo complexo, o que em muitos casos pode se tornar tanto extenso, quanto complicado.

Este capítulo é dedicado à teoria e à forma de aplicação do metodo da transformada iterada de Laplace[63] *na inversão de funções imagens que aparecem no decorrer dos cálculos, quando se faz uso do modelo de saltos e da substituição funcional para a obtenção de soluções semi-Markowianas em campo alto.*

O método é uma ferramenta poderosa no sentido da simplificação e se torna tão mais eficaz quanto mais complexa é a função imagem $\varphi^*(u)$ *que caracteriza cada processo de transporte, podendo ser aplicado também em problemas em que o campo elétrico depende do campo das próprias cargas. Na secção I.a apresentamos a teoria relativa ao método da transformada iterada enquanto a I.b mostra a conexão ao problema de transporte de carga em campo alto.*

Alguns casos de interesse para aplicações em campo alto são tratados na secção II enquanto que a III utiliza o método TI no estudo do decaimento do potencial em sólidos carregados por descarga corona, em conjunto com a substituição funcional usada em primeira aproximação.

I - TEORIA

Apresenta-se nesta secção a teoria relativa à transformada iterada de Laplace[63] *(daqui para frente denominada TI) e sua conexão com a solução das equações de transporte Semi-Markowiano em campo alto.*

I.a - A TRANSFORMADA ITERADA DE LAPLACE

Seja $f^*(u)$ *a transformada de Laplace da função* $F(t)$ *onde* $F(t)$ *é analítica, uniformemente decrescente e vai a zero quando* $t \to \infty$. *Nestas condições,* $F(t)$ *pode ser representada por uma transformada de Laplace de uma função* $g(s)$, *denominada espectro de* $F(t)$. *Tem-se então:*

$$F(t) = \int_0^\infty g(s)\, e^{-st}\, ds = \mathcal{L}\{g(s)\} \qquad \text{eq.(4.1)}$$

$$f^*(u) = \int_0^\infty F(t)\, e^{-ut}\, dt = \mathcal{L}\{F(t)\} \qquad \text{eq.(4.2)}$$

De (4.1) e (4.2) segue-se que a transformada iterada (TI) do espectro $g(s)$ *de* $F(t)$ *é:*[63, 64]

$$f^*(u) = \int_0^\infty \frac{g(s)}{(s+u)}\, ds \qquad \text{eq.(4.3)}$$

A eq.(4.3) é a equação de Stieltjes cuja inversão[65] *é dada por :*

$$\begin{cases} g(u) = -\dfrac{1}{\pi}\, \mathrm{Img}\, f^*(u \exp(i\pi)) & \text{eq.(4.4.a)} \\[2ex] g(\beta) = -\dfrac{1}{\pi}\, \mathrm{Img} \lim\limits_{\gamma \to 0} f^*(-\beta + i\gamma) & \text{eq.(4.4.b)} \end{cases}$$

As equações (4.4) obviamente resolvem o problema pois invertem (4.2) através do espectro. Em outras palavras, o problema e sua solução podem ser vistos sob o seguinte ângulo: Dada a função $f^*(u)$ *no espaço imagem, a qual é a transformada de Laplace da função* $F(t)$ *que se deseja conhecer, a inversão pode ser realizada determinando-se o*

espectro $g(s)$ de $F(t)$ através das eqs.(4.4). A solução se completa pelo cálculo de uma integral no campo real, dada pela eq.(4.1). É justamente nesse fato que reside a vantagem do método pois se passa de operações de inversão no campo complexo(integral-contorno de Brownwich[46,47]) para o cálculo de uma integral no campo real (eq.4.1) que sempre pode ser integrada numericamente. A condição de validade[66] das eqs. (4.4) é que $g(u) = g(r\,exp(i\theta))$ seja analítica no intervalo $-\pi < \theta < \pi$ e que se tenha $\int_0^\infty |g(u)|^2 dr$ limitada para $-\pi < \theta < \pi$.

I. 5 . APLICAÇÃO DO MÉTODO T.I. PARA O PROBLEMA DE TRANSPORTE DE CARGAS EM CAMPO ALTO.

Para a aplicação do método TI ao problema de transporte de cargas, é fundamental considerar-se a corrente externa $j(t)$ como uma transformada de Laplace de seu espectro $g(s)$:

$$j(t) = \int_0^\infty e^{-st}\, g(s)\, ds \qquad \text{eq.(4.5)}$$

Por outro lado, a transformada de Laplace da corrente é:

$$j^*(u) = \int_0^\infty j(t)\, e^{-ut}\, dt \qquad \text{eq.(4.6)}$$

Substituindo-se (4.5) em (4.6) chega-se à integral de Stieltjes :

$$j^*(u) = \int_0^\infty \frac{g(s)}{(u+s)}\, ds \qquad \text{eq.(4.7)}$$

Fazendo-se $u = -\beta + i\gamma$ na eq.(4.7) o espectro fica determinado pois supõe-se conhecida a transformada da corrente. Tem-se então:

$$g(\beta) = \frac{-1}{\pi}\, \mathrm{Img} \lim_{\gamma \to 0} j^*(-\beta + i\gamma) \qquad \text{eq.(4.7.a)}$$

A solução se completa resolvendo-se a integral de Laplace dada pela eq.(4.5) .

Um aspecto importante a ser analisado no estudo da corrente externa em termos de seu espectro, é o fato de que em geral ocorre mudança em sua forma funcional quando a frente que lidera os portadores que fluem de um eletródio para outro, alcança uma das placas. Como é sabido, o tempo em que essa alteração ocorre é denominado tempo de trânsito (t_0). Assim a corrente externa deve ser escrita sob a forma:

$$j(t) = \begin{cases} j_1(t) \quad , & t < t_0 \\ j_2(t) \quad , & t > t_0 \end{cases}$$

Sob o ponto de vista matemático, o argumento anterior implica em dizer que a funçaõ corrente não é, em geral, analítica e se quisermos fazer uso da representação espectral através de uma integral de Laplace, devemos considerar dois espectros, um para antes e outro para depois do tempo de trânsito, ou seja:

$$j_1(t) = \int_0^\infty g_1(\beta)\, e^{-\beta t}\, d\beta \quad , \quad t < t_0$$

$$j_2(t) = \int_0^\infty g_2(\beta)\, e^{-\beta t}\, d\beta \quad , \quad t > t_0$$

Deve ser ressaltado que as correntes que estão sendo consideradas são apenas aquelas que decaem com o tempo. Assim sendo, com a finalidade de conhecermos o espectro $g_1(\beta)$, não existe problema algum em se extrapolar o comportamento de $j_1(t)$ válido para $t<t_0$, para $t\to\infty$. A dificuldade maior surge quando queremos ter conhecimento de $g_2(\beta)$ e este será o tema central do tópico que se segue.

TÓPICO 1 - Conexão entre o método TI e transporte de cargas em campo alto.

O obstáculo que em principio parece existir para o uso do método, é o fato de que quando queremos representar a corrente externa por meio de seu espectro, em todo o intervalo de tempo ($0 < t < \infty$), não podemos, a priori, extrapolar analiticamente a função corrente que é válida para $t > t_0$, para o intervalo $0 < t < t_0$, pois não sabemos se nessa faixa de variação do tempo a função $j(t)$ tem as caracteristicas de uma transformada de Laplace, como é o caso quando $t \to \infty$, já que fisicamente a corrente vai a zero nesse limite.

Essa dificuldade pode ser suplantada através do desenvolvimento a seguir, o qual é feito para o caso particular de campo alto (Cap.II, Seç.II) mas que pode ser extendido para casos em que se considera o efeito do campo das próprias cargas.

Em campo alto a corrente em qualquer tempo é obtida da primitiva da expressão (Cap.II, Seç.II, tóp.5, eq.2.55):

$$j_s^x(u) = \frac{q_0}{y_\ell}\frac{\varphi^x(r)}{\mu}\left[1 - \exp\left(-\frac{y_\ell u}{\varphi^x(u)}\right)\right] \qquad \text{Eq.(4.8)}$$

Conforme o capítulo anterior, a última expressão pode ser conseguida pela substituição funcional de λ por $\varphi^x(u)$ na transformada de Laplace da corrente markowiana $j(t)$, dada por:

$$\begin{cases} j(t) = \dfrac{q_0 \lambda}{y_\ell}, & 0 < t < t_0 \qquad \text{Eq.(4.9.a)} \\ j(t) = 0, & t > t_0 \qquad \text{Eq.(4.9.b)} \end{cases}$$

sendo t_0 o tempo de transito dos portadores em processo markovianos, dado por $t_0 = y_\ell/\lambda$ e $y_\ell = L/2a.bE$.

Consideramos, agora, as correntes semi-Markowianas $j_1(t)$ para $t < t_0$ e $j_2(t)$ para $t > t_0$.

