

Instytut Fizyki Politechniki Wrocławskiej

Justyna Trzmiel

**Analiza kinetyki procesów relaksacyjnych w kryształach  
mieszanych  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  z centrami DX**

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem  
dr hab. Ewy Płaczek – Popko  
w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej

Wrocław 2007

Serdecznie dziękuję Prof. Karinie Weron  
za poświęcony czas i pomoc w przygotowaniu pracy.

## Spis treści

Wprowadzenie.....	3
<i>CZEŚĆ I</i>	
1. Podstawowe informacje o CdTe i CdMnTe.....	5
2. Model małej i dużej relaksacji sieci.....	8
3. Centra DX.....	11
3.1. Zjawiska trwałych fotoefektów w materiałach zawierających centra DX.....	13
3.2. Energia korelacji Hubbarda.....	14
4. Model dwustopniowej fotojonizacji centrum DX w $Cd_{1-x}Mn_xTe$ .....	16
5. Techniki pomiarowe.....	22
5.1. Pomiar fotopojemności.....	22
5.1.1. Wpływ głębokich poziomów na pomiar pojemności .....	22
5.1.2. Przeladowanie głębokiego poziomu.....	23
5.1.3. Wpływ oświetlenia.....	26
5.2. Pomiar fotoprzewodnictwa.....	27
6. Wyznaczanie energii fotojonizacji centrum DX.....	32
6.1. Model Jarosa.....	32
6.2. Model Langerera.....	33
<i>CZEŚĆ II</i>	
7. Opis zjawiska relaksacji w domenie czasowej – pojęcia podstawowe.....	35
7.1. Układy złożone. Uniwersalna cecha niewykładniczych odpowiedzi relaksacyjnych.....	36
8. Probabilistyczny opis zjawiska relaksacji.....	39
8.1. Funkcja relaksacji jako prawdopodobieństwo przeżycia stanu początkowego układu.....	39
8.2. Prawdopodobieństwo przeżycia układu złożonego.....	40
8.3. Związek prawdopodobieństwa przeżycia pojedynczego obiektu z otoczeniem.....	43
8.4. Warunek istnienia zmiennej losowej $\tilde{\beta}$ . Znaczenie fizyczne krótkoczasowego prawa potęgowego w odpowiedzi relaksacyjnej.....	44
8.5. Losowa liczba obiektów dających wkład do odpowiedzi relaksacyjnej .....	47
8.6. Podsumowanie .....	49
<i>CZEŚĆ III</i>	
9. Eksperyment.....	50
9.1. Opis próbek i eksperymentu.....	50
9.2. Zjawisko trwałych fotoefektów $Cd_{1-x}Mn_xTe:Ga$ i $Cd_{1-x}Mn_xTe:In$ .....	52
9.2.1. Efekt trwałej fotopojemności.....	52
9.2.2. Trwałe fotoprzewodnictwo.....	54
9.3. Pomiary fotokinetyk.....	55
10. Analiza danych eksperymentalnych w ujęciu tradycyjnym.....	57
10.1. Zaniki wykładnicze a zaniki niewykładnicze.....	57
10.2. Dopasowanie danych eksperymentalnych za pomocą sumy dwóch członów wykładniczych.....	58
10.3. Analiza danych eksperymentalnych z wykorzystaniem modelu dwustopniowej fotojonizacji centrum DX.....	61

11. Analiza danych doświadczalnych z wykorzystaniem funkcji KWW oraz funkcji dwuwykładniczej.....	65
11.1. Opis danych eksperymentalnych na poziomie funkcji relaksacji .....	65
11.1.1. Porównanie dopasowania wyników doświadczalnych za pomocą funkcji KWW oraz funkcji dwuwykładniczej.....	69
11.2. Analiza pochodnej czasowej mierzonych fotokinetyk. Charakterystyki funkcji odpowiedzi.....	73
11.2.1. Analiza kinetyki narostów fotoprzewodnictwa i fotopojemności	74
11.2.2. Analiza kinetyki zaników fotoprzewodnictwa i fotopojemności w $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$ .....	77
12. Analiza parametrów dopasowania danych eksperymentalnych za pomocą funkcji KWW.....	81
12.1. Badanie zależność $\alpha = f(F)$ .....	81
12.2. Podsumowanie.....	84
13. Wyznaczenie energii fotojonizacji centrów DX.....	85

#### *CZEŚĆ IV*

14. Dyskusja wyników.....	89
15. Podsumowanie.....	96

#### *DODATKI*

Dodatek 1 Podstawowe informacje o rozkładach $\alpha$ -stabilnych oraz ich własnościach....	99
Dodatek 2 Elementy teorii wartości ekstremalnych.....	106
Dodatek 3 Porównanie wartości parametrów określających jakość dopasowań danych doświadczalnych na poziomie funkcji relaksacji z zastosowaniem funkcji dwuwykładniczej $\Phi_2$ oraz funkcji KWW $\Phi_{\text{KWW}}$ .....	109
Dodatek 4 Zestawienie wartości parametrów dopasowania danych doświadczalnych za pomocą funkcji KWW.....	117
Literatura.....	122

## Wprowadzenie

Badania nad własnościami materiałów półprzewodnikowych rozwijają się intensywnie z uwagi na możliwość praktycznego zastosowania ich rezultatów w przemyśle elektronicznym. Zarówno półprzewodnik niemagnetyczny CdTe jak i trójskładnikowy kryształ  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ , należący do grupy półprzewodników półmagnetycznych, są materiałami chętnie stosowanymi w technologii urządzeń półprzewodnikowych.

Defekty istniejące w półprzewodnikach odpowiedzialne za powstawanie tzw. głębokich poziomów wpływają zarówno na własności optyczne jak i elektryczne materiałów półprzewodnikowych, ograniczając przez to parametry użytkowe wytwarzanych na ich bazie urządzeń. Niekontrolowana obecność defektów jest źródłem większości zjawisk niepożądanych w tego rodzaju urządzeniach. W związku z tym identyfikacja elektrycznie aktywnych defektów, poznanie ich mikroskopowej struktury oraz zbadanie wpływu na własności materiału, w którym są obecne, posiada istotne znaczenie zarówno natury poznawczej, jak również z punktu widzenia zastosowań praktycznych.

Niniejsza rozprawa porusza tematykę związaną z modelowaniem procesów kinetycznych w  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  domieszkowanym indem i galem. Obydwie te domieszki tworzą w tym materiale centra typu DX.

Czasowe przebiegi fotoprzewodnictwa i fotopojemności, w przypadku materiałów zawierających centra DX, są niewykładnicze. Niewykładniczy charakter obserwuje się zarówno dla narostów jak zaników mierzonych fotokinetyk. W praktyce dla opisu kinetyk narostu fotopojemności i fotoprzewodnictwa zwykle stosuje się, zgodnie z modelem dwustopniowej fotojonizacji centrum DX, dopasowanie funkcją stanowiącymi sumę dwóch członów wykładniczych. Na tej podstawie wyznacza się parametry charakteryzujące badany materiał takie jak optyczny przekrój czynny na fotojonizację czy energię fotojonizacji. W literaturze [47, 66] pojawiają się jednak doniesienia, że na potrzeby opisu narostu fotokinetyk wykorzystuje się również funkcję Kohlrauscha-Wiliamsa-Wattsa (KWW). W przypadku zaników fotokinetyk zwykle są one opisywane funkcją KWW. Pomiar temperaturowej zależności stałej czasowej, wyznaczonej z dopasowania zaniku fotokinetyk funkcją KWW, wykorzystywany był dla celów wyznaczenia wysokości bariery na pułapkowanie między innymi w  $Al_{1-x}Ga_xN:Si$  [13],  $GaN:Mg$  [19],  $CdTe:In$  [59],  $Cd_{1-x}Mn_xTe:Ga$  [52].

Celem tej pracy jest pokazanie faktu, iż analiza kinetyk narostu jak i zaniku fotoprzewodnictwa i fotopojemności w  $Cd_{1-x}Mn_xTe:In$  i  $Cd_{1-x}Mn_xTe:Ga$  wykorzystująca funkcję relaksacji KWW oraz korespondującą z nią funkcję odpowiedzi pozwala dostrzec te cechy fotokinetyk (prawa potęgowe), które pozostają niezauważone w podejściu tradycyjnym. Ponadto okazuje się, iż opis danych eksperymentalnych z wykorzystaniem funkcji KWW dostarcza nowego narzędzia dla potrzeb fizycznej interpretacji obserwowanych w doświadczeniu procesów kinetycznych.

Analiza uzyskanych wyników pozwala postawić tezę, że proponowane dla celów opisu procesów relaksacyjnych w materiałach półprzewodnikowych z defektami metastabilnymi podejście probabilistyczne, pozwala na wgląd w losowe mechanizmy odpowiadające za zachowanie centrów DX. Co więcej, probabilistyczny opis procesów kinetycznych pozwala na wyjaśnienie sensu fizycznego praw potęgowych, obserwowanych w mierzonej efektywnej odpowiedzi badanych materiałów.

Rozprawa została podzielona na cztery części. W części pierwszej zawarte zostały informacje dotyczące właściwości centrów DX jak również omówiono technikę pomiaru fotopojemności i fotoprzewodnictwa wykorzystywane do ich badania. Rozdział 1 poświęcono omówieniu właściwości CdTe i CdMnTe. W rozdziale 2 opisano model dużej relaksacji sieciowej charakterystyczny dla defektów występujących w badanych materiałach. Rozdział 3 zawiera podstawowe informacje o centrach DX. Rozdział 4 stanowi omówienie modelu

dwustopniowej fotojonizacji centrum DX w  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ . Dodatkowo poruszono w nim zagadnienie tzw. energii korelacji Hubbarda. W rozdziale 5 opisano techniki pomiarowe zastosowane w pracy. W rozdziale 6 omówiono modele teoretyczne stosowane zwykle w celu wyznaczenia energii fotojonizacji centrów DX.

W części drugiej przedstawiono najważniejsze idee związane z modelem matematycznym wykorzystującym podejście stochastyczne dla opisu zjawiska relaksacji. Z uwagi na fakt, iż opis stochastyczny cechuje trudny do przełożenia na język fizyki formalizm matematyczny jego opis został w niniejszej rozprawie znacząco ograniczony. Przywołano jedynie najistotniejsze formuły niezbędne dla zrozumienia istoty zastosowanego modelu. W rozdziale 7 wprowadzono definicję procesu relaksacyjnego oraz podano własności funkcji relaksacji i funkcji odpowiedzi. Rozdział 8 zawiera opis probabilistycznego modelu wykorzystywanego dla opisu relaksacji. Wyjaśniono w nim również sens fizyczny krótkoczasowego prawa potęgowego obserwowanego w mierzonej odpowiedzi relaksacyjnej badanych układów.

Część trzecia zawiera omówienie wyników eksperymentalnych. W rozdziale 9 zamieszczono opis próbek, stanowiska pomiarowego oraz przebiegu eksperymentu. Rozdział 10 zawiera rezultaty analizy danych doświadczalnych w ujęciu tradycyjnym tj. z wykorzystaniem funkcji dwuwykładniczej. W rozdziałach 11 i 12 zawarto wyniki analizy dopasowania zmierzonych fotokinetyk za pomocą zależności funkcyjnej wynikającej z modelu dwustopniowej fotojonizacji centrum DX oraz funkcji KWW. Ponadto w tym miejscu wykorzystano pojęcie funkcji relaksacji i funkcji odpowiedzi, celem uwypuklenia specyficznych cech mierzonych kinetyk – tzw. praw potęgowych. W rozdziale 12 przeanalizowano parametry uzyskane na podstawie dopasowania danych funkcją KWW. Wyniki te zostały porównane z rezultatami opisu danych w modelu dwustopniowej fotojonizacji. W rozdziale 13, w oparciu o dopasowanie spektralnej zależności przekroju czynnego modelami Langerera i Jarosa wyznaczono energię fotojonizacji centrów DX w badanych materiałach.

W części czwartej, tj. rozdziałach 14 i 15, zawarto podsumowanie rezultatów wynikających z przeprowadzonych analiz z wykorzystaniem modelu proponowanego w części drugiej.

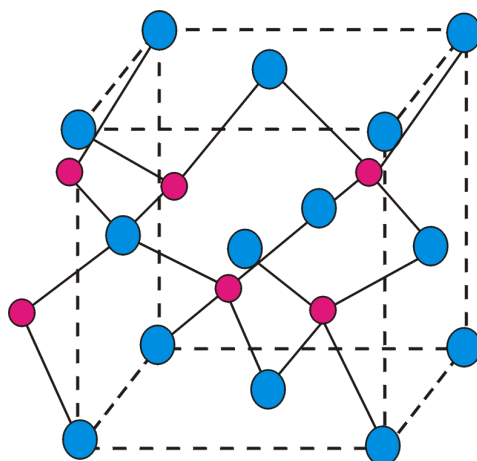
Praca zawiera również cztery dodatki. W dodatku 1 zamieszczono podstawowe informacje o rozkładach  $\alpha$ -stabilnych i ich własnościach. Dodatek 2 zawiera podstawowe twierdzenia teorii wartości ekstremalnych. Dodatki 1 i 2 zawierają informacje niezbędne do zrozumienia drugiej części pracy. W dodatku 3 porównano wartości parametrów świadczących o jakości dopasowań danych funkcją dwuwykładniczą oraz funkcją KWW. Dodatek 4 zawiera zestawienie wartości parametrów wyznaczonych na podstawie dopasowania danych funkcją KWW oraz niepewności ich oszacowania.

Część pierwsza rozprawy zawiera aktualny stan wiedzy dotyczący centrów DX w  $\text{CdMnTe}$  i została opracowana w oparciu o dane opublikowane przez eksperymentatorów badających charakter tego typu defektów. Proponowany probabilistyczny model dla opisu procesów relaksacyjnych został stworzony przez prof. Karinę Weron i dr hab. Agnieszkę Jurlewicz. Wkładem własnym autorki jest zamieszczona w części trzeciej pracy analiza danych doświadczalnych oraz zaadaptowanie modelu matematycznego dla potrzeb interpretacji fizycznej otrzymanych rezultatów zawarte w części czwartej.

## 1. Podstawowe informacje o CdTe i CdMnTe

Obiektem badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy były mieszane kryształy  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  domieszkowane galem i indem. W związku z powyższym w rozdziale tym zamieszczono wybrane informacje dotyczące własności CdTe i  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ .

Tellurek kadmu CdTe należy do grupy dwuskładnikowych związków typu  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ . Posiada on strukturę blendy cynkowej (ZnS) składającą się z dwóch wzajemnie przenikających się regularnych, powierzchniowo centrowanych podsieci, przesuniętych względem siebie wzdłuż głównej przekątnej komórki sześciennej o  $\frac{1}{4}$  długości tej przekątnej (patrz rys. 1.1). Jedna z przecinających się struktur jest utworzona przez atomy kadmu, druga natomiast przez atomy telluru. Współrzędne atomów można zapisać jako Te:  $(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ , Cd:  $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4})$ . Stała sieciowa CdTe jest równa  $6,48\text{\AA}$  natomiast odległość między atomami wynosi  $2,80\text{\AA}$ .

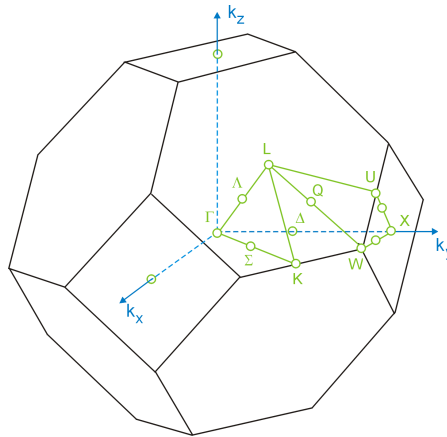


Rys.1.1. Struktura CdTe. Kolorem różowym zostały zaznaczone atomy Cd, kolorem niebieskim atomy Te [31].

Struktura blendy cynkowej jest opisana przez grupę przestrzenną  $T_d$ . Pierwsza strefa Brillouina w kryształach o tej strukturze jest czternastościanem. Na rys. 1.2 pokazano pierwszą strefę Brillouina struktury blendy cynkowej. Główne kierunki określają indeksy równoznaczne wskaźnikom Millera dla sieci kubicznej. Główne punkty i linie symetrii są na rys. 1.2 oznaczone zwyczajowymi symbolami.

W CdTe atomy kadmu pełnią funkcję kationów, natomiast atomy telluru są anionami. Ze względu na różnicę ładunków między atomami Cd i Te występują między nimi głównie wiązania kowalencyjno – jonowe, przy czym przeważa liczba wiązań kowalencyjnych (około 70%).

Podobnie jak inne związki grupy II-VI tellurek kadmu posiada prostą przerwę energetyczną z minimum przy  $k = 0$ . Pasma walencyjne jest głównie zbudowane z orbitali  $5p^2$  atomów Te i jest trzykrotnie zdegenerowane. Pasma przewodnictwa tworzą orbitale  $5s$  atomów Cd.



Rys.1.2. Pierwsza strefa Brillouina dla CdTe. Na rysunku zostały zaznaczone linie i punkty szczególnej symetrii [31].

$Cd_{1-x}Mn_xTe$  należy do grupy półprzewodników półmagnetycznych. Pod pojęciem półprzewodnika półmagnetycznego rozumiemy taki kryształ półprzewodnikowy, w którym część atomów sieci została zastąpiona przez jony magnetyczne takie jak Eu, Mn lub Fe. Jeśli utworzony zostanie stop półprzewodnika magnetycznego (np. MnTe) z niemagnetycznym (np. CdTe) to w rezultacie powstanie półprzewodnik półmagnetyczny ( $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ) zwany też inaczej rozcieńczonym półprzewodnikiem magnetycznym.

Kryterium pozwalającym stwierdzić czy dany materiał jest półprzewodnikiem magnetycznym czy też półmagnetycznym jest istnienie lub też brak oddziaływania między jonami magnetycznymi stopu. W półprzewodnikach półmagnetycznych istotne jest oddziaływanie między jonami magnetycznymi a elektronami (dziurami) w paśmie przewodnictwa (walencyjnym). Pod nieobecność pola magnetycznego elektryczne i optyczne właściwości półprzewodnika półmagnetycznego nie zależą wyraźnie od obecności jonów magnetycznych w sieci. Co więcej, są one jakościowo zbliżone do własności ich niemagnetycznych związków bazowych (w przypadku  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  niemagnetycznym „rodzicem” jest CdTe).

$Cd_{1-x}Mn_xTe$  w zakresie  $0 < x < 0.7$  także krystalizuje w strukturze blendy cynkowej. Półprzewodnik ten powstaje w rezultacie zastąpienia pewnej liczby atomów kadmu jonami manganu  $Mn^{2+}$ . W efekcie takiej zamiany pojawiają się poziomy  $3d^5$  odpowiadające za własności magnetyczne związku. Poziomy  $3d^5$  jonów  $Mn^{2+}$  są w połowie wypełnione i zawierają pięć elektronów o uporządkowanych spinach dających każdemu z jonów moment magnetyczny. Co więcej zachodzi oddziaływanie wymienne pomiędzy spinami elektronów pochodzących zarówno z pasma przewodnictwa jak i pasma walencyjnego materiału macierzystego, jakim w tym przypadku jest CdTe, z momentami magnetycznymi jonów  $Mn^{2+}$ . Powoduje to w efekcie modyfikację struktury pasmowej. W związkach  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  pasmo przewodnictwa jest utworzone z orbitali 5s atomów Cd lub orbitali 4s atomów Mn. Mn zastępuje w CdTe atomy kadmu. Ponieważ jednak wiązania Mn-Te są czysto jonowe a ich długość jest mniejsza niż długość wiązań Cd-Te i wynosi 2,75 Å w kryształach mieszanych  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  powstają liczne naprężenia i defekty struktury obniżające symetrię kryształu i dające dodatkowe poziomy energetyczne.

Szerokość przerwy energetycznej  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  jest uwarunkowana temperaturą, jak również zawartością manganu w związku. Temperaturową zmianę szerokości przerwy wzbronionej [31] można opisać poniższymi zależnościami:



$$E_g = 1.528 + 1.316 \cdot x \text{ [eV]} \quad \text{w temperaturze 300K,}$$

$$E_g = 1.586 + 1.500 \cdot x \text{ [eV]} \quad \text{w temperaturze 80K.}$$

Zawartość manganu wpływa również na wartość stałej sieciowej  $a$  [31]. Wraz ze wzrostem zawartości manganu maleje ona według zależności :

$$a = (1 - x) \cdot 6.48 + x \cdot 6.34 \text{ [Å]}.$$

Niedomieszkowane kryształy CdTe oraz  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  są wysokooporowymi półprzewodnikami typu p. Zwiększenie koncentracji dziur uzyskuje się przez wprowadzenie atomów N, P, As, Sb, Cu, Ag, Au, Li, Na lub Cs. Monokryształy  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  typu n uzyskuje się przez domieszkowanie pierwiastkami pochodzącymi z III grupy układu okresowego pierwiastków takimi jak In, Ga, Al bądź też z grupy VII – Cl, Br i J. Ga, In i Al ze względu na podobieństwo struktury elektronowej do kadmu wbudowują się w jego miejsce w sieci i stają się płytkimi donorami odległymi od dna pasma przewodnictwa o około 15 meV. W CdTe i  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  stwierdzono doświadczalnie również istnienie głębokich poziomów (centra DX) których występowanie jest związane z obecnością wyżej wymienionych domieszek.

Oprócz poziomów związanych z domieszkami w CdTe i  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  istotne znaczenie mają również poziomy energetyczne związane z rodzimymi defektami struktury kryształów takimi jak wakanse ( $V_{\text{Cd}}$  i  $V_{\text{Te}}$ ) i atomy w pozycjach międzywęzłowych ( $\text{Cd}_i$ ,  $\text{Te}_i$ ) oraz kombinacje tych defektów z atomami domieszek. Przykładem takiego głębokiego poziomu jest obserwowane szerokie, od 0.13 eV do 0.25 eV, pasmo akceptorowe leżące ponad wierzchołkiem pasma walencyjnego. Początkowo poziom ten uważany był za wakans kadmowy, lecz dalsze badania wskazują iż jest to kompleks wakansu kadmowego i donora pochodzącego z III lub VII kolumny układu okresowego pierwiastków. Ponadto w środku przerwy wzbronionej zaobserwowano także szerokie pasmo o energii (0.6-0.9)eV, którego występowanie jest prawdopodobnie związane z wakansiem kadmowym lub międzywęzłowym tellurem. Z rodzimymi defektami struktury związane są też najprawdopodobniej poziomy donorowe zlokalizowane poniżej pasma przewodnictwa posiadające energie: 0.2 eV (międzywęzłowy kadm), 0.3 eV (międzywęzłowy kadm lub wakans tellurowy) [2].

## 2. Model małej i dużej relaksacji sieci

Idealny kryształ półprzewodnikowy cechuje regularne rozmieszczenie w przestrzeni tworzących go atomów. Kryształ rzeczywisty różni się od kryształu idealnego z uwagi na fakt zaburzenia jego regularności, związanego z obecnością w nim różnego typu defektów struktury. Kontrolowane wprowadzanie defektów (domieszkowanie) wpływa znacząco na właściwości materiałów półprzewodnikowych i tym samym stanowi podstawę ich praktycznych zastosowań. Wbudowanie atomów obcego pierwiastka wpływa modyfikująco na strukturę energetyczną półprzewodnika - wiąże się z powstawaniem dodatkowych poziomów energetycznych zlokalizowanych w obszarze jego przerwy wzbronionej. Wyróżnia się dwie grupy poziomów domieszkowych: poziomy płytkie oraz poziomy głębokie. Defekty odpowiedzialne za ich utworzenie nazywa się odpowiednio defektami płytkimi i głębokimi. Cechą charakterystyczną płytkich poziomów jest to, że ich funkcja falowa rozciąga się na wiele stałych sieci, a zatem może być skonstruowana z jednej funkcji falowej Blocha odpowiadającej ekstremum najbliższego pasma. W przypadku głębokich poziomów funkcja falowa ze względu na swoją lokalizację przestrzenną musi być skonstruowana z funkcji Blocha wszystkich pasm i całej strefy Brillouina. Nie istnieje jedna spójna teoria, która pozwoliłaby opisać wszystkie typy stanów defektowych. Nie możliwe jest też ściśle określenie funkcji falowej defektu ani jego potencjału. Można jedynie rozważyć dwa przypadki:

1. Funkcja falowa elektronu ma duże wartości w obszarze potencjału  $U \ll V$  (gdzie przez  $V$  rozumiemy regularny potencjał kryształu, natomiast  $U$  oznacza potencjał związany z defektem). Potencjał  $U$  ma charakter zaburzenia w stosunku do potencjału  $V$ . Elektron jest słabo związany z defektem; odpowiada to płytkim poziomom energetycznym. Mówimy o płytkich donorach lub akceptorach. Niewielka energia zewnętrzna powoduje przejście elektronu do pasma przewodnictwa (donor) lub z pasma walencyjnego (akceptor).
2. Funkcja falowa elektronu ma duże wartości w obszarze potencjału  $U \gg V$ . Zazwyczaj defekty tego rodzaju zaliczamy do głębokich.

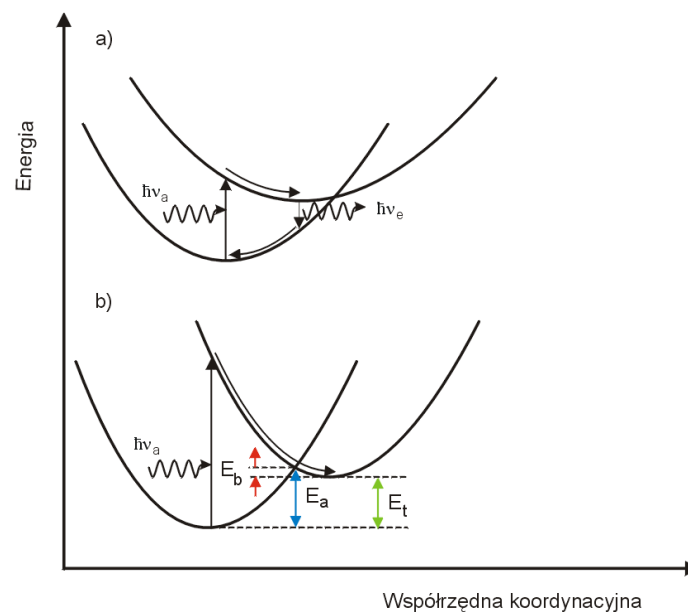
W przypadku płytkich defektów, to znaczy takich które wprowadzają dodatkowo wolnozmienny dalekozasięgowy potencjał, struktura energetyczna może być opisana za pomocą przybliżenia masy efektywnej. Przybliżenie to nie może być jednak zastosowane jeśli mamy do czynienia z defektami głębokimi będącymi źródłem silnego krótkozasięgowego potencjału. W celu scharakteryzowania głębokich defektów wykorzystuje się odpowiednie modele relaksacji sieciowej.

Powstawaniu głębokiego defektu może, ale nie musi, towarzyszyć zmiana konfiguracji atomów sąsiadujących bezpośrednio z defektem. Zmiana położeń atomów otaczających defekt nie będzie zachodziła w sytuacji, gdy domieszką podstawieniową będzie atom, którego długość wiązania z atomami otaczającymi będzie taka sama jak w przypadku atomu macierzystego. Spodziewać należy się jednak przesunięcia sąsiadów defektu. Tego rodzaju przesunięcie może być korzystne z punktu widzenia obniżenia energii układu. Cechą głębokich defektów jest to, że lokalna struktura defektu może zależeć od elektronowej konfiguracji centrum. Oznacza to, że jeśli elektronowa konfiguracja defektu ulega zmianie, zmienia się również konfiguracja strukturalna. Zmiana strukturalnej konfiguracji polega na tym, że albo sam defekt, albo otaczające defekt atomy relaksują. Zgodnie z regułą Francka-Condon'a szybciej ulega zmianie konfiguracja elektronowa niż konfiguracja atomowa. Wynika to z faktu, iż masa elektronów jest dużo mniejsza niż masa jąder atomowych.

Chcąc opisać modele relaksacji sieciowej wygodnie jest posłużyć się tzw. diagramem konfiguracyjno-koordynacyjnym przedstawiającym zależność całkowitej energii kryształu

(pod tym pojęciem rozumiemy energię elektronu wraz z energią sprężystą sieci) w funkcji współrzędnej konfiguracyjnej. Współrzędna konfiguracyjna jest współrzędną uogólnioną, od której zależy całkowita energia układu, jaką stanowi sieć wraz z defektem. Przykładem takiej współrzędnej jest średnia odległość atomu domieszki do atomów najbliższych sąsiadów.

Istnieją dwa modele relaksacji sieci oraz odpowiadające im dwa różne typy diagramów konfiguracyjnych. Mówi się o tzw. małej i dużej relaksacji sieci. Przykładem głębokich centrów, dla których obserwuje się zjawisko dużej relaksacji sieciowej, są defekty zwane centrami DX. Na rys. 2.1 przedstawiono zależność całkowitej energii kryształu półprzewodnikowego od współrzędnej konfiguracyjnej uwzględniając przypadek małej i dużej relaksacji sieciowej. Należy zauważyć, iż podczas gdy przejścia optyczne na diagramie konfiguracyjnym są zawsze przejściami pionowymi o tyle przejścia indukowane termicznie nie muszą spełniać tego warunku.



Rys.2.1. Diagram konfiguracyjno – koordynacyjny: a) mała relaksacja sieci, b) duża relaksacja sieci. Symbole oznaczają kolejno:  $E_a$  – energię aktywacji,  $E_t$  – energię jonizacji termicznej,  $E_b$  – wysokość bariery energetycznej na pułapkowanie [60].

Mała relaksacji sieci to taka, w przypadku której możliwe są przejścia od stanu podstawowego do stanu wzbudzonego zarówno z emisją jak i absorpcją fotonu. W przypadku dużej relaksacji sieci mogą zachodzić jedynie przejścia z absorpcją fotonu. W obu przypadkach absorpcja fotonu o energii  $h\nu_a$  powoduje przejście z minimum energii stanu podstawowego defektu do stanu wzbudzonego. Przejście następuje z zachowaniem współrzędnej konfiguracyjnej, której nie odpowiada minimum energii całkowitej stanu wzbudzonego. Następnie kryształ minimalizuje swoją energię w stanie wzbudzonym (np. poprzez emisję fononów). Jeśli mamy do czynienia z małą relaksacją sieci możliwy jest powrót defektu ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego z emisją fotonu oznaczonego na rysunku symbolem  $h\nu_e$ . Nie jest to możliwe w przypadku dużej relaksacji sieci z tego

względem, iż brak jest stanów poniżej. Tego rodzaju stan wzbudzony nazywa się stanem metastabilnym.

Rozważmy centrum defektowe będące układem z dużą relaksacją sieci (rys.2.1b). Energia termicznej jonizacji jest różnicą pomiędzy wartością minimum energii dla dwóch możliwych konfiguracji defektu i jest ona zdecydowanie mniejsza niż wartość energii niezbędnej do optycznie indukowanego przejście pionowego. Przejście elektronu z głębokiego stanu pułpkowego możliwe jest poprzez termiczne wzbudzenie do punktu przecięcia się obu parabol (rys.2.1). Zatem termiczna emisja elektronu z głębokiego centrum pułpkowego do pasma przewodnictwa jest możliwa gdy elektron pokona barierę energetyczną zwaną energią aktywacji  $E_a$ . W miarę wzrostu temperatury, zwiększeniu będzie ulegała także energia defektu związana z drganiami wokół położenia równowagi. Aby defekt mógł powrócić ze stanu metastabilnego do poziomu podstawowego jego energia musi być na tyle duża, aby mogła zostać pokonana bariera na pułpkowanie  $E_b$ . Jeśli to nastąpi, defekt powróci do stanu podstawowego, który na rysunku symbolizuje dolna parabola.

Jeśli przejście do stanu wzbudzonego następuje w efekcie optycznego wzbudzenia defektu to w przypadku defektów z dużą relaksacją sieci charakterystyczną jest duża różnica między wartością energii wzbudzenia optycznego  $h\nu_a$  a energią wzbudzenia termicznego  $E_t$ .

Przekrój czynny na wychwyty elektronu w takim procesie jest proporcjonalny do iloczynu trzech prawdopodobieństw  $P_1 \times P_2 \times P_3$ .  $P_1$  jest to prawdopodobieństwo wystąpienia drgania sieci o dostatecznie dużej amplitudzie, takiej aby poziom energetyczny stanu związanego przecięcia zajęty poziom w paśmie przewodnictwa. To prawdopodobieństwo jest zależne od wysokości  $E_b$  bariery energetycznej na pułpkowanie.  $P_2$  jest prawdopodobieństwem, że w czasie przecięcia się poziomów nastąpi przejście elektronu między nimi. Natomiast  $P_3$  określa prawdopodobieństwo, że po przejściu elektronu w stan zlokalizowany nie zostanie on reemitowany do innego pustego poziomu w paśmie przewodnictwa [12]. Dlatego w przypadku kiedy występuje duża relaksacja sieci, przekrój czynny na wychwyty nośników zależy od temperatury. Zależność ta jest opisana wzorem [3]:

$$\sigma = \sigma_{\infty} e^{-E_b/kT}, \quad (2.1)$$

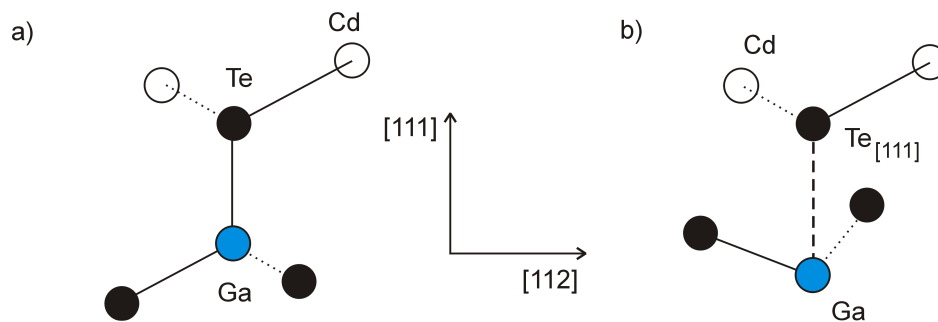
gdzie  $\sigma_{\infty}$  oznacza wysokotemperaturowy przekrój czynny.

### 3. Centra DX

Już pod koniec lat siedemdziesiątych zaobserwowano, że  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  w zakresie  $0.2 \leq x \leq 0.4$  wykazuje właściwości, których nie stwierdzono w GaAs. Zauważono bowiem, niespotykaną w GaAs, niezwykle czułość przewodnictwa na oświetlenie oraz wysoką wartość bariery zarówno na wychwyt jak i emisję nośników z głębokich poziomów pałpkowych. Postępujące badania nad naturą tego zjawiska zaowocowały stwierdzeniem, iż w materiale tym obecne są centra DX zwane też kompleksem donorowym (Lang 1979r.). Początkowo podejrzewano, że centra DX mogą tworzyć się jedynie w związkach grupy III – V później zaś stało się jasne, że występują one także w związkach II-VI.

Fakt istnienia centrów DX w CdTe i  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  został dowiedziony teoretycznie oraz potwierdzony doświadczalnie. W obu tych kryształach centra DX tworzą się na skutek domieszkowania pierwiastkami pochodzącymi z III lub VII kolumny układu okresowego pierwiastków. Obliczenia teoretyczne [7,46] pokazały, że centra DX w CdTe mogą tworzyć się w wyniku przesunięcia atomów domieszki donorowej do konfiguracji tzw. zerwanego wiązania. W konsekwencji zaburzona zostaje symetria struktury kryształu i zostają utworzone dwa stany donorowe – płytki i głęboki oddzielone od siebie barierą energetyczną.

Struktura mikroskopowa centrów DX w przypadku domieszek pochodzących z trzeciej kolumny układu okresowego takich jak gal, ind czy aluminium jest podobna do struktury ich odpowiedników w związkach III-V. Mechanizm tworzenia się centrów DX w kryształach CdTe domieszkowanych galem przedstawia rys. 3.1.



Rys.3.1. Schemat konfiguracji atomowej CdTe w płaszczyźnie  $(1\bar{1}0)$ . a) płytka domieszki podstawieniowa; b) donor w pozycji międzywęzłowej; linia przerywana oznacza zerwane wiązanie, linią kropkowaną zaznaczone są wiązania niewidoczne w płaszczyźnie obserwacji [46].

Okazuje się, iż donory galu w tellurku kadmu mogą istnieć w dwóch konfiguracjach atomowych. W pierwszym przypadku gal może ulec podstawieniu w miejsce kationu kadmu (rys.2.1a). Będzie wtedy pełnił rolę zwykłego płytkiego donoru. W drugim przypadku (rys.2.1b) może zająć miejsce w pozycji międzywęzłowej stając się ujemnie naładowanym centrum DX. Przejściu galu w pozycję międzywęzłową towarzyszy zerwanie jednego z czterech wiązań między galem a tellurem wzdłuż kierunku [111].

Energie wiązań obliczone metodą pseudopotencjału [46] dla poszczególnych donorów z III kolumny w CdTe przedstawia tab. 3.1.

Tab. 3.1. Energie wiązania centrów DX dla donorów z III kolumny w CdTe. Ujemna wartość energii oznacza że stan płytkiego donoru jest bardziej stabilny niż centrum DX [46].

Energia wiązania [eV]	gal	aluminium	ind
	0.08	-0.42	-0.04

W przypadku domieszkowania CdTe pierwiastkami z VII kolumny takim jak brom, jod czy chlor struktura tworzących się centrów DX może odbiegać od tej jaka powstaje w wyniku domieszkowania pierwiastkami z kolumny III. Jako przykład można przytoczyć fakt, iż na skutek wprowadzenia do tellurku kadmu atomów chloru możliwe jest utworzenie centrów DX odpowiadających trzem różnym konfiguracjom atomowym. Dokładniejsze omówienie tej kwestii można znaleźć w literaturze [7]. Przykładowe energie wiązań obliczone metodą pseudopotencjału dla poszczególnych donorów z VII kolumny w CdTe przedstawia tab. 3.2.

Tab. 3.2. Energie wiązania centrów DX dla donorów z VII kolumny w CdTe. Energie wyrażone są w elektronowoltach [46].

	chlor	bor	jod
DX <sub>1</sub>	-0.32	-0.32	-0.32
DX <sub>2</sub>	-0.20	-0.20	-0.20
DX <sub>3</sub>	-0.11	-0.11	-0.11

Reakcję opisującą przejście donora z pozycji podstawieniowej w centrum DX można przedstawić w następujący sposób:



gdzie  $d^0$  oznacza neutralny donor w pozycji węzłowej,  $DX^-$  – ujemnie naładowane centrum DX.

Płytki zjonizowany donor  $d^+$  może także przekształcić się w centrum DX przy czym w tym przypadku reakcja będzie zachodziła z wychwytem dwóch elektronów:



Reakcja opisująca tworzenie się centrów DX może być także przedstawiona jako:



W tym przypadku oznacza to, że z dwóch neutralnych donorów znajdujących się w pozycjach węzłowych jeden jonizuje się dodatnio oddając elektron drugiemu z nich, który z kolei przechodzi w pozycję międzywęzłową stając się ujemnie naładowanym centrum DX.

### 3.1 Zjawiska trwałych fotoefektów w materiałach zawierających centra DX

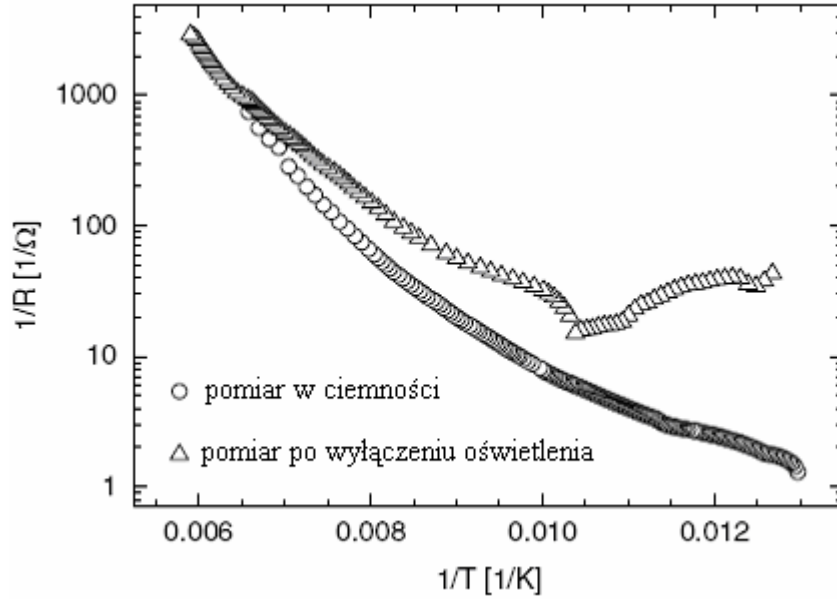
Centra DX są specyficznym rodzajem głębokich defektów. Wśród wyróżniających je własności należy wymienić to, iż posiadają one różne wartości energii pobudzenia optycznego oraz energii aktywacji termicznej, a ponadto charakteryzują się posiadaniem bariery energetycznej na pułapkowanie nośników. Dowodem na istnienie bariery uniemożliwiającej wychwyty swobodnych elektronów do centrów DX są: mała wartość przekroju czynnego na wychwyty elektronów w niskich temperaturach oraz efekt trwałego fotoprzewodnictwa (ang. *persistent photoconductivity* – PPC) obserwowany po ochłodzeniu badanej próbki. Dla wyjaśnienia tych specyficznych własności centrów DX wykorzystuje się model dużej relaksacji sieci, który został omówiony w rozdziale 2.

Zjawisko fotoprzewodnictwa polega na zwiększeniu przewodnictwa materiału pod wpływem oświetlenia wskutek przejścia elektronów z pasma walencyjnego bądź z poziomów domieszkowych, jeśli są one obecne w danym materiale, do pasma przewodnictwa gdzie stają się nośnikami swobodnymi. Fotoprzewodnictwo w materiałach niezawierających defektów metastabilnych zanika jednak bardzo szybko po wyłączeniu oświetlenia. W przypadku efektu trwałego fotoprzewodnictwa wzrost koncentracji swobodnych nośników w paśmie przewodnictwa w stosunku do materiału nieoświetlonego utrzymuje się przez dłuższy czas nawet po wyłączeniu oświetlenia. Dopiero wzrost temperatury powoduje zmniejszanie się koncentracji nośników i tym samym spadek wartości przewodnictwa danego materiału. Podczas oświetlenia elektrony na skutek absorpcji fotonów o energii  $h\nu_a$  przechodzą do pasma przewodnictwa po czym defekt relaksuje do wzbudzonego stanu metastabilnego. Rekombinacja do stanu podstawowego wymaga najpierw pokonania bariery energetycznej o wartości  $E_b$  (patrz rys. 2.1b).

Badania eksperymentalne dowodzą istnienia centrów DX w związkach II – VI. Efekt PPC był obserwowany w czystych kryształach CdTe oraz kryształach mieszanych  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ,  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  i  $Cd_{1-x}Mg_xTe$ . W kryształach półprzewodnikowych  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  domieszkowanych galem efekt trwałego fotoprzewodnictwa obserwowany był poniżej 150K dla  $Cd_{0,97}Mn_{0,03}Te$  [61,62] oraz poniżej 110K w przypadku  $Cd_{0,99}Mn_{0,01}Te$  i  $Cd_{0,95}Mn_{0,05}Te$  [72, 73].

Rys. 3.2 pokazuje przykładową temperaturową zależność przewodnictwa zmierzoną dla  $Cd_{0,97}Mn_{0,03}Te:In$ , której przebieg świadczy o występowaniu efektu trwałego fotoprzewodnictwa. Kółkami oznaczono krzywą uzyskaną podczas ogrzewania nieoświetlonej próbki, natomiast trójkąty ilustrują rezultat ogrzewania badanego materiału po jego wcześniejszym oświetleniu światłem monochromatycznym w temperaturze 77K. Pomiar wykonano po upływie 1 godziny od momentu wyłączenia światła [50]. Charakterystycznym jest tutaj wzrost przewodnictwa po oświetleniu badanego materiału, utrzymujący się przez kilka godzin pomimo wyłączenia oświetlenia. Dopiero zwiększenie temperatury powyżej pewnej wartości progowej powoduje zanik efektu PPC.

W przypadku materiałów zawierających defekty typu centrów DX oprócz efektu trwałego fotoprzewodnictwa obserwuje się także efekt trwałej fotopojemności polegający na utrzymywaniu się w niskiej temperaturze zwiększonej wartości pojemności. Większa wartość pojemności, będąca efektem oświetlenia materiału, pozostaje niezmienną przez pewien czas po wyłączeniu oświetlenia. Analogicznie jak w przypadku efektu trwałego fotoprzewodnictwa, dopiero wzrost temperatury powoduje spadek pojemności do wartości sprzed oświetlenia próbki.



Rys.3.2. Efekt trwałego fotoprzewodnictwa obserwowany w  $\text{Cd}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{Te:In}$  [50].

### 3.2 Energia korelacji Hubbarda

Dla opisu centrów DX w materiałach grupy III-V i II-VI wprowadza się pojęcie efektywnej energii korelacji Hubbarda. Efektywna energia korelacji Hubbarda  $U_{eff}$  jest zdefiniowana jako suma energii korelacji Hubbarda  $U$  oraz energii oddziaływania elektron – fonon  $E_{ef}$ :

$$U_{eff} = U + E_{ef}. \quad (3.4)$$

Energia korelacji Hubbarda  $U$  jest to dodatkowa energia potrzebna, z uwagi na odpychanie coulombowskie, na umieszczenie elektronu, na defekcie na którym znajduje się już jeden elektron. Efektywna energia korelacji Hubbarda może być dodatnia lub ujemna. W przypadku, gdy  $U_{eff} > 0$ , wtedy stan zajęty przez jeden elektron  $DX^0$  jest położony niżej względem dna pasma przewodnictwa niż stan dwuelektronowy  $DX^-$ . Dla defektów silnie sprzężonych z siecią w skutek oddziaływania elektron – fonon kolejność poziomów może ulec odwróceniu. W tej sytuacji  $U_{eff} < 0$  i oznacza to tyle, że stan dwuelektronowy znajduje się poniżej poziomu jednoelektronowego.

Badania procesów fotojonizacji centrów DX w  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  domieszkowanym tellurem lub krzemem potwierdziły słuszność założenia ujemnej wartości efektywnej energii korelacji Hubbarda [9, 10]. Model z  $U_{eff} < 0$  został dowiedzonym eksperymentalnie także dla  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  domieszkowanego indem [50, 54, 55]. W przypadku  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:Ga}$  kwestia dotycząca dodatniej lub ujemnej wartości  $U_{eff}$  pozostaje sprawą otwartą. Część doniesień zakłada bowiem, iż stan pośredni defektu posiada ten sam ujemny ładunek co stan



podstawowy, co sugeruje model z pracy [62]. Istnieje także koncepcja zakładająca, że stan pośredni jest jednoelektronowym, neutralnym stanem zlokalizowanym z której wynika, że słusznym jest założenie, że  $U_{eff} < 0$  [62].

#### 4. Model dwustopniowej fotojonizacji centrum DX w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

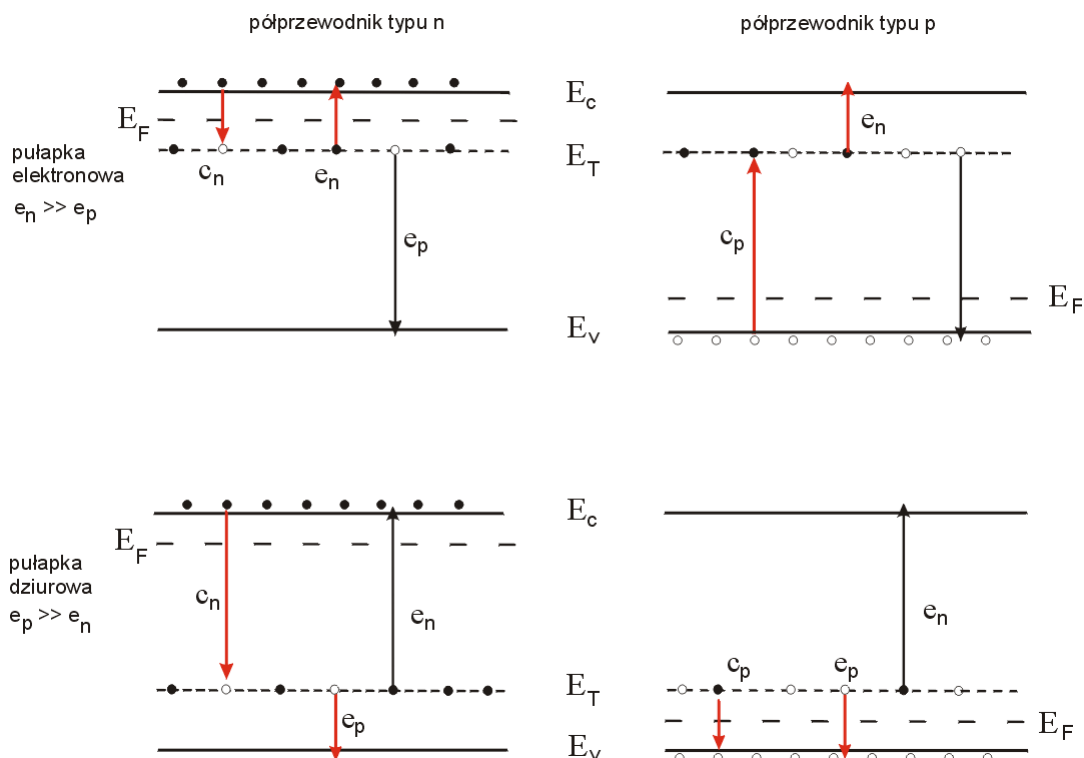
Badania eksperymentalne w zakresie pomiarów kinetyk fotoprzewodnictwa oraz fotopojemności pokazały, iż w przypadku materiałów zawierających centra DX czasowe przebiegi tych wielkości fizycznych są niewykładnicze. Zjawisko to tłumaczy się dwustopniową fotojonizacją centrów DX z ujemną efektywną energią korelacji Hubbarda ( $U_{eff} < 0$ ) w tych materiałach.

Podstawę modelu dwustopniowej fotojonizacji centrum DX stanowi założenie, iż danemu defektowi odpowiadają dwa stany ładunkowe – stan jednoelektronowy oraz stan zajęty przez dwa elektrony. Proces fotojonizacji defektu może przebiegać dwuetapowo: ze stanu podstawowego do stanu pośredniego, a następnie ze stanu pośredniego do stanu końcowego, tzn. do odpowiedniego pasma.

Większość domieszek i defektów struktury tworzy w półprzewodnikach centra z głębokimi poziomami energetycznymi. Obecność głębokich poziomów w półprzewodniku wpływa na koncentrację swobodnych nośników ładunku. Parametry pozwalające na określenie zmian ilości swobodnych nośników związanych z występowaniem głębokiego defektu to szybkość emisji elektronu  $e_n$  i dziury  $e_p$  z głębokiego poziomu domieszkowego oraz szybkość wychwytu elektronu  $c_n$  i dziury  $c_p$  przez głęboki poziom. Szybkość emisji definiuje się jako ilość elektronów (dziur) wyemitowanych przez pułpkę w jednostce czasu i analogicznie szybkość wychwytu to liczba elektronów(dziur) schwytych przez pułpkę w jednostce czasu. Wyróżnia się procesy emisji nośników związane z temperaturą (mówi się wówczas o szybkości emisji termicznej) jak również wynikające z oświetlenia materiału (szybkość emisji optycznej).

Nieobsadzony poziom pułpkowy może zarówno wychwycić elektron z pasma przewodnictwa jak również wyemitować dziurę do pasma walencyjnego. W przypadku poziomu zapełnionego można spodziewać się zarówno emisji elektronu do pasma przewodnictwa jak i wychwytu dziury z pasma walencyjnego. Aby rozstrzygnąć czy dany defekt jest pułpką elektronową czy dziurową należy przyjrzeć się wzajemnym relacjom pomiędzy szybkością emisji elektronów i dziur a szybkością ich pułpkowania. A zatem jeśli szybkość wychwytu elektronu  $c_n$  przez poziom pułpkowy jest znacznie większa niż szybkość emisji dziury  $e_p$  i jednocześnie szybkość emisji elektronu  $e_n$  jest dużo większa niż szybkość wychwytu dziury  $c_p$  to mówimy o pułpce elektronowej. W przeciwnym wypadku tzn. gdy szybkość emisji dziury  $e_p$  jest dużo większa niż szybkość pułpkowania elektronu  $c_n$  i gdy szybkość wychwytu dziury  $c_p$  jest znacznie większa niż szybkość emisji elektronu  $e_n$  mamy do czynienia z pułpką dziurową. Rys. 4.1 pokazuje procesy wychwytu i emisji nośników przez głęboki poziom domieszkowy w przypadku mniejszościowych i większościowych pułpek elektronowych i dziurowych. Pułpkę nazywa się większością jeśli szybkość emisji nośników większościowych obecnych w danym półprzewodniku jest dużo większa niż szybkość emisji nośników mniejszościowych. W przypadku pułpki mniejszościowej jest odwrotnie tzn. szybkość emisji przez centrum pułpkowe nośników mniejszościowych jest dużo większa niż szybkość emisji nośników większościowych.

Zjawisko wychwytu nośników przez centrum pułpkowe opisuje się za pomocą wielkości zwanej przekrojem czynnym na pułpkowanie  $\sigma$ . Wielkość ta ma wymiar jednostki powierzchni. W praktyce, przekrój czynny interpretuje się jako prawdopodobieństwo wychwycenia nośnika przez centrum pułpkowe jeśli przejdzie on przez obszar o powierzchni  $\sigma$ .



Rys.4.1. Ilustracja procesów emisji i wychwytu elektronów w półprzewodniku typu n i p. Czerwone strzałki oznaczają procesy dominujące.  $E_c$ ,  $E_v$  - oznaczają kolejno krawędź pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego,  $E_T$  - położenie głębokiego poziomu domieszkowego,  $E_F$  - poziom Fermiego [3].

Szybkość wychwytu  $c_{n,p}$  elektronu (dziury) przez centrum pułapkowe jest związana z wielkością przekroju czynnego  $\sigma_{n,p}$  w następujący sposób:

$$c_n = n v_n \sigma_n, \quad (4.1)$$

$$c_p = p v_p \sigma_p, \quad (4.2)$$

gdzie  $n$  oznacza koncentrację elektronów,  $p$  - koncentrację dziur,  $v_{n,p} = \left(\frac{3kT}{m_{e,h}^*}\right)^{\frac{1}{2}}$  - średnią termiczną prędkością elektronów (dziur),  $k$  - stałą Boltzmann,  $m_{e,h}^*$  - masę efektywną elektronu (dziury),  $\sigma_n$  - przekrój czynny na pułapkowanie elektronów,  $\sigma_p$  - przekrój czynny na pułapkowanie dziur.

Zjawisko wymiany ładunku pomiędzy defektem, który posiada dwa stany ładunkowe, a pasmem przewodnictwa opisują następujące równania:

$$n = N_D - N_A - q_1 N_1 - q_2 N_2, \quad (4.3a)$$

gdzie  $n$  oznacza koncentrację elektronów,  $N_D$  - koncentrację donorów,  $N_A$  - koncentrację akceptorów,  $N_i$  ( $i = 1, 2$ ) - koncentrację defektów, które wychwyciły  $q_i$  elektronów.

Obsadzenie stanu jednoelektronowego defektu opisuje równanie [9, 10]:

:

$$\frac{dN_1}{dt} = -e_1 N_1 + e_2 N_2 + c_1 (N_D - N_1 - N_2) - c_2 N_1, \quad (4.3b)$$

natomiast obsadzenie stanu zajętego przez dwa elektrony równanie:

$$\frac{dN_2}{dt} = -e_2 N_2 + c_2 N_1. \quad (4.3c)$$

W powyższych równaniach:  $e_1$  - jest szybkością emisji elektronów ze stanu jednoelektronowego do pasma przewodnictwa,  $e_2$  - szybkością emisji elektronów ze stanu dwuelektronowego zaś  $c_1, c_2$  - szybkościami pułapkowania elektronów. Należy zaznaczyć, iż wartość szybkość emisji  $e_i$  ( $i = 1, 2$ ) jest uwarunkowana zarówno szybkością emisji termicznej jak i optycznej.

Z uwagi na fakt, iż pomiary fotokinetyk przeprowadzane są w niskich temperaturach, można założyć, że proces pułapkowania nie odgrywa znaczącej roli. Ponadto pominąć można także procesy emisji termicznej nośników. Tym samym przyjmujemy, że dominuje proces emisji nośników spowodowany oświetleniem materiału, który wyraża się następującym wzorem:

$$e_i = \sigma_i F, \quad (4.4)$$

gdzie  $\sigma_i$  jest przekrojem czynnym na pułapkowanie, a  $F$  - strumieniem fotonów.

Zaniedbując zatem człony związane z pułapkowaniem oraz procesy emisji termicznej można uprościć równania (4.3b) i (4.3c) do postaci:

$$\frac{dN_1}{dt} = -e_1 N_1 + e_2 N_2, \quad (4.5a)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -e_2 N_2. \quad (4.5b)$$

Rozwiązanie układu równań (4.3a), (4.5a) i (4.5b) pozwala na wyznaczenie czasowej zależności koncentracji elektronów w paśmie przewodnictwa po oświetleniu materiału:

$$n(t) = N_D - N_A - q_1 N_2(0) \left( \frac{N_1(0)}{N_2(0)} - \frac{e_2}{e_1 - e_2} \right) \exp(-e_1 t) - q_1 N_2(0) \left( \frac{e_2}{e_1 - e_2} + \frac{q_2}{q_1} \right) \exp(-e_2 t) \quad (4.6)$$

gdzie  $N_i(0)$  jest koncentracją elektronów na  $i$ -tym stanie w chwili  $t = 0$ . Ewolucja czasowa koncentracji elektronów zadana wzorem (4.6) zależy od warunków początkowych oraz od wzajemnego stosunku  $q_1/q_2$ . Warunki początkowe z kolei zależą od tego, czy efektywna energia korelacji Hubbarda  $U_{eff}$  jaką posiada defekt jest dodatnia czy też ujemna.

W przypadku, gdy centrum DX posiada dodatnią efektywną energię korelacji Hubbarda ( $U_{eff} > 0$ ) wówczas warunek początkowy jest postaci:

$$N_1(0) \neq 0 \text{ i } N_2(0) = 0,$$

i w konsekwencji, w równaniu (4.6) pozostaje tylko jeden człon wykładniczy, co oznacza iż mamy do czynienia z fotojonizacją jednego stanu. Dla centrum DX posiadającego ujemną efektywną energię korelacji Hubbarda warunek początkowy jest następujący:

$$N_1(0) = 0 \text{ i } N_2(0) \neq 0.$$

W rezultacie równanie (4.6) zawiera dwa człony wykładnicze. Analiza kinetyk fotoprzewodnictwa w  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:Ga}$  [65] wykazała, iż amplitudy obu członów wykładniczych stosowanych w dopasowaniu posiadają wartości ujemne. Aby ten warunek był spełniony musi dodatkowo zachodzić  $q_1/q_2 = 2$ . Oznacza to, że stan podstawowy defektu zajęty jest przez dwa elektrony, natomiast stan górny – przez jeden elektron. Wówczas wyrażenie (4.6) upraszcza się do postaci:

$$n(t) = N_D - N_A + N_2(0) + \frac{e_2}{e_1 - e_2} \exp(-e_1 t) - N_2(0) \left( \frac{e_2}{e_1 - e_2} + 2 \right) \exp(-e_2 t) \quad (4.7)$$

Występujące w (4.7) człony wykładnicze związane są z kolejnymi etapami zmiany stanów ładunkowych centrum DX.

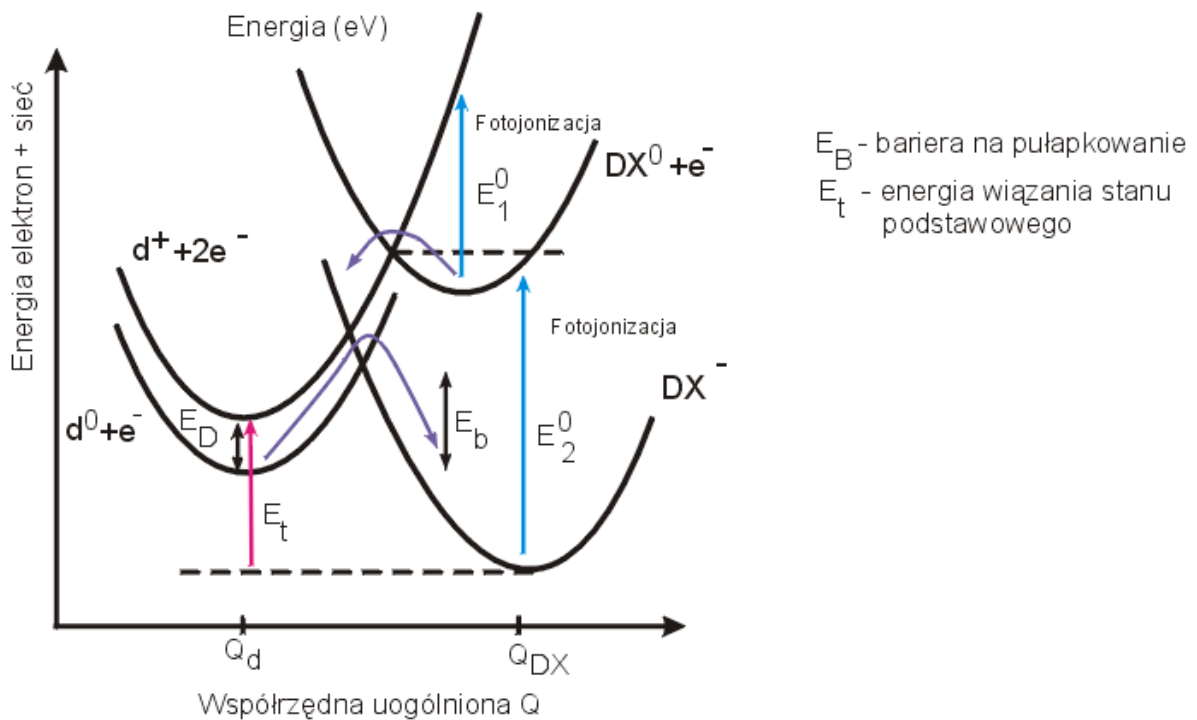
Dopasowanie funkcji dwuwykładniczej (4.7) do danych eksperymentalnych pozwala na znalezienie wartości szybkości emisji  $e_1$  i  $e_2$  a tym samym (z uwagi na związek (3.4)) na wyznaczenie przekroju optycznego dla obu etapów procesu fotojonizacji oraz jednoznaczną ich identyfikację.

Testem słuszności założeń wyjściowych (4.5a) i (4.5b) prowadzących do modelu dwustopniowej fotojonizacji centrum DX jest stała wartość wyrażenia opisującego stosunek członów poprzedzających składniki wykładnicze we wzorze (4.7)

$$r = \frac{1}{1 - 2e_1/e_2}. \quad (4.8)$$

Wartość czynnika  $r$  będzie pozostawała niezmienną, jeśli stosunek szybkości emisji optycznych  $e_1 / e_2$  będzie stały, niezależny od strumienia oświetlenia.

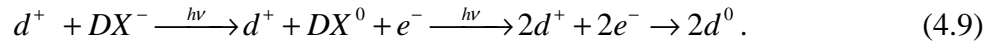
Uzyskiwane rezultaty eksperymentalne potwierdzają, iż opisany model dwustopniowej fotojonizacji centrum DX, z ujemną energią korelacji Hubbarda zdaje się dobrze opisywać fotojonizację centrum DX w  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:In}$  [50, 54, 55]. W przypadku  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:Ga}$  pojawiają się sprzeczne opinie dotyczące energii  $U_{\text{eff}}$ . W części prac stosuje się model z  $U_{\text{eff}} < 0$  [65], natomiast niektórzy autorzy skłaniają się ku słuszności modelu z  $U_{\text{eff}} > 0$  [62]. Dwuetapowy przebieg procesu fotojonizacji centrum DX w  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:In}$  wygodnie jest zilustrować posługując się diagramem konfiguracyjno – koordynacyjnym (rys.4.2).



Rys.4.2. Diagram konfiguracyjno – koordynacyjny dla centrum DX w  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:In}$  [49].

W niskiej temperaturze centrum DX znajduje się w stanie podstawowym. Sytuacji tej odpowiada położenie atomu indu w pozycji międzywęzłowej. Stan podstawowy centrum  $\text{DX}^-$  ma charakter akceptoropodobny i jest zajęty przez dwa elektrony. Stanowi temu odpowiada dolna parabola na rys. 4.2. Po fotojonizacji, zachodzącej z szybkością emisji  $e_2$ , centrum  $\text{DX}^-$  przechodzi w pośredni stan metastabilny – donoropodobny stan neutralny  $\text{DX}^0$ , reprezentowany przez środkową parabolę. Kinetykę fotojonizacji tego stanu opisuje równanie (4.5b). Ponowna fotojonizacja tego stanu zachodzi z szybkością  $e_1$  a jej kinetyka opisana jest poprzez równanie (4.5a). Parabole znajdujące się po lewej stronie rysunku oznaczają odpowiednio: niższa – metastabilny płytki stan neutralny  $d^0$  z jednym elektronem w paśmie przewodnictwa, wyższa – stan zjonizowany  $d^+$  z dwoma elektronami w paśmie przewodnictwa. Pierwszy etap procesu fotojonizacji wymaga dostarczenia do układu energii optycznej  $E_2^o$ . Wówczas elektron przechodzi ze stanu podstawowego do stanu pośredniego.

Przejście elektronu z tego stanu do stanu  $d^+$  wymaga energii  $E_1^o$ . Z uwagi na niską temperaturę centrum DX w stanie  $d^+$  natychmiast wychwytuje elektron i przechodzi w pozycję podstawieniową tworząc płytki donor  $d^0$ . Proces fotojonizacji centrum DX, czyli przejście ze stanu stabilnego  $DX^-$  do stanu metastabilnego  $d^0$  można opisać jako:



Występowanie bariery energetycznej  $E_b$  oddzielającej stan metastabilny od stanu podstawowego  $DX^-$  uniemożliwia, w dostatecznie niskiej temperaturze, powrót elektronu do stanu podstawowego. Konsekwencją obecności tej bariery jest obserwowany w eksperymencie efekt PPC.

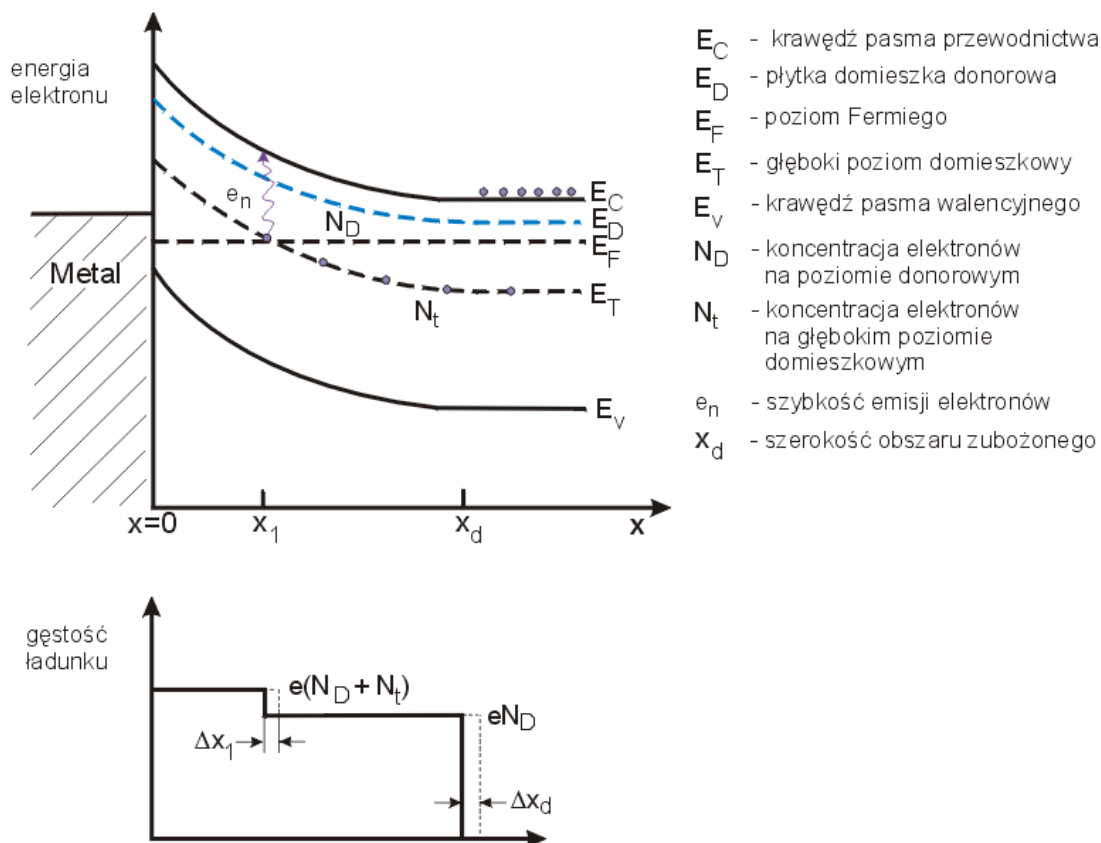
## 5. Techniki pomiarowe

### 5.1 Pomiar fotopojemności

Pomiar fotopojemności jest jedną z prostszych technik, wykorzystywanych w badaniu właściwości głębokich poziomów w materiałach półprzewodnikowych. Idea tej techniki sprowadza się do rejestrowania zmian pojemności złącza półprzewodnikowego (M-S lub p-n), które w niskiej temperaturze zostaje spolaryzowane napięciem w kierunku zaporowym i oświetlone światłem monochromatycznym. Głęboki poziom jest wykrywany poprzez wpływ, jaki wywiera na zmiany w ładunku przestrzennym kontaktu. Zmiany te mogą być wywołane również pobudzeniem impulsem elektrycznym.

#### 5.1.1 Wpływ głębokich poziomów domieszkowych na wyniki pomiarów fotopojemności

Rozważmy diodę półprzewodnikową zrealizowaną jako kontakt metal – półprzewodnik z barierą Schottky’ego wykonaną na półprzewodniku typu n. Niech w półprzewodniku znajduje się głęboki poziom domieszkowy, którego koncentracja wynosi  $N_t$ . Schemat energetyczny takiego kontaktu został przedstawiony na rysunku 5.1.



Rys. 5.1. Struktura energetyczna kontaktu metal – półprzewodnik typu n dla niewielkiej polaryzacji w kierunku zaporowym z uwzględnieniem obecności głębokiego poziomu pałkowego o energii  $E_T$  [3].



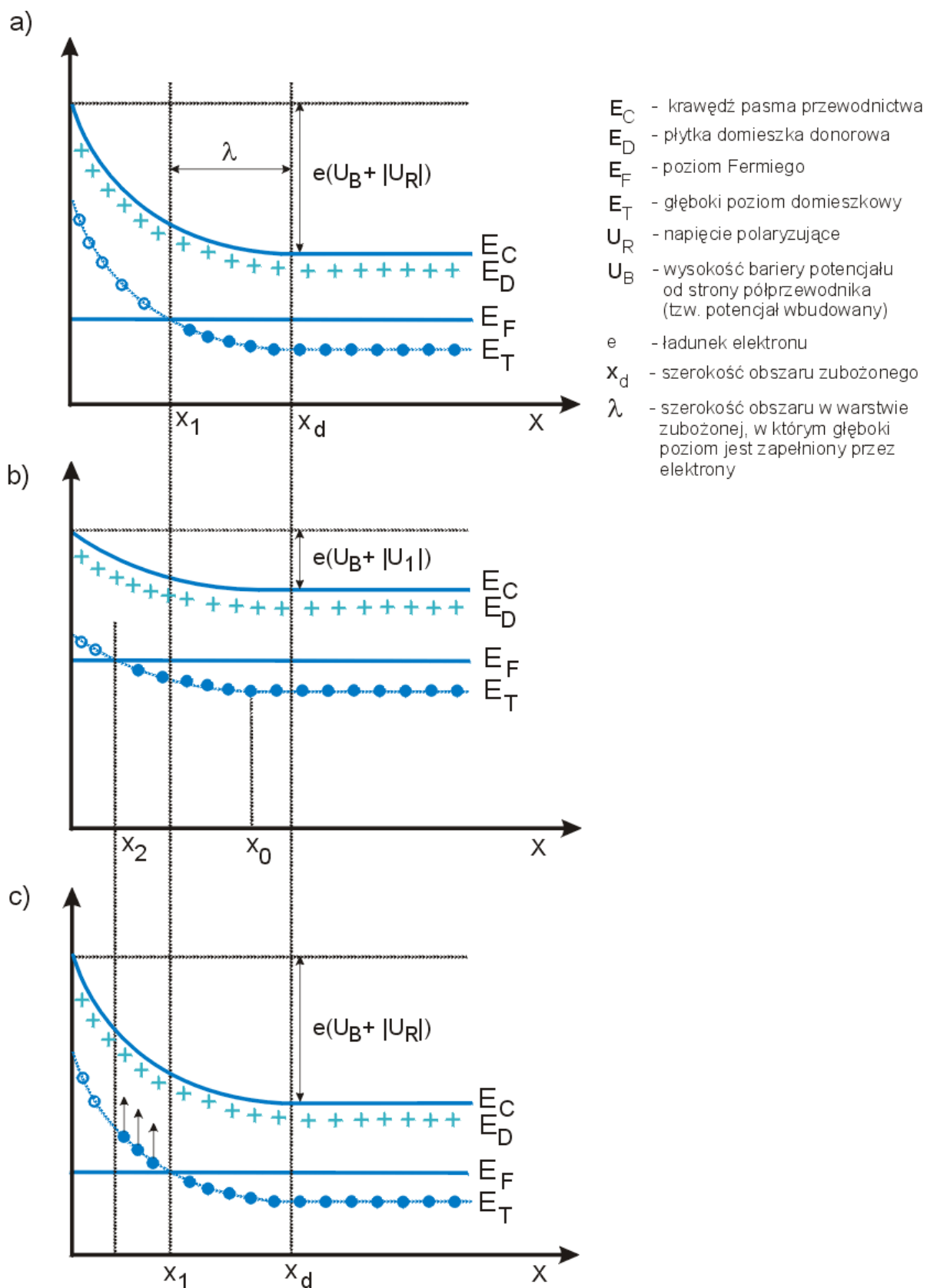
Z uwagi na zjawisko zagięcia pasm głęboki poziom domieszkowy przecina poziom Fermiego w punkcie  $x_1$ . W obszarze  $x_1 < x < x_d$  głęboki poziom jest wypełniony przez elektrony a zatem wkład do ładunku przestrzennego pochodzi jedynie od płytkiego, zjonizowanego poziomu donorowego, którego koncentracja wynosi  $N_D$ . W przypadku gdy  $x < x_1$  także głęboki poziom daje wkład do ładunku przestrzennego złącza. Czynnikiem, który warunkuje wpływ głębokiego poziomu pułpkowego na uzyskiwane wartości pojemności jest wartość napięcia polaryzującego badane złącze, jak również częstotliwość napięcia pomiarowego.

Jak wiadomo, pomiar pojemności polega na pobudzeniu badanej próbki impulsem napięcia przemiennego o pewnej ustalonej częstotliwości  $\omega$ . Wzajemna relacja, w jakiej pozostają ze sobą szybkość emisji  $e_n$  nośników z poziomów pułpkowych oraz częstotliwość  $\omega$ , jest odpowiedzialna za to, że głęboki defekt daje lub nie wkład do mierzonej pojemności złącza. Rozpatruje się tutaj dwa przypadki: gdy  $e_n \gg \omega$  – wówczas pułpki nadążają za zmianami napięcia pomiarowego i należy uwzględnić ich wkład do ładunku przestrzennego (przypadek stanów „szybkich”) oraz kiedy  $e_n \ll \omega$  – w tej sytuacji pułpki nie nadążają za zmianami napięcia pomiarowego i nie dają wkładu do ładunku przestrzennego (przypadek stanów „wolnych”).

Drugim z wymienionych czynników jest wartość napięcia polaryzującego. W przypadku dużych napięć tzn. takich, że całkowite zagięcie pasm w obszarze zubożonym jest większe od  $(E_F - E_T)$ ,  $x_1$  jest prawie równe  $x_d$  a zatem ładunek przestrzenny jest określony przez sumę koncentracji płytkiego i głębokiego defektu. Dla małych napięć ładunek przestrzenny pochodzi jedynie od zjonizowanych donorów [3].

### 5.1.2 Przeładowanie głębokiego poziomu

Zajmijmy się teraz zjawiskami towarzyszącymi pobudzeniu rozważanej struktury impulsem elektrycznym. Niech złącze zostanie spolaryzowane w kierunku zaporowym napięciem o wartości  $U_R$ . Tej wartości napięcia odpowiada szerokość  $x_d$  obszaru zubożonego. Sytuację tę ilustruje rys. 5.2a. Następnie wartość napięcia polaryzującego zostaje zredukowana do zera. Redukcja wartości napięcia polaryzującego pociąga za sobą zwężenie się obszaru zubożonego do wartości  $x_0$ . Ponadto w obszarze  $x_1 < x < x_2$  głęboki poziom pułpkowy będzie wypełniał się elektronami z pasma przewodnictwa, ponieważ na tym odcinku znajduje się on poniżej poziomu Fermiego. W stanie stacjonarnym głęboki poziom jest opróżniony z elektronów w obszarze  $0 < x < x_2$  (rys. 5.2b). Ponowne przyłożenie do badanego kontaktu napięcia zaporowego  $U_R$  spowoduje termiczną emisję elektronów z poziomu pułpkowego do pasma przewodnictwa (rys. 5.2c). Konsekwencją opisanego tutaj zjawiska, nazywanego przeładowaniem głębokiego poziomu, są zmiany koncentracji elektronów na głębokim poziomie, które pociągają za sobą zmiany pojemności.