Como a corrente $j_1(t)$ para $t < t_0$ pode ser obtida da Eq.(4.8) sem a exponencial, bem como pode ser escrita como uma transformada de Laplace, chamando $g_1(s)$ a representação de seu espectro e $\mathcal{L}\{j_1(t)\} = j_1^*(u)$ vem:

$$j_1(t) = \int_0^\infty g_1(s)\, e^{-st}\, ds \qquad \text{Eq.(4.10)}$$

$$j_1^*(u) = \int_0^\infty j_1(t)\, e^{-ut}\, dt = \mathcal{L}\{j_1(t)\} = \frac{g_0}{y_e}\,\frac{\varphi^*(u)}{\mu} \qquad \text{Eq.(4.11)}$$

De (4.10) e (4.11) infere-se de imediato que:

$$\int_0^\infty \frac{g_1(s)}{(u+s)}\, ds = \frac{g_0}{y_e}\,\frac{\varphi^*(u)}{\mu} = j_1^*(u) \qquad \text{Eq.(4.12)}$$

Substituindo $u = -\beta + i\gamma$ na equação (4.12), fica determinado o espectro de $j_1(t)$, tomando-se o $\lim_{\delta \to 0}$:

$$g_1(\beta) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\delta \to 0} \operatorname{Img}\left[\frac{g_0}{y_e}\,\frac{\varphi^*(u)}{\mu}\right] \qquad \text{Eq.(4.13)}$$

Por seu turno, a corrente $j_2(t)$ para $t > t_0$ pode ser escrita como uma transformada de Laplace, tendo como espectro a função $g(s)$, desde que se translade a origem do tempo de $t=0$ para $t = t_0$. Assim, para $t' = t - t_0$ podemos dizer que:

$$j_2(t) = j_a(t-t_0) = \int_0^\infty g(s)\, e^{-s(t-t_0)}\, ds \qquad \text{Eq.(4.14)}$$

e nosso objetivo é justamente a determinação do espectro $g(s)$.

Com essa finalidade, reescrevemos a função imagem da corrente semi-Markowiana $j_s^*(u)$, a qual é dada explicitamente através da Eq.(4.8),

sob a forma da integral de Laplace:

$$j_s^*(u) = \int_0^{t_0} j_1(t)\, e^{-ut}\, dt + \int_{t_0}^{\infty} j_2(t)\, e^{-ut}\, dt \qquad \text{Eq.(4.15)}$$

Utilizando a identidade $j_2(t) = j_a(t-t_0)$, efetuando a mudança de variavel de integração de t para $t' = t - t_0$ na integral da direita do 2º membro da Eq.(4.15) e usando (4.14) vem:

$$j_s^*(u) = \int_0^{t_0} j_1(t)\, e^{-ut}\, dt + \int_0^{\infty} j_a(t')\, e^{-u(t'+t_0)}\, dt' \qquad \text{Eq.(4.16)}$$

Substituindo a definição de $j_a(t')$ em termos de seu espectro, na eq.(4.16), resulta:

$$\int_0^{\infty} \frac{g(s)}{(u+s)}\, ds = e^{ut_0}\left[j_s^*(u) - \int_0^{t_0} j_1(t)\, e^{-ut}\, dt \right] \qquad \text{Eq.(4.17)}$$

Notemos, agora, que a integral da direita da Eq.(4.17) pode ser escrita por:

$$\int_0^{t_0} j_1(t)\, e^{-ut}\, dt = \int_0^{\infty} j_1(t)\, e^{-ut}\, dt - \int_{t_0}^{\infty} j_1(t)\, e^{-ut}\, dt = j_1^*(u) - \int_{t_0}^{\infty} j_1(t)\, e^{-ut}\, dt \qquad \text{Eq.(4.18)}$$

Levando-se as Eq.(4.8), (4.11) e (4.18) na Eq.(4.17) resulta:

$$\int_0^{\infty} \frac{g(s)}{(u+s)}\, ds = e^{ut_0}\left[-\frac{q_0}{y_e}\, \frac{\varphi^*(u)}{u}\, e^{-y_e u/\varphi^*(u)} + \int_{t_0}^{\infty} j_1(t)\, e^{-ut}\, dt \right] \qquad \text{Eq.(4.19)}$$

Substituindo na Eq.(4.19) a expressão de $j_1(t)$ dada pela Eq.(4.10) vem:

$$\int_0^{\infty} \frac{g(s)}{(u+s)}\, ds = e^{ut_0}\left[-\frac{q_0}{y_e}\, \frac{\varphi^*(u)}{u}\, e^{-y_e u/\varphi^*(u)} + e^{-ut_0} \int_0^{\infty} \frac{g_1(s)}{(u+s)}\, e^{-st_0}\, ds \right]$$

Portanto

$$\int_0^{\infty} \frac{g(s)}{(u+s)}\, ds = \int_0^{\infty} \frac{g_1(s)}{(u+s)}\, e^{-st_0} ds - \frac{g_0\, \varphi^*(u)}{y_e\, u}\, e^{ut_0}\, e^{-y_e u/\varphi^*(u)} \qquad \text{Eq.(4.20)}$$

Fazendo-se $u=-\beta+i\gamma$ na Eq.(4.20) e tomando o $\lim_{\gamma\to 0}$, teremos :

$$g(\beta) = e^{-\beta t_0} g_1(\beta) - \left\{ -\frac{1}{\pi} \lim_{\substack{u=-\beta+i\gamma \\ \gamma\to 0}} \mathrm{Img}\left[\frac{g_0\, \varphi^*(u)}{y_e\, u}\, e^{ut_0}\, e^{-y_e u/\varphi^*(u)} \right] \right\} \qquad \text{Eq.(4.21)}$$

Sendo $g_1(\beta)$ dado pela Eq.(4.13) teremos:

$$g(\beta) = -\frac{1}{\pi}\frac{g_0}{y_e} \lim_{\substack{u=-\beta+i\gamma \\ \gamma\to 0}} \mathrm{Img}\left[\frac{\varphi^*(u)}{u}\, e^{-\beta t_0}\left(1 - e^{-y_e u/\varphi^*(u)}\right)\right] \qquad \text{Eq.(4.22)}$$

De posse do espectro da corrente $j_2(t)$ definida pela Eq.(4.10), resta-nos ainda uma última análise, a qual é feita pela substituição de (4.22) em (4.10), resultando :

$$j_2(t) = \int_0^{\infty} \left\{ -\frac{1}{\pi} \lim_{\substack{u=-\beta+i\gamma \\ \gamma\to 0}} \left[\frac{g_0\, \varphi^*(u)}{y_e\, u}\left(1 - e^{-y_e u/\varphi^*(u)}\right)\right]\right\} e^{-\beta t}\, d\beta \qquad \text{Eq.(4.23)}$$

que também pode ser escrita, tendo em vista a Eq.(4.8), por:

$$j_2(t) = \int_0^{\infty} \left\{ -\frac{1}{\pi} \lim_{\substack{u=-\beta+i\gamma \\ \gamma\to 0}} \left[j_s^*(u)\right]\right\} e^{-\beta t}\, d\beta \qquad \text{Eq.(4.24)}$$

Tendo em vista que a corrente $j_2(t)$, válida para $t > t_0$ pode ser escrita por uma transformada de Laplace, conforme é visto na Eq.(4.24) onde o espectro é dado pela expressão entre chaves, fica claro que $j_2(t)$ pode ser extendida analiticamente para o intervalo $t < t_0$, aplicando-se portanto, o método da transformada iterada de Laplace. Em resumo, notando que $j_1(t)$ é dada pelas Eqs. (4.10) e (4.13), podemos escrever de uma forma genérica para problemas em campo alto, que, supondo-se conhecida a transformada de Laplace da corrente, a qual é dada pela Eq.(4.8), teremos:

$$j_1(t) = \int_0^\infty g_1(\beta)\, e^{-\beta t}\, d\beta = \int_0^\infty -\frac{1}{\pi} \lim_{\substack{\mu = -\beta + i\gamma \\ \gamma \to 0}} \left[\frac{g_0\, \varphi^*(u)}{y_\ell\, u} \right] e^{-\beta t}\, d\beta \quad , \quad t < t_0 \quad \text{Eq.(4.25.a)}$$

$$j_2(t) = \int_0^\infty g_2(\beta)\, e^{-\beta t}\, d\beta = \int_0^\infty -\frac{1}{\pi} \lim_{\substack{u = -\beta + i\gamma \\ \gamma \to 0}} \left[j_s^*(u) \right] e^{-\beta t}\, d\beta \quad , \quad t > t_0 \quad \text{Eq.(4.25.b)}$$

II - APLICAÇÃO DO MÉTODO T.I. AO PROBLEMA DE CAMPO ALTO.

TÓPICO 2 - Campo Alto com Armadilhas Profundas.