Rys. 5.2. Ilustracja procesu przeładowania głębokiego poziomu w półprzewodniku.

Aby oszacować zmiany w obsadzeniu głębokiego poziomu pułpkowego rozważa się poniższe równanie kinetyczne:

$$\frac{dn_t}{dt} = a[N_t - n_t] - bn_t, \quad (5.1)$$

które opisuje czasową zależność stanu obsadzenie poziomu domieszkowego. W wzorze tym  $n_t$  - jest koncentracją elektronów na poziomie pułpkowym o koncentracji  $N_t$ ,  $a = c_n + e_p$  równe jest sumie szybkości pułpkowania elektronów i emisji dziur (czyli określa szybkość przybywania elektronów),  $b = e_n + c_p$  równe jest sumie szybkości emisji elektronów i pułpkowania dziur (czyli opisuje szybkość ubywania elektronów). Szybkość emisji elektronów  $e_n$  i dziur  $e_p$  zależy zarówno od procesów termicznych ( $e_n^{th}, e_p^{th}$ ) jak i emisji optycznej ( $e_n^o, e_p^o$ ). Z uwagi na obecne w złączu pole elektryczne można zaniedbać procesy związane z pułpkowaniem nośników, tzn. przyjmując  $c_n = c_p = 0$ . Wówczas rozwiązanie równania (5.1.1) przy założeniu, że dla  $t = 0$   $n_t = n_t(0)$  jest postaci

$$n_t(t) = n_t(\infty) - [n_t(\infty) - n_t(0)] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (5.2)$$

gdzie  $n_t(0)$  oznacza koncentrację elektronów na poziomie domieszkowym po przywróceniu napięcia zaporowego,  $n_t(\infty)$  opisuje koncentrację elektronów w stanie ustalonym i wyraża się jako

$$n_t(\infty) = \frac{e_p}{e_n + e_p} N_T, \quad (5.3)$$

gdzie  $\tau$  jest stałą czasową zadaną wzorem

$$\frac{1}{\tau} = e_n + e_p \quad (5.4)$$

i posiada sens czasu relaksacji. Zależność (5.2) pozwala na wyznaczenie zmian stanu obsadzenia poziomu pułpkowego  $\Delta n_t(t) = n_t(t) - n_t(\infty)$ :

$$\Delta n_t(t) = [n_t(0) - n_t(\infty)] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (5.5)$$

Związane z nimi zmiany pojemności opisuje natomiast poniższa zależność [3]:

$$\Delta C(t) = \Delta C(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (5.6)$$

gdzie  $\Delta C(0)$  oznacza zmianę pojemności kontaktu Schottky'ego związaną z przeładowaniem głębokiego poziomu w czasie trwania impulsu zaburzającego [3]. Ze wzoru (5.6) wynika, że zmiana pojemności będąca konsekwencją zmiany wyjściowego obsadzenia poziomu pułpkowego jest wykładniczą funkcją czasu. Zatem na podstawie pomiaru zmiany pojemności można wyznaczyć stałą czasową  $\tau$ , co pozwala na oszacowanie szybkości emisji czy pułpkowania głębokiego poziomu domieszkowego.

### 5.1.3. Wpływ oświetlenia – kinetyka fotopojemności

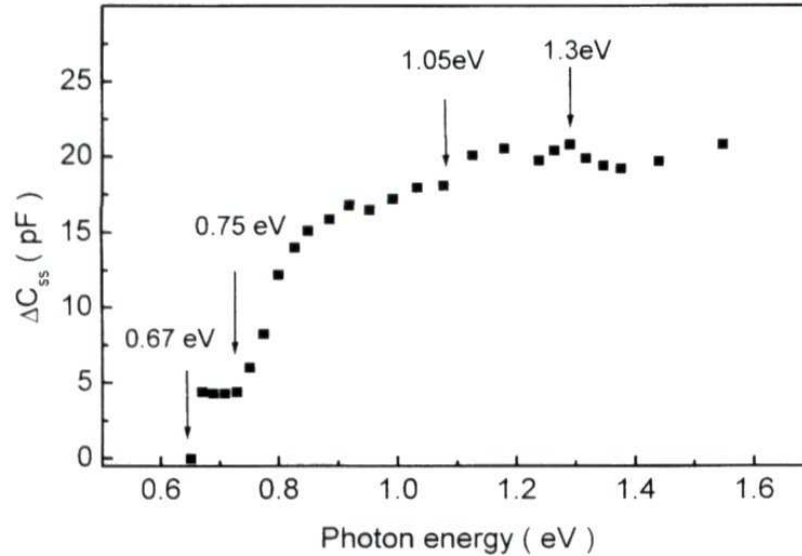
Rozważmy ponownie złącze metal – półprzewodnik typu n z barierą Schottky'ego, które zostało ochłodzone przy zerowej polaryzacji do niskiej temperatury (zwykle temperaturą wystarczająco niską dla prowadzenia pomiarów kinetyk fotopojemności jest 77K). W ten sposób zwykle realizowany jest stan wyjściowy, w którym głębokie poziomy są zapełnione elektronami. Z uwagi na niską temperaturą szybkości termicznej emisji elektronów i dziur  $e_n^{th} = e_p^{th} = 0$ . Następnie dioda jest polaryzowana napięciem zaporowym, w konsekwencji czego pułpki w obszarze od  $x_2$  do  $x_1$  (patrz rys.5.2) znajdują się w stanie nierównowagowym. Oświetlenie złącza fotonami o odpowiednio dużej energii (energia fotonów powinna być większa od odległości poziomu pułpkowego od dna pasma przewodnictwa) powoduje, iż elektrony z obszaru  $x_2-x_1$  są przenoszone światłem do pasma przewodnictwa. Zmiana w czasie koncentracji elektronów  $n_T^o(t)$  na poziomie pułpkowym spowodowana oświetleniem wyraża się wzorem:

$$n_T^o(t) = n_T^o(\infty) - [n_T^o(\infty) - n_T(0)] \exp\left[-(e_n^o - e_p^o)t\right], \quad (5.7)$$

gdzie obsadzenie stanu końcowego po powrocie układu do stanu równowagi jest postaci:

$$n_T(\infty) = \frac{e_p^o}{e_n^o + e_p^o} N_T. \quad (5.8)$$

Jeśli badany materiał zawiera więcej niż jeden poziom pułpkowy, wtedy konsekwencją fotojonizacji tych poziomów będzie dodatkowy wkład, jaki będą dawały one do całkowitej zmiany pojemności. Wielkość tego wkładu będzie proporcjonalna do koncentracji defektu, z którym dany poziom jest związany. Przyjmując, że fotojonizacja każdego z poziomów jest wykładniczą funkcją czasu (wzór (5.6)), wówczas zmiana pojemności po oświetleniu materiału może być opisana jako suma zaników wykładniczych [3]. Na rys. 5.3 została pokazana przykładowa zależność pojemności w funkcji energii fotonów zmierzona dla  $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}:\text{In}$  [51]. Każdy kolejny „schodek” na wykresie odpowiada energii fotojonizacji kolejnego poziomu energetycznego.



Rys.5.3. Zależność zmiany pojemności  $\Delta C_{ss} = C(\infty) - C(0)$  od energii fotonów dla  $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In}$  zmierzona w temperaturze 77K [51].  $C(0)$  jest wartością pojemności w chwili początkowej  $t = 0$  zaś  $C(\infty)$  oznacza pojemność w stanie stacjonarnym.

Jeśli energia fotonów jest mniejsza od połowy przerwy wzbronionej, to zachodzi  $e_n^o > e_p^o$  i zmiana pojemności  $\Delta C_{ss}$  jest proporcjonalna do koncentracji pułapek  $N_T$ . Dla przypadku, gdy energia fotonów jest większa od połowy wartości przerwy wzbronionej może występować dodatkowo efekt emisji dziur z poziomów pułapkowych do pasma walencyjnego.

Pomiar fotopojemności stanowi prostą a zarazem użyteczną technikę badania własności głębokich poziomów w materiałach półprzewodnikowych. Metoda ta umożliwia określenie położenia głębokiego poziomu, oszacowanie koncentracji pułapek na danym poziomie, jak również identyfikację rodzaju przejścia optycznego. W sytuacji, gdy w badanym materiale dominująca jest emisja elektronów, obserwuje się wzrost mierzonej pojemności, jeśli zaś dominuje emisja dziur rejestruje się jej spadek. Pomiar fotopojemności dla różnych energii fotonów, z uwagi na zależności (4.4), umożliwia także wyznaczenie spektralnej zależności przekroju czynnego dla elektronów lub dziur oraz energii fotojonizacji głębokiego poziomu występującego w półprzewodniku.

## 5.2 Pomiary fotoprzewodnictwa

Idea pomiaru fotoprzewodnictwa jest analogiczna do opisanej wcześniej techniki pomiaru fotopojemności. W przypadku tej metody rejestruje się zmiany przewodnictwa badanego materiału w wyniku jego uprzedniego oświetlenia. Pomiary, podobnie jak w przypadku fotopojemności, wykonywane są niskich temperaturach, po to aby w równaniu kinetycznym (5.1) można było zaniedbać proces emisji termicznej oraz proces pułapkowania nośników.

Oświetlenie badanego materiału, zawierającego defekty typu centrów DX, powoduje wzrost koncentracji nośników względem ich koncentracji w materiale nieoświetlonym.

Pozostaje ona wysoka i utrzymuje się długo po wyłączeniu oświetlenia. Zmniejszeniu ulega dopiero w rezultacie podgrzania próbki. Zmiana przewodnictwa po oświetleniu badanego materiału jest proporcjonalna do zmiany koncentracji swobodnych nośników. Ta z kolei równa jest ubytkowi koncentracji elektronów obsadzających stany pułapkowe na skutek fotojonizacji:

$$\Delta\sigma \sim \Delta n = -\Delta n_T, \quad (5.9)$$

gdzie  $\Delta n_T$  określona jest wzorem (5.1).

Dopasowanie czasowej zależności przewodnictwa po wyłączeniu oświetlenia zależnością teoretyczną (5.5) pozwala na wyznaczenie stałej czasowej co umożliwia, podobnie jak w przypadku pomiarów fotopojemności, wyznaczenie przekroju czynnego na fotojonizację oraz wartości energii fotojonizacji głębokich poziomów występujących w półprzewodniku.

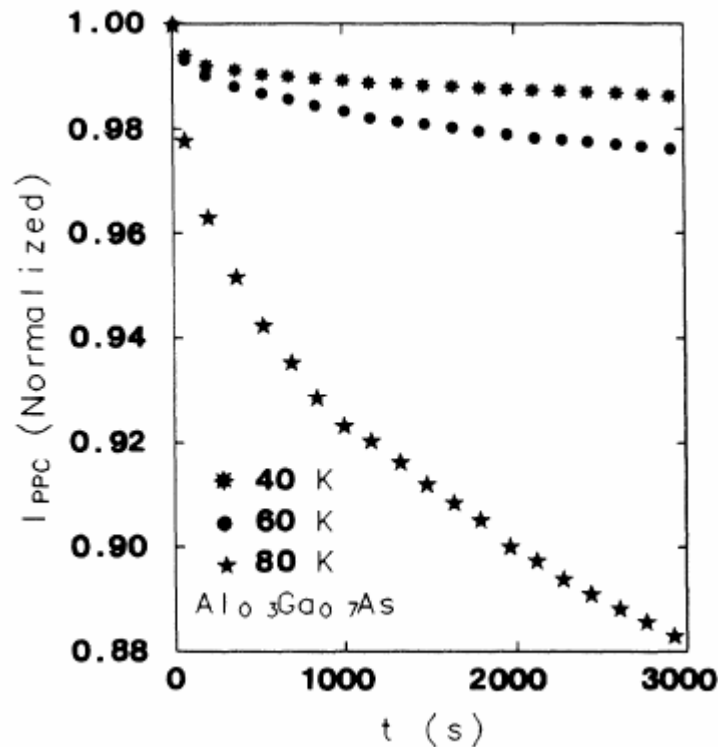
Aby pomiary kinetyki fotoprzewodnictwa spełniały równanie (5.9) muszą być spełnione dwa warunki. Po pierwsze należy uwzględnić fakt, iż zmiana przewodnictwa jest proporcjonalna do zmiany koncentracji elektronów jedynie wtedy, gdy ruchliwość elektronów po oświetleniu próbki nie zmienia się istotnie. Po drugie  $\Delta n_T$  jest wykładniczą funkcją czasu pod warunkiem, że proces pułpkowania elektronów jest zaniedbywalny w porównaniu z procesem fotojonizacji. W opisanym w rozdziale 4 modelu dwustopniowej fotojonizacji centrum DX zakłada się, że zmiana przewodnictwa materiału spowodowana jego oświetleniem jest proporcjonalna do zmiany koncentracji swobodnych elektronów, natomiast zaniedbuje się zmiany w ruchliwości elektronów przyjmując, że jest ona stała. Jednakże pokazano w pracy [1], że ruchliwość elektronów w materiałach półprzewodnikowych zawierających centra DX zależy od przestrzennego rozmieszczenia ładunku w kryształ. W chwili, gdy zjonizowane atomy domieszki wychwytyują elektrony możliwa jest redystrybucja elektronów pomiędzy donorami losowo rozłożonymi w sieci kryształu. Proces ten przebiega w taki sposób, by zminimalizować energię elektrostatyczną wewnątrz materiału. Stwierdzono [67, 68], że proces wychwyty elektronów jest czuły na zmiany potencjału wewnątrz kryształu, a także że elektrony są wychwytywane z większym prawdopodobieństwem przez te zjonizowane centra DX, które znajdują się w pobliżu innego zjonizowanego centrum. Ze względu na częściowe obsadzenie elektronami atomów domieszki oddziaływania Coulmbowskie donor – donor prowadzą do wytworzenia przestrzennie skorelowanego systemu oddziaływań krótkozasięgowych. W rezultacie w układzie mogą tworzyć się pary centrów w stanie zjonizowanym  $DX^+$  oddziałujących z centrami zajęтыми przez jeden elektron  $DX^0$ . Zakłada się, iż korelacje typu  $DX^+ - DX^0$  występują w tych materiałach w przypadku których słuszny jest model centrum DX z dodatnią energią korelacji Hubbarda ( $U_{eff} > 0$ ). Fakt istnienia przestrzennych korelacji krótkozasięgowych pomiędzy centrami DX w stanie zjonizowanym i stanie neutralnym zajęтым przez jeden elektron potwierdzono doświadczalnie między innymi dla HgSe:Fe, Hg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se:Fe, HgSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>:Fe [28]. W przypadku materiałów zawierających centra DX, dla których słuszny jest model z ujemną energią korelacji Hubbarda ( $U_{eff} < 0$ ) zakłada się możliwość powstawania połączonych stanów zjonizowanego centrum DX i centrum DX zajętego przez dwa elektrony. Pary  $DX^+ - DX^-$  tworzą obiekty przypominające dipol. Istnienie tego mechanizmu zaobserwowano między innymi dla GaAs [44], GaAs:Si [67], Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As:Si [48] i CdTe:In [68]. W konsekwencji powstawania dipoli zmniejszeniu ulega liczba par składających się z położonych blisko siebie zjonizowanych centrów  $DX^+ - DX^+$ . W sytuacji, gdy mechanizmem dominującym w kryształ jest rozpraszanie na domieszkach konsekwencją opisanego częściowego uporządkowania jest obserwowana zwiększona wartość ruchliwości elektronów, w stosunku do przypadku braku

istnienia opisanych korelacji pomiędzy różnymi stanami ładunkowymi centrów DX. Zwiększona wartość ruchliwości wynika z faktu, iż jej wartość jest odwrotnie proporcjonalna do kwadratu ładunku rozproszonego.

Badania doświadczalne pokazały, że w wielu związkach III-V, narost i zanik fotoprzewodnictwa nie przebiega wykładniczo lecz może być opisany funkcją Kohlrauscha-Williamsa-Wattsa (KWW) [17, 35, 39]:

$$\Delta\sigma(t) = \Delta\sigma(0) \exp(-t/\tau)^\alpha, \quad 0 < \alpha < 1, \quad (5.10)$$

gdzie  $\Delta\sigma(t) = \sigma(t) - \sigma(\infty)$ ,  $\Delta\sigma(0) = \sigma(0) - \sigma(\infty)$ ,  $\sigma(0)$  oznacza wartość przewodnictwa w chwili  $t=0$ , tuż po wyłączeniu światła,  $\sigma(\infty)$  jest natomiast wartością przewodnictwa w stanie stacjonarnym,  $\tau$  jest szukaną stałą czasową zaniku fotoprzewodnictwa. Funkcja zadana równaniem (5.10) zanika wolniej niż funkcja wykładnicza. Jest ona znana w literaturze [20, 21] pod nazwą funkcji relaksacji KWW. Funkcja ta opisuje dobrze wyniki eksperymentalne jeżeli szybkość pułapkowania nie jest stała, lecz jest potęgową funkcją czasu [65]. Na rys. 5.4 został przedstawiony zanik fotoprzewodnictwa zmierzony dla  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , który może być dobrze dopasowany funkcją KWW.

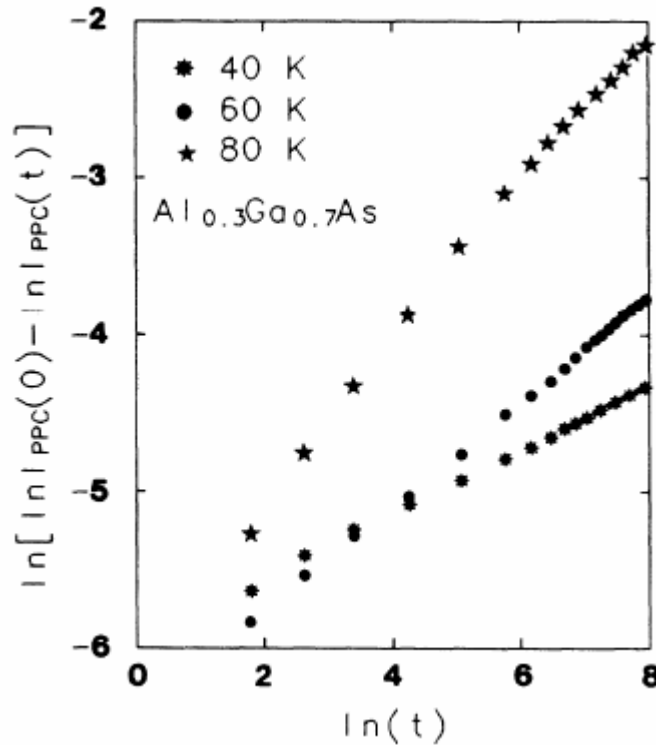


Rys.5.4. Zanik fotoprzewodnictwa w  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ . Krzywe odpowiadające pomiarom w różnych temperaturach mogą być dobrze opisane za pomocą funkcji KWW [36].

Po dwukrotnym zlogarytmowaniu wyrażenia (5.10) otrzymuje się zależność:

$$\ln \left[ \ln \Delta\sigma(0) - \ln \Delta\sigma(t) \right] = \alpha \ln \frac{t}{\tau} = \alpha \ln t - \alpha \ln \tau. \quad (5.11)$$

Wykres  $\ln[\ln \Delta\sigma(0) - \ln \Delta\sigma(t)] = f(t)$  jest więc linią prostą o współczynniku kierunkowym  $\alpha$ , przecinającą oś rzędnych w punkcie o współrzędnej  $-\alpha \ln \tau$ . Rys. 5.5 pokazuje liniowy przebieg zależności  $\ln[\ln \Delta\sigma(0) - \ln \Delta\sigma(t)]$  w  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , co potwierdza słuszność stwierdzenia, iż zanik fotoprzewodnictwa w tym materiale ma przebieg zgodny z funkcją KWW [36].



Rys.5.5. Zanik fotoprzewodnictwa w  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ . Krzywe zaniku przerysowane w skali podwójnie logarytmicznej [36].

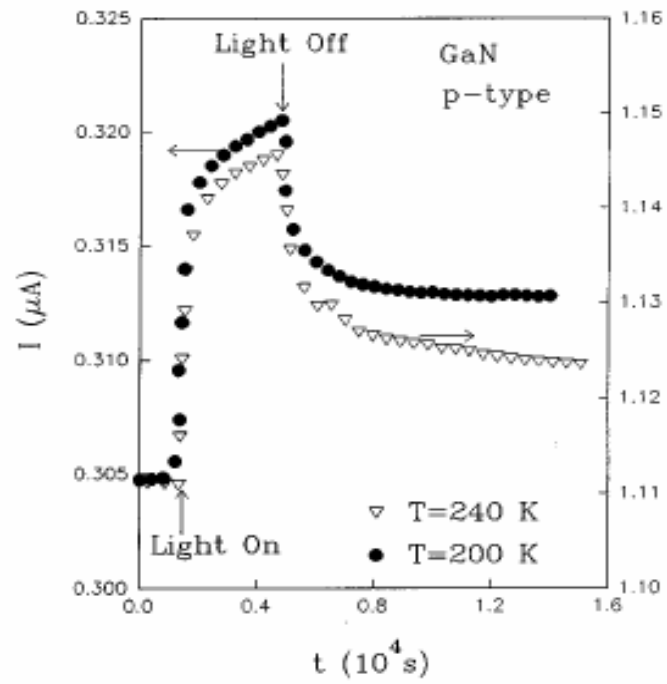
Pomiar zaniku fotoprzewodnictwa (jak również zaniku fotopojemności) po wyłączeniu oświetlenia wykorzystuje się dla wyznaczenia wysokości bariery na wychwyty  $E_b$ . Dopasowanie zależności funkcyjnej (5.10) do wyników eksperymentalnych pozwala na wyznaczenie stałej czasowej  $\tau$ .

Należy zauważyć, że przy założeniu stałej szybkości pułapkowania kinetyka zaniku przewodnictwa po wyłączeniu światła może być opisana wykładniczo malejącą funkcją :

$$\Delta\sigma(t) = \Delta\sigma(0) \exp(-t/\tau). \quad (5.12)$$

Na rys. 5.6. pokazano zanik fotoprzewodnictwa obserwowany w  $\text{GaN:Mg}$ , który może zostać dobrze dopasowany zanikającą wykładniczo funkcją (5.12) [19].





Rys.5.6. Czasowa zależność fotoprzewodnictwa zmierzona dla GaN:Mg. Zanik przewodnictwa po wyłączeniu światła ma charakter wykładniczy [19].

## 6. Wyznaczanie energii fotojonizacji centrum DX

Pomiar kinetyk fotoprzewodnictwa lub fotopojemności dla różnych energii fotonów umożliwia wyznaczenie spektralnej zależności przekrojów optycznych na fotojonizację głębokiego centrum DX występującego w badanych materiałach. Zastosowanie konkretnego modelu teoretycznego pozwala na identyfikację przekrojów optycznych związanych z dwoma stanami centrum DX. Ponadto umożliwia wyznaczenie energii fotojonizacji, której wartość jest jednym z parametrów dopasowania.

W rozdziale tym zostaną omówione dwa modele teoretyczne – model Jarosa [16] oraz Langer [32, 33]. Modele te uwzględniają silną relaksację sieciową tzn. u ich podstawy znajduje się założenie, iż w procesie fotojonizacji bierze udział duża liczba fononów. Dla obliczenia przekroju optycznego wykorzystuje się w nich przybliżenie Huang-Rhys [58], zgodnie z którym możliwym jest rozdzielenie części elektronowej i fononowej wyznaczanego przekroju optycznego.

### 6.1 Model Jarosa

Model Jarosa dostarcza informacji o spektralnej zależności  $\sigma(h\nu)$  optycznego przekroju czynnego na pułapkowanie, przypadającego na jeden foton, od energii fotonu oraz temperatury. W pracy [16] pokazano, iż aby przewidzieć temperaturową zależność oraz kształt funkcji  $\sigma(h\nu)$  niezbędnym jest wprowadzenie zestawu parametrów charakteryzujących głęboki defekt takich jak energia wiązania, przesunięcie Francka-Condon, przesunięcie poziomu domieszkowego w obszarze przerwy wzbronionej spowodowane zmianą temperatury oraz największą możliwą wartość przekroju czynnego związaną z daną energią fotonów. Model ten zakłada silne oddziaływanie głębokiego defektu z siecią krystaliczną (duża liczba fononów uczestniczy w procesie fotojonizacji) opisane w przybliżeniu Huang –Rhys. Pierwsze obliczenia numeryczne zależności  $\sigma(h\nu)$  zostały wykonane dla GaP:O oraz GaAs:O. Model ten prowadzi do następującej analitycznej zależności spektralnej optycznego przekroju czynnego  $\sigma(h\nu)$ , przypadającego na jeden foton [16]:

$$\sigma(h\nu) \approx \frac{1}{h\nu} \int_0^{\infty} dE \rho(E) \cdot \left( \frac{(1 \pm \eta) E^{1/2}}{|E^0| + E} + \frac{(1 \mp \eta) E_F^{1/2}}{|E^0| - E - \frac{1}{2}(E_g + E_A)} \right)^2 \exp \left( - \frac{[h\nu - (|E^0| + E)]^2}{W} \right) W^{-1/2}. \quad (6.1)$$

Symbole użyte w powyższym wzorze oznaczają odpowiednio:  $\rho(E)$ - gęstość stanów dla elektronów,  $\eta(E) = \exp(-2E/E_A)$ ,  $E_A$  - średnią optyczną przerwę wzbronioną, tzw. przerwę

Penna,  $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$  - energię Fermiego swobodnego elektronu o pseudopędzie  $k_F = (2\pi n)^{1/3}$ ,  
 $n = \frac{32}{a^3}$ ,  $a$  - stałą sieci,  $E_g$  - przerwę wzbronioną,  $E^0 = E_i + d_{FC}$  - poszukiwaną energię  
fotjonizacji,  $E_i$  - energię wiązania donora,  $d_{FC}$  - przesunięcie Francka – Condon.  
Oddziaływanie elektron – fonon opisuje człon

$$\exp\left(-\frac{[h\nu - (|E^0| + E)]^2}{W}\right) W^{-\frac{1}{2}}.$$

Występujący we wzorze (6.1) parametr  $W$  jest funkcją zależną od temperatury:

$$W = 2S(\hbar\omega)^2 [\tanh(\hbar\omega/2kT)]^{-1} \quad (6.2)$$

gdzie  $\hbar\omega$  jest kwantem energii drgań sieci. Znak „+” w nawiasach we wzorze (6.1) odpowiada stanom, które mają charakter pasma walencyjnego, zaś znak „-” odpowiada stanom, które mają charakter pasma przewodnictwa. Dla danego materiału półprzewodnikowego  $E_A$ ,  $E_F$  i  $E_g$  są znane. Zatem parametrami dopasowania pozostają energia wiązania  $E_i$ , energia fononów  $\hbar\omega$ , przesunięcie Franka – Condon  $d_{FC}$  i typ stanów. Jeśli energia wiązania jest znana pozostają najistotniejsze dwa poszukiwane parametry dopasowania: energia fononów i przesunięcie Franka – Condon. Znając  $d_{FC}$  i  $E_i$  można obliczyć poszukiwaną energię fotjonizacji  $E^0$ , natomiast znając  $d_{FC}$  oraz  $\hbar\omega$  można obliczyć liczbę fononów biorących udział w procesie.

## 6.2 Model Langera

Model ten zakłada, że różnym stanom ładunkowym domieszek stanowiących centra DX towarzyszy silna relaksacja sieci. Przekrój optyczny  $\sigma(h\nu)$  w ramach tego modelu jest opisany następującym wzorem [32, 33]:

$$\sigma(h\nu) = A \int_{-\beta}^{\infty} dz \exp(-z^2) \sigma_{el}(E^0, h\nu + E_B z) \left(1 + \frac{E_B z}{h\nu}\right), \quad (6.3)$$

gdzie  $A = const$ ,  $\hbar\omega$  to energia fononów,  $E^0$  - energia fotjonizacji,  $E_B$  - parametr poszerzenia fononowego, a  $\beta = (h\nu - E^0)/E_B$ . O części wolnozmienniej spektrum  $\sigma_{el}(E^0, h\nu + E_B z)$  w równaniu (6.3), przypadającej na zakres wyższej energii fotonów, decyduje elektronowa część funkcji falowych. Przejścia dla energii fotonów niższych niż energia fotjonizacji są możliwe dzięki silnemu oddziaływaniu elektron-fonon. Za siłę tego

oddziaływania odpowiada parametr poszerzenia fononowego  $E_B$ . Zależy on od wartości przesunięcia Francka-Conzona  $d_{FC} = E^0 - E_i$  oraz od temperatury i dany jest wzorem:

$$E_B = \sqrt{2(E^0 - E_H) \hbar \omega \coth(\hbar \omega / 2kT)}. \quad (6.4)$$

Zwykle zakłada się, że człon elektronowy nie wpływa w sposób istotny na niskoenergetyczną część spektrum i przyjmuje się, że można go wyrazić korzystając ze wzoru [40]:

$$\sigma_0(h\nu) = B \frac{(h\nu - E^0)^{3/2}}{(h\nu)^3}, \quad (6.5)$$

gdzie  $B$  jest pewną stałą.

Istnieje następujący związek [49] pomiędzy parametrem poszerzenia fononowego  $E_B$  a parametrem  $W$  występującym w modelu Jarosa :  $E_B = (W)^{1/2}$ . Podobnie jak w przypadku opisanego wcześniej modelu Jarosa część odpowiedzialną za oddziaływanie elektron - fonon opisuje funkcja Gaussa. Z perspektywy dopasowywania danych eksperymentalnych wzór Langerera jest łatwiejszy w zastosowaniu ze względu na to, że występują w nim tylko dwa parametry dopasowania.

W przypadku centrum DX, które posiada ujemną energię korelacji Hubbarda, fotojonizacja dwuelektronowego stanu podstawowego następuje w polu neutralnej domieszki:  $DX^- \rightarrow d^0 + e^-$  zatem uwzględnić należy jedynie krótkozasięgowy potencjał typu delty Diraca. Prowadzi to w rezultacie do zależności analitycznej (6.5). Fotojonizacja stanu pośredniego (neutralnego):  $DX^0 \rightarrow d^+ + e^-$  następuje w polu dodatnio naładowanego, przyciągającego centrum. W konsekwencji oprócz krótkozasięgowego potencjału typu  $\delta$  należy uwzględnić jeszcze potencjał długozasięgowy coulombowski. Wówczas część elektronowa przekroju wyraża się wzorem [62, 65]:

$$\sigma_{el}(E^0, h\nu) = C \frac{(h\nu - E^0)}{(h\nu)^3} \left[ 1 - \exp\left(-2\pi \sqrt{\frac{E_{ef}}{h\nu - E^0}}\right) \right]^{-1}, \quad (6.6)$$

gdzie  $E_{ef} = (m/m_0)(1/\epsilon_s^2)R$  jest efektywną wodoropodobną energią wiązania,  $m = 0.1m_0$ ,  $\epsilon_s = 11\epsilon_s = 11[20]$ , a  $R$  – stałą Rydberga.

## 7. Opis zjawiska relaksacji w domenie czasowej - pojęcia podstawowe

Pod pojęciem procesu relaksacyjnego rozumiemy proces stopniowego powrotu układu do stanu równowagowego. Proces ten następuje w konsekwencji wymuszenia przez czynniki zewnętrzne (np. pole elektryczne, oświetlenie) w chwili  $t=0$  pewnego początkowego stanu nierównowagowego. Powrotowi układu do stanu równowagi towarzyszy obserwowalny w czasie zanik wielkości fizycznej spowodowanej wzbudzeniem. Zanik ten jest opisywany za pomocą bezwymiarowej, unormowanej funkcji czasu  $\Phi(t)$  nazywanej funkcją relaksacji [21]. Funkcja ta w chwili  $t=0$  przyjmuje wartość 1, a następnie monotonicznie zbiega do 0. Opisuując zjawiska relaksacyjne często obok funkcji relaksacji stosuje się tzw. funkcję odpowiedzi  $f(t)$ . Związek między nimi jest następujący

$$f(t) = -\frac{d\Phi(t)}{dt}. \quad (7.1)$$

Funkcja odpowiedzi opisuje szybkość zaniku obserwowanej wielkości fizycznej. Jest ona nieujemna i spełnia warunek normalizacyjny:

$$\int_0^{\infty} f(t) dt = 1. \quad (7.2)$$

W zależności od rodzaju eksperymentu ewolucję czasową stanów nierównowagowych opisuje się funkcją relaksacji (np. badanie kinetyki fotoprzewodnictwa w materiałach półprzewodnikowych, analiza kinetyki reakcji chemicznych) bądź funkcją odpowiedzi (np. zanik prądu depolaryzacyjnego w dielektrykach). W przypadku doświadczeń, w których rejestrowane czasowe przebiegi wielkości fizycznych posiadają sens funkcji  $\Phi(t)$  często użytecznym, z punktu widzenia analizy pewnych specyficznych cech tych przebiegów, jest także obliczenie odpowiadającej jej funkcji odpowiedzi. W tab. 7.1 zostały zebrane podstawowe własności funkcji relaksacji i odpowiedzi.

Tab. 7.1. Własności funkcji służących do opisu zjawiska relaksacji.

Domena czasowa pomiaru	
Funkcja relaksacji	Funkcja odpowiedzi
$\Phi(t)$	$f(t) = -\frac{d\Phi(t)}{dt}$
$\Phi(t) = \begin{cases} 1 & t = 0 \\ 0 & t \rightarrow \infty \end{cases}$	$f(t) \geq 0,$ $\int_0^{\infty} f(t) dt = 1$

## 7.1 Układy złożone. Uniwersalna cecha niewykładniczych odpowiedzi relaksacyjnych

Pojęcie układów złożonych [14] zostało w 1999 roku wprowadzone przez Goldenfelda dla opisu systemów, które cechuje duży rozrzut oraz losowość wartości przyjmowanych przez daną wielkość fizyczną charakteryzującą elementy układu (np. czasy życia w danym stanie, szybkość relaksacji, energie aktywacji). Te cechy oraz silne oddziaływania między elementami układu powodują, że czasowa ewolucja stanów nierównowagowych układów złożonych ma charakter niewykładniczego zaniku w czasie. Co więcej, te niewykładnicze zaniki stanów nierównowagowych okazują się posiadać pewne uniwersalne charakterystyki znane jako prawa potęgowe [21] wyraźnie widoczne na poziomie funkcji odpowiedzi:

$$f(t) \propto \begin{cases} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-n}, & t \rightarrow 0 \\ \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-m-1}, & t \rightarrow \infty \end{cases} \quad (7.3a)$$

gdzie  $0 < m, n < 1$ , a  $\tau$  jest czasem relaksacji. Dla wielu układów obserwuje się również

$$f(t) \propto \begin{cases} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-n}, & t \rightarrow 0 \\ \exp\left\{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\alpha\right\}, & t \rightarrow \infty, \end{cases} \quad (7.3b)$$

gdzie  $0 < n, \alpha < 1$ . Powyższe wzory pokazują, że w ogólnym przypadku funkcja niewykładniczej odpowiedzi relaksacyjnej charakteryzuje się krótkoczasowym prawem potęgowym, znanym jako prawo von Schweidlera [4].

Badania dotyczące procesów relaksacyjnych zostały zapoczątkowane w połowie XIX wieku. Jedne z pierwszych znaczących rezultatów zostały uzyskane przez Kohlrauscha, który w oparciu o wyniki eksperymentów zapostulował w 1847 roku jedną z powszechnie znanych i stosowanych postaci funkcji relaksacji. Funkcja ta jest obecnie znana pod nazwą funkcji KWW (funkcji Kohlrauscha – Williamsa - Wattsa) lub funkcji „rozciągniętej” eksponenty (ang. *stretched exponential*) [20, 21] i jest postaci

$$\Phi_{KWW}(t) = e^{-(At)^\alpha}, \quad 0 < \alpha < 1 \quad (7.4)$$

gdzie  $A=1/\tau$  jest charakterystyczną dla danego materiału, dodatnią stałą czasową o wymiarze [1/s]. W miejscu tym warto podkreślić, że korespondująca z funkcją relaksacji KWW funkcja odpowiedzi

$$f_{KWW}(t) = A\alpha (At)^{\alpha-1} e^{-(At)^\alpha} \quad (7.5)$$

posiada krótko i długoczasowe asymptotyki potęgowe zgodne z (7.3b), gdzie  $n=1-\alpha$ . Szczególnym przypadkiem funkcji KWW, dla  $\alpha=1$ , jest funkcja wykładnicza

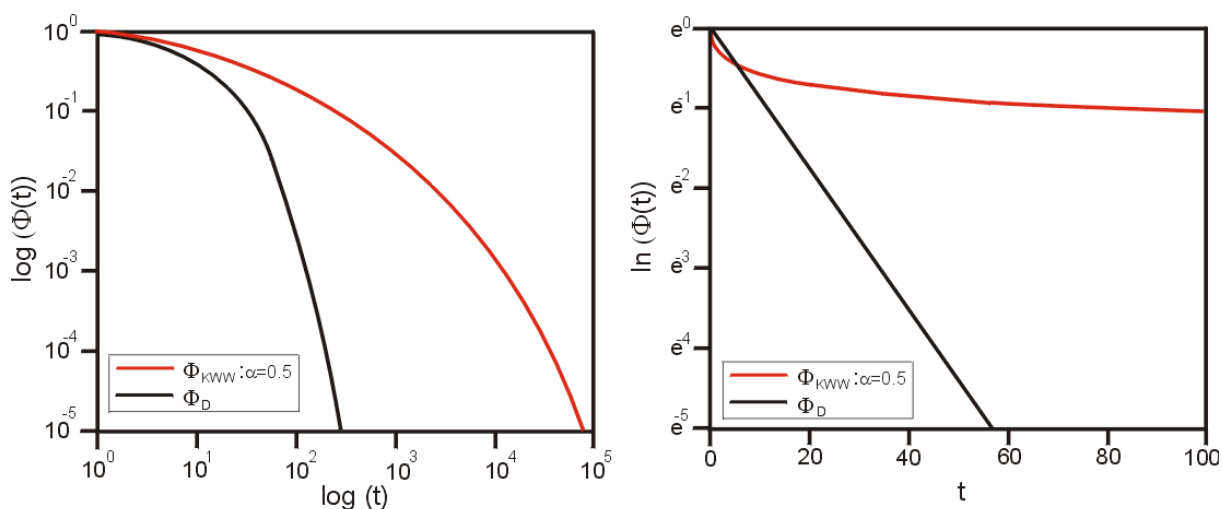
$$\Phi_D = e^{-At} \quad (7.6)$$

opisująca tzw. klasyczną relaksację Debye'a [4, 20]. W dalszej części pracy zamiennie będą używane terminy „wykładnicza funkcja relaksacji” oraz „funkcja Debye'a”.