Com a finalidade de obtermos a expressão da corrente para o caso de um sólido com armadilhas profundas sob a ação de um campo elétrico alto, utilizaremos a função $\varphi^*(u)$ dada por:

$$\varphi^*(u) = \frac{(\mu_0/2a_0b)\, u}{(u + \omega)} \qquad \text{Eq.(4.26)}$$

onde μ_0 é a mobilidade dos portadores em processo markowiano, ω é probabilidade por unidade de tempo de um portador ser aprisionado por uma armadilha profunda, com a_0 e b já definidos no Cap.II (Seç.I). Conforme foi mostrado por Schmidlin (Cap.I, Seç.III Tóp.12), em campo alto o modelo de saltos é equivalente ao modelo de armadilhas e estados estendidos, sendo a função de relaxação imagem que simula efeitos de armadilhas com probabilidade de esca

pe dada por:

$$\varphi^{*}(u) = \left[1 + \sum_{i=1}^{k} w_i/(u+\theta_i)\right]^{-1} (\mu_0/2a_0 b)$$

A eq.(4.26) é obtida dda (4.26.a) com $i=1$, $\omega_1=\omega$ e $\theta_i=0$

Das equações (4.25.a), (4.25.b) e (4.8) tira-se que :

$$g_1(\beta) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\substack{\mu=-\beta+i\gamma \\ \gamma\to 0}} \mathrm{Img}\left[\frac{q_0\,\varphi^{*}(u)}{y_\ell\, u}\right] \qquad \text{Eq.(4.27.a)}$$

$$g_2(\beta) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\substack{\mu=-\beta+i\gamma \\ \gamma\to 0}} \mathrm{Img}\left\{\frac{q_0\,\varphi^{*}(u)}{y_\ell\, u}\left[1 - e^{-y_\ell u/\varphi^{*}(u)}\right]\right\} \qquad \text{Eq.(4.27.b)}$$

a) Cálculo de $g_1(\beta)$.

Utilizando a Eq.(4.26) tem-se:

$$\frac{\varphi^{*}(u)}{\mu} = \frac{(\mu_0/2a_0 b)}{(u+\omega)}$$

Substituindo $\mu=-\beta+i\gamma$ e levando-se em (4.27.a) fica:

$$g_1(\beta) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\gamma\to 0} \mathrm{Img}\left\{\frac{q_0\mu_0}{2a_0 b y_\ell}\,\frac{1}{[(\omega-\beta)+i\gamma]}\right\} = -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Img} \lim_{\gamma\to 0}\left\{\frac{q_0\mu_0}{2a_0 b y_\ell}\left[\frac{1}{(\omega-\beta)} - \frac{i\gamma}{(\omega-\beta)^2+\gamma^2}\right]\right\}$$

$$\therefore \quad g_1(\beta) = \lim_{\gamma\to 0} \frac{1}{\pi}\,\frac{\gamma}{(\omega-\beta)^2+\gamma^2} \qquad \text{Eq.(4.28)}$$

Com o uso da representação familiar da função delta de Dirac :

$$\delta(\beta-\omega) = \lim_{\gamma\to 0} \frac{1}{\pi}\,\frac{\gamma}{(\omega-\beta)^2+\gamma^2} \qquad \text{Eq.(4.29)}$$

teremos:

$$g_1(\beta) = \frac{q_0\mu_0}{y_\ell\, 2a_0 b}\,\delta(\beta-\omega) \qquad \text{Eq.(4.30)}$$

Sendo $y_\ell = L/2a_0 bE$ e $\mu_0 E/L = t_0$ resulta finalmente:

$$g_1(\beta) = \frac{q_0}{t_0}\,\delta(\beta-\omega) \qquad \text{Eq.(4.31)}$$

b) Cálculo de $g_2(\beta)$.

Utilizando a Eq.(4.26) e o item anterior tem-se:

$$\frac{\gamma_e \mu}{\varphi^*(u)} = \frac{L}{2a_0 bE} \frac{(\mu+\omega)}{(\mu_0/2a_0 b)} = t_0(\mu+\omega) \qquad \text{Eq.(4.32)}$$

Levando-se em (4.27.b) e substituindo $\mu = -\beta + i\gamma$ resulta:

$$g_2(\beta) = -\frac{q_0}{\pi t_0} \operatorname{Img} \lim_{\gamma \to 0} \left\{ \frac{1}{(\omega-\beta)+i\gamma} \left[1 - e^{-t_0(\omega-\beta+i\gamma)} \right] \right\} \therefore$$

$$g_2(\beta) = -\frac{q_0}{\pi t_0} \operatorname{Img} \lim_{\gamma \to 0} \left\{ \left[\frac{1}{(\omega-\beta)} - i\frac{\gamma}{(\omega-\beta)^2+\gamma^2} \right] \left[1 - e^{-t_0(\omega-\beta)} \right] \right.$$

Tendo em vista a Eq.(4.29) o espectro $g_2(\beta)$ será:

$$g_2(\beta) = \frac{q_0}{t_0} \left[1 - e^{-t_0(\omega-\beta)} \right] \delta(\beta-\omega) \qquad \text{Eq.(4.33)}$$

Substituindo-se $g_1(\beta)$ e $g_2(\beta)$ em (4.25.a) e (4.25.b) teremos:

$$f(t) = \begin{cases} \dfrac{q_0}{t_0} e^{-\omega t} & , \quad t < t_0 \\ 0 & , \quad t > t_0 \end{cases} \qquad \text{Eq.(4.34)}$$

Note-se que a solução corresponde exatamente ao caso já mostrado Cap.III, Seç.II, Tóp.9 eq.(3.47).

TÓPICO 3 - Campo Alto - O Problema de Scher-Montroll.

A seguir apresentaremos os espectros $g_1(\beta)$ para $t<t_0$ e $g_2(\beta)$ para $t>t_0$ obtidos com o uso da função $\varphi^*(u)$ sugerida por Scher e Montroll [26]:

$$\varphi^*(u) = \frac{W u^{1/2}}{(u^{1/2} + 2W^{1/2})} \qquad \text{Eq.(4.35)}$$

através do método da transformada iterada.

Usando-se (4.35), (4.27.a) e (4.27.b) chega-se a:

$$g_1(\beta) = \frac{2 q_0 W^{3/2}}{\pi y_e \beta^{1/2} (\beta + 4W)} \qquad \text{Eq. (4.36.a)}$$

$$g_2(\beta) = \frac{q_0 W}{\pi y_e} e^{y_e \beta / W} \left[\frac{2 e^{-y_e \beta / W} W^{1/2}}{\beta^{1/2} (\beta + 4W)} - \frac{2 W^{1/2} \cos[2 y_e (\beta/W)^{1/2}]}{\beta^{1/2} (\beta + 4W)} + \ldots \right.$$

$$\left. \ldots + \frac{\operatorname{sen}[2 y_e (\beta/W)^{1/2}]}{(\beta + 4W)} \right] \qquad \text{Eq. (4.36.b)}$$

Com o uso de (4.36.a) e (4.36.b) respectivamente em (4.25.a) e (4.25.b) obtem-se:

$$j(t) = \frac{W q_0}{y_e} e^{4Wt} \operatorname{erfc}.[2 (Wt)^{1/2}] \quad , \quad t < t_0 \qquad \text{Eq. (4.37.a)}$$

$$j(t) = \frac{W q_0}{y_e} e^{4Wt} \left\{ \operatorname{erfc}.[2 (Wt)^{1/2}] - \operatorname{erfc}.\left[2 (Wt - y_e)^{1/2} + y_e (Wt - y_e)^{1/2}\right] \right. \quad , \quad t > t_0 \qquad \text{Eq. (4.37.b)}$$

onde o tempo de transito t_0 é dado por $t_0 = y_e / W$.

Para $Wt \gg 1$, a aplicação do comportamento assintático da função êrro complementar leva-nos aos resultados de SM[26]:

$$j(t) = \frac{q_0 W}{2\sqrt{\pi}\, y_e} \frac{1}{(Wt)^{1/2}} \quad , \qquad t < t_0 \qquad \text{Eq. (4.38.a)}$$

$$j(t) = \frac{q_0 W}{2\sqrt{\pi}\, y_e} \frac{1}{(Wt)^{1/2}} \left[1 - e^{-y_e^2 / Wt} \right] \quad , \quad t > t_0 \qquad \text{Eq. (4.38.b)}$$

III - APLICAÇÃO DO MÉTODO T.I. AO TRANSPORTE DE CARGAS EM CAMPO QUALQUER.

Adotando-se procedimento idêntico ao que foi mostrado no Tópico 1, é possível mostrar que aplica-se o método T.I também nos casos em que se considera o efeito do campo das próprias cargas, apesar de, nessa situação, as equações que regem a dinâmica do processo perderem a linearidade.

TÓPICO 3 - Resultados para Descarga-Corona.

Como exemplo de casos em que se considera o efeito do campo das próprias cargas e com a finalidade de introduzir as equações que serão utilizadas na análise de processos Quasi-Markowianos a serem tratados nos próximos tópicos, apresentamos os resultados da aplicação do método T.I. em conjunto com a substituição funcional em primeira aproximação para o caso de sólidos carregados por descarga corona. (Cap.III, sec.III).

Conforme se mostrou no capítulo anterior, com o uso da SF a função imagem para o potencial Semi-Markowiano era dada por:

$$V_s^*(u) = \int_0^1 V_0\left(1 - \frac{t'}{2}\right) \frac{y_\ell\, e^{-y_\ell u t'/\varphi^*(u)}}{\varphi^*(u)}\, dt' + \int_1^\infty \frac{V_0}{2t'} \frac{y_\ell\, e^{-y_\ell u t'/\varphi^*(u)}}{\varphi^*(u)}\, dt' \qquad \text{eq.(4.39)}$$

Efetuando a integração em t', resulta:

$$V_s^*(u) = \begin{cases} V_a^*(u) \;, & t < t_0 \\ V_a^*(u) + V_b^*(u) \;, & t > t_0 \end{cases} \qquad \text{eq.(4.40)}$$

$$\begin{cases} V_a^*(u) = \dfrac{V_0}{\mu} - \dfrac{V_0}{2y_\ell} \dfrac{\varphi^*(u)}{\mu^2} & \text{eq.(4.40.a)} \\[2ex] V_b^*(u) = \dfrac{V_0 y_\ell}{2} \dfrac{E_1(y_\ell u/\varphi^*(u))}{\varphi^*(u)} - \dfrac{V_0}{\mu}\left(1 + \dfrac{\varphi^*(u)}{\mu}\right) e^{-y_\ell u/\varphi^*(u)} & \text{eq.(4.40.b)} \end{cases}$$

onde $y_\ell = L^2/2a_0 b V_0$ *e* $E_1(x)$ *é a integral exponencial*[55].