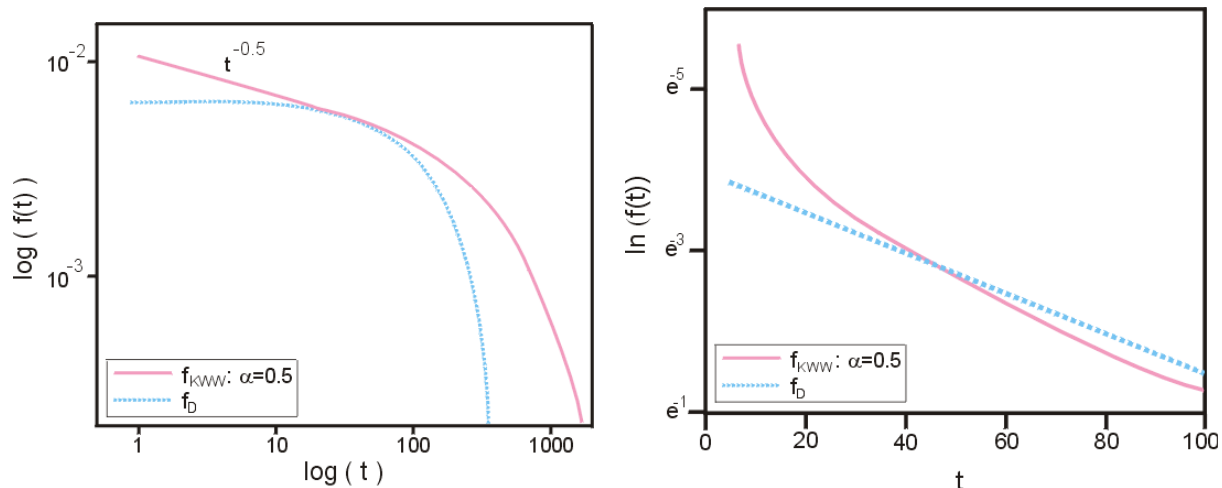
W tab. 7.1 zostały porównane właściwości asymptotyczne funkcji odpowiedzi KWW i Debye'a, zaś na rys. 7.3 pokazano w skali półlogarytmicznej i podwójnie logarytmicznej przebiegi funkcji relaksacji KWW i funkcji wykładniczej. Skale te pozwalają wyraźnie dostrzec różnicę pomiędzy funkcją relaksacji  $\Phi_{KWW}(t)$  a  $\Phi_D(t)$ . Odmienne przebiegi obu funkcji jest szczególnie widoczny gdy porówna się kształt odpowiadających im funkcji odpowiedzi (rys. 7.4). Znaczącą różnicę obserwuje się dla małych  $t$ . Funkcja odpowiedzi „rozciągniętej eksponenty” posiada krótkoczasowe prawo potęgowe, szczególnie dobrze widoczne w skali podwójnie logarytmicznej, która to własność istotnie odróżnia ją od wykładniczej funkcji odpowiedzi.

Tab. 7.1. Porównanie asymptotycznych właściwości funkcji odpowiedzi KWW i Debye'a.

	Prawa potęgowe	
	$t \rightarrow 0$	$t \rightarrow \infty$
$f_D(t)$	brak	brak
$f_{KWW}(t)$	$t^{\alpha-1}$	brak



Rys.7.3. Porównanie funkcji relaksacji KWW i funkcji wykładniczej w skali podwójnie logarytmicznej i półlogarytmicznej.



Rys.7.4. Porównanie asymptotycznego zachowania dla czasów krótkich funkcji odpowiedzi KWW z przebiegiem funkcji wykładniczej w skali podwójnie logarytmicznej i półlogarytmicznej.

W niniejszej pracy przedstawiono własności funkcji KWW z uwagi na fakt, iż funkcja ta posłużyła do opisu uzyskanych danych eksperymentalnych. Niemniej jednak znane są także inne empiryczne zależności funkcyjne, za pomocą których dopasowuje się relaksacyjne dane takie jak: funkcja Burra [30], funkcja Havriliaka-Negamiego, Cole'a-Cole'a oraz Cole'a-Davidsona [20, 21]. Wspólną cechą wymienionych funkcji jest własność (7.3a).



## 8. Probabilistyczny opis zjawiska relaksacji

W poniższym rozdziale przedstawiono model wykorzystujący probabilistyczne podejście do procesów relaksacyjnych. Wyjaśniono także sens fizyczny krótkoczasowego prawa potęgowego obserwowanego w mierzonej odpowiedzi relaksacyjnej.

### 8.1 Funkcja relaksacji jako prawdopodobieństwo przeżycia stanu początkowego układu

W oparciu o prace [23, 25, 74, 76] zostanie pokazane, że w probabilistycznym modelu zjawisk relaksacji w domenie czasowej, funkcja relaksacji ma sens prawdopodobieństwa przeżycia stanu początkowego układu  $Pr(\tilde{\Theta} \geq t)$ , gdzie  $\tilde{\Theta}$  oznacza losowy czas życia układu w stanie wymuszonym.  $Pr(\tilde{\Theta} \geq t)$  oznacza prawdopodobieństwo, że układ jako całość nie zmieni swojego nierównowagowego stanu początkowego, wymuszonego przez czynniki zewnętrzne w  $t = 0$ , co najmniej do chwili  $t > 0$ .

Jak wspomniano w rozdz. 7, makroskopowo, procesy relaksacyjne opisywane są zwykle przy użyciu funkcji relaksacji  $\Phi(t)$ . Funkcja ta spełnia równanie M (*ang. Master equation*) [4,26]

$$\frac{d\Phi(t)}{dt} = -\mu_A(t)\Phi(t) \quad , \quad (8.1)$$

gdzie  $\mu_A(t)$  jest intensywnością prawdopodobieństwa przejścia. Jeśli intensywność prawdopodobieństwa przejścia nie zależy od czasu  $t$ , wówczas  $\Phi(t)$  zanika wykładniczo z szybkością równą  $\mu_A$  (z czasem relaksacji  $\tau = \frac{1}{\mu_A}$ ), zatem  $\Phi(t)$  jest wówczas funkcją relaksacji Debye'a.

W podejściu probabilistycznym, proces przejścia układu ze stanu nierównowagowego do stanu zrelaksowanego można opisać wprowadzając zmienną losową  $\tilde{\Theta}$  oznaczającą czas życia stanu początkowego układu (czas życia układu jako całości).

Wprowadźmy  $\mu_A(t)\Delta t$  jako prawdopodobieństwo, że układ zmieni swój stan A wymuszony przez czynniki zewnętrzne w przedziale czasu  $(t, t + \Delta t)$ , jeżeli do chwili  $t$  pozostawał w stanie A. Prawdopodobieństwo to można przedstawić, wykorzystując zmienną losową  $\tilde{\Theta}$ , jako prawdopodobieństwo warunkowe,

$$\mu_A(t)\Delta t = Pr(t \leq \tilde{\Theta} \leq t + \Delta t / \tilde{\Theta} \geq t) \quad (8.2)$$

co jest równoważne wyrażeniu [11]

$$\mu_A(t)\Delta t = -\frac{Pr(\tilde{\Theta} \geq t + \Delta t) - Pr(\tilde{\Theta} \geq t)}{Pr(\tilde{\Theta} \geq t)}. \quad (8.3)$$

W granicy  $\Delta t \rightarrow 0$  otrzymujemy dwustanowe równanie analogiczne do równania (8.1)

$$\frac{dPr(\tilde{\Theta} \geq t)}{dt} = -\mu_A(t)Pr(\tilde{\Theta} \geq t) \quad . \quad (8.4)$$

Z porównania równania (8.4) z równaniem (8.1) widać, że funkcja relaksacji  $\Phi(t)$  ma sens prawdopodobieństwa przeżycia  $Pr(\tilde{\Theta} \geq t)$ .

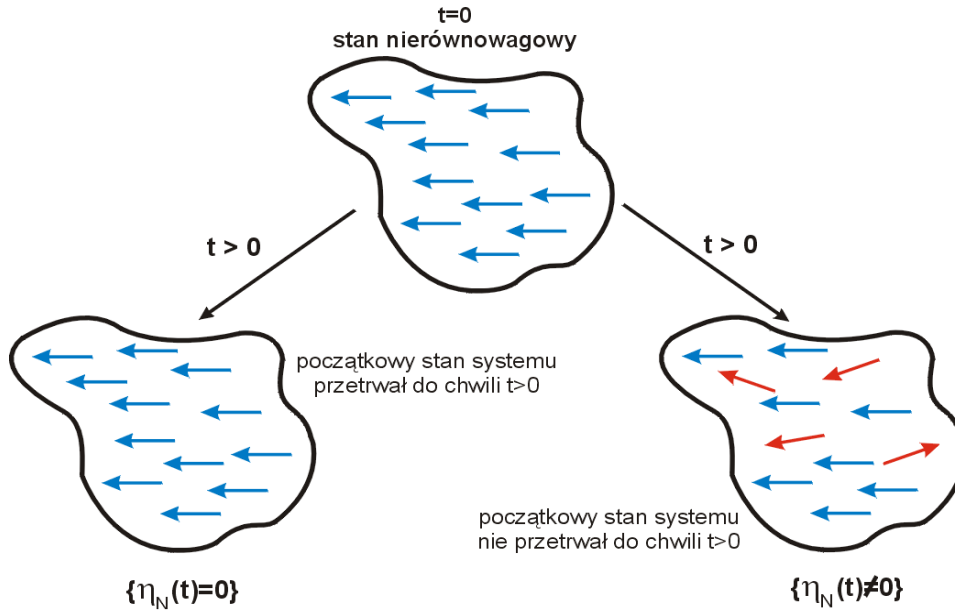
## 8.2 Prawdopodobieństwo przeżycia układu złożonego

Założmy, że mamy do czynienia z układem złożonym z  $N$  obiektów. Zmiana stanu początkowego układu złożonego jest konsekwencją losowych przejść pojedynczych elementów wchodzących w jego skład. Niech zmienne losowe  $\Theta_{1N}, \dots, \Theta_{NN}$  oznaczają czasy życia pojedynczych obiektów w ich stanach wymuszonych. Poszczególne obiekty zmieniają swój stan wyjściowy w pewnym określonym porządku, co można przedstawić za pomocą statystyk porządkowych  $\Theta_{(1)} \leq \dots \leq \Theta_{(N)}$ , stanowiących niemalejące uporządkowanie czasów życia  $\Theta_{iN}$  [23]. Pierwsza statystyka porządkowa przyjmuje zawsze najmniejszą wartość z próby

$$\Theta_{(1)} = \min(\Theta_{1N}, \dots, \Theta_{NN}) \quad (8.5)$$

i oznacza czas oczekiwania na zmianę stanu (przejście) najszybszego z obiektów tworzących układ. Statystyki porządkowe pozwalają zapisać w jawnej postaci losową liczbę  $\eta_N(t)$  pojedynczych przejść, które pojawiły się w układzie przed upływem czasu  $t$ , a tym samym przybliżyć pojęcie prawdopodobieństwa przeżycia jego wymuszonego stanu początkowego (rys. 8.1). Jeśli żaden z obiektów tworzących układ nie zmienił swojego stanu wyjściowego do chwili  $t$  wówczas jest to równoważne zdarzeniu, że obiekt o najkrótszym czasie oczekiwania na zmianę stanu początkowego nie zmienił go co najmniej do chwili  $t$

$$\{\eta_N(t) = 0\} = \{\Theta_{(1)} \geq t\}. \quad (8.6)$$



Rys. 8.1. Schematyczne przedstawienie idei prawdopodobieństwa przeżycia wymuszonego stanu początkowego układu.

Wyrażenie (8.6) oznacza, że wyjściowy nierównowagowy stan układu przetrwał niezmienny co najmniej do chwili  $t$ , ponieważ czasy życia wszystkich obiektów w stanach wymuszonych są dłuższe niż czas obserwacji.

Oznaczając jako  $Pr(\tilde{\Theta}_N \geq t)$  prawdopodobieństwo przeżycia  $N$  elementowego układu otrzymujemy z (8.5) i (8.6)

$$\Phi_N(t) = Pr(\tilde{\Theta}_N \geq t) = Pr(\eta(t) = 0) = Pr(\Theta_{(1)} \geq t) = Pr[A_N \min(\Theta_1, \dots, \Theta_N) \geq t], \quad (8.7)$$

gdzie  $A_N$  jest dodatnią, odpowiednio dobraną stałą normującą,  $\Theta_{iN} = A_N \Theta_i$ , a  $\Theta_1, \dots, \Theta_N$  ciągiem niezależnych zmiennych losowych o jednakowym rozkładzie, oznaczających czasy życia elementów układu, niezależnie od jego wielkości.

Dla dużych  $N$

$$Pr(\tilde{\Theta} \geq t) = \lim_{N \rightarrow \infty} Pr(\tilde{\Theta}_N \geq t) \quad (8.8)$$

i w konsekwencji funkcja relaksacji zdefiniowana jako prawdopodobieństwo przeżycia nierównowagowego stanu układu przyjmuje postać [23]

$$\Phi(t) = Pr(\tilde{\Theta} \geq t) = \lim_{N \rightarrow \infty} Pr[A_N \min(\Theta_1, \dots, \Theta_N) \geq t]. \quad (8.9)$$

Korzystając z twierdzenia granicznego [34] dla wartości minimum ciągów nieujemnych, niezależnych zmiennych losowych o jednakowym rozkładzie dostajemy informację, że granica we wzorze (8.7), może przyjąć tylko postać zadaną poprzez rozkład Weibulla

$$F_{\tilde{\Theta}}(t) = 1 - \Phi(t) = 1 - e^{-(At)^\alpha}, \quad \alpha > 0, A > 0. \quad (8.10)$$

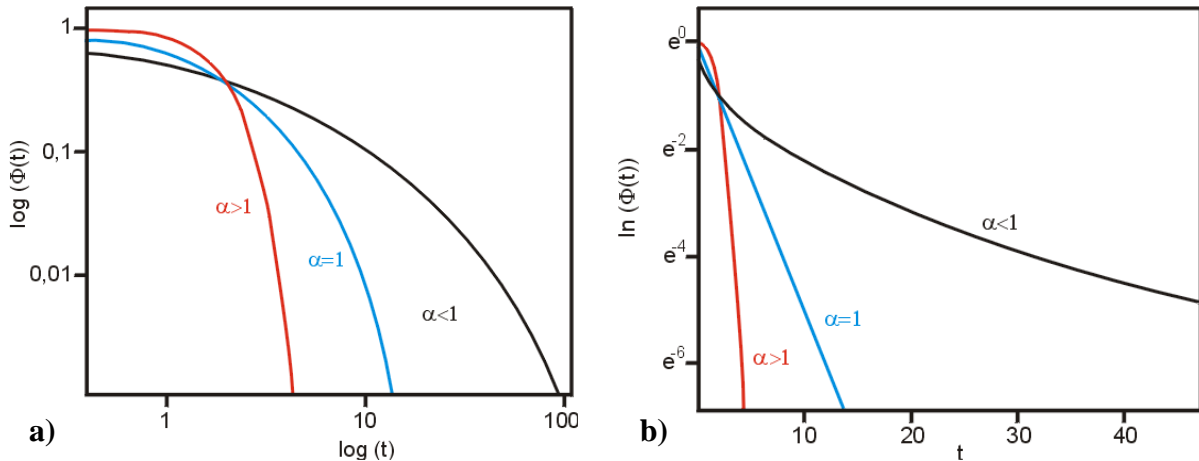
Warunkiem koniecznym i wystarczającym istnienia niezdegenerowanej granicy wyrażenia (8.9) jest własność, którą musi spełniać rozkład czasów życia pojedynczych obiektów

$$F_{\Theta_i}(t) \approx t^\alpha \quad \text{dla } t \rightarrow 0. \quad (8.11)$$

W zależności od wartości, jaką przyjmuje wykładnik  $\alpha$  we wzorze (8.10), funkcję  $\Phi(t)$  cechuje zanik szybszy lub wolniejszy niż zanik wykładniczy. Przykładowy przebieg funkcji relaksacji dla różnych wartości parametru  $\alpha$  ilustruje rys.8.2.

Zauważmy jednak, że wzór (8.9) można zapisać jako iloczyn prawdopodobieństw przeżycia stanów początkowych w jakich znajdowały się poszczególne obiekty tworzące układ:

$$\Phi(t) = Pr(\tilde{\Theta} \geq t) = \lim_{N \rightarrow \infty} Pr[A_N \min(\Theta_1, \dots, \Theta_N) \geq t] = \lim_{N \rightarrow \infty} \prod_{i=1}^N Pr(\Theta_i \geq t/A_N). \quad (8.12)$$



Rys. 8.2. Wykres funkcji  $\Phi(t)$  dla różnych wartości parametru  $\alpha$  w skali podwójnie logarytmicznej (a) i półlogarytmicznej (b). Dla  $0 < \alpha < 1$  obserwujemy zanik wolniejszy niż wykładniczy (funkcja KWW), dla  $\alpha = 1$  zanik ma charakter wykładniczy (funkcja Debye'a), natomiast gdy  $\alpha > 1$  mamy do czynienia z zanikiem szybszym niż zanik wykładniczy.

Rezultat (8.12) pokazuje ścisłą zależność pomiędzy efektywną odpowiedzią relaksacyjną układu, którą obserwujemy w eksperymencie, a dwoma mechanizmami stochastycznymi. Pierwszy z tych mechanizmów określa właściwości rozkładu czasów życia  $\Theta_i$  pojedynczych

obiektów wchodzących w skład układu, drugi zaś liczbę  $N$  „indywidualnych” wkładów do procesu relaksacji.

Założenie, że  $\{\Theta_i\}_{1 \leq i \leq N}$  jest ciągiem nieujemnych, niezależnych zmiennych losowych o jednakowym rozkładzie wraz z definicją funkcji relaksacji (8.9) daje wynik w postaci:

$$\Phi(t) = e^{-(At)^\alpha}, \quad \alpha > 0. \quad (8.13)$$

W rezultatach eksperymentalnych obserwuje się jednak ograniczenie wartości parametru  $\alpha$  do przedziału  $(0,1)$ . Rodzi się zatem pytanie, jakie dodatkowe założenia muszą być spełnione, aby  $0 < \alpha < 1$ ? W tym celu należy znaleźć związek pomiędzy czasami życia pojedynczych obiektów a szybkościami ich relaksacji.

### 8.3. Związek prawdopodobieństwa przeżycia pojedynczego obiektu z otoczeniem

Wprowadzając zmienną losową  $\beta_i$ , mającą sens fizyczny szybkości relaksacji pojedynczego obiektu wchodzącego w skład całego układu, możemy założyć [23, 25, 74], że prawdopodobieństwo przeżycia  $Pr(\Theta_i \geq t)$  spełnia relację

$$Pr(\Theta_i \geq t) = \langle \exp(-\beta_i t) \rangle. \quad (8.14)$$

Powyższe wyrażenie jest równoważne prawdopodobieństwu warunkowemu opisującemu oddziaływanie pułapki z otoczeniem w postaci:

$$Pr(\Theta_i \geq t / \beta_i = b) = e^{-bt} \quad (8.15)$$

i znajduje uzasadnienie w scenariuszu dyfuzyjnym [69, 70]. Należy zwrócić uwagę na fakt, iż uwzględnienie oddziaływania otoczenia z obiektem prowadzi do wyniku, że prawdopodobieństwo przeżycia stanu wymuszonego  $Pr(\Theta_i \geq t)$  pojedynczego obiektu nie zanika wykładniczo. Wykładniczy zanik w tym przypadku cechuje jedynie prawdopodobieństwo warunkowe (8.15). Prawdopodobieństwo całkowite

$$Pr(\Theta_i \geq t) = \langle \exp(-\beta_i t) \rangle = \int_0^\infty e^{-bt} \rho_{\beta_i}(b) db \quad (8.15a)$$

zanikałoby wykładniczo w sytuacji, gdyby gęstość rozkładu prawdopodobieństwa  $\rho_{\beta_i}(b)$  zmiennej losowej  $\beta_i$  zadana była w postaci delty Diraca  $\rho_{\beta_i}(b) = \delta(b - b_0)$ . W tym przypadku wszystkie obiekty tworzące układ zachowywałyby się identycznie tzn. z prawdopodobieństwem 1 przyjmowałyby wartość szybkości relaksacji  $b_0$ , a zatem należałoby zanegować losowy charakter zachowań układu na poziomie mikroskopowym.

Wstawiając (8.14) do (8.12) otrzymujemy jawną postać funkcji relaksacji :

$$\Phi(t) = Pr(\tilde{\Theta} \geq t) = \int_0^{\infty} e^{-bt} \rho_{\tilde{\beta}}(b) db = \langle \exp(-\tilde{\beta}t) \rangle, \quad (8.16)$$

gdzie zmienna losowa  $\tilde{\beta}$  oznacza efektywną szybkość relaksacji układu, a  $\rho_{\tilde{\beta}}(b)$  jest gęstością rozkładu prawdopodobieństwa zmiennej losowej  $\tilde{\beta}$ . Należy zauważyć, że wyrażenie (8.16) można interpretować na dwa sposoby. Z jednej strony jest ono transformatą Laplace'a gęstości  $\rho_{\tilde{\beta}}(b)$ , z drugiej zaś oznacza wartość oczekiwaną zmiennej losowej  $e^{-\tilde{\beta}t}$ . Ponadto wzór (8.16) stanowi analogon wzoru (8.15a) oznaczającego wartość oczekiwaną zmiennej losowej  $e^{-\beta t}$ .

W granicy  $N \rightarrow \infty$  rozkład  $\tilde{\beta}$  jest równy sumie unormowanych rozkładów pojedynczych szybkości relaksacji  $t > 0$  [23, 25, 74, 76]

$$\tilde{\beta} \stackrel{d}{=} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^N \beta_i}{A_N}, \quad (8.17)$$

gdzie  $\stackrel{d}{=}$  oznacza równość według rozkładu. Zatem zmienna losowa  $\tilde{\beta}$  reprezentuje układ na poziomie makroskopowym. Opisuje ona właściwości wirtualnego obiektu reprezentującego efektywne zachowanie relaksującego układu. Natomiast niezależne i o jednakowym rozkładzie zmienne losowe  $\beta_i$  reprezentują układ na poziomie mikroskopowym. Opisują one właściwości pojedynczych, rzeczywistych obiektów wchodzących w skład układu. Z uwagi na to, że  $\{\beta_i\}_{1 \leq i \leq N}$  są nieujemnymi, niezależnymi zmiennymi losowymi o jednakowych rozkładach, to (8.17) ogranicza wartość parametru  $\alpha$  w rozwiązaniu (8.16) do  $0 < \alpha < 1$ . Uwzględnione w ten sposób oddziaływanie obiektu z otoczeniem prowadzi do obserwowanego w eksperymencie ograniczenia wartości parametru  $\alpha$ .

#### 8.4 Warunek istnienia zmiennej losowej $\tilde{\beta}$ . Znaczenie fizyczne krótkoczasowego prawa potęgowego w odpowiedzi relaksacyjnej

Warunki istnienia granicznych zmiennych losowych określają odpowiednie twierdzenia graniczne dla różnych operacji (np. sumowania, minimum, maksimum) na niezależnych zmiennych losowych o jednakowym rozkładzie [11, 34]. Na mocy twierdzeń granicznych dla sum otrzymujemy, że jeśli granica (8.17) istnieje to posiada postać rozkładu  $\alpha$ -stabilnego [11, 78]. Warunkiem koniecznym i wystarczającym istnienia granicy (8.17) jest długoogonowy rozkład pojedynczych szybkości relaksacji  $t > 0$  [23, 25, 74, 76].

Oznacza to, że aby istniał graniczny rozkład zmiennej  $\tilde{\beta}$  gęstość rozkładu prawdopodobieństwa  $\rho_{\beta_i}(b)$  zmiennej losowej  $\beta_i$  musi posiadać własność

$$\rho_{\beta_i}(b) \sim b^{-\alpha-1}, \quad 0 < \alpha < 1 \quad \text{dla } b \rightarrow \infty. \quad (8.18)$$

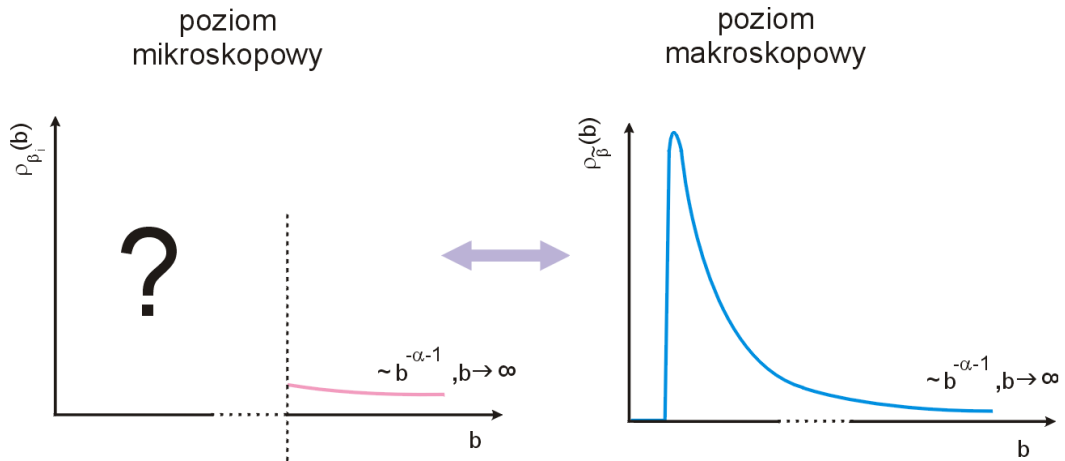
W konsekwencji  $\tilde{\beta}$  jest  $\alpha$ -stabilną zmienną losową  $\tilde{\beta}_\alpha$ , której gęstość rozkładu posiada takie samo zachowanie potęgowe tj.

$$\rho_{\tilde{\beta}_\alpha}(b) \sim b^{-\alpha-1}, \quad 0 < \alpha < 1 \quad \text{dla } b \rightarrow \infty. \quad (8.19)$$

Reasumując, każdy długoogonowy rozkład  $\beta_i$  w schemacie sumowania zmiennych losowych (8.17) zawsze prowadzi do  $\alpha$ -stabilnego rozkładu zmiennej  $\tilde{\beta}$  i poprzez definicję funkcji relaksacji (8.16) **natychmiast daje wynik w postaci funkcji KWW**. Wynik ten jest konsekwencją tego, że transformata Laplace'a  $\alpha$ -stabilnej gęstości rozkładu prawdopodobieństwa  $\rho_{\tilde{\beta}_\alpha}(b)$  ma postać funkcji KWW z wartością parametru  $\alpha$  ograniczoną do przedziału  $(0,1)$

$$\Phi(t) = \int_0^\infty e^{-bt} \rho_{\tilde{\beta}_\alpha}(b) db = e^{-(At)^\alpha}, \quad 0 < \alpha < 1. \quad (8.20)$$

Warunek konieczny i wystarczający istnienia granicy (8.17) jest źródłem niezwykle cennej informacji o rozważanym systemie. Fakt długoogonowości rozkładu pojedynczych szybkości relaksacji  $\beta_i$  po pierwsze dostarcza nam wiedzy, iż w naszym systemie znajdują się zarówno obiekty, których czas reakcji na działanie zewnętrznego zaburzenia (np. w postaci oświetlenia) jest krótki jak i takie, które będą relaksować znacznie wolniej, a zatem z uwagi na ograniczony czas eksperymentu nie będą dawały istotnego wkładu do mierzonej efektywnej odpowiedzi relaksacyjnej. Po drugie, w rzeczywistości nieznaną długoogonowy rozkład  $\beta_i$  (nieznany w tym sensie, iż nie posiadamy informacji o jego jawnej postaci) prowadzi do konkretnej postaci funkcji relaksacji, za pomocą której można dobrze opisać uzyskiwany rezultat eksperymentalny. Na rys. 8.3 schematycznie pokazano, iż wystarczy tylko informacja o długim ogonie rozkładu  $\rho_{\beta_i}(b)$  na poziomie mikroskopowym by otrzymać pełną informację o rozkładzie  $\rho_{\tilde{\beta}_\alpha}(b)$ , czyli o zachowaniu układu na poziomie makroskopowym. Proponowany stochastyczny model relaksacji dostarcza więc możliwości wnioskowania o globalnej charakterystyce badanego układu w oparciu o dość ograniczoną znajomość mechanizmów charakteryzujących jego zachowanie mikroskopowe i odwrotnie – konkretna mierzona odpowiedź empiryczna uzyskana na poziomie makroskopowym pozwala uzyskać cechy charakterystyczne mechanizmu relaksacyjnego na poziomie mikroskopowym.



Rys.8.3. Związek pomiędzy gęstościami  $\rho_{\beta_i}(b)$  a  $\rho_{\tilde{\beta}_\alpha}(b)$ . „Nieznany” długoogonowy rozkład pojedynczych szybkości relaksacji  $\beta_i$  na poziomie mikroskopowym prowadzi w schemacie sumowania (8.17) do  $\alpha$ -stabilnego rozkładu efektywnej szybkości relaksacji układu  $\tilde{\beta}$  na poziomie makroskopowym.

Konsekwencją własności długoogonowych rozkładów szybkości relaksacji pojedynczych obiektów (8.18) i szybkości relaksacji całego układu (8.19) jest tzw. dynamika samoskalująca. Dynamika samoskalująca badanego układu, interpretowana jest jako występowanie podobnych własności obiektów na poziomie mikroskopowym i układu jako całości. Długoogonowy rozkład  $\beta_i$  wyrażony wzorem (8.18) świadczy o dużym rozrzucie wartości przyjmowanych przez szybkości relaksacji pojedynczych obiektów i jest równoważny prawu skalowania na poziomie mikroskopowym

$$Pr(\beta_i \geq xb) \approx x^{-\alpha} Pr(\beta_i \geq b) \text{ dla } b \rightarrow \infty, x > 0, 0 < \alpha < 1. \quad (8.21)$$

Podobnie długoogonowy rozkład  $\tilde{\beta}$  (8.19) świadczy o tym, iż efektywna szybkość relaksacji może przyjmować zarówno bardzo duże jak i bardzo małe wartości i jest równoważny prawu skalowania na poziomie makroskopowym

$$Pr(\tilde{\beta} \geq xb) \approx x^{-\alpha} Pr(\tilde{\beta} \geq b) \text{ dla } b \rightarrow \infty, x > 0, 0 < \alpha < 1. \quad (8.22)$$

Zatem obserwuje się to samo prawo skalowania na obu poziomach statystycznych.

W powyższym rozdziale pokazano, iż rezultat końcowy w postaci funkcji KWW można otrzymać przy założeniu udziału dużej, deterministycznej liczby  $N \rightarrow \infty$  obiektów dających wkład do procesu relaksacji. Dodatkowo musi być spełniony warunek, że szybkości relaksacji są niezależnymi zmiennymi losowymi o jednakowym rozkładzie długoogonowym.



## 8.5. Losowa liczba obiektów dających wkład do odpowiedzi relaksacyjnej

Pokazano w [22, 24, 75], że odpowiedź relaksacyjną w postaci funkcji KWW można otrzymać nie tylko przy założeniu deterministycznej liczby  $N \rightarrow \infty$  wkładów relaksacyjnych. Wynik ten można uzyskać również gdy liczba obiektów dających wkład do efektywnej odpowiedzi relaksacyjnej układu jest zmienną losową  $\nu_N$ . W tym przypadku efektywna szybkość relaksacji wyraża się wzorem

$$\tilde{\beta} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^{\nu_N} \frac{\beta_i}{A_N}. \quad (8.23)$$

Zauważmy, że powyższy schemat sumowania zmiennych losowych jest uogólnieniem omówionego wcześniej przypadku (8.17) i sprowadza się do (8.17) gdy  $\nu_N$  przyjmuje wartość  $N$  z prawdopodobieństwem 1.

Rozkład zmiennej losowej  $\nu_N$  może być określony poprzez zadanie scenariusza stochastycznego. Najbardziej naturalnym dla układów złożonych jest scenariusz wynikający z modelu klastrowego. W podejściu tym zakłada się, iż mamy do czynienia z  $N$  elementowym układem reprezentowany poprzez efektywną szybkość relaksacji  $\tilde{\beta}$ . Układ podzielony jest na klastry o rozmiarach  $N_1, N_2, \dots, N_k$ , które są niezależnymi zmiennymi losowymi o jednakowym rozkładzie. Losowa liczba  $K_N$  klastrów, jakie utworzą się w badanym układzie, równa jest najmniejszej wartości indeksu  $k$ , dla której wartość sumy  $N_1 + N_2 + \dots + N_k$  przekroczy rozmiar układu  $N$ . Zachowanie relaksacyjne danego klastra o rozmiarze  $N_i$  jest opisane poprzez zmienną losową  $\beta_{iN}$  mającą sens szybkości relaksacji  $i$ -tego klastra, która jest zdeterminowana poprzez lokalne oddziaływania odpowiadającego obiektu z jego otoczeniem.

W układzie złożonym, z uwagi na oddziaływania dalekozasięgowe, tworzy się również struktura superklastrów tj. obszarów mezoskopowych o losowych rozmiarach  $M_j$ . Ich liczba  $L_N$  równa jest najmniejszej wartości indeksu  $l$ , dla której wartość sumy  $M_1 + M_2 + \dots + M_l$  przekroczy liczbę  $K_N$  klastrów w układzie o rozmiarze  $N$ . Zmienne losowe  $M_1, M_2, \dots, M_l$  są niezależne i o jednakowym rozkładzie. Zachowanie relaksacyjne „superklastra” opisane jest zmienną losową  $\bar{\beta}_j$ . Szybkość relaksacji  $\bar{\beta}_j$   $j$ -tego obszaru zawierającego  $M_j$  „superklastrów”, jest zdefiniowana jako znormalizowana suma pojedynczych szybkości relaksacji  $\beta_i$

$$\bar{\beta}_j = \sum_{i=1}^{M_j} \frac{\beta_i}{A_N}. \quad (8.24)$$

Efektywną szybkość relaksacji  $\tilde{\beta}$ , do której wkład dają szybkości relaksacji  $\bar{\beta}_1, \bar{\beta}_2, \dots$  wszystkich  $L_N$  obszarów mezoskopowych, można zapisać jako

$$\tilde{\beta} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^{L_N} \bar{\beta}_i. \quad (8.25)$$

Powyższy wzór można zapisać w postaci (8.23), gdzie

$$v_N = \sum_{j=1}^{L_N} M_j. \quad (8.26)$$

W zależności od właściwości, jakie posiadają rozkłady zmiennych losowych  $N_i, M_j$  oraz  $\beta_i$  uzyskuje się różne typy odpowiedzi relaksacyjnej [24, 75]. Powiązania te zostały zebrane w tab. 8.1. Jak wynika z tego zestawienia każda funkcja relaksacji odzwierciedla charakterystyczne cechy procesu relaksacyjnego. Dostarcza także istotnej informacji dotyczącej losowej klasteryzacji obiektów wchodzących w skład rozważanego układu [22]. W przypadku gdy efektywna odpowiedź relaksacyjna jest typu KWW oznacza to, iż w obrębie rozważanego  $N$  elementowego układu fizycznego tworzy się losowa liczba klastrów o rozmiarach  $N_i$ , reprezentowanych poprzez szybkości relaksacji  $\beta_{iN}$ . Rozkład rozmiarów klastrów jest rozkładem o skończonej średniej, zaś ich szybkości relaksacji zadane są rozkładem długoogonowym (8.18), takim że nie istnieje wartość średnia szybkości relaksacji. W konsekwencji układ odpowiadający na zewnętrzne zaburzenie zgodnie z prawem KWW „podzielony” jest na klastry o podobnych rozmiarach relaksujących z szybkościami mogącymi różnić się o rzędy wielkości. Warunek średniej wartości rozkładu superklastrów świadczy o słabym oddziaływaniu dalekozasięgowym.

Tab.8.1. Zależność empirycznej odpowiedzi relaksacyjnej od stochastycznych właściwości systemu na poziomie mikroskopowym. Opracowano na podstawie [24].

Założenia			Wynik	
Właściwości rozkładów				
Rozmiarów klastrów $N_i$	Szybkości relaksacji $\beta_i$	Rozmiarów superklastrów $M_j$	Właściwości rozkładu szybkości relaksacji $\bar{\beta}_j$	Funkcja relaksacji
Długi ogon	Długi ogon	Długi ogon	Długi ogon	<b>Havriliak-Negami</b>
Długi ogon	Długi ogon	Skończona średnia	Długi ogon	<b>Cole Cole</b>
Skończona średnia	Skończona średnia	Długi ogon	Długi ogon	<b>Cole Davidson</b>
Skończona średnia	Skończona średnia	Skończona średnia	Skończona średnia	<b>Debye</b>
Skończona średnia	Długi ogon	Skończona średnia	Długi ogon	<b>KWW</b>

## 8.6 Podsumowanie

W podrozdziałach rozdziałach 8.1 - 8.5 zawarto następujące informacje niezbędne dla zrozumienia idei probabilistycznego opisu zjawiska relaksacji:

1. W celu opisu układu na poziomie makroskopowym wprowadzono zmienną losową  $\tilde{\Theta}$ , która posiada sens czasu życia układu jako całości w stanie wymuszonym przez oświetlenie badanego materiału. Za pomocą tej zmiennej wprowadzono probabilistyczną interpretację funkcji relaksacji  $\Phi(t)$  definiując ją jako prawdopodobieństwo przeżycia układu (wzór (8.12)) w stanie nierównowagowym do chwili  $t > 0$ .
2. Zachowanie rozważanego układu fizycznego opisano na poziomie mikroskopowym za pomocą zmiennych losowych  $\{\Theta_i\}_{1 \leq i \leq N}$  interpretowanych jako czasy życia pojedynczych obiektów w stanach wymuszonych zaś oddziaływanie pojedynczego obiektu z otoczeniem opisano wprowadzając zmienne losowe  $\{\beta_i\}_{1 \leq i \leq N}$  oznaczające szybkości relaksacji (zdefiniowane matematycznie za pomocą prawdopodobieństwa warunkowego (8.15)). Ciągi  $\{\Theta_i\}_{1 \leq i \leq N}$  i  $\{\beta_i\}_{1 \leq i \leq N}$  są niezależnymi ciągami nieujemnych, niezależnych i o jednakowych rozkładach zmiennych losowych.
3. Wzajemna relacja pomiędzy efektywnym czasem życia układu  $\tilde{\Theta}$  a czasami życia  $\Theta_i$  pojedynczych pułapek w stanach wymuszonych jest zadana wzorem (8.5), co oznacza że zmianę stanu początkowego układu determinuje zachowanie obiektu o najkrótszym czasie oczekiwania na przejście.
4. Związek (8.14) pomiędzy  $\Theta_i$  a  $\beta_i$ , na mocy definicji funkcji relaksacji (8.9) pozwala wprowadzić zmienną losową  $\tilde{\beta}$ , charakteryzującą efektywną szybkość relaksacji układu. Zależność pomiędzy efektywną szybkością relaksacji układu  $\tilde{\beta}$  a szybkościami relaksacji  $\beta_i$  obiektów wchodzących w jego skład wyraża wzór (8.17). Na tej podstawie można stwierdzić, iż efektywna szybkość relaksacji układu wynika z sumowania szybkości relaksacji obiektów dających swój wkład w cały proces relaksacyjny.
5. Pokazano, że w konsekwencji przyjętych założeń prawdopodobieństwo przeżycia stanu początkowego układu jest dane w postaci funkcji KWW (8.20).
6. Pokazano, że prawdopodobieństwo przeżycia  $Pr(\Theta_i \geq t)$   $i$ -tego obiektu w jego stanie wymuszonym dane wzorem (8.14) jest zadane poprzez wartość oczekiwaną zmiennej losowej  $e^{-\beta_i t}$ , podczas gdy prawdopodobieństwo przeżycia  $Pr(\tilde{\Theta} \geq t)$  stanu początkowego układu interpretowane jest jako wartość oczekiwana zmiennej losowej  $e^{-\tilde{\beta} t}$  (wzór (8.16)). Relacja (8.17) pomiędzy zmiennymi  $\tilde{\beta}$  i  $\{\beta_i\}$  prowadzi do praw skalowania (8.21) i (8.22) w układzie na obu poziomach statystycznych tj. poziomie mikro i makroskopowym.
7. Układ odpowiadający na zewnętrzne zaburzenie zgodnie z prawem KWW „podzielony” jest na klastry o podobnych rozmiarach (rozkład rozmiarów klastrów jest rozkładem ze skończoną średnią) relaksujących z szybkościami mogącymi różnić się o rzędy wielkości (długoogonowy rozkład szybkości relaksacji). Warunek średniej wartości rozkładu superklastrów świadczy o słabym oddziaływaniu dalekozasięgowym w układzie.

## 9. Eksperyment

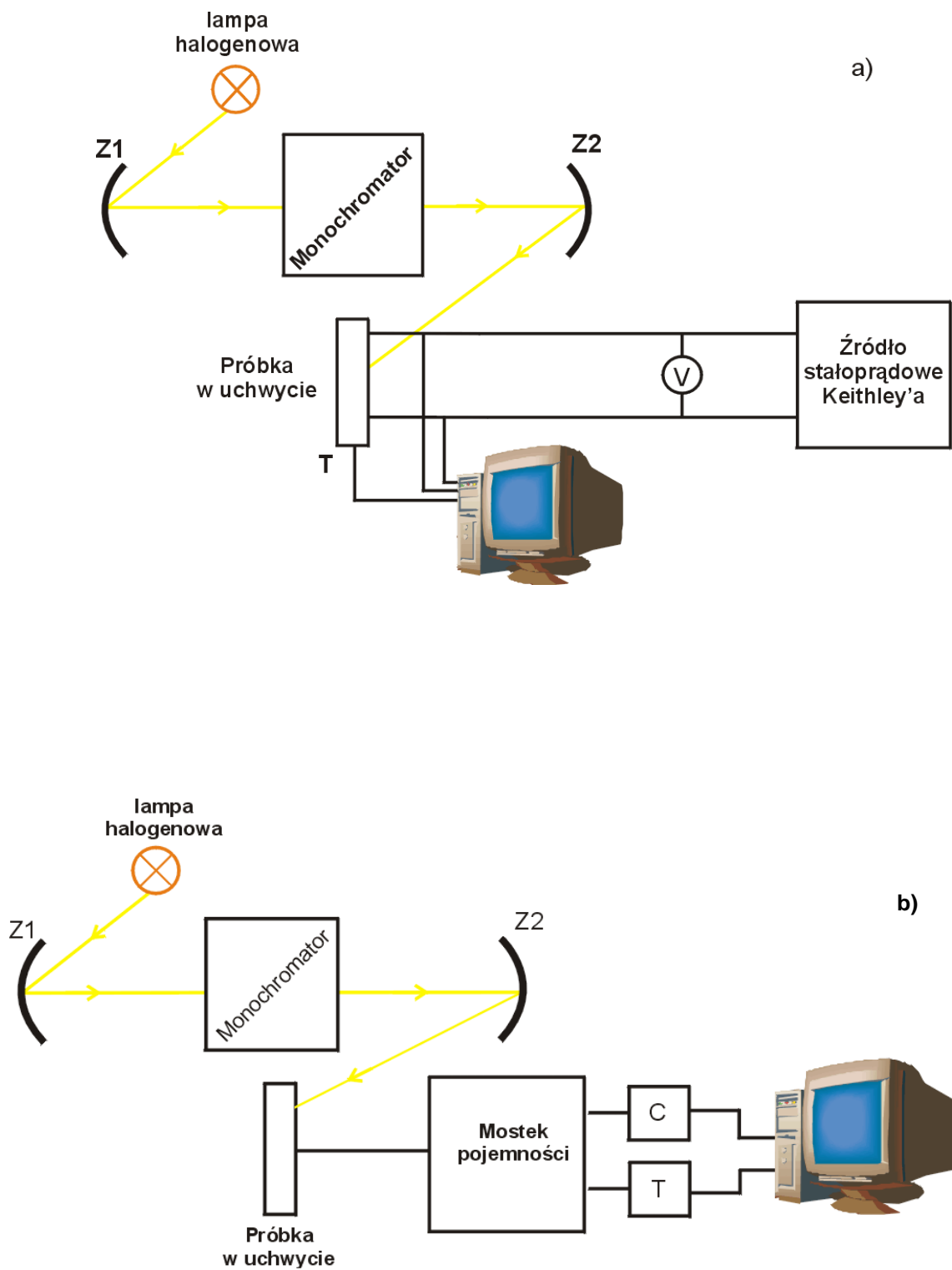
W rozdziale został przedstawiony schemat układu pomiarowego oraz opisane warunki, w jakich przeprowadzone zostały pomiary kinetyk fotoprzewodnictwa oraz fotopojemności.

### 9.1 Opis próbek i eksperymentu

Badanym materiałem były kryształy  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:Ga}$  o składzie  $x = 0.01$  (pomiary wykonywano dla dwóch próbek o tym samym składzie oznaczonych jako K1-C i K1-X) oraz kryształy  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:In}$  o składach  $x = 0.07$  i  $x = 0.1$ . Wszystkie próbki zostały otrzymane metodą Bridgmana. Po wycięciu plastry były wygrzewane przez tydzień w temperaturze  $600^\circ\text{C}$  w parach kadmu (celem zlikwidowania wakansów kadmowych), a następnie szlifowane przy użyciu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , którego średnie rozmiary ziaren wynosiły (1.0; 0.3; 0.05) $\mu\text{m}$ . Dzięki temu uzyskano gładką, lustrzaną powierzchnię próbek. Następnie próbki były trawione w 5% roztworze  $\text{Br}_2$  w metanolu w celu usunięcia warstwy tlenku oraz zdefektowanej powierzchni kryształu. Koncentracja płytkich donorów w obydwu typach materiałów była rzędu  $10^{15}$ - $10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$ . Aby możliwe było prowadzenie pomiarów pojemnościowych zostało utworzone złącze Schottky'ego  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}-\text{Au}$  przez naporowanie w próżni wielkości  $10^{-6}$  Tr warstwy złota na przedniej powierzchni próbek. Powierzchnia złącza wynosiła  $1\text{mm}^2$ . Kontakt omowy zrealizowany został na tylnej powierzchni próbek poprzez wgrzanie indu.

Badania czasowych zależności fotoprzewodnictwa i fotopojemności w  $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Te:Ga}$ ,  $\text{Cd}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{Te:In}$  oraz  $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In}$  zostały wykonane w temperaturze 77K. W pomiarach pojemnościowych użyto mostka pojemności pracującego przy częstotliwości 1MHz, wchodzącego w skład systemu DLS-82E wykonanego przez węgierską firmę Semitrap.

Podczas pomiarów próbki oświetlane były w temperaturze 77K światłem monochromatycznym, którego długość fali zawierała się w przedziale 0.9-1.7 $\mu\text{m}$ . Jako źródło światła została wykorzystana lampa halogenowa. Wiązka światła emitowana przez lampę za pośrednictwem zwierciadła skupiana była na szczelinie wejściowej monochromatora. Wiązka opuszczająca monochromator za pośrednictwem zwierciadła oraz światłowodu docierała do próbki zamontowanej wewnątrz uchwytu. Uchwyt zanurzony był w ciekłym azocie. Wartości mierzonej oporności lub pojemności były bezpośrednio zapisywane do pamięci komputera. Poglądowy schemat układu pomiarowego przedstawia Rys. 9.1.

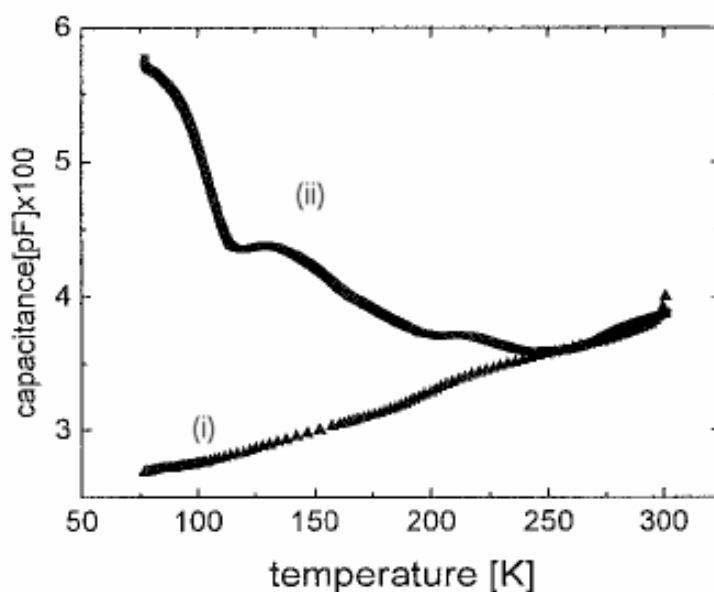


Rys.9.1. Schemat stanowiska do pomiarów kinetyk fotoprzewodnictwa (a) oraz fotopojemności (b). Symbole na rysunku oznaczają: Z1,Z2 – zwierciadła, V – woltomierz, C – miernik pojemności, T – miernik temperatury.

## 9.2 Zjawisko trwałych fotoefektów w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ domieszkowanym galem i indem

### 9.2.1 Efekt trwałej fotopojemności

Skutkiem obecności bariery na pułapkowanie w materiałach zawierających centra DX są obserwowane w niskich temperaturach zjawiska trwałych fotoefektów. Efekt trwałej fotopojemności obserwowany był dla próbek  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  domieszkowanych zarówno galem jak i indem. Rys. 9.1 pokazuje w jaki sposób efekt trwałej fotopojemności przejawia się w próbce materiału z domieszką galową. Na wykresie przedstawiona została temperaturowa zależność pojemności badanego złącza, ilustrująca zmianę wartości pojemności w rezultacie oświetlenia badanego materiału w stosunku do wartości jaka posiada pojemność nieoświetlonego kontaktu.



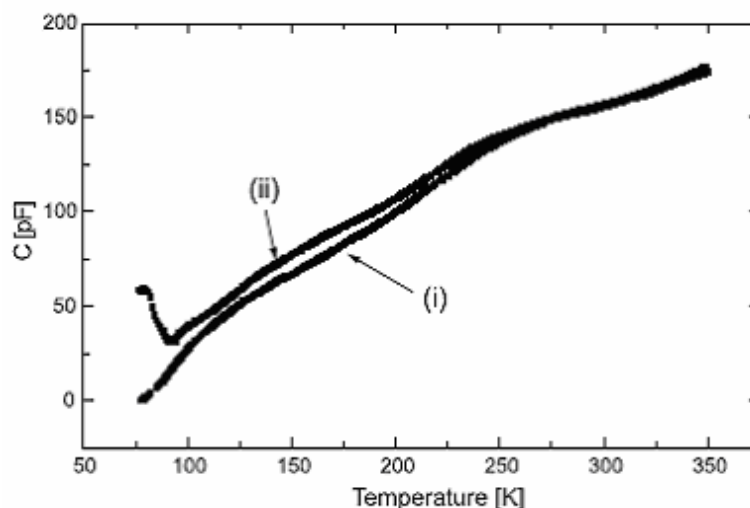
Rys. 9.1. Temperaturowa zależność pojemności zmierzona dla  $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Te}:\text{Ga}$ . Poszczególne krzywe odpowiadają różnym stanom zapełnienia poziomów pułpkowych [53].

Krzywą (i) otrzymano mierząc pojemność podczas chłodzenia badanego złącza od temperatury pokojowej do temperatury 77K przy zerowej wartości napięcia polaryzującego. Odpowiada to stanowi, w którym jedynie niewielka część obecnych w materiale głębokich pułpek daje wkład do ładunku przestrzennego złącza, a obserwowane zmiany pojemności są jedynie związane z temperaturowymi zmianami położenia poziomu Fermiego.

Krzywą (ii) uzyskano następująco: po ochłodzeniu badanego złącza do temperatury 77K (bez polaryzacji) próbka została oświetlona światłem monochromatycznym, którego długość fali wynosiła  $\lambda = 1 \mu\text{m}$ . Czas oświetlania wynosił 15 minut. Gdy w złączu ustalił się stan

równowagi termodynamicznej próbka została ogrzana i mierzono zmiany jej pojemności. W temperaturze 77K na skutek absorpcji fotonów praktycznie wszystkie poziomy pułpkowe ulegają opróżnieniu. Oświetlenie powoduje emisję elektronów z poziomów pułpkowych do pasma przewodnictwa. Prowadzi to w konsekwencji do zwiększenia się liczby ładunków dodatnich w obszarze zubożonym złącza oraz wzrostu wartości mierzonej pojemności, który utrzymywał się przez dłuższy czas po wyłączeniu oświetlenia. Obserwowana w przedziale temperatur 77K – 85K stała, wysoka wartość pojemności stanowi dowód na to, iż znajdujące się w badanym materiale defekty są metastabilne (w przypadku badanego materiału defekty te są centrami DX). Fakt, iż pojemność niewiele zmienia się już po wyłączeniu oświetlenia związany jest z istnieniem bariery uniemożliwiającej powrót elektronów na stany, które poprzednio zajmowały. Trwała fotopojemność zanika dopiero po ogrzaniu próbki do temperatury powyżej 85K. Dzieje się tak ponieważ w miarę wzrostu temperatury rośnie prawdopodobieństwo tego, że znajdujące się w stanie metastabilnym elektrony pokonają barierę na wychwyty i powrócą na poziomy pułpkowe. Ponowny wychwyty elektronów do centrów DX sprawia, iż maleje liczba ładunków dodatnich w warstwie zubożonej badanego kontaktu Schottky’ego co prowadzi w efekcie do obserwowanego spadku mierzonej pojemności. Zmniejszanie się wartości mierzonej pojemności w obszarze temperatur 85K – 130K związane jest najprawdopodobniej z obecnością w badanym półprzewodniku centrów DX. Spadek pojemności powyżej tego zakresu może wskazywać na obecność w próbce drugiego defektu metastabilnego. Jednak z uwagi na to, iż powrót do wartości pojemności przed oświetleniem próbki zachodzi bardzo powoli wraz ze wzrostem temperatury, można przypuszczać, że zmiany pojemności powyżej 130 K są efektem wpływu stanów, które są związane z pewnym spektrum energii np. jak ma to miejsce w przypadku stanów powierzchniowych [53].

Efekt trwałej fotopojemności obserwowany był także dla kryształów  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  domieszkowanych indem. Rys.9.2 przedstawia pomiar analogiczny do opisanego powyżej.

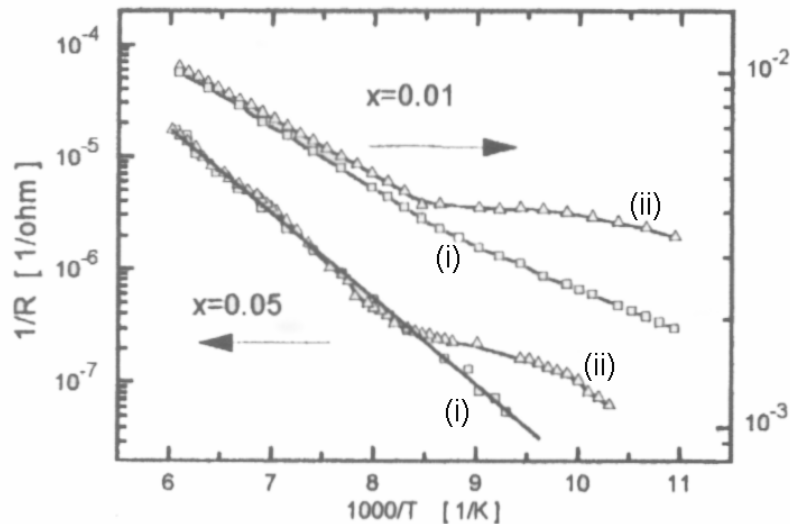


Rys.9.2. Efekt trwałej fotopojemności w  $Cd_{0,9}Mn_{0,1}Te:In$  [57].

Krzywe na wykresie 9.2 odpowiadają stanowi całkowitego zapełnienia (krzywa (i)) oraz całkowitego opróżnienia stanów pułpkowych w wyniku oświetlenia materiału (krzywa (ii)). Trwała fotopojemność zanika dopiero po ogrzaniu materiału do temperatury około 250 K [57].

## 9.2.2 Trwałe fotoprzewodnictwo

W badanych materiałach poza efektem trwałej fotopojemności w temperaturze ciekłego azotu obserwowano także efekt trwałego fotoprzewodnictwa. Na rys. 9.3 przedstawiono przebieg zmian wartości przewodnictwa w  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:Ga}$  w funkcji odwrotności temperatury.



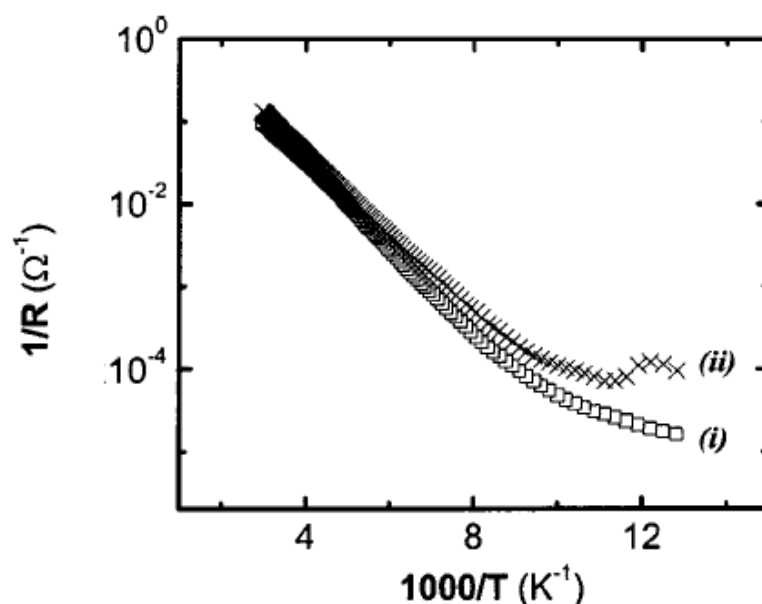
Rys.9.3. Temperaturowa zależność przewodnictwa w  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:Ga}$ . Krzywe (i) zmierzono w ciemności natomiast krzywe (ii) po uprzednim oświetleniu materiału światłem monochromatycznym. Pomiary wykonano dla dwóch próbek o różnej zawartości galu, która wynosiła odpowiednio  $x=0.05$  oraz  $x=0.01$  [71].

Krzywa (i) pokazuje zmiany przewodnictwa nieoświetlonego materiału spowodowane jedynie jego ogrzewaniem do temperatury pokojowej, po jego wcześniejszym ochłodzeniu do temperatury 77K przy zerowej wartości napięcia polaryzującego.

Krzywą (ii) uzyskano w sposób następujący: próbka została wolno ochłodzona w ciemności do temperatury ciekłego azotu, a następnie była oświetlana (w temperaturze  $T=77\text{K}$ ) przez 20 minut światłem monochromatycznym o długości fali  $\lambda=0.98\ \mu\text{m}$ . Po wyłączeniu oświetlenia próbka była wolno ogrzewana w ciemności, przy jednoczesnym pomiarze zmian jej oporności oraz temperatury. Obie przedstawione na wykresie krzywe schodzą się ze sobą około temperatury 125K, która jest dostatecznie wysoka, aby bariera na wychwyty została pokonana i głęboki poziom mógł ponownie zostać obsadzony przez elektrony.

Efekt trwałego fotoprzewodnictwa obserwowany był także w próbkach domieszkowanych indem. Rys. 9.4 przedstawia ów efekt dla  $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In}$ .



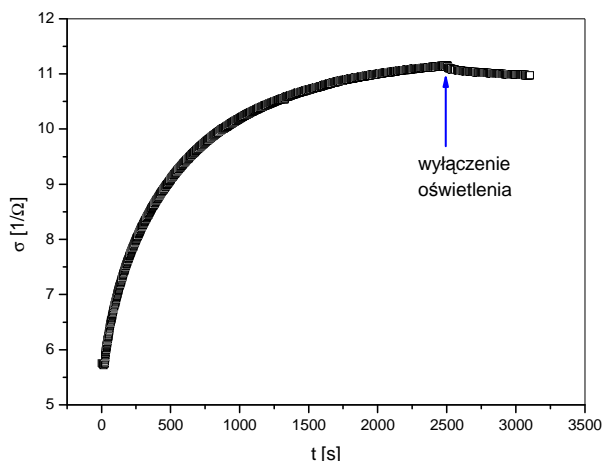


Rys.9.4. Efekt trwałego fotoprzewodnictwa w  $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In}$ . Temperaturowa zależność przewodnictwa materiału przed (krzywa (i)) i po kilkunastominutowym oświetleniu (krzywa (ii)) światłem monochromatycznym [55].

Pokazany na rys.9.4 efekt trwałego fotoprzewodnictwa utrzymywał się do temperatury około 180K. Zjawisko to ma charakter trwały w tym znaczeniu, iż zwiększona przewodność materiału utrzymuje się w niskiej temperaturze przez dłuższy czas po wyłączeniu oświetlenia, z czasem relaksacji rzędu kilku godzin (por. np. rys. 9.5).

### 9.3 Pomiary fotokinetyk

Pomiary kinetyk fotoprzewodnictwa i fotopojemności dla badanych materiałów przeprowadzane były w temperaturze 77K. Z uwagi na fakt, iż sposób postępowania podczas pomiaru był jednakowy w przypadku pomiarów fotoprzewodnictwa jak i fotopojemności (różnica polegała jedynie na wielkości rejestrowanej – pojemności bądź przewodnictwie badanej próbki) zastosowana metoda zostanie omówiona na przykładzie pomiaru fotoprzewodnictwa. Pomiar w stosowanej metodzie polega na rejestracji czasowej zależności przewodnictwa przy jednoczesnym oświetleniu badanej próbki (pomiar kinetyk narostu fotoprzewodnictwa) lub po wyłączeniu oświetlenia (pomiar kinetyk zaniku fotoprzewodnictwa). Uzyskany przykładowy rezultat pokazuje rys. 9.5.



Rys.9.5. Kinetyka fotoprzewodnictwa zmierzona w  $T=77\text{K}$  dla  $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Te}:\text{Ga}$ . Próbkę oświetlana była światłem o długości fali  $\lambda=1.15\mu\text{m}$ .

Badana próbka była wyjściowo chłodzona od temperatury pokojowej do temperatury  $77\text{K}$ . Po ustaleniu się temperatury i stanu równowagi termodynamicznej w próbce, następowało jej oświetlenie światłem monochromatycznym i jednocześnie rejestrowane były zmiany przewodnictwa wywołane działaniem światła. W ten sposób uzyskane zostały kinetyki narostu fotoprzewodnictwa.

Dla kryształów  $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}$  zmierzone zostały także kinetyki relaksacji fotoprzewodnictwa, tzn. zarejestrowany został czasowy przebieg przewodnictwa po wyłączeniu oświetlenia. Pomimo niskiej temperatury oraz obecności bariery na pułpkowanie, po wyłączeniu oświetlenia obserwuje się proces konkurencyjny względem emisji elektronów z poziomów pułpkowych – proces ich pułpkowania. Choć jest to proces zdecydowanie słabszy, nie mniej jednak zachodzi, przy czym jak wspomniano wcześniej czas relaksacji układu po usunięciu wzbudzenia jest rzędu kilku godzin.

Parametrem zmienianymi podczas trwania pomiarów była wartość stosowanego strumienia fotonów oraz długość fali światła monochromatycznego stosowanego przy oświetlaniu próbek. Kolejne pomiary wykonywane przy zmienionej wartości strumienia fotonów bądź innej długości fali odbywały się po uprzednim podgrzaniu próbki do temperatury pokojowej, a następnie schłodzeniu jej do temperatury pomiaru kinetyki tj.  $77\text{K}$ . Każdy uzyskany wynik pomiaru zarówno kinetyk narostu jak i zaniku fotoprzewodnictwa lub fotopojemności był następnie dopasowywany za pomocą określonego modelu teoretycznego i wyznaczone były parametry dopasowania.

## 10. Analiza danych eksperymentalnych w ujęciu tradycyjnym

Wyniki pomiarów fotokinetyk w  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  domieszkowanym galem i indem dowodzą, że zarówno czasowa zależność fotoprzewodnictwa jak i fotopojemności w tych materiałach ma charakter niewykładniczy. Wobec tego obserwowane procesy kinetyczne nie mogą być wytłumaczone fotojonizacją pojedynczego stanu energetycznego defektu, reprezentowaną zanikiem wykładniczym.

### 10.1 Zaniki wykładnicze a zaniki niewykładnicze

Cechą charakterystyczną funkcji, które maleją z czasem wykładniczo jest to, że zarówno sama funkcja jak i jej pochodna czasowa posiadają taki sam charakter zaniku. Rozważmy wykładniczą zmianę przewodnictwa spowodowaną oświetleniem opisaną funkcją relaksacji:

$$\Phi(t) = A \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (10.1)$$

oraz jej pochodną czasową

$$-\frac{d\Phi(t)}{dt} = \frac{A}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (10.2)$$

Charakter zaniku funkcji (10.1) jak i jej pochodnej jest taki sam, a różnice pomiędzy nimi wynikają jedynie ze stałej poprzedzającej człon wykładniczy. Cechą funkcji wykładniczych i ich pochodnych czasowych jest także to, że przedstawione w skali półlogarytmicznej mają postać linii prostych równoległych względem siebie. Obustronne logarytmowanie równań (10.1) i (10.2) prowadzi do:

$$\ln \Phi(t) = \ln A - \frac{t}{\tau} \quad (10.3)$$

oraz

$$\ln\left(-\frac{d\Phi(t)}{dt}\right) = \ln \frac{A}{\tau} - \frac{t}{\tau} = \ln \Phi(t) - \ln \tau. \quad (10.4)$$

W szczególnym przypadku gdy  $\tau = 1$  proste pokrywają się.

W przypadku zaników niewykładniczych powyższa prosta własność, charakterystyczna dla zaników wykładniczych, nie będzie zachowana. W skali półlogarytmicznej widoczne będą zarówno odstępstwa od liniowej zależności od czasu, jak

również różna zależność funkcyjna od czasu samej funkcji i jej pochodnej. Zauważmy, że w przypadku funkcji KWW (7.4) mamy

$$\ln \Phi_{KWW}(t) = -\left(\frac{t}{\tau}\right)^\alpha, \quad (10.5)$$

a dla jej pochodnej

$$\begin{aligned} \ln\left(-\frac{d\Phi_{KWW}(t)}{dt}\right) &= \ln \frac{t}{\tau} + (\alpha-1) \ln \frac{t}{\tau} - \left(\frac{t}{\tau}\right)^\alpha = \\ &= \ln \Phi_{KWW}(t) + \ln \frac{t}{\tau} + (\alpha-1) \ln \frac{t}{\tau} = \\ &= \ln \Phi_{KWW}(t) + \alpha \ln \frac{t}{\tau}. \end{aligned} \quad (10.6)$$

Zatem, w odróżnieniu do funkcji wykładniczej, funkcja KWW i jej pochodna w skali półlogarytmicznej nie będą równoległe.

## 10.2 Dopasowanie danych eksperymentalnych za pomocą sumy dwóch członów wykładniczych

W pracach [50, 61] pokazano, że kinetyki fotoprzewodnictwa i fotopojemności mierzone w stanie trwałego fotoefektu mierzone dla  $\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Te}:\text{Ga}$  i  $\text{In}$  mogą być dopasowane funkcją, która stanowi sumę dwóch członów wykładniczych i jest postaci

$$\Phi(t) = y_0 + A_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (10.7)$$

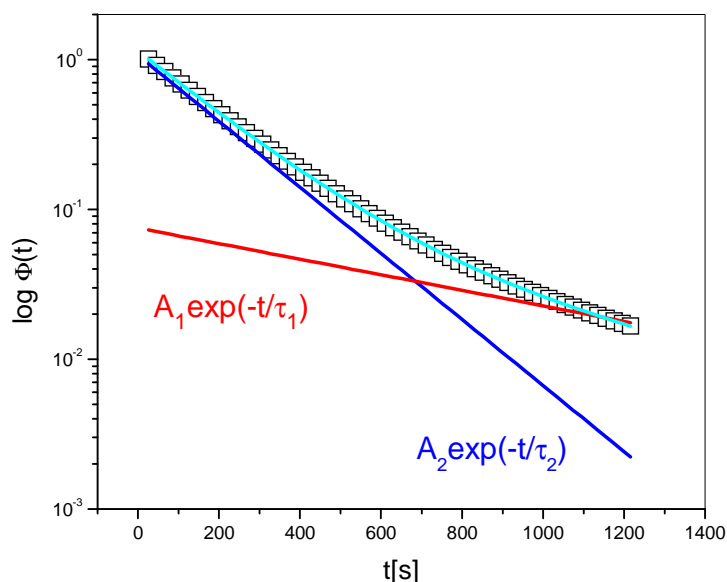
gdzie  $y_0$  jest stałą oznaczającą wartość przewodnictwa/pojemności w stanie równowagi,  $A_1, A_2$  - parametry dopasowania,  $\tau_1, \tau_2$  - stałe czasowe. W wyniku dopasowania zależności (10.7) do przebiegów fotokinetyk otrzymano ujemne wartości amplitud  $A_1$  i  $A_2$ . Zaobserwowano również, analizując kinetykę fotoprzewodnictwa w  $\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Te}:\text{Ga}$  [61], ścisły związek pomiędzy członami  $A_1$  i  $A_2$  a szybkościami emisji  $e_1$  i  $e_2$ . Zauważono, że zachodzi

$$\frac{|A_1|}{|A_2|} = \frac{e_1}{e_2} \quad (10.8)$$

oraz że stosunek opisany wzorem (10.7) nie zależy od strumienia światła padającego na próbkę w tym sensie, iż nie zależy ani od intensywności światła ani od energii fotonów.

Ogranicza to ilość niezależnych parametrów modelu opisującego właściwości obserwowanych w badanych materiałach defektów. Brak zależności ilorazu  $e_1/e_2$  od intensywności strumienia oświetlenia oraz energii fotonów był podstawą dla sformułowania hipotezy, iż zachodzący w wyniku oświetlenia proces fotojonizacji dotyczy tego samego defektu i że przebiega dwustopniowo. W ten sposób każdy z członów wykładniczych we wzorze (10.7) jest związany z odpowiednim etapem fotojonizacji. Analizując wyniki eksperymentalne, stwierdzono, że tylko model centrum DX, który posiada dodatnią energię korelacji Hubbarda, wyjaśnia je zadowalająco.

Poniżej przedstawiono wyniki dopasowania fotokinetyk dla  $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Te:Ga}$  z wykorzystaniem zależności (10.7). Na rys. 10.1. pokazano przykładowe rezultaty dopasowania kinetyki fotoprzewodnictwa zmierzonej dla  $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Te:Ga}$  przy pomocy sumy dwóch członów wykładniczych.



Rys. 10.1. Dopasowanie kinetyki zaniku fotoprzewodnictwa dla  $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Te:Ga}$  sumą dwóch członów wykładniczych. Linie ciągłe (niebieska i czerwona) to udział poszczególnych członów wykładniczych wchodzących w skład sumy.

W tab. 10.1 przedstawiono przykładowe wartości współczynników uzyskanych w rezultacie dopasowania kinetyk fotoprzewodnictwa zmierzonych dla  $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Te:Ga}$ . Pomiary wykonane zostały przy ustalonej długości fali, natomiast wielkością zmienianą była wartość strumienia fotonów.

W tab. 10.2 zebrano przykładowe wartości współczynników uzyskanych w rezultacie dopasowania kinetyk fotoprzewodnictwa zmierzonych dla  $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Te:Ga}$ . Pomiary wykonane zostały przy ustalonej wartości strumienia fotonów, natomiast parametrem zmienianym była długości fali.

Tab. 10.1. Wartości amplitud i stałych czasowych związanych z dwoma stanami centrum DX wyznaczonych za pomocą modelu opartego o sumę dwóch członów wykładniczych dla  $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te}:\text{Ga}$ .

Suma funkcji wykładniczych						
F [j.u]	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>1</sub> /A <sub>2</sub>	τ <sub>1</sub> [s]	τ <sub>2</sub> [s]	τ <sub>2</sub> /τ <sub>1</sub> =e <sub>1</sub> /e <sub>2</sub>
8	-2,42	-4,93	0,49	517,92	174,98	0,34
7	-2,61	-3,04	0,87	501,57	182,72	0,36
6	-2,76	-3,06	0,90	582,28	206,39	0,35
5	-3,46	-2,36	1,48	610,91	207,76	0,34
4	-3,58	-1,70	2,12	725,14	242,21	0,33
3	-4,06	-1,08	3,73	813,62	238,90	0,29
2	-4,10	-0,67	5,86	1086,99	285,83	0,26

Tab. 10.2. Wartości amplitud i stałych czasowych związanych z dwoma stanami centrum DX wyznaczonych za pomocą modelu opartego o sumę dwóch członów wykładniczych  $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te}:\text{Ga}$ .

Suma funkcji wykładniczych						
λ [μm]	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>1</sub> /A <sub>2</sub>	τ <sub>1</sub> [s]	τ <sub>2</sub> [s]	τ <sub>2</sub> /τ <sub>1</sub> =e <sub>1</sub> /e <sub>2</sub>
0,90	-4,96	-1,95	2,55	360,71	41,19	0,11
0,92	-5,11	-1,75	2,91	305,74	31,40	0,10
0,94	-4,61	-1,60	2,88	361,75	64,50	0,18
0,96	-5,13	-2,83	1,81	282,20	50,60	0,18
0,98	-3,94	-2,24	1,76	303,78	56,91	0,19
1,00	-5,39	-2,93	1,84	313,53	46,92	0,15
1,05	-4,32	-1,96	2,20	314,00	68,33	0,22
1,10	-4,18	-1,58	2,64	440,23	89,64	0,20
1,15	-4,12	-1,65	2,49	763,26	155,45	0,20
1,20	-4,02	-1,10	3,66	1330,33	225,95	0,17
1,25	-3,40	-1,49	2,28	2116,77	497,40	0,23

Uzyskane rezultaty doświadczalne pokazują, iż stosunek stałych czasowych z dopasowania kinetyk fotoprzewodnictwa oraz fotopojemności dwoma członami wykładniczymi, dla  $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te}:\text{Ga}$  jak również dla  $\text{Cd}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{Te}:\text{In}$  i  $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te}:\text{In}$  nie zależy od intensywności oświetlenia natomiast jego wartość zmienia się wraz ze zmieniającą się energią fotonów.

Dopasowanie uzyskanych fotokinetyk sumą dwóch członów wykładniczych opisane równaniem (10.7) budzi jednak pewną wątpliwość. Wynika ona z faktu, iż wartości parametrów uzyskiwanych z dopasowania są niejednoznaczne. Dla danej kinetyki można bowiem uzyskać kilka różnych wartości wyznaczanych parametrów. Dla zilustrowania

wspomnianej niedogodności w tabeli 10.3 zostały zebrane możliwe do otrzymania wartości parametrów dopasowania kinetyk fotoprzewodnictwa zmierzonych dla  $\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Te:In}$  przy różnej wartości strumienia fotonów  $F$  i ustalonej długości fali  $\lambda=1.1\mu\text{m}$ .

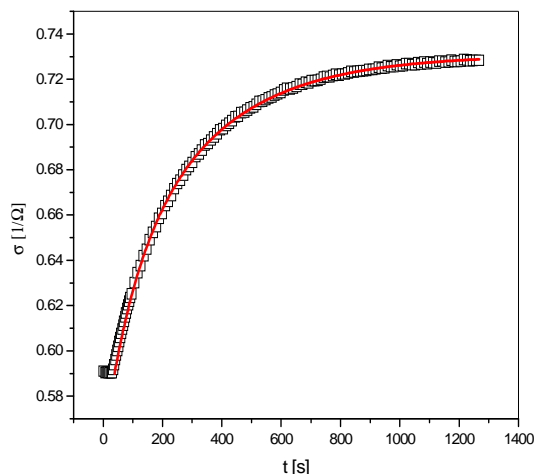
Tab. 10.3. Wartości amplitud i stałych czasowych wyznaczonych za pomocą modelu opartego o sumę dwóch członów wykładniczych.

F [j.u.]	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	$\tau_1$ [s]	$\tau_2$ [s]
2	-81,88	-32,61	388,07	42,76
2	-87,53	-32,77	389,34	41,91
4	-26,58	-36,93	597,89	93,85
4	-123,56	-53,86	256,24	31,51
6	-11,03	-48,38	195,83	27,11
6	-78,07	-54,73	402,76	74,09

Niejednoznaczny charakter uzyskiwanych parametrów dopasowania, jak również istnienie dwóch związanych ze sobą stanów centrum DX stanowi przesłankę do zastosowania bardziej złożonego modelu dla opisanie fotokinetyk. Modelem tym jest opisany w rozdziale 4, zaproponowany przez Dobaczewskiego i Kaczora model dwustopniowej fotojonizacji centrum DX.

### 10.3 Analiza danych eksperymentalnych z wykorzystaniem modelu dwustopniowej fotojonizacji centrum DX

Model dwustopniowej fotojonizacji centrum DX uwzględnia zmiany koncentracji nośników tzn. wymianę elektronów pomiędzy defektem, który może znajdować się w dwóch stanach energetycznych, a pasmem przewodnictwa. Założenie istnienia dwóch związanych ze sobą stanów pojedynczego centrum DX skutkuje większą złożonością amplitud poprzedzających człony wykładnicze (patrz wzór (4.7)) w porównaniu do wzoru (10.7). Okazuje się, że dopasowanie zależnością teoretyczną (4.7) daje lepsze rezultaty niż zastosowanie zależności funkcyjnej (10.7), z uwagi na fakt że otrzymane dopasowania są jednoznaczne. Rys. 10.2 przedstawia przykładowe dopasowanie danych doświadczalnych zależnością teoretyczną (4.7).