Sendo t_0 o termo de trânsito dos portadores para um dado processo Semi-Markowiano caracterizado pela função $\varphi^*(u)$, teremos como solução para o potencial em termos de espetro:

$$V_a(t) = \int_0^\infty g_1(\beta)\, e^{-\beta t}\, d\beta \quad , \quad t < t_0 \qquad \text{eq.(4.41.a)}$$

$$V_b(t) = \int_0^\infty g_2(\beta)\, e^{-\beta t}\, d\beta \quad , \quad t > t_0 \qquad \text{eq.(4.41.b)}$$

onde os espectros são dados respectivamente por:

$$g_1(\beta) = -\frac{1}{\pi}\, \mathrm{Img} \lim_{\substack{u=-\beta+i\gamma \\ \gamma\to 0}} \left\{ \frac{V_0}{u}\left[1 - \frac{\varphi^*(u)}{2\gamma_e u}\right]\right\} \qquad \text{eq.(4.42.a)}$$

$$g_2(\beta) = g_1(\beta) - \frac{1}{\pi}\, \mathrm{Img} \lim_{\substack{u=-\beta+i\gamma \\ \gamma\to 0}} \left\{ -\frac{V_0}{u}\left(1 + \frac{\varphi^*(u)}{u}\right) e^{-\gamma_e u/\varphi^*(u)} + \frac{V_0 \gamma_e}{2\varphi^*(u)}\, E_1(\gamma_e u/\varphi^*(u)) \right\} \qquad \text{eq.(4.42.b)}$$

No que diz respeito ao tempo de trânsito, é necessário lembrar que ele depende de cada processo, portanto, da escolha da função imagem $\varphi^*(u)$; podendo ser determinado conforme se mostra na Seç.I, tóp. 5 do Cap. III.

Nas aplicações subsequentes as funções de relaxação características escolhidas são aquelas que se relacionam com funções de espera $\Phi(t)$ cujas funções de distribuição de taxas de transição são dadas ou pela soma de duas funções Delta de Dirac ou por uma função degrau (caixa) (Cap.II, Tóp.8). No espaço de Laplace a relação entre as imagens da função de relaxação e da função de espera é dada por:

$$\varphi^*(u) = \frac{1}{\Phi^*(u)} - u \qquad \text{eq.(4.43)}$$

Por outro lado a função de espera em termos de seu espectro $g(W)$ de taxas de transição W é (eq.2.76):

$$\Phi(t) = \int_0^\infty g(W)\, e^{-Wt}\, dW \qquad \text{eq.(4.44)}$$

A imagem de $\Phi(t)$ é então escrita por:

$$\Phi^*(u) = \int_0^\infty \frac{g(W)}{(u+W)}\, dW \qquad \text{eq.(4.45)}$$

Levando-se (4.45) em (4.43) teremos a imagem da função de retardo em termos da distribuição de taxas de transição:

$$\varphi^*(u) = \left[\int_0^\infty \frac{g(W)}{(u+W)}\, dW\right]^{-1} - u \qquad \text{eq.(4.46)}$$

TÓPICO 4 - Descarga Corona - Espectro Soma de Duas Deltas.

De posse dos resultados do tópico anterior analisaremos a resposta Semi-Markowiana até o tempo de trânsito t_0 para o caso em que

$$g(W) = a_1 \delta(W-W_1) + a_2 \delta(W-W_2) \quad , \quad (a_1+a_2) = 1 \qquad \text{eq.(4.47)}$$

a) Cálculo de $\varphi^*(u)$.

Substituindo (4.47) em (4.46) vem:

$$\varphi^*(u) = \left(\frac{a_1}{u+W_1} + \frac{a_2}{u+W_2}\right)^{-1} - u \quad \therefore$$

$$\varphi^*(u) = \frac{\alpha u + \varepsilon}{u+k} \quad , \quad \begin{cases} \alpha = a_1W_1 + a_2W_2 \\ \varepsilon = W_1W_2 \\ k = a_1W_2 + a_2W_1 \end{cases} \qquad \text{eq.(4.48)}$$

b) Cálculo do espectro $g_1(\beta)$ para $t < t_0$.

Levando-se $\varphi^*(u)$ dado pela (4.48) em (4.42.a) teremos:

$$g_1(\beta) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Img} \lim_{\substack{\mu=-\beta+i\gamma \\ \gamma\to 0}} \left\{ \frac{V_0}{\mu} \left[1 - \frac{1}{2y_e} \frac{\alpha u + \varepsilon}{\mu(u+k)} \right] \right\} \quad \therefore$$

$$g_1(\beta) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Img} \lim_{\gamma\to 0} \left\{ \frac{V_0(-\beta+i\gamma)}{(\beta^2+\gamma^2)} \left[1 - \frac{(\alpha/2y_e)[(k-\beta)-i\gamma]}{(k-\beta)^2+\gamma^2} \right] - \frac{V_0(\varepsilon/2y_e)[(k-\beta)-i\gamma]}{(-\beta+i\gamma)^2[(k-\beta)^2+\gamma^2]} \right\} \quad \therefore$$

$$g_1(\beta) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Img} \left\{ V_0 \left[-\frac{1}{\beta} + i\pi\delta(\beta) \right] \left[1 + \frac{(\alpha/2y_e)}{(\beta-k)} + i\pi\delta(\beta-k) \right] - V_0(\varepsilon/2y_e) \left(\frac{1}{k-\beta} - i\pi\delta(\beta-k) \right) \lim_{\gamma\to 0} \frac{1}{(-\beta+i\gamma)^2} \right\} \quad \therefore$$

Após alguma álgebra e usando a eq.(4.29) e sua derivada teremos finalmente:

$$g_1(\beta) = V_0 \left[1 - \frac{(\alpha/2y_e)}{(k-\beta)} + \frac{(\alpha/2y_e)}{k\beta} \right] \delta(\beta) - \frac{V_0\varepsilon}{2y_e} \left[\frac{\delta'(b)}{(k-\beta)} + \frac{\delta(\beta-k)}{\beta^2} \right] \qquad \text{eq.(4.49)}$$

c) Expressão do Potencial $V_a(t)$ para $t < t_0$.

Substituindo (4.49) na expressão do potencial em termos do espectro $g_1(\beta)$ (eq.4.41.a) resultará:

$$V_a(t) = V_0 \left(1 - \frac{\varepsilon}{2y_e k} t \right) - \frac{V_0\alpha}{2y_e k} \left(1 - e^{-kt} \right) + \frac{V_0\varepsilon}{2y_e k^2} \left(1 - e^{-kt} \right) \qquad \text{eq.(4.50)}$$

$$\text{onde} \begin{cases} \alpha = a_1 W_1 + a_2 W_2 \\ \varepsilon = W_1 W_2 \\ k = a_1 W_2 + a_2 W_1 \end{cases} \qquad \text{eq.(4.51)}$$

Um teste para a eq.(4.50) é tomar o limite para um processo de condução apenas $(W_1 \to W_0 \;,\; W_2 \to W_0)$ *, o que corrresponde à uma função de distribuição* $g(W) = \delta(W - W_0)$ *, ou seja, funçaõ de espera exponencial e o processo de condução markowiano puro.*

De fato, tomando o limite $(W_1 \to W_0, W_2 \to W_0)$*, com* $a_1 + a_2 = 1$ *, nas equações (4.51), teremos* $\varepsilon = W_0^2$ *,* $\alpha = k = W_0$ *e o potencial será, corretamente dado por* $V(t) = V_0\left[1 - \frac{W_0}{2y_e}t\right]$.

TÓPICO 5 - Descarga Corona - Espectro Caixa.

Procedendo da mesma maneira que no tópico anterior, para um espectro da função de espera dado por

$$g(W) = a\left[U(W-W_0) - U(W-W_1)\right] \quad , \quad U(W-W_i) = \begin{cases} 0 \;, & W < W_i \\ 1 \;, & W > W_i \end{cases} \qquad \text{eq.(4.52)}$$

nossos resultados são:

a) Função de relaxação imagem $\varphi^*(u)$.

$$\varphi^*(u) = \frac{1}{(W_1 - W_0)} \ln\left[\frac{W_1 + u}{W_0 + u}\right] \qquad \text{eq.(4.53)}$$

b) Espectro $g_1(\beta)$ *para* $t < t_0$.

$$g_1(\beta) = g_a(\beta) + g_b(\beta) + g_c(\beta) \qquad \text{eq.(4.54)}$$

$$\begin{cases} g_a(\beta) = \left[V_0 + \frac{V_0}{2y_e}\right]\delta(\beta) & \text{eq.(4.54.a)} \\ g_b(\beta) = -\frac{V_0}{2y_e}(W_1 - W_0)\left[\frac{\delta'(\beta)}{\ln\left[\frac{W_1-\beta}{W_0-\beta}\right]}\right] , & \beta < W_0 < W_1 \quad \text{eq.(4.54.b)} \\ g_c(\beta) = \frac{V_0}{2y_e}(W_1 - W_0)\left\{\beta^2\left[\ln^2\left(\frac{W_1-\beta}{\beta-W_0}\right) + \pi^2\right]\right\}^{-1} , & W_0 < \beta < W_1 \quad \text{eq.(4.54.c)} \end{cases}$$

c) *Expressão do potencial* $V_1(t)$ *para* $t < t_0$.

$$V_1(t) = V_0 + \frac{V_0}{2y_\ell} - \frac{V_0(W_1 - W_0)\,t}{2y_\ell \ln(W_1/W_0)} - \frac{V_0(W_1 - W_0)^2}{2y_\ell W_1 W_0 \ln^2(W_1/W_0)} +$$

$$\ldots + \frac{V_0(W_1 - W_0)}{2y_\ell} \int_{W_0}^{W_1} \frac{e^{-\beta t}\, d\beta}{\beta^2\left[\ln^2\left(\frac{W_1-\beta}{\beta-W_0}\right) + \pi^2\right]} \qquad \text{eq. (4.55)}$$

Também esta expressão resulta na de carga livre se tomarmos o limite $W_1 \to W_0$, *o que corresponde a transformar o espectro caixa em um espectro delta. Em termos de função de espera equivale a fazer-se uma função de espera exponencial que, como se viu, é característica do processo markowiano puro.*

Tópico 4 - Tabela resumo e resultados.

Método da transformada iterada de Laplace (TI)	Função dada no espaço imagem	Função a determinar	Espectro determinado através de:	Solução será dada por:
	$f^*(u) = \mathcal{L}_0\{F(t)\} = \int_0^\infty F(t)\, e^{ut}\, dt$	$F(t) = \int_0^\infty g(\beta)\, e^{-\beta t}\, d\beta$	$g(\beta) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Img} \lim_{\gamma \to 0} f^*(-\beta + i\gamma)$	$F(t) = \int_0^\infty g(\beta)\, e^{-\beta t}\, d\beta$
Método TI aplicado a processos de transporte de cargas — Gerad $\varphi^*(u)$	$f_s^*(u) = \frac{q_0}{y_e} \frac{\varphi^*(u)}{\mu}\left[1 - \exp\left(-\frac{y_e u}{\varphi^*(u)}\right)\right]$	$f_1(t)$, $t < t_0$ $f_2(t)$, $t > t_0$	$g_1(\beta) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Img} \lim_{\gamma \to 0} \left\{ \frac{q_0}{y_e} \frac{\varphi^*(u)}{\mu} \right\}$ $g_2(\beta) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Img} \lim_{\gamma \to 0} \left\{ f_s^*(u) \right\}$	$f_1(t) = \int_0^\infty g_1(\beta)\, e^{-\beta t}\, d\beta$, $t < t_0$ $f_2(t) = \int_0^\infty g_2(\beta)\, e^{-\beta t}\, d\beta$, $t > t_0$
Com armadilhas $\varphi^*(u) = \frac{(\mu/2\lambda b)\mu}{(\mu + \omega)}$	‖	‖	$g_1(\beta) = \frac{q_0}{t_0}\, \delta(\beta - \omega)$ $g_2(\beta) = \frac{q_0}{t_0}\left[1 - e^{-t_0(\omega - \beta)}\right] \delta(\beta - \omega)$	$f_1(t) = \frac{q_0}{t_0}\, e^{-\omega t}$, $t < t_0$ $f_2(t) = 0$, $t > t_0$
Em campo auto - $\varphi^*(u)$ caracteriza cada processo — Processo semi-Markoviano $\varphi^*(u) = \frac{W \mu^{1/2}}{(\mu^{1/2} + 2W^{1/2})}$	‖	‖	$g_1(\beta) = \frac{2 q_0 W^{3/2}}{\pi y_e \beta^{1/2} (\beta + 4W)}$ $g_2(\beta) = g_1(\beta) + \frac{q_0 W}{\pi y_e} \frac{\operatorname{sen}\left[2 y_e (\beta/W)^{1/2}\right]}{(\beta + 4W)} - \frac{2 q_0 W^{3/2}}{\pi y_e} \frac{\cos\left[2 y_e (\beta/W)^{1/2}\right]}{\beta^{1/2} (\beta + 4W)}$	$f_1(t) = \frac{W q_0}{y_e} e^{4Wt} \operatorname{erfc}\left[2 (Wt)^{1/2}\right]$, $t < t_0$ $f_2(t) = f_1(t) - \operatorname{erfc}\left[2 (Wt - y_e)^{1/2} + \cdots + y_e (Wt - y_e)^{-1/2}\right]$, $t > t_0$
Descarga Corona	$V_s^*(u) = V_a^*(u) + V_b^*(u)$ $V_a^*(u) = \frac{V_a}{\mu} - \frac{V_a}{2 y_e} \frac{\varphi^*(u)}{\mu^2}$ $V_b^*(u) = V_0 \left\{ \frac{y_e E_1(\mu^2/\varphi^*(u))}{\varphi^*(u)} - \frac{e^{-y_e u/\varphi^*(u)}}{\mu} - (\varphi^*(u)/\mu^2)\, e^{-y_e u/\varphi^*(u)} \right\}$	V_1, $t < t_0$ V_2, $t > t_0$	$g_1(\beta) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\substack{u = -\beta + i\gamma \\ \gamma \to 0}} \left\{ V_a^*(u) \right\}$ $g_2(\beta) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\substack{u = -\beta + i\gamma \\ \gamma \to 0}} \left\{ V_a^*(u) + V_b^*(u) \right\}$	$V_1(t) = \int_0^\infty g_1(\beta)\, e^{-\beta t}\, d\beta$, $t < t_0$ $V_2(t) = \int_0^\infty g_2(\beta)\, e^{-\beta t}\, d\beta$, $t > t_0$

CAPÍTULO V

RESULTADOS PARA PROBLEMAS COM ARMADILHAS PELA APLICAÇÃO DO MÉTODO DA SUBSTITUIÇÃO FUNCIONAL.

Neste último capítulo mostra-se que com o modelo de saltos e o formalismo da substituição funcional são obtidas soluções analíticas do convencional problema de um dielétrico com armadilhas com probabilidade de escape. Tratam-se situações em que sôbre o dielétrico está aplicado um campo alto, bem como quando efeitos de carga espacial são considerados. Enquanto que as soluções no primeiro caso são exatas, neste último tornam-se aproximadas. A função de relaxação característica utilizada em todo o capítulo é a determinada por Schmidlin[57,58] na demonstração da equivalência em campo alto entre os modelos de salto e estados estendidos com armadilhas. Essa função foi por nós obtida, independentemente, quando mostramos a referida equivalência para a situação de campo qualquer.

I - SÓLIDO COM UM NÍVEL DE ARMADILHAS PROFUNDAS, SOB CAMPO ALTO.

O caso de um pulso de portadores sob a ação de um campo elétrico muito maior que o campo das próprias cargas em um sólido com um nível de armadilhas é analisado com o uso da substituição funcional. As soluções encontradas são exatas. A função de retardo imagem $\varphi^*(u)$ usada é obtida daquela determinada inicialmente por Schmidlin[57,58] (eq.4.26.a) :

$$\varphi^*(u) = \frac{1}{\left[1 + \sum_{i=1}^{k} \frac{w_i}{(\mu+\theta_i)}\right]} \qquad \text{eq.(5.1)}$$

TÓPICO 1 - Solução genérica para a corrente Semi-Markowiana em campo alto e a substituição funcional.

Queremos conhecer a expressão da corrente externa para um sólido com armadilhas com probabilidade de escape, sob a açaõ de campo alto, utilizando o fato de que funções de retardo imagens Semi-Markowianas da forma da equação (5.1) simulam os efeitos das armadilhas (Cap.II, Seç.II, Tóp.6). Aplicaremos a substituição funcional que consiste no seguinte:

Conhecida a solução em carga livre, toma-se sua transformada de Laplace, substitui-se μ_0 (mobilidade) por $\mu_0\varphi^*(u)$ e calcula-se a primitiva.

$\varphi^*(u)$ é a imagem da função de relaxação da EFPG que basicamente atua sobre a imagem da distribuição de cargas livres no sentido de obter-se efeitos de armadilhas.

Para o caso de um nível de armadilhas com escape, $\varphi^*(u)$ *é obtida de (5.1) com* $i = 1$, $\omega_1 = \omega$, $\theta_1 = \theta$:

$$\varphi^*(u) = \frac{(u+\theta)}{(u+\omega+\theta)} \qquad \text{eq.(5.2)}$$

Por seu turno, a corrente externa em campo alto, sem armadilhas, é $j(t) = q_0\mu_0 E/L$ *, cuja transformada de Laplace vem dada por:*

$$j^*(u) = \frac{q_0\mu_0 E}{L}\,\frac{1}{u}\left[1 - \exp\left(-\frac{L}{\mu_0 E}u\right)\right] \qquad \text{eq.(5.3)}$$

onde E *é o campo elétrico,* L *o comprimento da amostra e* q_0 *a carga total.*

Efetuando a substituição funcional, a função imagem da corrente para o caso com armadilhas será:

$$j_t^*(u) = \frac{q_0\mu_0 E}{L}\left[\frac{\varphi^*(u)}{u} - \frac{\varphi^*(u)}{u}\exp\left(-\frac{L}{\mu_0 E}\,\frac{u}{\varphi^*(u)}\right)\right] \qquad \text{eq.(5.4)}$$

TÓPICO 2 - Resultados para o Problema com armadilhas.