Rys. 10.2. Dopasowanie kinetyki fotoprzewodnictwa dla  $\text{Cd}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{Te}:\text{In}$  zależnością teoretyczną (4.7). Pomiar wykonany w  $T=77\text{K}$ , dla  $F=4\text{V}$  i  $\lambda=1.4\mu\text{m}$ .

Na rys. 10.3 zebrano wartości parametru  $r$  (wzór (4.8)) uzyskane w wyniku dopasowania kinetyk fotoprzewodnictwa oraz fotopojemności dla badanych materiałów. Uzyskane rezultaty pokazują, że wartość czynnika  $r$ , a zatem i stosunek szybkość emisji  $e_1/e_2$ , jest niezależna od strumienia światła padającego na badaną próbkę. Parametry dopasowania wyników pomiarów fotokinetyk dla badanych materiałów pozwalają na wyznaczenie szybkości emisji dla dwóch stanów centrum DX. Rys. 10.4 przedstawia wyniki tej analizy. Wyniki przedstawione na rys. 10.4 odzwierciedlają liniowy charakter zależności szybkości emisji z obu stanów centrum DX względem strumienia fotonów. Potwierdza to wcześniejsze założenie o liniowości stosowanych w modelu dwustopniowej fotojonizacji centrum DX zależności (4.3b) i (4.3c). Potwierdza to również, niezależność szybkości emisji dla obu procesów względem strumienia światła padającego na próbkę. Liniowa zależność szybkości emisji w funkcji strumienia światła oznacza wreszcie stałość ilorazu amplitud obu eksponent w ramach stosowanego modelu.

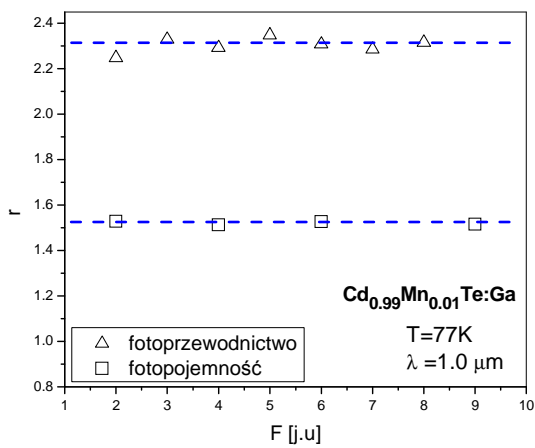
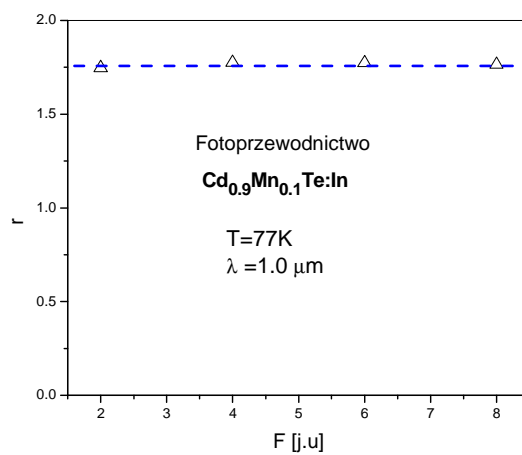
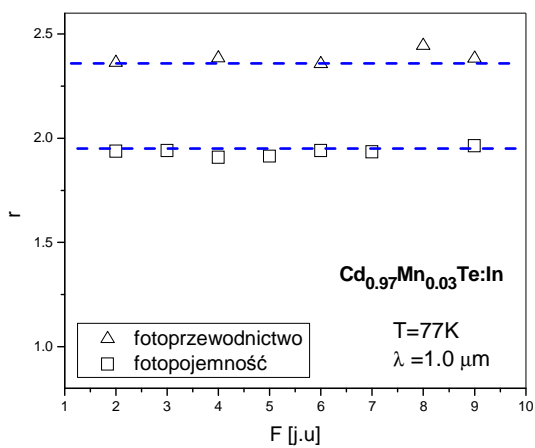
Dopasowanie modelu (wzór (4.7)) do danych doświadczalnych pozwala na oszacowanie wartości szybkości emisji  $e_1$  i  $e_2$ . Tym samym, w oparciu o zależność (4.4) możliwym jest wyznaczenie spektralnej zależności przekrojów optycznych  $\sigma_1^o$  i  $\sigma_2^o$  związanych z fotojonizacją obydwu stanów centrum DX:

$$\sigma_i^o = \frac{e_i^o}{F} = \frac{\tau_i^{-1}}{F}, \quad (10.8)$$

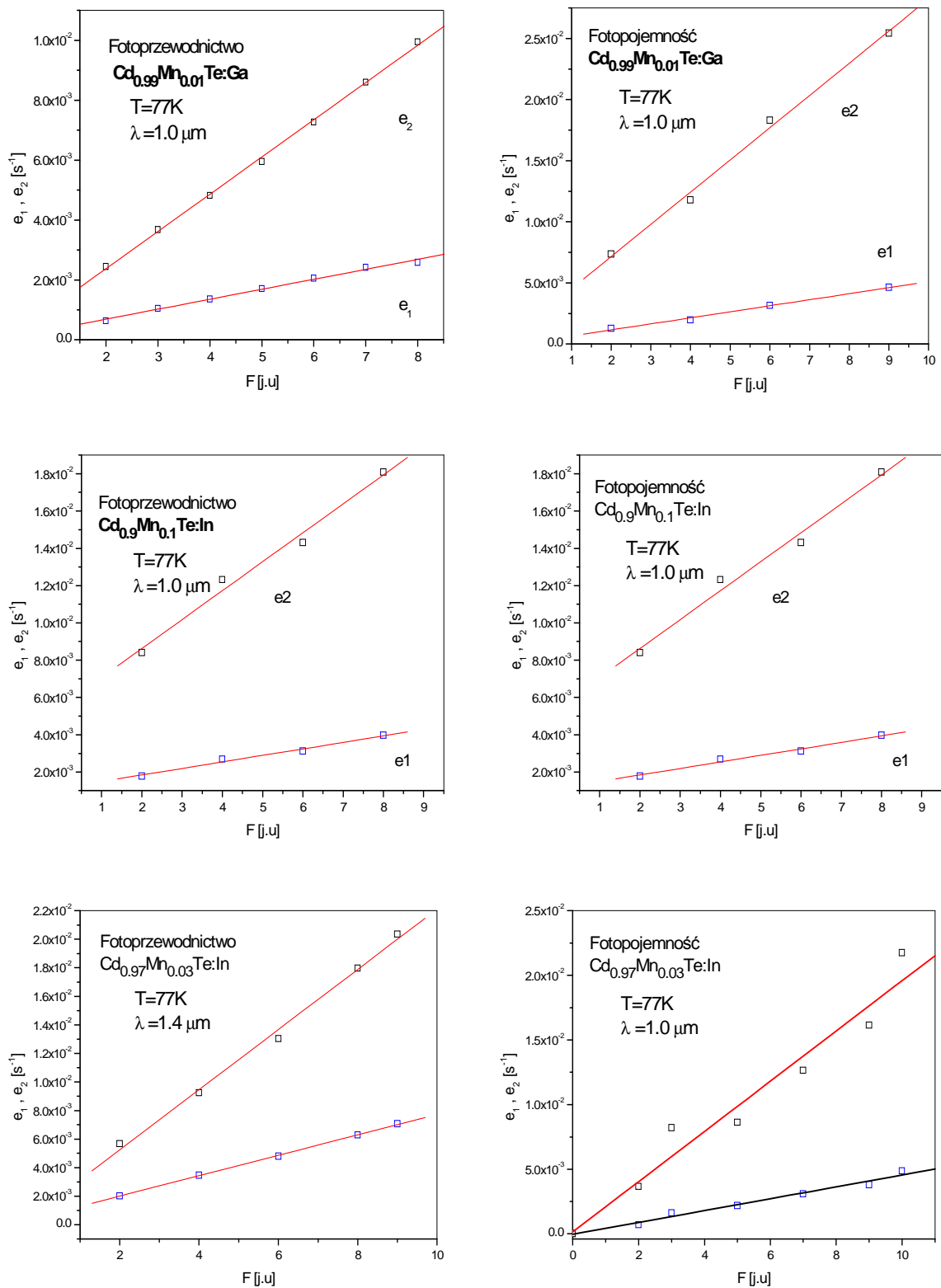
gdzie  $\sigma_i^o$  jest przekrojem optycznym na fotojonizację  $i$ -tego stanu, natomiast  $\tau_i$  to czas relaksacji  $i$ -tego stanu, wyznaczony na podstawie dopasowania kinetyk fotoprzewodnictwa lub fotopojemności, mierzonych w funkcji długości fali, modelem dwustopniowego procesu fotojonizacji.

Dopasowanie odpowiedniego modelu teoretycznego (np. modelu Jarosa lub Langer) do spektralnej zależności przekroju optycznego pozwala na wyznaczenie wartości energii fotojonizacji.





Rys. 10.3. Podsumowanie rezultatów dopasowania danych doświadczalnych zależnością teoretyczną (4.7). Wykresy przedstawiają zależność czynnika  $r$  od strumienia fotonów  $F$ .



Rys.10.4. Zależności szybkości emisji  $e_1$  i  $e_2$  w funkcji strumienia oświetlenia.

## 11. Analiza danych doświadczalnych z wykorzystaniem funkcji KWW oraz funkcji dwuwykładniczej

W rozdziale przedstawiono analizę przebiegu fotokinetyk w badanych materiałach za pomocą funkcji relaksacji KWW (7.4). Rezultaty analizy z zastosowaniem funkcji KWW porównano z podejściem wykorzystującym model dwustopniowej fotojonizacji centrum DX.

### 11.1 Opis danych eksperymentalnych na poziomie funkcji relaksacji

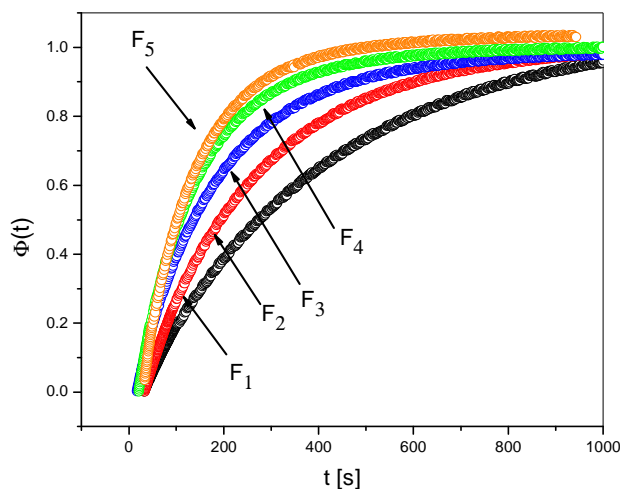
Mimo iż model dwustopniowej fotojonizacji centrum DX był i jest stosowany dla opisu niewykładniczych czasowych przebiegów narostów oraz zaników fotoprzewodnictwa i fotopojemności w  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te: In}$  [135-137],  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te: Ga}$  [136, 160,163],  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  [33],  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:Te}$ [31,32] w literaturze pojawiają się doniesienia, iż dla niektórych materiałów obserwuje się przebiegi zaników (np. w  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  [35],  $\text{InGaN}$  [39],  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te: In}$  [52],  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$  [17, 37],  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  [36],  $\text{InGaAsP}$  [64] oraz heterostrukturach  $\text{AlGaIn/GaN}$  [38],  $\text{ZnSe/GaAs}$  [63]) i narostów fotokinetyk (np. w  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As: Si}$  [47, 66]) dobrze opisane za pomocą funkcji KWW.

Poniżej pokazano, iż zarówno zaniki jak i narosty w przypadku otrzymanych w eksperymencie kinetyk fotoprzewodnictwa oraz fotopojemności w  $\text{Cd}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{Te:In}$ ,  $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In}$  oraz  $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Te:Ga}$  mogą być opisane przy pomocy funkcji relaksacji KWW. W tab. 11.1 zawarto informacje dotyczące zakresu zmienianych w eksperymencie wartości strumienia fotonów  $F$  oraz długości fal  $\lambda$ .

Tab. 11.1. Zestawienie analizowanych danych eksperymentalnych.

Materiał	Fotoprzewodnictwo		Fotopojemność	
	$\sigma = f(F)$	$\sigma = f(\lambda)$	$C = f(F)$	$C = f(\lambda)$
$\text{Cd}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{Te:In}$	2-9 [j.u] narost	1.00-1.70 $\mu\text{m}$ narost	2-9 [j.u] narost	0.90-1.70 $\mu\text{m}$ narost
$\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In}$	2-9 [j.u] narost i zanik	1.00-1.65 $\mu\text{m}$ narost	-	-
$\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Te:Ga}$ próbka K1-X	2-9 [j.u] narost	0.84-1.30 $\mu\text{m}$ narost	-	-
$\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Te:Ga}$ próbka K1-C	2-9 [j.u] narost	0.90-1.30 $\mu\text{m}$ narost	2-9 [j.u] narost	0.98-1.70 $\mu\text{m}$ narost

Na rys.11.1. pokazano przykładowe rezultaty pomiarów kinetyk fotoprzewodnictwa zmierzonych dla  $\text{Cd}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{Te}$  w temperaturze 77K przy  $\lambda=1.4\mu\text{m}$  dla różnych wartości strumienia fotonów  $F$ .



Rys. 11.1. Kinetyki narostu fotoprzewodnictwa zmierzone dla  $\text{Cd}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{Te}$  w  $T=77\text{K}$  dla różnych strumieni fotonów  $F$  ( $F_1=2[\text{j.u}]$ ,  $F_2=4[\text{j.u}]$ ,  $F_3=6[\text{j.u}]$ ,  $F_4=8[\text{j.u}]$ ,  $F_5=9[\text{j.u}]$ ).

Aby uwypuklić niewykładniczy charakter mierzonych kinetyk fotoprzewodnictwa  $\Delta\sigma(t)$  i fotopojemności  $\Delta C(t)$  odpowiednio unormowano wyniki doświadczalne. W dalszej części pracy unormowaną funkcję fotoprzewodnictwa (lub fotopojemności) nazywać będziemy funkcją relaksacji

$$\Phi_{\sigma}(t) = \frac{\Delta\sigma(t)}{\Delta\sigma(0)} \quad (11.1a)$$

$$\Phi_c(t) = \frac{\Delta C(t)}{\Delta C(0)}. \quad (11.1b)$$

W przypadku zaników fotoprzewodnictwa procedura normowania jest następującej postaci :

$$\Phi_{\sigma_{\text{zanik}}}(t) = \frac{\sigma(t) - \sigma(\infty)}{\sigma(0) - \sigma(\infty)}, \quad (11.2a)$$

natomiast w przypadku narostów

$$\Phi_{\sigma_{\text{narost}}}(t) = \frac{\sigma(0) - \sigma(t)}{\sigma(0) - \sigma(\infty)}. \quad (11.2b)$$

W powyższych wzorach  $\sigma(0)$  oznacza wartość przewodnictwa w chwili początkowej  $t=0$  (tj. w momencie włączenia oświetlenia), zaś  $\sigma(\infty)$  jest wartością przewodnictwa w stanie stacjonarnym. Analogicznie unormowano wyniki dla pomiaru kinetyk fotopojemności:

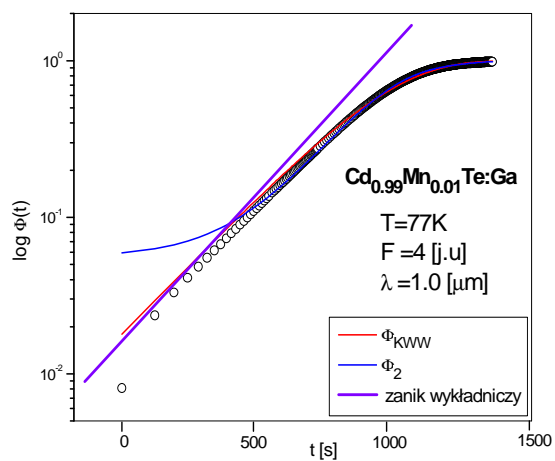
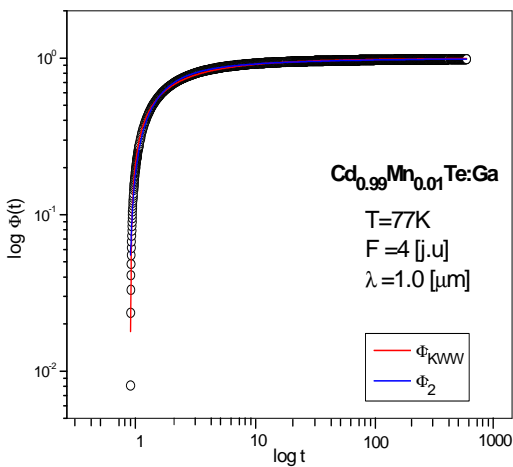
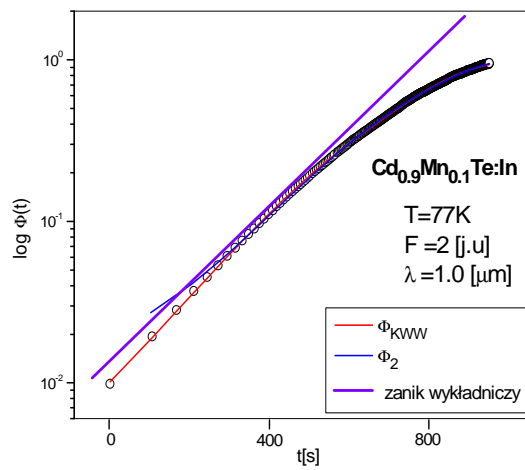
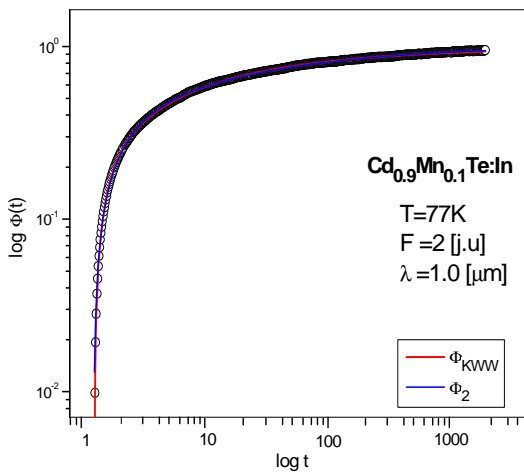
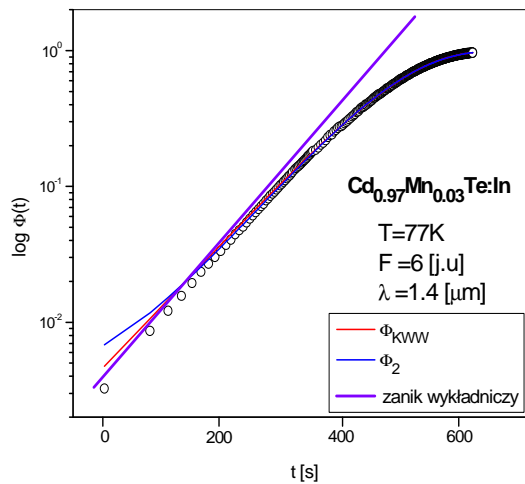
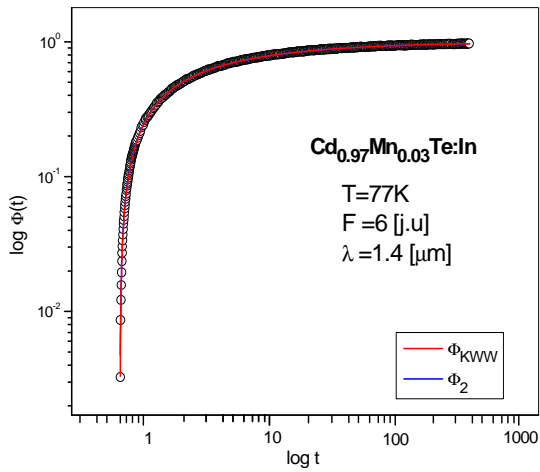
$$\Phi_{C_{zanik}}(t) = \frac{C(\infty) - C(t)}{C(0) - C(\infty)}, \quad (11.3a)$$

$$\Phi_{C_{narost}}(t) = \frac{C(0) - C(t)}{C(0) - C(\infty)}, \quad (11.3b)$$

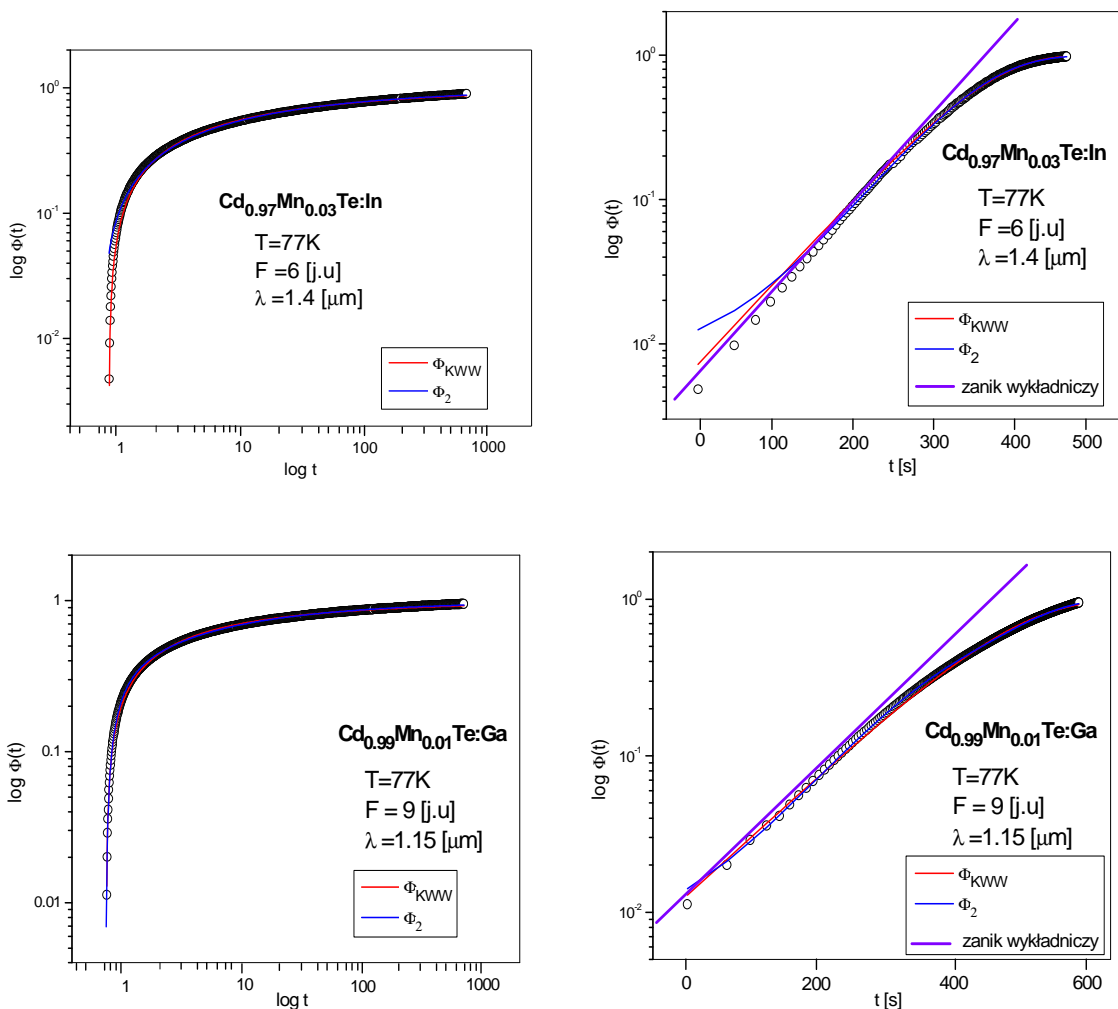
gdzie  $C(0)$  jest wartością pojemności w chwili początkowej  $t=0$ , zaś  $C(\infty)$  oznacza wartość pojemności w stanie stacjonarnym.

Na rys.11.2 i 11.3 przedstawiono w skali pół i podwójnie logarytmicznej dane doświadczalne uzyskane dla badanych materiałów podczas pomiarów fotokinetyk. Wyniki zostały dopasowane za pomocą funkcji KWW (patrz wzór 7.4) oraz dwuwykładniczej funkcji relaksacji (patrz wzór 4.7). Prosta czerwona oraz niebieska linia stanowią odpowiednio rezultat dopasowania danych za pomocą funkcji relaksacji KWW oraz funkcji dwuwykładniczej. Przedstawienie danych w skalach pół i podwójnie logarytmicznej jest użyteczne z tego w względu, iż zastosowanie skali półlogarytmicznej pozwala na łatwą identyfikację typu zaniku tzn. rozróżnienie zaników wykładniczych i niewykładniczych, zaś skala podwójnie logarytmiczna – praw potęgowych.

W skali półlogarytmicznej na rys. 11.2 i 11.3 wyraźnie widać niewykładniczy charakter uzyskanych kinetyk fotopojemności oraz fotoprzewodnictwa, co przejawia się jako odchylenie punktów pomiarowych od ciągłej fioletowej linii reprezentującej zanik wykładniczy. Niewykładniczy charakter fotokinetyk został stwierdzony dla wszystkich trzech próbek użytych w eksperymencie. Rezultaty uzyskane już na tym etapie analizy pozwalają dostrzec różnice pomiędzy dwoma zastosowanymi w dopasowaniu, postaciami funkcji. O ile oba dopasowania przedstawione w skali półlogarytmicznej wydają się wzajemnie nakładać, o tyle w skali podwójnie logarytmicznej można zaobserwować wyraźne odchylenie funkcji dwuwykładniczej od punktów doświadczalnych. Aby wykazać istnienie różnic między tymi funkcjami porównano wartości parametrów określających jakość wykonanych dopasowań takie jak: wartość funkcji strat, procent wyjaśnionej przez model wariancji oraz wartość współczynnika korelacji. Dodatkowo analizowane były tzw. wykresy rozrzutu.



Rys.11.2. Kinytyki narostu fotoprzewodnictwa przedstawione w skali półlogarytmicznej oraz podwójnie logarytmicznej.



Rys.11.3. Kinytyki narostu fotopojemności przedstawione w skali półlogarytmicznej oraz podwójnie logarytmicznej.

### 11.1.1 Porównanie dopasowania wyników doświadczalnych za pomocą funkcji KWW oraz funkcji dwuwykładniczej

Dopasowanie krzywych empirycznych do czasowych przebiegów fotoprzewodnictwa i fotopojemności polegało na znalezieniu wartości parametrów dopasowania oraz wielkości ich odchyłeń standardowych. Dodatkowo celem było także określenie różnic pomiędzy jakością dopasowania za pomocą standardowo stosowanej funkcji dwuwykładniczej (4.7) a funkcją KWW proponowaną w podejściu alternatywnym.

Aproksymacja krzywej teoretycznej do danych pomiarowych przeprowadzona została w oparciu o metodę quasi-Newtona. Algorytm ten stanowi aplikację metody najmniejszych kwadratów do dopasowań nieliniowych. Szczegóły dotyczące tej metodą można znaleźć w [41, 45, 77].

Zakładając, że dopasowanie dotyczy danych doświadczalnych  $y(x_i; a_{y_1}, a_{y_2}, \dots, a_{y_k})$ , a z każdym z punktów eksperymentalnych  $(x_i, y_i)$  związane jest odchylenie standardowe  $\sigma_i$ , wówczas dla określenia poszukiwanych parametrów  $(a_{y_1}, a_{y_2}, \dots, a_{y_k})$  niezbędnym jest minimalizacja funkcji straty końcowej  $W$  postaci

$$W = \sum_{i=1}^n \left( \frac{y_i - y(x_i; a_{y_1}, a_{y_2}, \dots, a_{y_k})}{\sigma_i} \right)^2 \quad (11.3)$$

Minimalizacji kryterium (11.3) odbywa się na drodze przyrównywania pochodnych cząstkowych, względem poszczególnych estymatorów  $(a_{y_1}, a_{y_2}, \dots, a_{y_k})$ , do zer. W rezultacie otrzymuje się układ  $k+1$  równań, rozwiązanie których prowadzi do znalezienia poszukiwanych wartości parametrów oraz odchyleń standardowych tych oszacowań [41]. Im wartość funkcji straty końcowej  $W$  bliższa jest zeru tym lepsza jakość uzyskanego dopasowania.

Założmy, że celem jest dopasowanie funkcji postaci

$$y(x; a_1, a_2) = a_1 + a_2 x. \quad (11.4)$$

W tym przypadku funkcja straty końcowej określona jest jako

$$W = \sum_{i=1}^n \left( \frac{y_i - a_1 - a_2 x_i}{\sigma_i} \right)^2. \quad (11.5)$$

Procedura minimalizacji jej wartości następuje poprzez przyrównanie do zera pierwszych pochodnych liczonych z  $W$  po parametrach dopasowania:

$$\frac{\partial W}{\partial a_1} = -2 \sum_{i=1}^N \frac{y_i - a_1 - a_2 x_i}{\sigma_i^2} = 0 \quad (11.6)$$

$$\frac{\partial W}{\partial a_2} = -2 \sum_{i=1}^N \frac{x_i (y_i - a_1 - a_2 x_i)}{\sigma_i^2} = 0 \quad (11.7)$$

gdzie  $S = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2}$ ,  $S_x = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{\sigma_i^2}$ ,  $S_y = \sum_{i=1}^N \frac{y_i}{\sigma_i^2}$ ,  $S_{xx} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i^2}{\sigma_i^2}$ ,  $S_{xy} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i y_i}{\sigma_i^2}$ .

Równania (11.6) i (11.7) można teraz zapisać jako



$$a_1 S + a_2 S_x = S_y \quad (11.8)$$

$$a_1 S_x + a_2 S_{xx} = S_{xy} \quad (11.9)$$

Rozwiązując powyższy układ równań otrzymujemy

$$a_1 = \frac{S_{xx} S_y - S_x S_{xy}}{\Delta} \quad (11.10)$$

$$a_2 = \frac{S_{xy} S - S_x S_y}{\Delta} \quad (11.11)$$

gdzie  $\Delta = SS_{xx} - S_x^2$ . Znalezione rozwiązania pozwalają na określenie poszukiwanych wartości parametrów  $a_1$  i  $a_2$ . Następnie, korzystając z zależności:

$$\sigma_f^2 = \sum_{i=1}^N \sigma_i \left( \frac{\partial f}{\partial y_i} \right) \quad (11.12)$$

wyznacza się odchylenia standardowe oszacowanych parametrów:

$$\sigma_{a_1}^2 = \frac{S_{xx}}{\Delta} \quad (11.13)$$

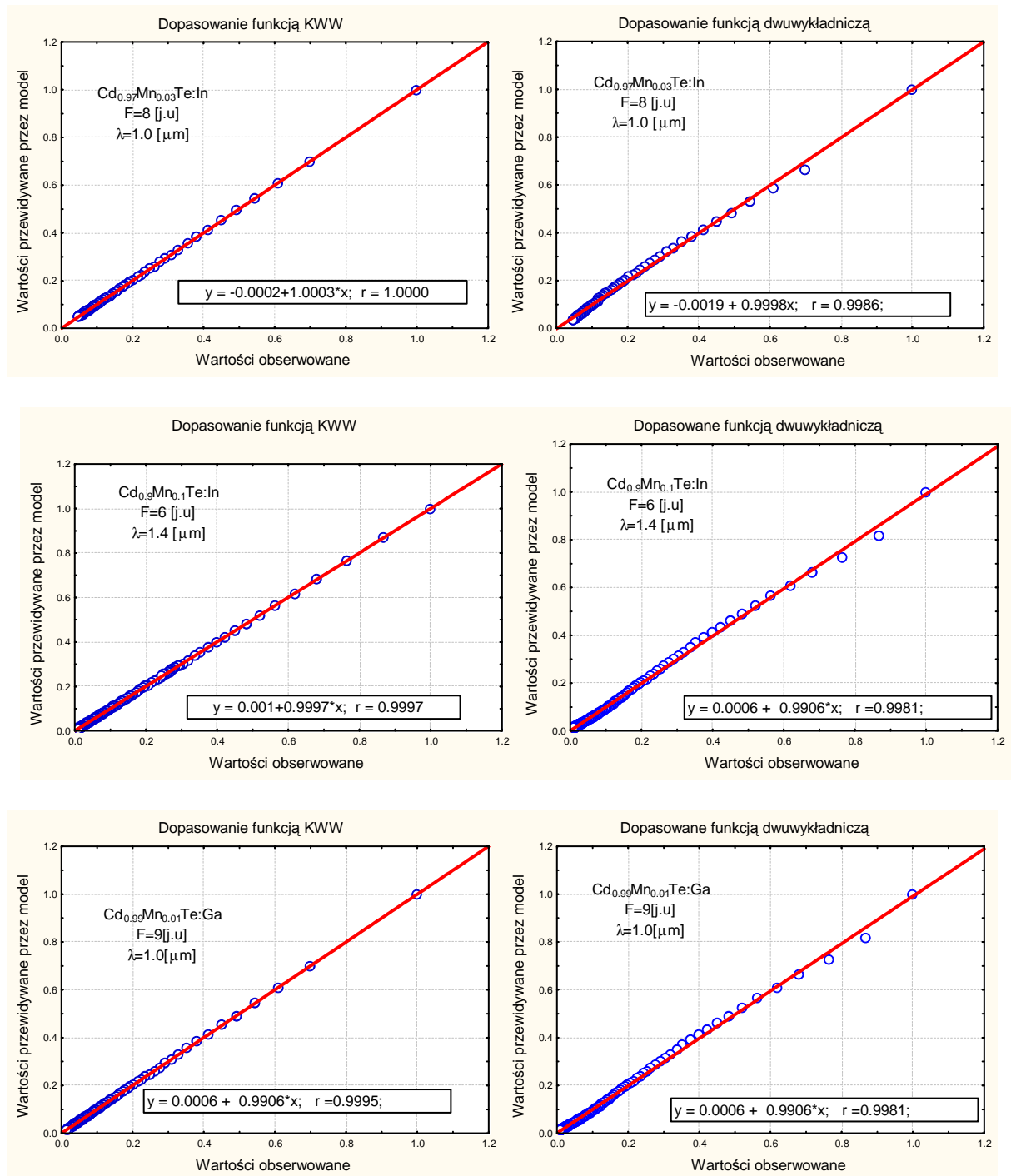
$$\sigma_{a_2}^2 = \frac{S}{\Delta}. \quad (11.14)$$

Na podstawie opisanej aproksymacji można również oszacować współczynnik korelacji

$$R = -\frac{S_x}{\sqrt{SS_{xx}}}. \quad (11.15)$$

W celu porównania jakości dokonanych dopasowań przeanalizowano wartości współczynników korelacji i funkcji strat uzyskane dla dwuwykładniczej funkcji relaksacji  $\Phi_2$  oraz funkcji relaksacji  $\Phi_{kww}$ . W analizie porównawczej dodatkowo uwzględniono także tzw. proporcję wariancji zmiennej zależnej wyjaśnionej przez zastosowany model dopasowania. Wielkość ta opisana jest poprzez stosunek wariancji zmiennej opisywanej przez model spowodowanej resztami regresyjnymi oraz całkowitej wariancji zmiennej zależnej [41, 77]. Uzyskane wartości wymienionych parametrów zamieszczono w dodatku 3. Ponadto przeanalizowano także tzw. wykresy rozrzutu, gdzie pod pojęciem wykresu rozrzutu rozumiemy wykres zależności danych doświadczalnych względem wartości otrzymanych w rezultacie dopasowania wyników empirycznych konkretną zależnością teoretyczną. Im lepsze jest dopasowanie punktów na tym wykresie za pomocą funkcji liniowej, tym lepiej świadczy

to o jakości dopasowania. Na rys. 11.4 pokazano przykładowe wykresy rozrzutu pozwalające porównać rezultaty dopasowania danych funkcją KWW oraz funkcją dwuwykładniczą.



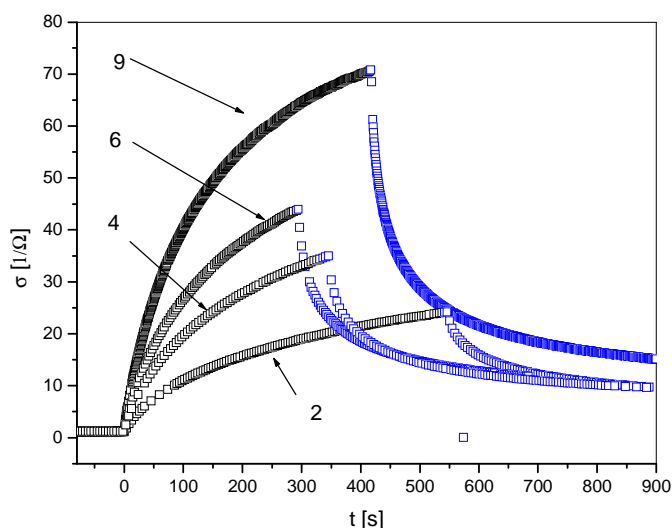
Rys.11.4. Analiza przykładowych wykresów rozrzutu.

W przypadku wszystkich analizowanych fotokinetyk, dla każdej z badanych próbek, stwierdzono niewielkie różnice pomiędzy wartościami parametrów określających jakość dopasowań danych doświadczalnych za pomocą obu porównywanych funkcji. Nie mniej

jednak nieznacznie lepsze wyniki uzyskano dla funkcji relaksacji KWW. Fakt, iż różnice w wartościach parametrów takich jak funkcja strat i współczynnik korelacji są nieduże związane jest z tym, że znacząco odmienny przebieg obu funkcji jest widoczny jedynie dla krótkich czasów. W miarę jak rośnie czas obserwacji przebiegi funkcji dwuwykładniczej i KWW pokrywają się. Skutecznym narzędziem dla celów analizy porównawczej okazało się badanie wykresów rozrzutu gdyż ich przebieg odzwierciedlił w zadowalający sposób istniejące różnice pomiędzy dopasowaniami fotokinetyk zarówno w przypadku ich narostów jak i zaników. Reasumując: otrzymane dla domieszkowanego galem i indem  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  kinetyki fotoprzewodnictwa i fotopojemności są niewykładnicze; na poziomie funkcji relaksacji lepszym wydaje się być dopasowanie danych funkcją KWW.