Levando-se (5.2) em (5.4) e fazendo $t_0 = q_0\mu_0 E/L$ *vem:*

$$j_t^*(u) = \frac{q_0}{t_0}\left\{\frac{(u+\theta)}{u(u+\omega+\theta)} - \frac{(u+\theta)}{u(u+\omega+\theta)}\exp\left[-t_0 u\left(1+\omega/u+\theta\right)\right]\right\} \qquad \text{eq.(5.5)}$$

Chamemos :

$$F^*(u) = \frac{u+\theta}{u(u+\omega+\theta)} \qquad \text{eq.(5.5.a)}$$

$$P^*(u) = \exp\left[-\omega t_0 u/(u+\theta)\right] \qquad \text{eq.(5.5.b)}$$

É possivel obter-se as primitivas das funções entre colchetes. Após um cálculo um pouco extenso, vem:

$$F(t) = \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{(u+\theta)}{u(u+\omega+\theta)}\right\} = \frac{\theta}{(\omega+\theta)} + \frac{\omega}{(\omega+\theta}\, e^{-(\omega+\theta)t} \qquad \text{eq. (5.6)}$$

$$P(t) = \mathcal{L}^{-1}\left\{e^{-\frac{t_0\omega u}{(u+\theta)}}\right\} = e^{-t_0\omega}\,\mathcal{L}^{-1}\left\{e^{\frac{\omega\theta t_0}{u+\theta}}\right\} \qquad \text{eq. (5.7)}$$

$$\mathcal{L}^{-1}\left\{e^{\frac{\omega\theta t_0}{(u+\theta)}}\right\} = \left[\delta(t) + e^{-\theta t}\left(\frac{\omega\theta t_0}{t}\right)^{1/2} I_1\left(2\sqrt{\omega\theta t_0 t}\right)\right. \qquad \text{eq. (5.7.a)}$$

$$G(t-t_0) = U(t-t_0)\,\mathcal{L}^{-1}_{(t-t_0)}\left\{F^*(u)\,P^*(u)\right\} = U(t-t_0)\left[F(t) * P(t-t_0)\right] \qquad \text{eq. (5.8)}$$

onde $\delta(t)$ é a função delta de Dirac, $I_1(x)$ é a função de Bessel modificada de primeira ordem, $[F(t) * P(t-t_0)]$ denota a integral de convolução entre as funções $F(t)$ e $P(t-t_0)$ e $U(t-t_0) = \begin{cases} 0, & t < t_0 \\ 1, & t > t_0 \end{cases}$

Lembrando que $f_t(t)$ é

$$f_t(t) = \mathcal{L}^{-1}\left\{F^*(u)\right\} - U(t-t_0)\,\mathcal{L}^{-1}_{(t-t_0)}\left\{F^*(u)\,P^*(u)\right\}, \qquad \text{eq. (5.9)}$$

usando o conjunto (5.6-5.8) em (5.9) a função procurada será:

$$f_t(t) = \begin{cases} f_1(t) = \dfrac{q_0}{t_0}\left(A_0 + A_1 e^{-s_1 t}\right), & t < t_0 \\ f_1(t) - U(t-t_0)\left\{A_0\left[1 + \displaystyle\int_0^{t-t_0} F_1(x)\,dx\right] + A_1 e^{-s_1(t-t_0)}\left[1 + \displaystyle\int_0^{t-t_0} e^{s_1 x} F_1(x)\,dx\right]\right\}, & t > t_0 \end{cases} \qquad \text{eq. (5.10)}$$

onde
$$\begin{cases} A_0 = \dfrac{\theta}{\omega+\theta}, \quad A_1 = \dfrac{\omega}{\omega+\theta}, \quad s_1 = \omega+\theta \\ F_1(x) = e^{-\theta x}\left(\dfrac{\omega\theta t_0}{x}\right)^{1/2} I_1\left(2\sqrt{\omega\theta t_0 x}\right) \end{cases}$$

Como deveríamos esperar, nosso resultado é coincidente com o obtido por Schmidlin [75] para k níveis de armadilhas, fazendo-se k=1.*

II - MÉTODO DA SUBSTITUIÇÃO FUNCIONAL APLICADO AO ESTUDO DO DECAIMENTO DO POTENCIAL EM SÓLIDOS COM ARMADILHAS E ESCAPE - SOLUÇÕES APROXIMADAS.

Analisaremos nesta secção o decaimento do potencial em sólidos carregados por descarga corona, usando a substituição funcional. No ítem II.a trataremos o caso de um dielétrico com armadilhas profundas de um único nível enquanto que no II.b é considerada também a probabilidade de escape dos portadores.
Os resultados encontrados são aproximados.

TÓPICO 3 - Solução genérica para o potencial.

No estudo de decaimento do potencial em sólidos carregados por descarga corona realizado no Cap.II, vimos que a solução Semi-Markowiana no espaço imagem obtida pela substituição funcional usada em primeira aproximação, era dada pela equação (3.74) transcrita abaixo:

$$V_s^*(u) = \int_0^1 V_0\left[1-\frac{t'}{2}\right]\frac{y_e\, e^{-y_e u t'/\varphi^*(u)}}{\varphi^*(u)}\,dt' + \int_1^\infty \frac{V_0}{2t'}\,\frac{y_e\, e^{-y_e u t'/\varphi^*(u)}}{\varphi^*(u)}\,dt' \qquad \text{eq.(5.11)}$$

Ao se mostrar a equivalência entre o modelo de saltos e o de armadilhas e estados estendidos, quando o campo elétrico depende das próprias cargas contidas no material, viu-se (Cap.II, Seç.II) que a funçaõ de retardo imagem $\varphi^*(u)$, do modelo de saltos, que atua

*A ref.(75) corrige a eq.(66) da ref.(57).

sobre a distribuição de cargas imagem para simular efeitos de armadilhas era dada por:

$$\varphi^*(u) = \frac{\mu_0}{2a_0 b}\left[1 + \sum_{i=1}^{k} \frac{\omega_i}{(u+\theta_i)}\right]^{-1} \qquad \text{eq.(5.12)}$$

onde ω_i *e* θ_i *são, respectivamente, as probabilidades por unidade de tempo, de captura e escape para um portador.*

Para o caso de armadilhas profundas de um único nível fazemos $k=1$ *e* $\theta_i = 0$ *em (5.12) resultando:*

$$\varphi^*(u) = \frac{\mu_0}{2a_0 b}\left[\frac{u}{u+\omega}\right] \qquad \text{eq.(5.13)}$$

Para armadilhas de um único nível com probabilidade de escape, faz-se $k=1$, $\omega_1=\omega$, $\theta_1=\theta$, *em (5.12) tendo-se:*

$$\varphi^*(u) = \frac{\mu_0}{2a_0 b}\left[\frac{(u+\theta)}{(u+\omega+\theta)}\right] \qquad \text{eq.(5.14)}$$

II.a - ARMADILHAS PROFUNDAS.

TÓPICO 4 - Análise e resultados

Formalmente a inversa da eq.(5.12) é escrita por:

$$V_s(t) = \int_0^1 V_0\left[1-\frac{t'}{2}\right]dt'\,\mathcal{L}^{-1}\left\{G^*(u)\right\} + \int_1^{\infty}\frac{V_0}{2t'}\,dt'\,\mathcal{L}^{-1}\left\{G^*(u)\right\} \qquad \text{eq.(5.15)}$$

$$\text{sendo}\quad G^*(u) = \frac{\gamma_2\, e^{-\gamma_2 u t'/\varphi^*(u)}}{\varphi^*(u)} \qquad \text{eq.(5.16)}$$

onde $\begin{cases} y_e = L/2a_0bE \\ V_0 - \text{potencial de superfície em } t=0 \end{cases}$

É irrelevante para o resultado final se efetuamos primeiro a integral em t' e após achamos a inversa de $G(u)$ ou se inicialmente encontramos sua primitiva calculando por último a integral.