## 11.2 Analiza pochodnej czasowej mierzonych fotokinetyk. Charakterystyki funkcji odpowiedzi

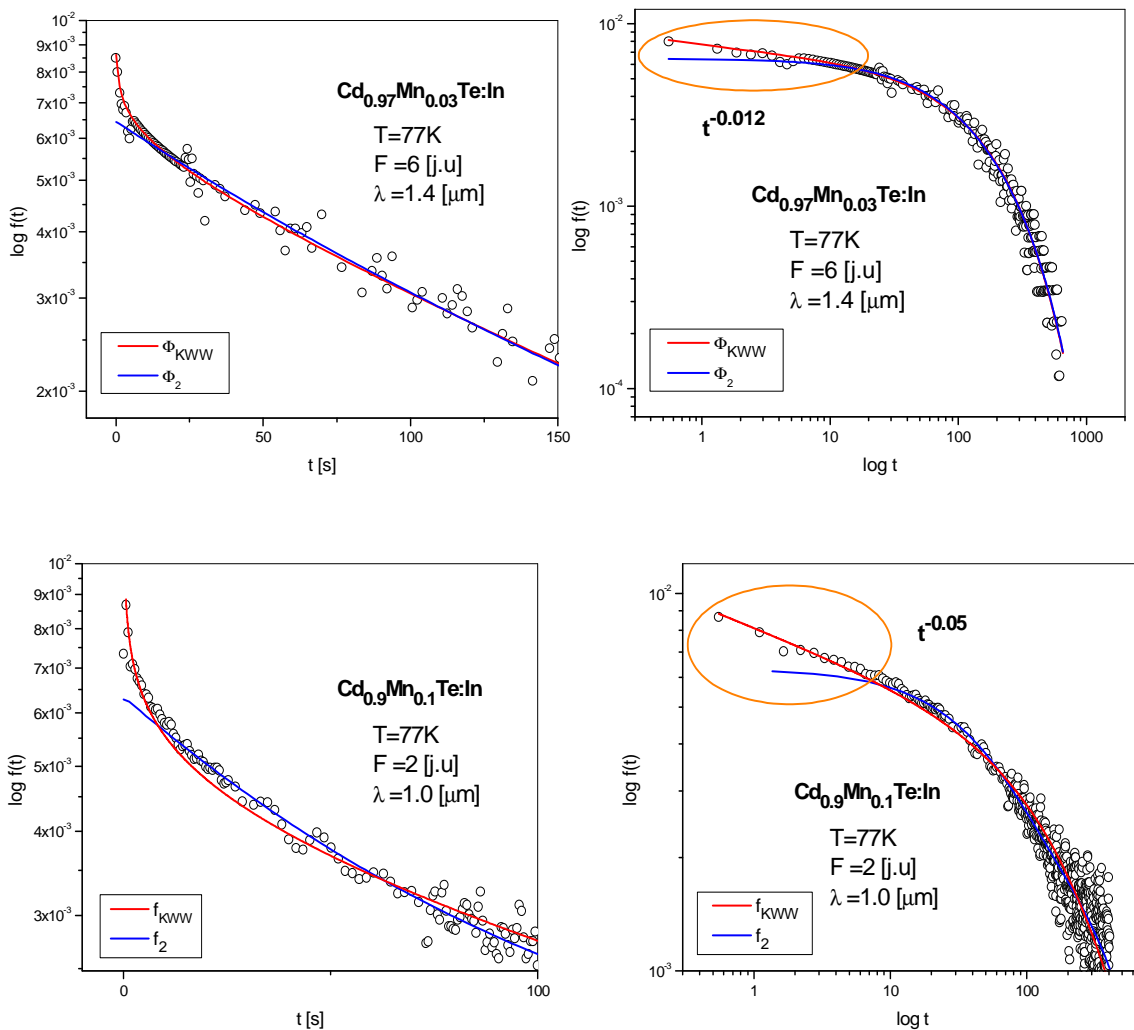
W rozdziale zamieszczono przykładowe rezultaty analizy pochodnej czasowej fotokinetyk. Przebieg pochodnej zbadano zarówno dla narostów jak i zaników fotoprzewodnictwa oraz fotopojemności. Na rys. 11.5 pokazano przykładowe czasowe przebiegi fotoprzewodnictwa w funkcji strumienia oświetlenia. Kolorem czarnym zaznaczono jego narost natomiast kolorem niebieskim – zanik. Dane na wykresie są wartościami nienormowanymi. Obliczenie pochodnej zostało poprzedzone zastosowaniem procedury normowania danych.

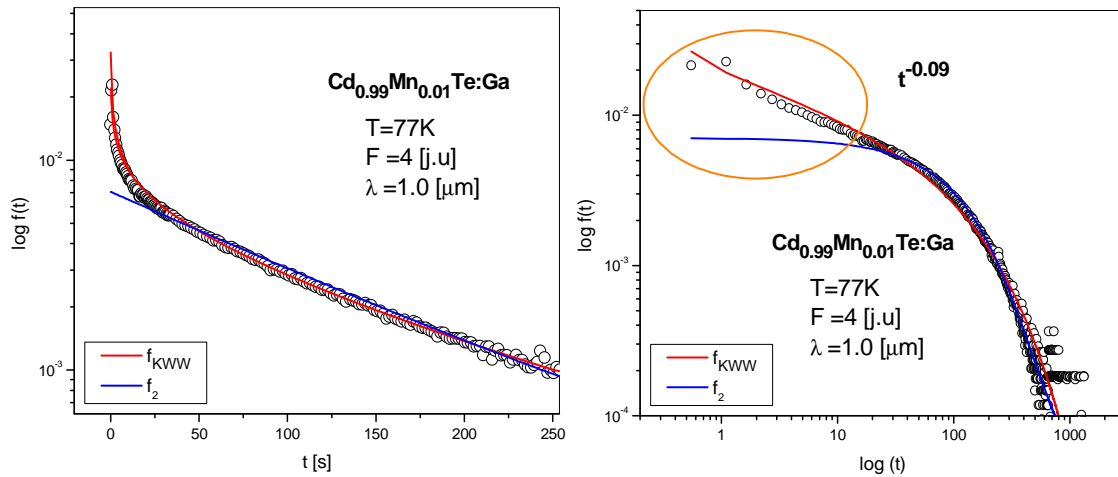


Rys. 11.5. Kinetyki fotoprzewodnictwa zmierzone dla  $Cd_{0,9}Mn_{0,1}Te$  w  $T=77K$  dla różnych wartości strumienia fotonów ( $F_1=2[j.u.]$ ,  $F_2=4[j.u.]$ ,  $F_3=6[j.u.]$ ,  $F_4=9[j.u.]$ ).

### 11.2.1 Analiza kinetyki narostów fotoprzewodnictwa i fotopojemności

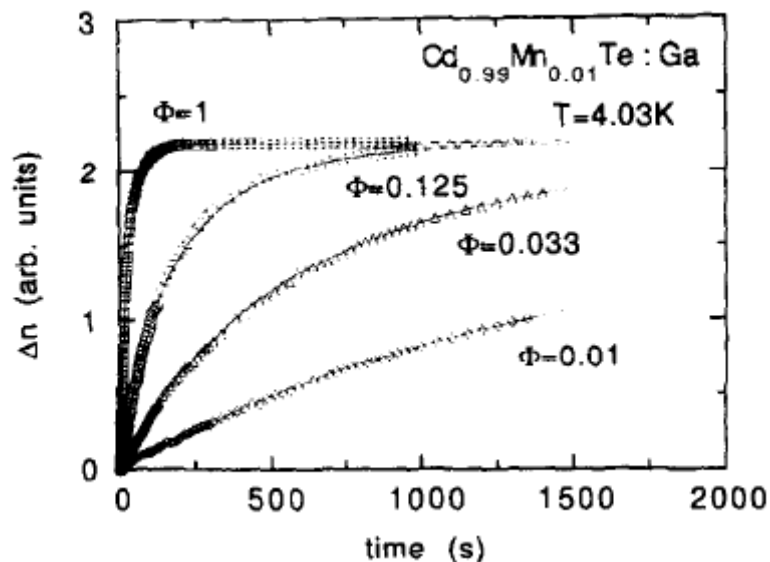
Rozważmy ujemną pochodną czasową funkcji i relaksacji  $\Phi(t)$  zdefiniowanej w rozdziale 7. Pochodna ta nosi nazwę funkcji odpowiedzi  $f(t) = -\frac{d\Phi(t)}{dt}$ . Na rys. 11.6 pokazano w skali półlogarytmicznej i podwójnie logarytmicznej przebieg pochodnych czasowych obliczonych na podstawie kinetyki fotoprzewodnictwa zmierzonej dla badanych materiałów. Poniższe wykresy pokazują, iż funkcja KWW dobrze oddaje przebieg punktów eksperymentalnych, podczas gdy dopasowanie za pomocą funkcji dwuwykładniczej odchyła się od punktów pomiarowych. Efekt ten jest szczególnie dobrze widoczny w skali podwójnie logarytmicznej. Co więcej w skali tej można zauważyć, iż dla krótszych czasów obserwuje się prawo potęgowe. Ta specyficzna cecha pozostaje niezauważona, kiedy ograniczy się analizę jedynie do poziomu funkcji relaksacji, co jest powszechnie stosowaną praktyką. Krótkoczasowe prawo potęgowe  $t^{-(1-\alpha)}$  w odpowiedzi relaksacyjnej badanych materiałów zaobserwowane zostało w przypadku  $\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Te:In}$ ,  $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In}$  oraz  $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Te:Ga}$ . Wartość współczynnika  $\alpha$  mieści się w przedziale  $(0,1)$  i jest charakterystyczna dla danego materiału.





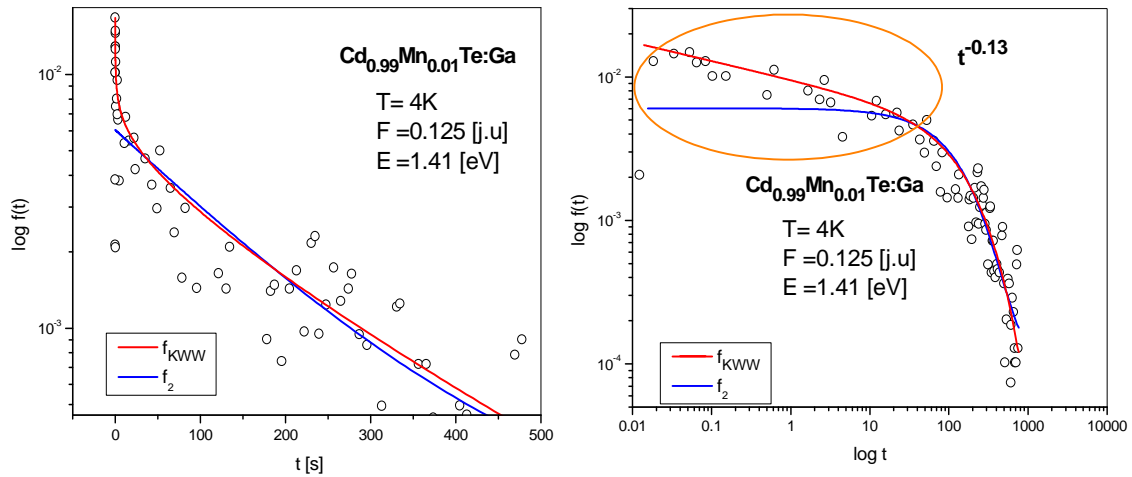
Rys.11.6. Dopasowania pochodnej czasowej danych eksperymentalnych funkcją KWW oraz funkcją dwuwykładniczą. Dane pochodzą z kinetyki narostu fotoprzewodnictwa.

Charakterystyczne krótkoczasowe prawo potęgowe widoczne jest nie tylko w badanych na potrzeby niniejszej pracy kinetykach. Funkcja odpowiedzi obliczona na podstawie danych opublikowanych w [65] także posiada prawo potęgowe dla krótkich czasów. Rys. 11.7 prezentuje wyniki pomiarów kinetyk fotoprzewodnictwa uzyskane przez Stankiewicz dla  $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Te:Ga}$  zmierzone w temperaturze 4K, przy ustalonej energii fotonów 1.41eV dla różnych wartości strumienia  $F$  [j.u.].



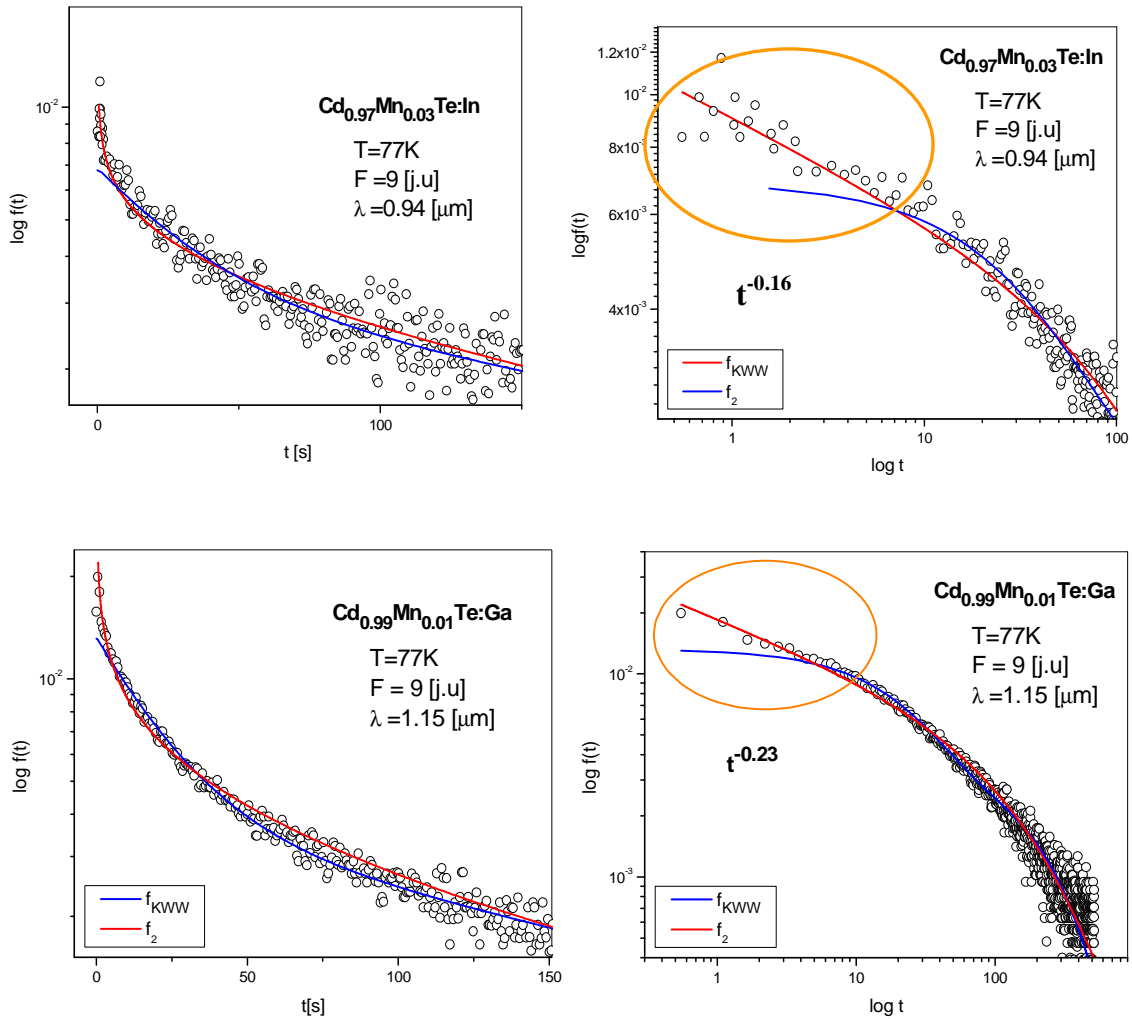
Rys.11.7. Kinetyki fotoprzewodnictwa zmierzone dla  $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Te:Ga}$  w temperaturze  $T=4\text{K}$ , przy ustalonej energii fotonów 1.41eV dla różnych wartości strumienia  $F$  [j.u.] [65].

Przykładowy przebieg funkcji odpowiedzi, dla którego dobrze widoczne jest krótkoczasowe prawo potęgowe pokazano na rys.11.8.



Rys.11.8. Dopasowania pochodnej pomiarów kinetyki narostu fotoprzewodnictwa dla  $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Te:Ga}$  wykonanych dla ustalonej energii fotonów i różnych wartości strumienia oświetlenia [65].

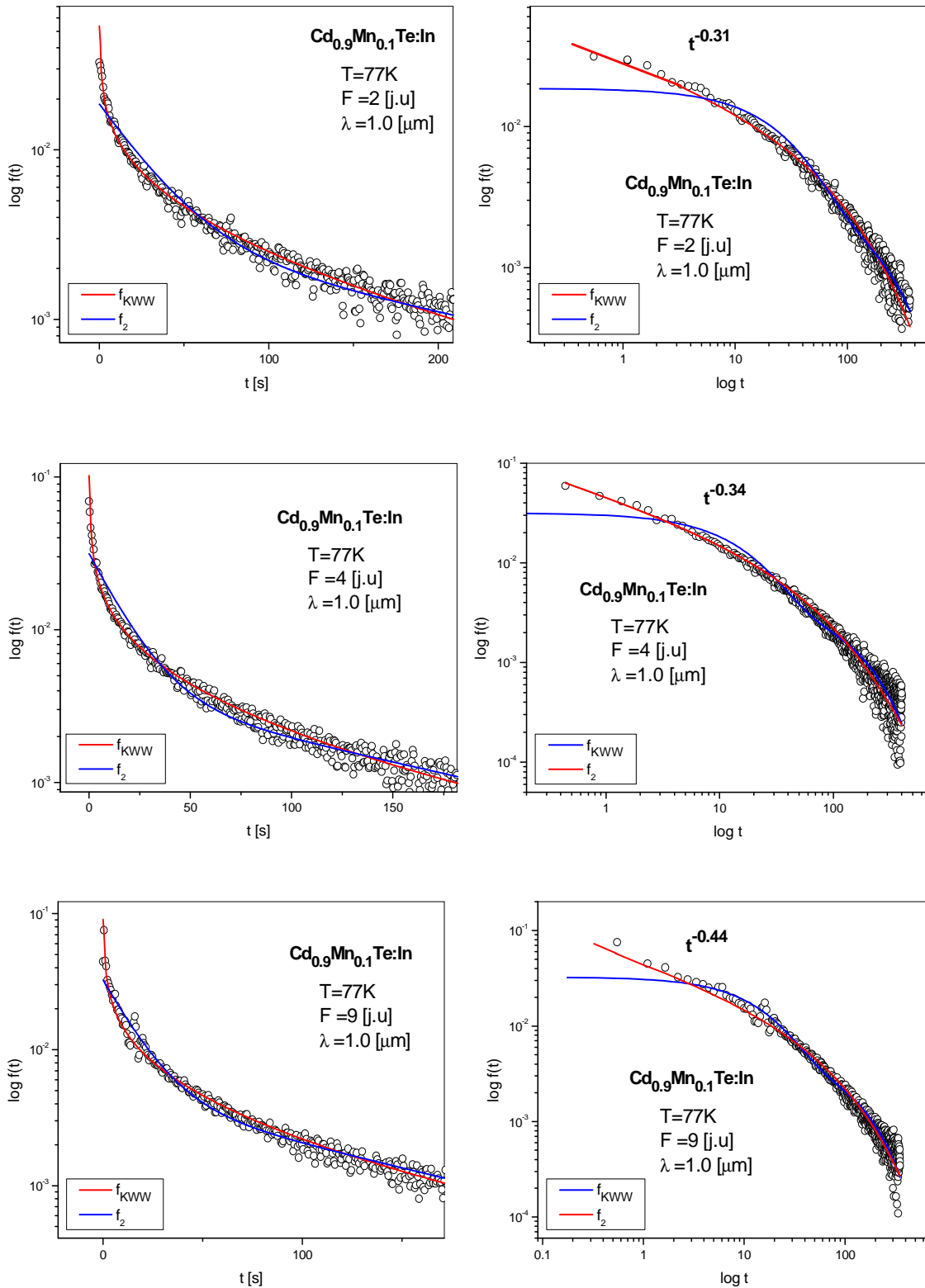
Poniżej pokazano przebiegi funkcji odpowiedzi reprezentatywne dla badanych materiałów. Pochodne czasowe zostały obliczone w oparciu o pomiary pojemności po wcześniejszym oświetleniu materiału. Jak widać charakterystyczne krótkoczasowe prawo potęgowe widoczne jest także w pomiarze kinetyki fotopojemności.



Rys.11.9. Dopasowania pochodnej czasowej danych eksperymentalnych funkcją KWW oraz funkcją dwuwykładniczą. Dane pochodzą z pomiarów narostu fotopojemności.

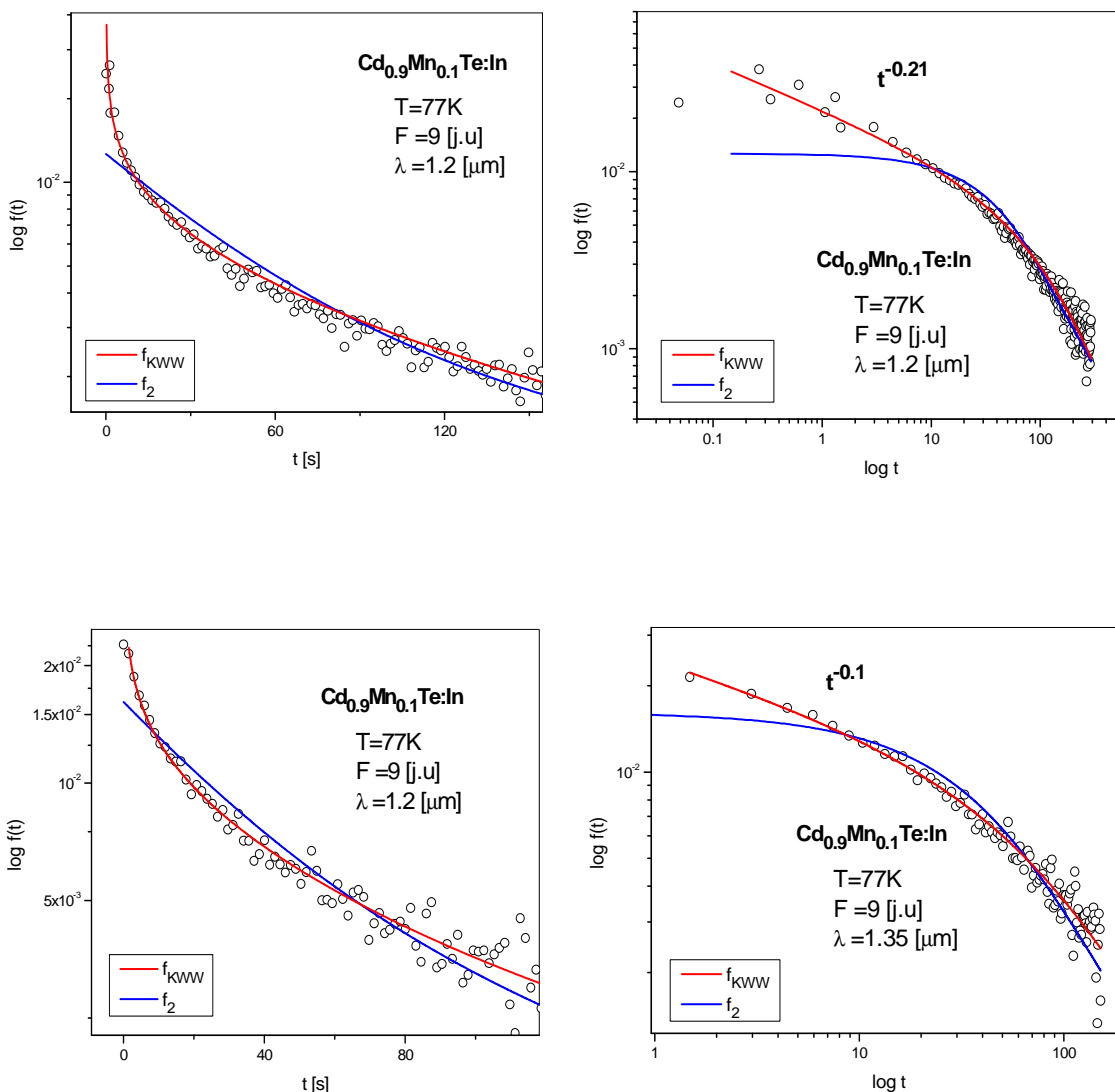
### 11.2.2 Analiza kinetyki zaników fotoprzewodnictwa i fotopojemności w $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$

Krótkoczasowe prawo potęgowe obserwuje się nie tylko w przypadku kinetyk narostu fotoprzewodnictwa i fotopojemności, a także w badanych kinetykach zaniku tych wielkości fizycznych. Pomiar zaniku fotopojemności wykonano dla próbki  $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$ . Rys. 11.10 i 11.11 pokazują pochodną czasową funkcji relaksacji obliczoną dla różnych wartości strumienia fotonów użytego w eksperymencie (rys.11.10) oraz różnych długości fal (rys.11.11). Dane zostały dopasowane funkcją dwuwykładniczą oraz funkcją KWW. Na wykresach w skali podwójnie logarytmicznej widoczne jest krótkoczasowe prawo potęgowe.



Rys.11.10. Dopasowania pochodnej czasowej kinetyki zaniku fotoprzewodnictwa w Cd<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>Te:In w funkcję KWW oraz funkcją dwuwykładniczą  $f_2$ . Pomiary wykonano dla ustalonej długości fali  $\lambda$  oraz różnych strumieni fotonów F.





Rys.11.11. Dopasowania pochodnej czasowej kinetyki zaniku fotopojemności w  $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In}$  w funkcję KWW oraz funkcję dwuwykładniczą  $f_2$ . Pomiary wykonano dla ustalonego strumienia fotonów  $F$  oraz różnych długości fal  $\lambda$ .

Analiza danych doświadczalnych na poziomie funkcji odpowiedzi pokazuje, iż mierzona odpowiedź relaksacyjna badanych materiałów posiada właściwość krótkoczasowego prawa potęgowego  $t^{-(\alpha-1)}$ ,  $\alpha \in (0,1)$ . Jak pokazuje przeprowadzona analiza, takie zachowanie dobrze opisuje funkcja KWW. Funkcja ta dobrze oddaje przebieg danych doświadczalnych zarówno na poziomie funkcji relaksacji jak i na poziomie jej pochodnej. Zatem jedynie zastosowanie opisu za pomocą funkcji odpowiedzi KWW pozwala na wyjaśnienie źródeł krótkoczasowego prawa potęgowego obserwowanego w mierzonej odpowiedzi relaksacyjnej badanych  $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Te:Ga}$ ,  $\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Te:In}$  i  $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In}$ .

W powyższym rozdziale uzasadniono propozycję wykorzystania funkcji KWW dla opisu fotokinetyk w  $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Te:Ga}$ ,  $\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Te:In}$  oraz  $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In}$  w miejsce standardowo stosowanego dopasowania za pomocą sumy dwóch członów wykładniczych. Dla wyjaśnienia źródeł pochodzenia obserwowanego prawa potęgowego celowym jest wprowadzenie probabilistycznej interpretacji funkcji relaksacji. Podejście to pozwala na wyciągnięcie wniosków dotyczących stochastycznej natury badanych układów fizycznych.

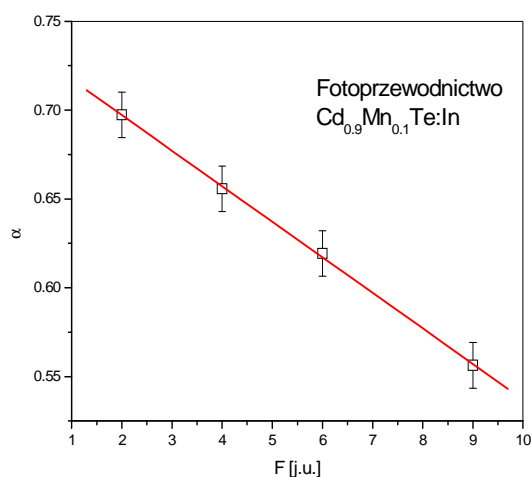
## 12. Analiza parametrów dopasowania danych eksperymentalnych za pomocą funkcji KWW

W rozdziale zostały zebrane rezultaty otrzymane w wyniku dopasowania danych doświadczalnych (pomiaru kinetyk fotoprzewodnictwa i fotopojemności) uzyskanych dla  $\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Te}:\text{In}$ ,  $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}$  oraz  $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Te}:\text{Ga}$  (dla obu badanych próbek – K1-C i K1-X) funkcją relaksacji KWW.

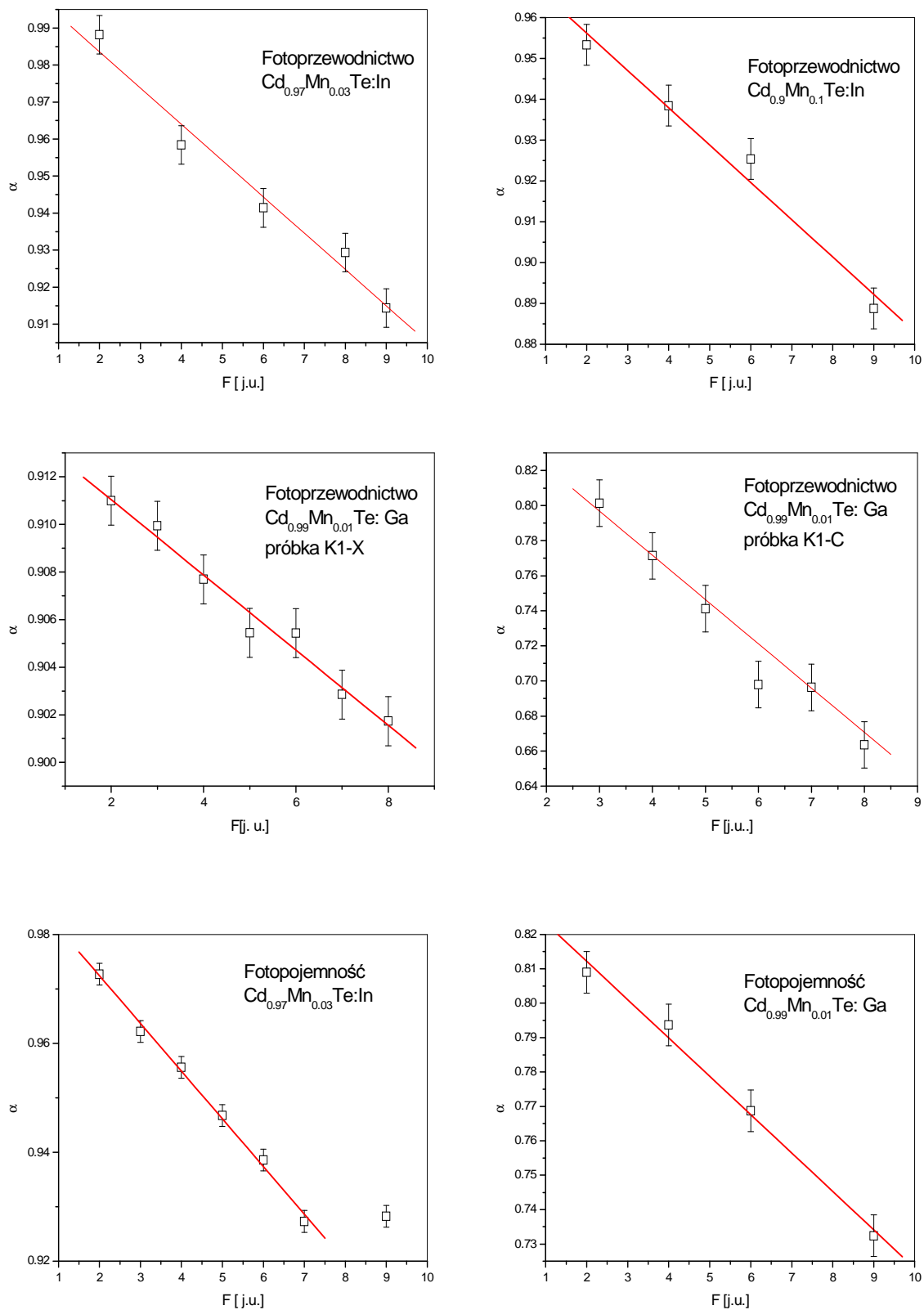
### 12.1 Badanie zależności $\alpha = f(F)$

Na rysunkach 12.1 i 12.2 pokazano zależność parametru  $\alpha$  w funkcji strumienia fotonów  $F$  użytego w eksperymencie. Dla wszystkich materiałów zależność  $\alpha = f(F)$  jest liniowa, przy czym obserwuje się wyraźny spadek wartości  $\alpha$  wraz ze wzrostem strumienia oświetlenia.

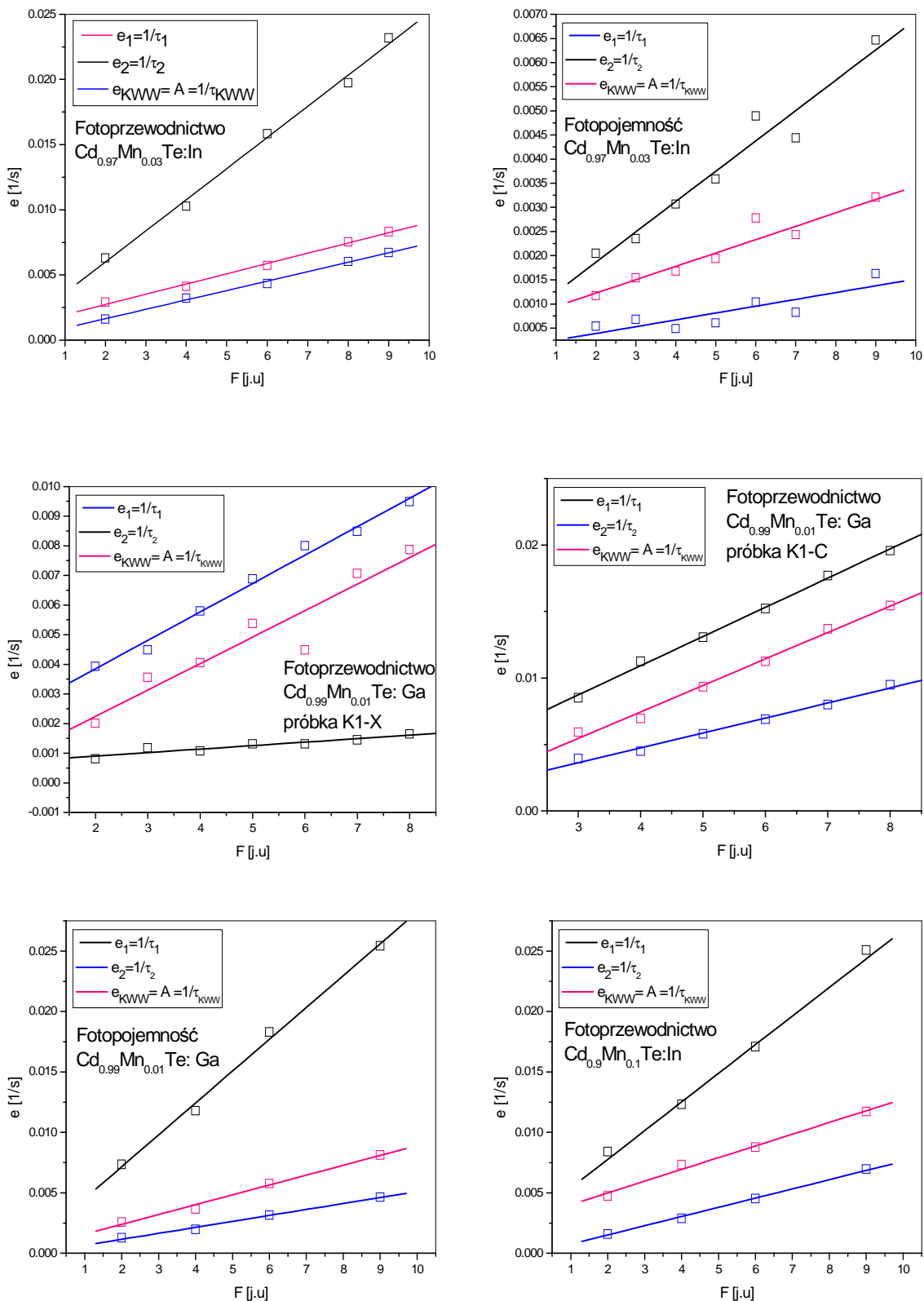
Na rys.12.3 i 12.4 porównano wartości szybkości emisji  $e_{KWW}$  uzyskane na podstawie dopasowania funkcją KWW z wartościami szybkości emisji  $e_1$  i  $e_2$  obliczonymi w oparciu o model dwustopniowej fotojonizacji centrum DX. Można zaobserwować, że wartość szybkości emisji  $e_{KWW}$  rośnie liniowo wraz ze wzrostem intensywności oświetlenia materiału i co więcej jest umiejscowiona pomiędzy szybkościami emisji  $e_1$  i  $e_2$ .



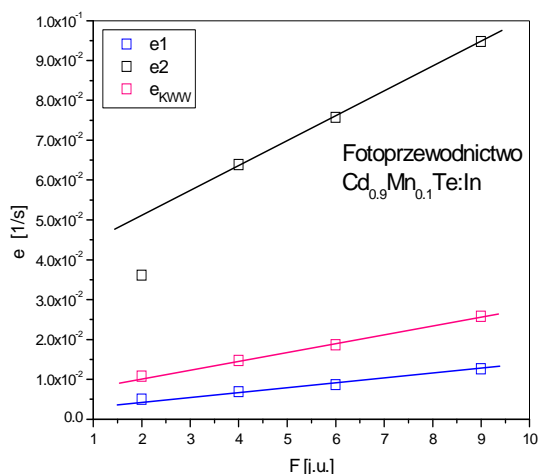
Rys.12.1. Zależność wartości parametru  $\alpha$  od wartości strumienia fotonów  $F$ . Wartości uzyskane z dopasowania kinetyk zaniku fotoprzewodnictwa dla  $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}$ .



Rys.12.2. Zależność wartości parametru  $\alpha$  od strumienia fotonów  $F$ . Wartości uzyskane z dopasowania kinetyk narostu fotoprzewodnictwa i fotopojemności w badanych materiałach.



Rys.12.3. Porównanie szybkości emisji wyznaczonej na podstawie dopasowania danych funkcją KWW z szybkościami emisji obliczonymi z modelu dwustopniowej fotojonizacji centrum DX. Wartości uzyskane z dopasowania kinetyk narostu fotoprzewodnictwa i fotopojemności w badanych materiałach.



Rys.12.4. Porównanie szybkości emisji wyznaczonej na podstawie dopasowania danych funkcją KWW z szybkościami emisji obliczonymi z modelu dwustopniowej fotojonizacji centrum DX. Wartości uzyskane z dopasowania kinetyk zaniku fotoprzewodnictwa dla  $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}:\text{In}$ .

## 12.2 Podsumowanie

Na podstawie wyników przedstawionych w poniższym rozdziale można poczynić następujące spostrzeżenia: po pierwsze uzyskane w wyniku dopasowania danych funkcją KWW wartości parametru  $\alpha$  zawierają się w przedziale  $(0,1)$ , co jest zgodne z oczekiwaniami. Po drugie dopasowania są jednoznaczne, tzn. dla danej kinetyki można dobrać tylko jedną parę parametrów  $\alpha$  i  $A$ , która pozwala na skonstruowanie krzywej teoretycznej poprawnie oddającej przebieg punktów doświadczalnych. Wartość parametru  $\alpha$ , opisującego dyspersyjność ośrodka, maleje liniowo w granicach błędu dopasowania wraz ze wzrostem strumienia oświetlenia  $F$ . Zachowanie to zaobserwowano dla wszystkich badanych próbek w przypadku analizy narostu jak i zaniku fotokinetyk.