Adota-se o segundo procedimento. Substituindo $\rho^*(u)$ para efeitos de armadilhas profundas, dado pela eq.(5.13), em (5.16) e achando-se a primitiva teremos:

$$\mathcal{L}^{-1}\left\{G^*(u)\right\} = t_0\,\mathcal{L}^{-1}\left\{e^{-t_0t'u}\,e^{-t_0\omega}\left[\frac{u+\omega}{u}\right]\right\} \quad \therefore$$

$$\mathcal{L}^{-1}\left\{G^*(u)\right\} = t_0\,e^{-\omega t_0t'}\,U(t-t_0t')\left[\delta(t-t_0t') + \omega\right] \qquad \text{eq.(5.17)}$$

sendo $U(t-t_0t') = \begin{cases} 0 & , t < t_0t' \\ 1 & , t > t_0t' \end{cases}$, $t_0 = \dfrac{y_e\,2a_0b}{\mu_0}$

Levando-se (5.17) em (5.15), após algum cálculo obtem-se finalmente os resultados para o potencial:

$$V_s(t) = V_0\left[1 - \frac{1}{2\omega t_0}\left(1 - e^{-\omega t}\right)\right] \quad , \; t < t_0 \qquad \text{eq.(5.18.a)}$$

$$V_s(t) = \frac{V_0}{2}\left[\frac{e^{-\omega t}}{(t/t_0)} - \omega t_0\,E_1(\omega t)\right] - V_f \quad , \; t > t_0 \qquad \text{eq.(5.18.b)}$$

onde V_f é o potencial residual devido aos portadores que ficaram presos nas armadilhas:

$$V_f(t_0) = V_0\left[1 - \frac{(1-e^{-\omega t_0})}{2\omega t_0} - \frac{1}{2}\left(e^{-\omega t_0} - \omega t_0\,E_1(\omega t_0)\right)\right] \qquad \text{eq.(5.19)}$$

As expressões obtidas para o decaimento do potencial são idênticas às conseguidas por Reiser[60] que resolveu aproximadamente o problema em consideração, cuja solução exata foi dada por Rudenko[53]. Na fig.5.1 são mostradas em linhas cheias as curvas universais obtida do cálculo sem aproximação[53]. Em linhas tracejadas aparecem as curvas obtidas através dos nossos resultados, coincidentes com os de Reiser[60].

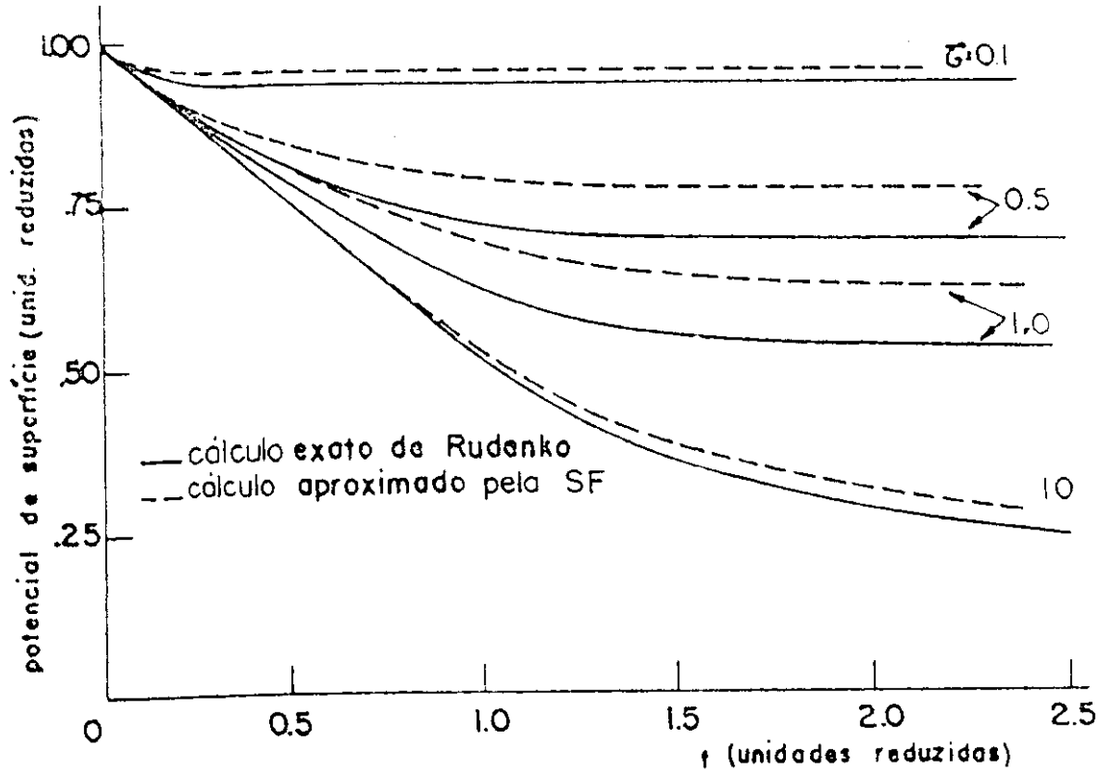


Fig.5.1 - Em linhas cheias mostramos as curvas de decaimento para vários tempos de captura para o cálculo de Rudenko. Em linhas tracejadas temos os resultados do cálculo aproximado através da Substituição Funcional, idênticos a Reiser. (reprodução do trabalho de Giacometti[76]).

II.b - ARMADILHAS COM PROBABILIDADE DE ESCAPE

Esta secção não só trata do problema do decaimento do potencial de superfície em sólidos carregados por corona sob o ponto de vista de uma aplicação do método da substituição funcional, como apresenta sua solução, ainda que aproximada, como uma contribuição original.

TÓPICO 5 - Análise e resultados.

Usando-se a função $\varphi^*(u)$ *dada pela eq.(5.14) como representativa dos efeitos de armadilhas de um único nível com probabilidade de escape, a sua substituição em (5.11) leva-nos a:*

$$V_s(t) = \int_0^1 V_0\left[1 - \frac{t'}{2}\right] dt' \mathcal{L}^{-1}\left\{G^*(u)\right\} + \int_1^\infty \frac{V_0}{2t'} dt' \mathcal{L}^{-1}\left\{G^*(u)\right\} \qquad \text{eq.(5.20)}$$

onde

$$G^*(u) = t_0\left[1 + \frac{\omega}{\mu+\theta}\right] e^{-t_0 t' u\left[1 + \omega/(u+\theta)\right]} \qquad \text{eq.(5.21)}$$

A primitiva de $G^*(u)$ *é:*

$$\mathcal{L}^{-1}\left\{G^*(u)\right\} = U(t-t_0t')\, e^{-\omega t_0 t'}\left[\delta(t-t_0t') + e^{-\theta(t-t_0t')} F(t_0t')\right] \qquad \text{eq.(5.22)}$$

onde

$$F(t_0t') = \omega I_0\left(2\sqrt{\omega\theta t_0t'(t-t_0t')}\right) + \left[\frac{\omega\theta t_0t'}{(t-t_0t')}\right]^{1/2} I_1\left(2\sqrt{\omega\theta t_0t'(t-t_0t')}\right) \qquad \text{eq.(5.23)}$$

Sendo $I_0(x)$ *a função de Bessel modificada de ordem zero e* $I_1(x)$ *a funçaõ de Bessel modificada de primeira ordem.*

Pela substituição de (5.22) em (5.20), após um longo cálculo tem-se finalmente as expressões em primeira aproximação do decaimento do potencial de superfície :

$$V_s(t) = \begin{cases} V_1(t) = V_0 e^{-\omega t}\left[1 - \frac{t}{2t_0}\right] + V_0 e^{-\theta t}\int_0^t \left[1 - \frac{x}{2t_0}\right] e^{-x(\omega-\theta)} F(x)\,dx, \quad t < t_0 & \text{eq. (5.24)} \\ V_2(t) = \frac{V_0 t_0}{2t} e^{-\omega t} + e^{-\theta t}\left[V_1(t) + \int_{t_0}^t \frac{dx}{2x} e^{-x(\omega-\theta)} F(x)\,dx\right], \quad t > t_0 & \text{eq. (5.24.a)} \end{cases}$$

Como um teste de nossos resultados tomou-se o limite $\theta \to 0$ para as equações (5.24) obtendo-se a solução aproximada para armadilhas profundas (secção anterior).

CONCLUSÃO

Viu-se neste trabalho que a formulação de um CTRW com probabilidades de transição dependentes do tempo bem como a demonstração da equivalência matemática entre o modelo de saltos e o de armadilhas e estados estendidos generalizam os resultados de SM e Schmidlin[57-58] - Noolandi[61-62]. No que concerne ao CTRW pode-se dizer que a equação obtida encerra a formulação do problema.

Por outro lado a análise feita sobre dois processos de condução simultâneos, por armadilhas e estados estendidos e por saltos através das armadilhas sugere para trabalhos futuros cálculos aplicados em que sejam usadas funções de relaxação imagens diversas (como por exemplo aquelas geradas por espectro "caixa" para a função de espera) e múltiplos níveis de armadilhas para a função de retardo que simula seus efeitos.

Outro tipo de problema que se pode sugerir é o de estender o método da substituição funcional com aproximação até segunda ordem para o problema de Descarga Corona em sólidos com armadilhas, utilizando-se a função de retardo imagem aplicada no Capítulo V ou mesmo aquelas sugeridas no anterior.

Além de outros cálculos que poderiam ser realizados usando-se essas funções em todas as situações mostradas anteriormente, a confecção de gráficos indicativos dos resultados poderiam ser de grande valia. Aliás, à esse respeito, devemos ressaltar que neste trabalho procurou-se dar ênfase nas aplicações, calculando-se diversos casos ao invés de se fazer a análise completa de uns poucos com a obtenção de curvas e ajuste de parâmetros para uma comparação com resultados experimentais. Foi o caminho que tomamos .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 - SPEAR, W.E. - Proc.Phys.Soc.London Ser.B70, 669 (1957); 76, 826 (1960).

2 - HARTKE, J.L. - Phys.Rev., 125, 1177 (1962).

3 - GRUNWALD, H.P. & BLAKNEY, R.M. - Phys.Rev., 165, 1005 (1968).

4 - TABAK,M.D. - Phys.Rev., B2, 2104 (1970).

5 - OLIVEIRA, L.N.de - Aspecto da Teoria de Carga Espacial Aplicada à Irradiação de Dielétricos com Feixes Eletrônicos. São Carlos, IFQSC-DFCM, 1975 - Tese (Mestrado) - .

6 - GROSS, B.; SESSLER, G.M.; WEST, J. - Appl.Phys.Lett., 22, 315 (1973).

7 - GROSS, B.; SESSLER, G.M.; WEST, J. - 1973 Annual Report Conf. Electr. Instr. Dielectric Phenomena; J.Appl.Phys., 45, 284 (1974).

8 - GROSS, B.; SESSLER, G.M.; WEST, J. - Appl.Phys.Lett., 24, 351 (1974).

9 - MANY, A. & RAKAVY, G. - Phys.Rev., 126, 1980 (1962).

10 - MORT, J. & PAI, D.M. - Photoconductivity and related phenomena. Elsevier Scientific Publishing Company, (1976).

11 - SCHMIDLIN, Fred.W. - Phys.Rev., B16, 2362 (1977).

12 - SCHARFE, M. E. & TABAK, M. D. - J.Appl.Phys., 40, 3230 (1969).

13 - TABAK , M. D. & WARTER, P. J. - Phys.Rev., 173, 899 (1968).

14 - JUSKA, G.; MATULIONIS, A.; VISKACAS, J. - Phys.Status Solidi, 33, 533 (1969).

15 - MARSHALL, J. M. & OWEN, A. E. - Phys.Status Solidi A, 12, 181 (1972).

16 - SCHARFE, M. E. - Bull.Am.Phys.Soc., 18, 454 (1973).

17 - SCHER, H. & PFISTER, G. - Bull.Am.Phys.Soc., 20, 322 (1975).

18 - PFISTER, G. & SCHER, H. - Bull.Am.Phys.Soc., 20, 322 (1975).

19 - KOLOMIETS, B. T. & LEBEDE , E. A. - Sov.Phys.Semicon., 1, 244 (1967).

20 - MARSHALL, J. M. & OWEN, A. E. - Philos.Mag., 24, 1281 (1971).

21 - PAI, D. M. & SCHARFE, M. E. - J.Non-Cryst.Solids, 8-10, 725 (1972).

22 - PFISTER, G. - Phys.Rev.Lett., 33, 1474 (1974).

23 - MORT, J. & LAKATOS, A. I. - Non-Cryst.Solids, 4, 117 (1970).

24 - GILL, W. D. - J.Appl.Phys., 43, 5033 (1972).

25 - PFISTER, G. - Phys.Rev.Lett., 36, 271 (1976).

26 - SCHER, H. & MONTROLL, E. W. - Phys.Rev.B, 12, 2455 (1975).

27 - SEKI, H. - Amorphous and Liquid Semiconductors, edited by STUKE, J,; BRENING, W,; TAYLOR & FRANCIS, London, p.1015 (1974).

28 - SCHER, H. & LAX, M. - Phys.Rev. B, 7, 4491 (1973).

29 - SCHER, H & LAX, M. - Phys.Rev. B, 7, 4502 (1973).

30 - KENKRE, V. M.; MONTROLL, E. W.; SHLESINGER, M. F. - J.Statist. Phys., 9, 45 (1973).

31 - MONTROLL, E. W. & SCHER, H. - J.Statist.Phys., 9, 101 (1973).

32 - MORT, J. & PAI, D. M. - Photoconductivity and related phenomena, Cap. 3, pags.80-81, Elsevier Scientific Publishing company (1976).

33 - THOMAS, D. G.; HOPFIELD, J. J.; AUGUSTYMIAK, W. M. - Phys.Rev. 140, A202 (1965).

34 - BEDEAUX, D.; LAKATOS, K.; LINDENBERG,; SHULER, K. E. - J.Math. Phys., 12, 2116 (1971).

35 - FERREIRA, G.F.L. - Phys.Rev.B, 16, 4719 (1977).

36 - SHLESINGER, M. - J.Stat.Phys., 10, 421 (1974).

37 - LOBO, R., ROBINSON, J. L.; RODRIGUES, S. - Quantum Statistical Mechanics in Natural Sciences, edited by KURSUNOGLU, B.; MINTZ, S. L.; WIDMAYER, S. M.; Plenum Pub.

38 - TSU-Nei Nee & ZWANZIG - J.Chem.Phys., 52, 6353 (1970).

39 - MORT, J. & PAI, D. M. - Photoconductivity and related phenomena Cap.3, pag.95, Elsevier Scientific Publishing Company (1976).

40 - HOVE, L. Van, - Physica 23, 441 (1957).

41 - PRIGOGINE, I. & RESIBOIS, P. - Physica 27, 629 (1961).

42 - ZWANZIG, R. M. - Physica 30, 1109 (1964).

43 - MONTROLL, E. W. in Fundamental Problems in Statistical Mechanics; edited by COHEN, E. G. D., North-Holland, Amsterdam (1962).

44 - KITTEL, C. - Elementary Statistical Physics, John Wiley &Sons Inc. (1968).

45 - FERREIRA, G. F. L. & GROSS, B. - J.Non-Metals, 1, 129 (1973).

46 - DOETSCH, G. - Laplace Transformation, Spring-Verlag Berlin Heidelberg (1974).

47 - DOETSCH, G. - Guide to the Applications of the Laplace and β-transforms, Van Nostrand Reinhold Company (1961).

48 - MORT, J. & SCHER, H. - J.Appl.Phys., 42, 3939 (1971).

49 - DAVIES, D. K. - Conference on Static Electrification (Institute of Physics and Physica Society), London, p.29 (1967).

50 - BATRA, I. P.; KANAZAWA, K. K.; SEKI, H. - J.Appl.Phys., 41, 8, 3416 (1970).

51 - WINTLE, H. J. - J.Appl.Phys., 41, 10, 4004 (1970).

52 - IEDA, M.; SAWA, G.; SHINOHARA, U - J.Appl.Phys.(Japan), 6, 793 (1967).

53 - RUDENKO, A. I. - Sov.Phys.Sol.Stat., 14, 2706 (1973).

54 - OLIVEIRA, L. N. de -(comunicação privada)- IFQSC, 1975.

55 - ABRAMOWITZ, M & SEGUN, I. A. - Handbook of Mathematical Functions Dover Publications - New York - 1968 .

56 - POL, B. Van Der & BREMMER, H. - Operational Calculus based on the two-sided Laplace Integral, University Press - 1950 -

57 - SCHMIDLIN, F. W. - Physical Review B, 16, 2362 (1977).

58 - SCHMIDLIN, F. W. - Sol.Stat.Comm., 22, 451 (1977).

59 - RUDENKO, A. I. - J.Non-Cryst.Sol., 22, 215 (1976).

60 - REISER, A.; LOCK, M. W. B.; KNIGHT, J. - Trans. Faraday Soc., 65, 2168 (1969).

61 - NOOLANDI, J. - Phys.Rev.B, 16, 4466 (1977).

62 - NOOLANDI, J. - Phys.Rev.B, 16, 4474 (1977).

63 - GROSS, B. - Phis.Mag., ser.7, vol.xLi, pag.543 (1950):

64 - WIDDER, D. V. - The Laplace Transform - pag. 339 , Princeton University Press, (1946).

65 - TITCHMARSH, E. C. - Introduction to the Theory of Fourier Integrals, pag.317, Oxford:Claredon Press, (1937).

66 - GROSS, B. & LEVI, B. - Matematical Notal, 6 213 (1947).

67 - FRÖLICH, H. - Theory of Dielectrics , Oxford University Press (1958).

68 - DANIEL, V. V. - Dielectric Relaxation, Academic Press (1967).

69 - DEKKER, A. J. - Solid State Physics, Prentice Hall (1959).

70 - SOKOLNIKOFF & RADHEFFER - Mathematics of Physics and Engineering McGraw-Hill Book, (1966).

71 - SILVER, M. & COHEN, L. - Phys.Rev.B, 15, 3276 (1977).

72 - MILLER, A. & ABRAHAMS, E - Phys.Rev., 120, 745 (1960).

73 - BATEMAN, H.; MAGMS, W.; OBERHETTINGER, F.; TRICOMI, F. G, Research Associates, "Table of Integral Transforms", McGraw-Hill Book, (1954).

74 - SPIEGEL, M. R. - Schaum's Outline of theory and Problems of Laplace Transforms - McGraw-Hill Book, (1965).

75 - SCHMIDLIN, F. D. - private communication -

76 - GIACOMETTI, J. A. - Decaimento do Potencial de Superfície em Monocristais de Naftaleno, Tese de Mestrado, IFQSC-USP, 1977.

77 - PFISTER, G. - Phys.Rev.Lett., 33, 1474 (1974); 36, 271 (1976); PFISTER, G., GRAMMATICA, S., MORT, J. - 37, 1360 (1976).

78 - SILVER, M. & COHEN, L, - Phys.Rev.B, 15, 3276 (1977).