Wartości szybkość emisji  $e_{kww}$  rosną liniowo wraz ze wzrostem strumienia  $F$  w przypadku wszystkich badanych materiałów. Wzrost ten widoczny jest zarówno w pomiarach kinetyk narostu i zaniku fotoprzewodnictwa jak i w przypadku analizowanych kinetyk narostu fotopojemności. Charakterystycznym jest także fakt, że wartości szybkości emisji otrzymanych z dopasowania funkcją KWW zawarte są pomiędzy wartościami szybkości emisji  $e_1$  i  $e_2$  wyznaczonymi w oparciu o dopasowanie funkcją dwuwykładniczą mającą swoje uzasadnienie w modelu dwustopniowej fotojonizacji centrum DX.

### 13. Wyznaczenie energii fotojonizacji centrów DX

W oparciu o parametry uzyskane na podstawie dopasowania zmierzonych fotokinetyk za pomocą funkcji KWW oraz zależności funkcyjnej wynikającej z modelu dwustopniowej fotojonizacji centrum DX, wyznaczono przekrój optyczny na fotojonizację defektów obecnych w badanych materiałach. Celem porównania wartości energii fotojonizacji centrów DX wykonano dopasowanie spektralnej zależności przekroju optycznego za pomocą modelu Langerera i Jarosa.

W przypadku, gdy dane doświadczalne analizowane są z wykorzystaniem modelu dwustopniowej fotojonizacji centrum DX dopasowanie zależności teoretycznej (4.7) do wyników eksperymentalnych pozwala wyznaczyć szybkości emisji  $e_1$  i  $e_2$  odpowiadające „krótszej” i „dłuższej” stałej czasowej. Dopasowanie kinetyk za pomocą funkcji KWW umożliwia wyznaczenie szybkości emisji  $e_{KWW} = A = 1/\tau_{KWW}$  (patrz wzór (7.4)).

W poniższej tabeli zestawione zostały parametry dopasowania spektralnej zależności przekroju czynnego z wykorzystaniem modelu Jarosa. Symbole wykorzystane w tabeli oznaczają odpowiednio:  $d_{FC}$  - przesunięcie Francka-Conzona,  $E_F$  - energię Fermiego,  $E_g$  - szerokość przerwy wzbronionej,  $E_A$  - energię aktywacji,  $E_{ph}$  - energię fononów,  $E_o^1$ ,  $E_o^2$ ,  $E_o^{KWW}$  są wartościami energii fotojonizacji.

Tab.13.1. Zestawienie wartości parametrów dopasowania spektralnej zależności przekroju czynnego za pomocą modelu Langerera. Wartości energii wyrażono w elektronowoltach.

Model Jarosa								
	$E_F$	$E_g$	$E_A$	$E_{ph}$	Fotoprzewodnictwo		Fotopojemność	
					$E_o^1$	$d_{FC}$	$E_o^2$	
Cd <sub>0,97</sub> Mn <sub>0,03</sub> Te:In	9	1,6	5	0,005	$E_o^1$	0,81	0,87	0,83
					$E_o^2$	0,85	0,93	0,70
					$E_o^{KWW}$	0,84	0,88	0,93
Cd <sub>0,9</sub> Mn <sub>0,1</sub> Te:In	9	1,6	5,2	0,005	$E_o^1$	0,61	0,72	-
					$E_o^2$	0,87	0,83	-
					$E_o^{KWW}$	0,65	0,67	-
Cd <sub>0,99</sub> Mn <sub>0,01</sub> Te:Ga K1-C	9	1,5	5	0,005	$E_o^1$	0,88	1,17	0,78
					$E_o^2$	0,93	1,02	1,02
					$E_o^{KWW}$	0,90	1,05	0,87

W tab.13.2 zebrano wartości energii fotojonizacji optycznej  $E_o^1$  poziomu o długiej stałej czasowej (związanej z przekrojem  $\sigma_1$  i odpowiadającej mu szybkości emisji  $e_1$ ) oraz energii  $E_o^2$  poziomu o krótkiej stałej czasowej (związanej z przekrojem  $\sigma_2$  i odpowiadającej

mu szybkości emisji  $e_2$ ). Umieszczono także wartości parametrów poszerzenia fononowego odpowiadających przejściu centrum DX ze stanu podstawowego do stanu neutralnego  $E_b^2$  oraz ze stanu neutralnego do stanu końcowego  $E_b^1$ . Parametry te porównano z wartością energii fotojonizacji wyznaczoną na podstawie dopasowania zależności  $\sigma_{KWW} = f(h\nu)$ . Wartości przekrojów czynnych  $\sigma_{KWW}$  wyliczone zostały w oparciu o rezultaty dopasowania danych funkcją KWW. W tym przypadku energię fotojonizacji oznaczono symbolem  $E_o^{KWW}$ , zaś parametr poszerzenia fononowego jako  $E_b^{KWW}$ .

Tab.13.2. Zestawienie wartości parametrów dopasowania spektralnej zależności przekroju czynnego za pomocą modelu Langerera. Wartości energii wyrażono w elektronowoltach.

Model Langerera			
	Fotoprzewodnictwo		Fotopojemność
	Cd <sub>0.97</sub> Mn <sub>0.03</sub> Te:In	$E_o^1$	0,85
$E_B^1$		0,10	0,20
$E_o^2$		0,90	0,70
$E_B^2$		0,16	0,11
$E_o^{KWW}$		0,88	0,90
$E_B^{KWW}$		0,13	0,26
Cd <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> Te:In	$E_o^1$	0,73	-
	$E_B^1$	0,13	-
	$E_o^2$	0,80	-
	$E_B^2$	0,10	-
	$E_o^{KWW}$	0,64	-
	$E_B^{KWW}$	0,18	-
Cd <sub>0.99</sub> Mn <sub>0.01</sub> Te:Ga K1-C	$E_o^1$	1,02	1,02
	$E_B^1$	0,12	0,30
	$E_o^2$	1,15	0,68
	$E_B^2$	0,21	0,18
	$E_o^{KWW}$	1,04	0,85
	$E_B^{KWW}$	0,11	0,17

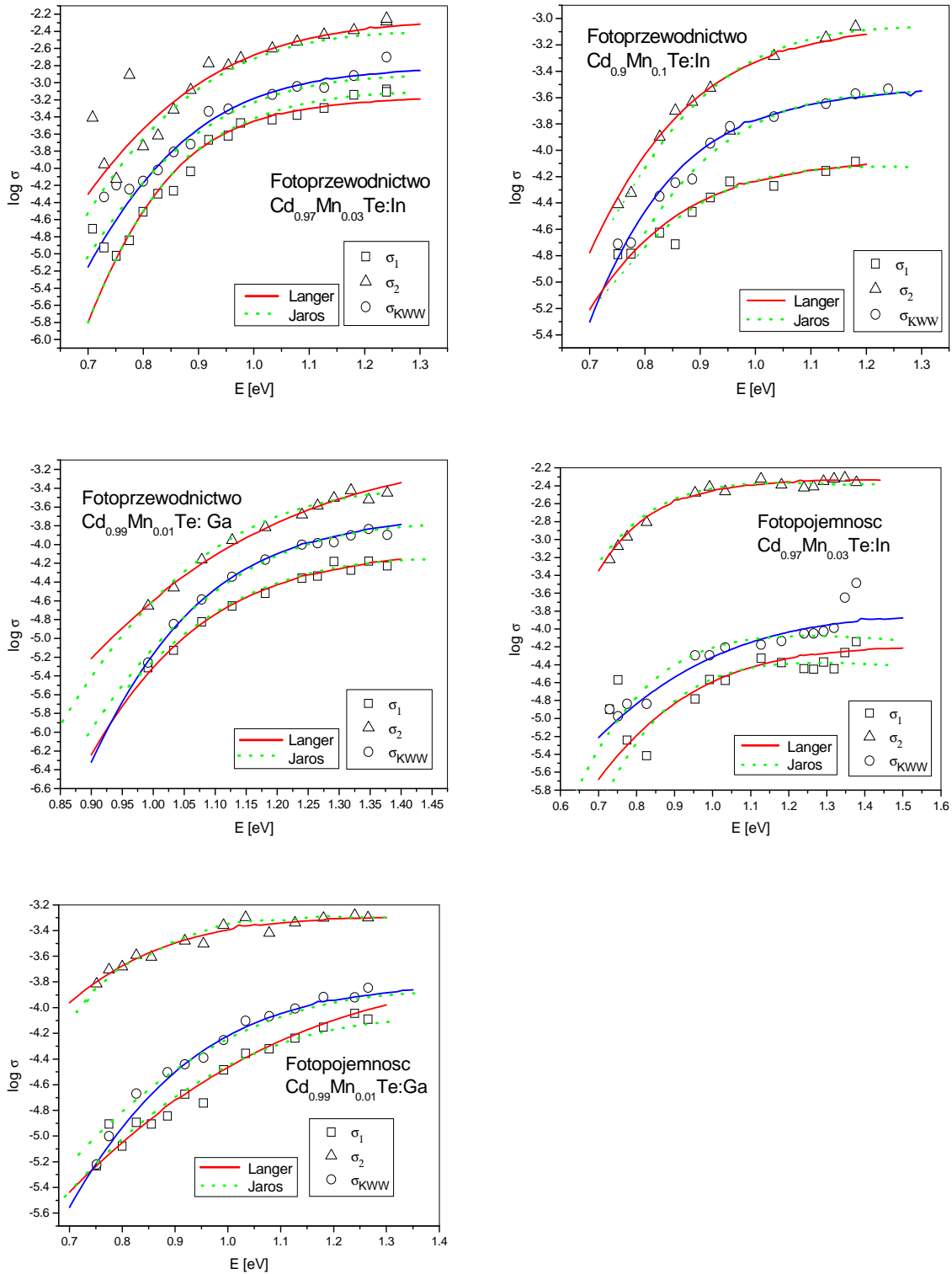
Wartości energii przedstawione w tab.13.1 i 13.2 wyrażone zostały w elektronowoltach.

Rezultaty zebrane w powyższych tabelach świadczą o tym, że uzyskano zadowalającą zgodność wartości energii fotojonizacji wyznaczonych za pomocą modelu Langerera i Jarosa.

Na rys.13.1 zilustrowano zależność  $\sigma = f(h\nu)$ . Linie ciągłe na wykresach odpowiadają dopasowaniu danych za pomocą modelu Langerera, zaś linie przerywane stanowią rezultat dopasowania wyników z zastosowaniem modelu Jarosa. Na wykresach porównano zależności przekroju optycznego wyznaczonego na bazie modelu dwustopniowej fotojonizacji



z wartościami otrzymanymi z dopasowania danych funkcją KWW. Charakterystycznym jest fakt, iż we wszystkich analizowanych przypadkach wartości przekroju  $\sigma_{KWW}$  leżą pomiędzy przekrojami związanymi z procesem wolnym  $\sigma_1$  oraz szybkim  $\sigma_2$ .



Rys.13.1. Spektralna zależność optycznego przekroju czynnego.

Wyniki pomiaru energii fotojonizacji pozwalają sądzić, że procesy fotojonizacji zachodzą przy udziale dużej liczby fononów. Świadczą o tym duże wartości parametru poszerzenia fononowego  $E_B$ . Co więcej zachodzi  $E_o^2 > E_o^1$ , a zatem w przypadku badanych materiałów wartości energii fotojonizacji stanu podstawowego są większe niż wartości energii fotojonizacji stanu pośredniego centrum DX. Ponadto, porównując wartości energii fotojonizacji oraz opublikowane w [49] wartości energii aktywacji termicznej  $E_t$  zauważyć można, że zachodzi  $E_o^1, E_o^2 > E_t$ . Związek  $E_o^{KWW} > E_t$  jest prawdziwy także w przypadku energii wyznaczonych z dopasowania kinetyk funkcją KWW. Pozwala to wnioskować o poprawności stosowanego modelu.

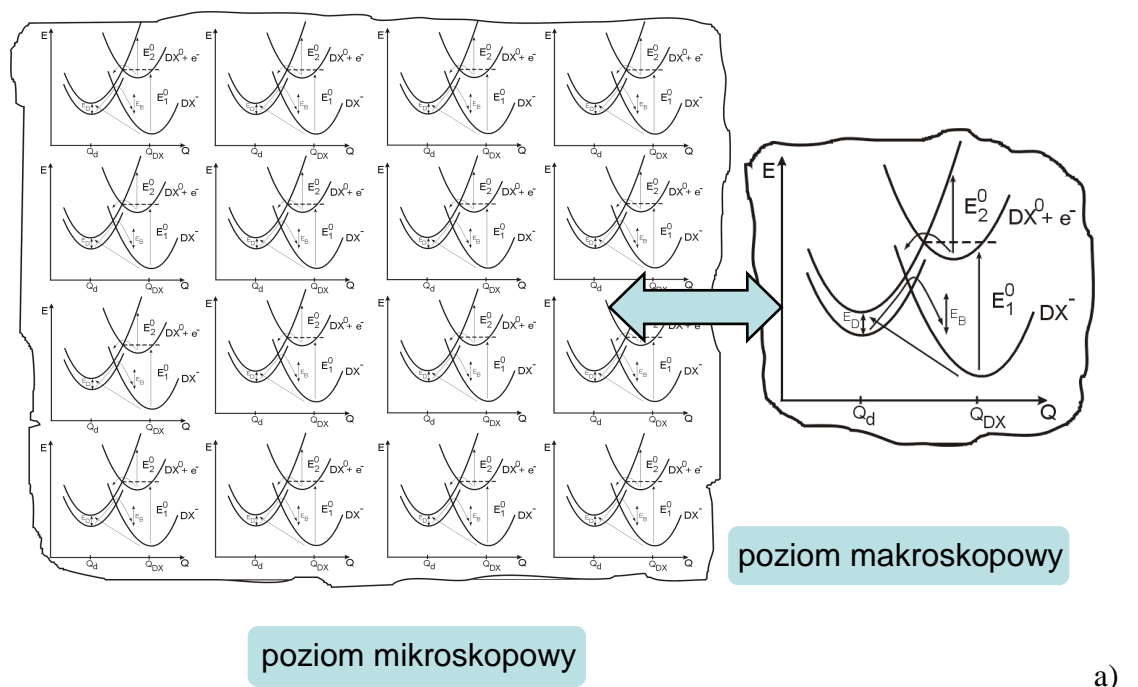
## 14. Dyskusja wyników

W pracy przeanalizowano przebiegi kinetyk fotoprzewodnictwa i fotopojemności w mieszanych kryształach  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  domieszkowanych indem oraz galem i stwierdzono ich niewykładniczy charakter. Przyczyną niewykładniczego przebiegu czasowej zależności fotoprzewodnictwa i fotopojemności może być obecność dwóch niezależnych defektów w materiale. Wówczas fotokinetyki mogą być zasymulowane sumą dwóch członów wykładniczych. Jednakże jak pokazano w rozdziale 10 (patrz tab. 10.3) dopasowanie fotokinetyk za pomocą sumy dwóch członów wykładniczych postaci  $A_1e^{-t/\tau_1} + A_2e^{-t/\tau_2}$  jest niejednoznaczne, a zatem niezbędnym dla opisu danych doświadczalnych jest zastosowanie bardziej złożonego modelu. W [50, 54, 55, 65] pokazano, że niewykładnicze przebiegi fotokinetyk w materiałach zawierających centra DX związane są z dwustopniową fotojonizacją tych centrów o ile charakteryzuje je ujemna energia korelacji Hubbarda. Wykonano więc dopasowania badanych fotokinetyk wykorzystując model dwustopniowej fotojonizacji centrum DX. Następnie podjęto próbę interpretacji wyników w ujęciu stochastycznym.

### A) Probabilistyczny opis zjawiska relaksacji

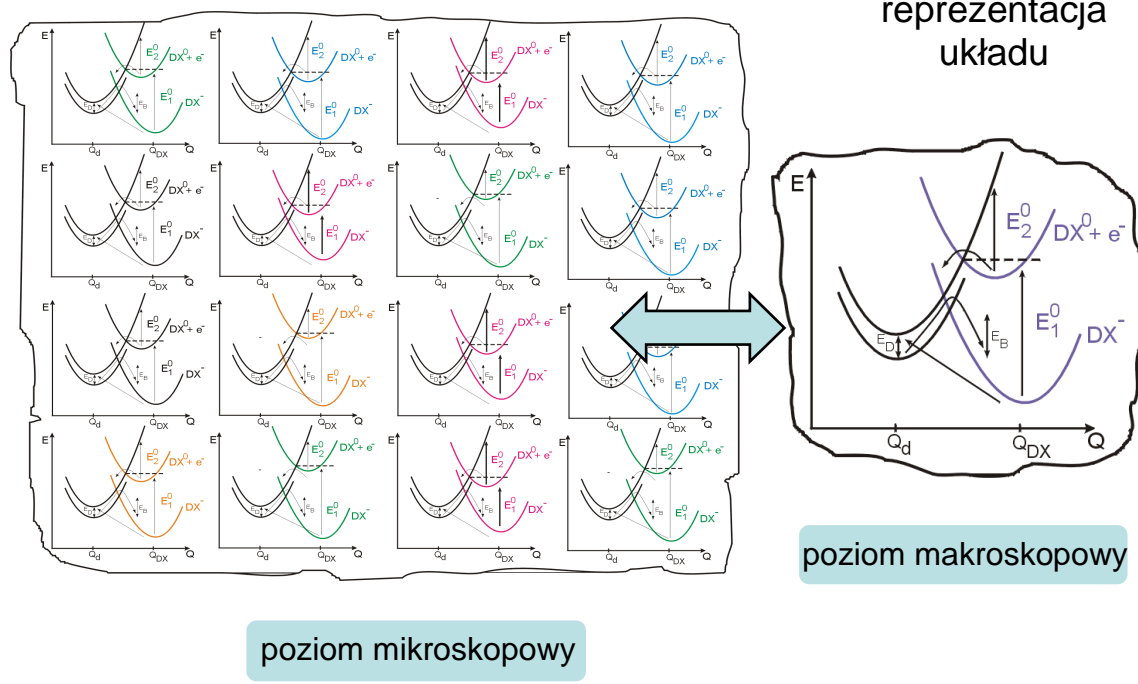
Stosując opisany w rozdziale 4 model dwustopniowej fotojonizacji centrum DX, milcząco zakładamy, że wszystkie obiekty w rozważanym systemie fizycznym (tj. centra pułapkowe) na poziomie mikroskopowym zachowują się w sposób identyczny. Tym samym model ten zakłada, że system na poziomie makroskopowym możemy reprezentować wybierając dowolnie jeden z obiektów z poziomu mikroskopowego, z uwagi na identyczność ich zachowań relaksacyjnych. Na rys. 14.1a pokazano schematycznie sytuację, gdy układ jako całość jest identyfikowany z losowo wybranym obiektem mikroskopowym. Pod pojęciem obiektu rozumiemy głęboką pułapkę (centrum typu DX), natomiast jako układ traktujemy badany półprzewodnik. Zarówno odległości pomiędzy parabolami na diagramach konfiguracyjno - koordynacyjnych tworzących układ na rys. 14.1a, jak również ich kształt jest taki sam dla wszystkich pułapek jak i w przypadku efektywnego reprezentanta układu. W rzeczywistości mamy jednak do czynienia z układem złożonym. Nie można zatem zaniedbywać losowego charakteru lokalnych własności centrów DX. Kształt diagramu konfiguracyjno – koordynacyjnego centrum DX może zależeć od różnej konfiguracji atomów w sieci, a także od lokalnego otoczenia defektu. Właściwości fizyczne obiektów wchodzących w skład układu różnią się między sobą, stąd też różny kształt i odległości pomiędzy poziomami na diagramach energetycznych na rys. 14.1b, który zakłada losowość układu na poziomie mikroskopowym. Ze względu na te różnice dowolnie wybrany obiekt z poziomu mikroskopowego nie może stanowić efektywnej reprezentacji systemu. Istnieje więc konieczność znalezienia takiej matematycznej reprezentacji układu (właściwego uśrednienia po zespole), która pozwoliłaby dobrze opisać zarówno jego lokalne jak i globalne właściwości. Okazuje się, że funkcją która w zadowalający sposób wiąże efektywne zachowanie badanego układu z losową charakterystyką obiektów, tworzących go na poziomie mikroskopowym, jest funkcja relaksacji KWW. Dlatego funkcję KWW zastosowano do dopasowania danych doświadczalnych. Otrzymane rezultaty porównano z wynikami otrzymanymi przy pomocy modelu dwustopniowej fotojonizacji. W szczególności, jak dowiodła przeprowadzona analiza, jedynie funkcja KWW opisuje właściwie fotokinetyki dla czasów krótkich. Szczegółowa informacja dotycząca wartości parametrów dopasowania fotokinetyk funkcją KWW wraz z niepewnościami ich oszacowania zawarta jest w Dodatku 4.

## Model dwustopniowej fotojonizacji



## Podejście stochastyczne

## efektywna reprezentacja układu



Rys.14.1. Schematyczne przedstawienie różnic pomiędzy modelem dwustopniowej fotojonizacji centrum DX, a podejściem stochastycznym do procesu relaksacji. a) Dowolnie wybrana pałupka reprezentuje własności układu. b) Układ reprezentuje wirtualna pałupka, o własnościach wynikających z uśrednienia po całym układzie.

Dla potrzeb uwypuklenia specyficznych własności zmierzonych fotokinetyk wprowadzono opis wykorzystujący funkcję relaksacji  $\Phi(t)$  oraz związaną z nią funkcję odpowiedzi  $f(t)$ . Analiza danych na poziomie funkcji relaksacji uwidacznia różnice pomiędzy dopasowaniami za pomocą funkcji dwuwykładniczej danej wzorem (4.7) (model dwustopniowej fotojonizacji), a funkcją KWW (7.4) (podejście probabilistyczne). W Dodatku 3 zebrano wartości współczynników korelacji, funkcji strat oraz udziału wyjaśnionej przez model wariancji opisujące jakość wykonanych dopasowań. Różnice pomiędzy wspomnianymi parametrami choć niewielkie, bo występujące dopiero na poziomie czwartej i piątej cyfry znaczącej, mimo wszystko przeważają na korzyść funkcji KWW. Fakt, iż różnice w wartościach wspomnianych parametrów są niewielkie związany jest z tym, że obie funkcje dobrze oddają przebieg danych dla czasów długich. Czasy krótkie (rzędu kilkunastu sekund), dla których funkcja dwuwykładnicza nie pokrywa się, w przeciwieństwie do funkcji KWW, z przebiegiem punktów empirycznych stanowią niewielką część całego pomiaru kinetyki trwającego zwykle kilkadziesiąt minut. Zatem „złe” dopasowanie danych funkcją dwuwykładniczą w przedziale krótkiego czasu nie jest dobrze odzwierciedlone w wartościach analizowanych parametrów. Różnicę w dopasowaniach pozwalają dostrzec wykresy rozrzutu, a najbardziej widoczna jest ona podczas analizy pochodnej. Nie mniej jednak analiza danych eksperymentalnych przeprowadzona w rozdziale 11 pokazuje, że funkcją najlepiej odzwierciedlającą cechy charakterystyczne procesów kinetycznych w badanych materiałach zawierających centra DX jest funkcja relaksacji KWW. Można przypuszczać, iż przyczyną dla której funkcja dwuwykładnicza (4.7) daje gorsze rezultaty dopasowania danych jest to, że model dwustopniowej fotojonizacji zaniedbuje kwestię zmian ruchliwości spowodowaną zmianami koncentracji elektronów w badanych materiałach. Model stochastyczny natomiast dopuszcza możliwe zmiany ruchliwości swobodnych nośników ładunku, ponieważ analiza danych eksperymentalnych przeprowadzana jest na poziomie pomiaru przewodnictwa, a nie na poziomie koncentracji nośników.

Opis danych, standardowo wykonywany na poziomie funkcji relaksacji, pozwala na szybką identyfikację nieliniowego charakteru tych przebiegów, jednakże często pozostają niezauważone ich asymptotyczne charakterystyki. Prawa potęgowe są możliwe do identyfikacji dopiero, gdy przeniesiemy analizę na poziom pochodnej. Analiza fotokinetyk na poziomie funkcji odpowiedzi prowadzi do wniosku, że funkcja odpowiedzi posiada własności asymptotyczne (7.3b), tj. zanik opisany prawem  $t^{-(1-\alpha)}$  dla czasów krótkich i zanik typu  $e^{-t^\alpha}$  dla czasów długich. Te same własności asymptotyczne cechują  $f(t)$  w przypadku wszystkich trzech badanych materiałów.

W wyniku analizy wartości parametrów dopasowania danych doświadczalnych funkcją  $\Phi_{KWW}(t) = e^{-(t/\tau_{KWW})^\alpha}$  poczyniono następujące spostrzeżenia: rezultaty dopasowania kinetyk narostu oraz zaniku fotoprzewodnictwa i fotopojemności, mierzonych w funkcji strumienia oświetlenia  $F$ , wykazały liniową zależność wartości parametru  $\alpha$  od wartości strumienia  $F$ . Ponadto stwierdzono, że  $\alpha$  maleje wraz ze wzrostem strumienia oświetlenia (patrz rys. 12.1 i 12.2). Zakres zmienności parametru  $\alpha$  zawiera się w przedziale 0.55 – 0.99.

Efektywna odpowiedź badanych materiałów w postaci funkcji KWW świadczy o długoogonowym rozkładzie szybkości relaksacji pojedynczych pułapek  $\beta_i$ . Konsekwencją długoogonowego rozkładu zmiennych losowych  $\beta_i$  jest bowiem  $\alpha$ -stabilny rozkład efektywnej szybkości relaksacji  $\tilde{\beta}$  całego układu. Zgodnie ze wzorem (8.16) funkcja relaksacji jest transformatą Laplace’a gęstości rozkładu efektywnej szybkości relaksacji. Korzystając z własności transformaty Laplace’a  $\alpha$ -stabilnej gęstości rozkładu efektywnej

szybkości relaksacji oraz twierdzeń tauberowskich można pokazać, że krótkoczasowe prawo potęgowe  $t^{-(1-\alpha)}$  obserwowane w funkcji odpowiedzi [11,78] jest bezpośrednią konsekwencją długoogonowych własności (8.22) gęstości rozkładu prawdopodobieństwa efektywnej szybkości relaksacji. Zatem asymptotyczne zachowanie funkcji odpowiedzi można uzasadnić jedynie stosując dopasowanie przy użyciu funkcji KWW, zaś sens fizyczny, obserwowanego w mierzonej odpowiedzi relaksacyjnej prawa potęgowego można zrozumieć jedynie w oparciu o scenariusz stochastyczny. Losowe właściwości centrów DX, opisujące ich zachowanie na poziomie mikroskopowym, są bowiem ściśle powiązane z efektywną, obserwowaną w eksperymencie odpowiedzią badanego układu.

Wynik w postaci funkcji relaksacji KWW można otrzymać na dwa niezależne sposoby:

1. W pierwszym podejściu należy założyć, iż liczba  $N$  pojedynczych wkładów relaksacyjnych w schemacie sumowania (8.17) jest deterministyczna i  $N \rightarrow \infty$  i dodatkowo przyjąć, że szybkości relaksacji  $\beta_i$  wszystkich centrów DX znajdujących się w materiale są niezależnymi zmiennymi losowymi.
2. Podejście alternatywne zakłada schemat losowego sumowania

$$\tilde{\beta} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^{v_N} \frac{\beta_i}{A_N}$$

niezależnych zmiennych losowych o jednakowych rozkładach, gdzie liczba obiektów dających wkład do efektywnej odpowiedzi relaksacyjnej systemu jest zmienną losową  $v_N$ . Zauważmy, że powyższy schemat sumowania zmiennych losowych stanowi uogólnienie omówionego w rozdziale 8 przypadku (8.17) i sprowadza się do (8.17) gdy  $v_N$  przyjmuje wartość  $N$  z prawdopodobieństwem 1. Rozkład zmiennej losowej  $v_N$  może być określony poprzez zadanie scenariusza stochastycznego. Najbardziej naturalnym dla układów złożonych jest scenariusz wynikający z modelu skorelowanych klastrów [24, 75]. Scenariusz ten wydaje się pozostawać w zgodzie z modelem zakładającym istnienie korelacji krótkozasięgowych pomiędzy elektronami atomów domieszki donorowej w półprzewodnikach z centrami DX [28, 44, 48,67 ,68] prowadzącym do silnej zmiany ruchliwości. Zgodnie z tym podejściem przyjmuje się, że atomy domieszki donorowej są losowo rozłożone w strukturze sieciowej kryształu. Zakłada się także, że odległość między centrami w stanach  $DX^+$  i  $DX^-$  jest na tyle mała, że mogą tworzyć dipol. W rezultacie procesu pułapkowania elektronów przez centra DX następuje konwersja położonych blisko siebie par  $DX^+ - DX^+$  w pary  $DX^+ - DX^-$ . Powstałe w konsekwencji oddziaływań coulombowskich donor – donor pary  $DX^+ - DX^-$  tworzą dipol. W proponowanym scenariuszu stochastycznym przyjmujemy, że w obrębie badanego układu powstaje  $N$  „dipoli”, które dają wkład do mierzonej odpowiedzi relaksacyjnej układu. Ponieważ niemożliwym jest wyizolowanie z sieci krystalicznej oddziałujących ze sobą atomów domieszki donorowej w stanach zjonizowanym i zajęтым przez dwa elektrony zakładamy, że dipol wraz z jego najbliższym otoczeniem tworzy klastery o losowych rozmiarach  $N_i$ . Zakładamy także, że dipole mogą „widzieć” swoich aktywnie odpowiadających sąsiadów. Wówczas w układzie mogą tworzyć się superklastry o losowych rozmiarach  $M_j$ . Mierzona odpowiedź relaksacyjna układu w postaci funkcji KWW świadczy o tym, że układ „podzielony” jest na klastry o podobnych rozmiarach (rozkład rozmiarów klastrów jest rozkładem ze skończoną średnią) relaksujących z szybkościami mogącymi różnić się o rzędy wielkości (długoogonowy rozkład szybkości relaksacji  $\beta_{iN}$ ). Co więcej w tym przypadku musi być spełniony warunek zakładający istnienie średniej wartości

rozmiarów superklastrow, co świadczy o słabym oddziaływaniu dalekozasięgowym pomiędzy dipolami w obrębie układu. Rozkład szybkości relaksacji  $\bar{\beta}_j$  jest także rozkładem długoogonowym.

Założmy, że w przypadku badanych materiałów słusznym jest model dopuszczający istnienie korelacji krótkozasięgowych pomiędzy atomami domieszki donorowej. Pojawia się zatem pytanie jak w świetle takiego modelu oraz probabilistycznego podejścia do procesów relaksacyjnych przedstawia się interpretacja wyników eksperymentalnych, a w szczególności jak wyjaśnić wartości i zachowanie parametru  $\alpha$  występującego w funkcji KWW. Należy tu przypomnieć, że jeżeli wartości przyjmowane przez parametr  $\alpha$  dążą do zera oznacza to, że ośrodek jest bardziej dyspersyjny tzn. na poziomie mikroskopowym występuje duży rozrzut szybkości relaksacji poszczególnych pułapek. W miarę jak  $\alpha$  dąży do jedynki ośrodek staje się mniej dyspersyjny – na poziomie mikroskopowym cechuje go mały rozrzut szybkości relaksacji stanów pułapkowych. Zatem:

1) dlaczego  $\alpha < 1$ ?

Fakt, że materiał z centrami DX jest ośrodkiem dyspersyjnym, wyjaśniono już wcześniej (rys. 14.1).

2) dlaczego  $\alpha$  maleje ze wzrostem F?

Oświetlenie materiału skutkuje fotojonizacją centrów DX zajętych przez elektrony. Tym samym dipole  $DX^- - DX^-$  ulegają przekształceniu w pary  $DX^+ - DX^-$ . W sytuacji, gdy wartości  $F$  są małe współczynnik  $\alpha$  jest bliski 1. W świetle przyjętego modelu niewielki rozrzut szybkości relaksacji  $\beta_i$  wynika z faktu, iż z uwagi na małą intensywność oświetlenia nie wszystkie z obecnych w materiale centrów  $DX^-$  ulegają fotojonizacji. W związku z tym w mierzonej efektywnej odpowiedzi układu znaczący udział mają pary  $DX^+ - DX^-$ , których szybkości relaksacji skoncentrowane są wokół wartości średniej. Wzrost intensywności oświetlenia sprawia, że wzrasta rozrzut szybkości relaksacji centrów DX. Ze względu na większy strumień większa ilość centrów DX przechodzi ze stanu  $DX^-$  do stanu  $DX^+$ , a tym samym większa liczba dipoli ulega zniszczeniu. Wkład do mierzonej odpowiedzi relaksacyjnej dają wszystkie zjonizowane centra znajdujące się w badanej próbce, a zatem wzrasta prawdopodobieństwo, że szybkość relaksacji  $\beta_i$  przyjmie wartość leżącą w obszarze ogona rozkładu tej zmiennej losowej. W efekcie współczynnik  $\alpha$  maleje ze wzrostem F. „Uporządkowanie” układu pogarsza się [44,48, 68].

3) dlaczego  $\alpha$  maleje ze wzrostem F niezależnie od tego, czy mamy do czynienia z narostem czy z zanikiem fotoefektów?

Raz zniszczony dipol nie może powstać na nowo, ponieważ w niskiej temperaturze, w jakiej przeprowadzany jest pomiar, ze względu na obecność bariery na pułapkowanie, elektrony nie mogą zostać ponownie wychwycone przez centra DX.

Należy podkreślić, że proponowana interpretacja fizyczna wydaje się być możliwa do zaakceptowania. Nie mniej jednak nie została ona poparta żadnym dowodem, który potwierdziłby, że w badanych materiałach rzeczywiście tworzą się dipole  $DX^+ - DX^-$ . Koncentracja centrów DX jest w nich bowiem mała w porównaniu do koncentracji pułapek w  $Al_xGa_{1-x}As$ , w którym obserwowano tworzenie się dipoli [8, 48]. Zasadnym było by więc zbadać zależności ruchliwości hallowskiej elektronów od ich koncentracji hallowskiej w próbkach oświetlanych i nieoświetlonych lub poddanych działaniu ciśnienia. Eksperyment ten pozwoliłby zweryfikować przypuszczenie dotyczące istnienia korelacji krótkozasięgowych pomiędzy atomami domieszki donorowej w badanych materiałach.

Istnieją dowody eksperymentalne potwierdzające, że zmiany lokalnego otoczenia atomów domieszki mają wpływ na kinetykę emisji i wychwytu swobodnych nośników przez centra DX. Pokazano w [5], że niewykładnicze zmiany koncentracji nośników związane z ich emisją przez centra DX w  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}$  ( $0.19 \leq x \leq 0.74$ ) mają związek ze składem  $x$  tego materiału. Efekt ten obserwowano także w przypadku głębokiego poziomu EL2 w GaAsP [27] oraz rozcieńczonego w  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $x=0.04$  i  $0.08$ ) [42]. W związku z powyższym celowym byłoby dodatkowe przeanalizowanie fotokinetyk w przypadku w  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ : In i Ga o innych składach niż badane, by stwierdzić czy i w jaki sposób zmiany koncentracji domieszki wpływają na lokalną losową dynamikę materiału.

### B) Sprawdzenie zasadności modelu probabilistycznego

Porównanie wartości szybkości emisji  $e_{KWW}$ , obliczonej na podstawie opisu danych funkcją  $\Phi_{KWW}$ , z szybkościami emisji  $e_1$  i  $e_2$  wyliczonymi na podstawie modelu dwustopniowej fotojonizacji centrum DX (rys.10.3 i 10.4) pozwala poczynić następujące spostrzeżenia: zależność  $e_{KWW} = f(F)$  jest liniowa i szybkość emisji  $e_{KWW}$  rośnie wraz ze wzrostem strumienia oświetlenia, analogicznie jak ma to miejsce w przypadku zależności  $e_1, e_2 = f(F)$ . Dodatkowo wzajemna relacja pomiędzy  $e_{KWW}$  a szybkościami emisji  $e_1$  i  $e_2$  potwierdza słuszność stwierdzenia, iż w podejściu probabilistycznym konstruując efektywną reprezentację badanego układu dokonujemy swoistego „uśrednienia” po systemie. Wartości szybkości emisji  $e_{KWW}$  we wszystkich przypadkach, dla wszystkich badanych materiałów plasują się bowiem dokładnie pomiędzy wartościami  $e_1$  i  $e_2$ .

Analiza spektralnej zależności przekroju czynnego pokazała, że wartości przekroju  $\sigma_{KWW}$  oszacowane na podstawie dopasowań wyników funkcją KWW zawierają się pomiędzy przebiegami spektralnych zależności optycznych przekrojów na fotojonizację centrum DX  $\sigma_1$  i  $\sigma_2$  związanymi z dwoma możliwymi jego stanami ładunkowymi (patrz rys.11.1). Energie fotojonizacji, wyliczone dla badanych materiałów w oparciu o model Langerera i Jarosa, odznaczają się zadowalającą zgodnością pomiędzy oboma wykorzystanymi modelami.

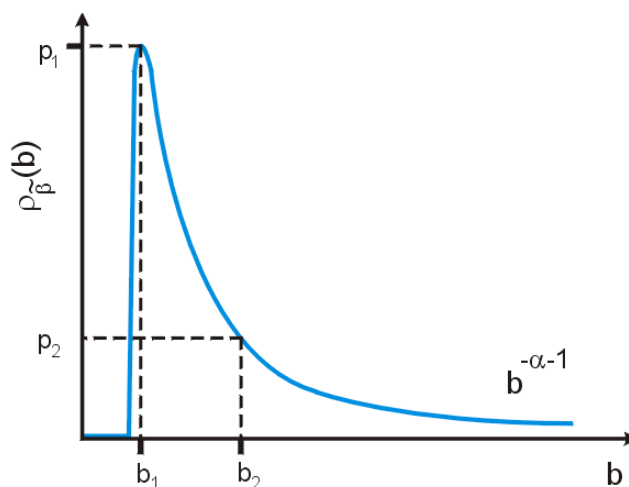
Wynik, iż zarówno szybkości emisji  $e_{KWW}$  oraz wartości przekroju  $\sigma_{KWW}$  zawierają się pomiędzy wartościami  $e_1$  i  $e_2$  oraz odpowiednio  $\sigma_1$  i  $\sigma_2$  jest zgodny z oczekiwaniami. Zgodnie ze wzorem (8.13) funkcja relaksacji  $\Phi(t)$  jest interpretowana jako wartość oczekiwana zmiennej losowej  $e^{-\tilde{\beta}t}$ . Tego typu średnią można przedstawić na dwa sposoby:

$$\Phi(t) = \langle e^{-\tilde{\beta}t} \rangle = \begin{cases} \int_0^{\infty} e^{-\tilde{\beta}t} \rho_{\tilde{\beta}}(b) db \\ \sum_{i=1}^n p_i e^{-b_i t} \end{cases}$$

tj. jako całkę, gdy zmienna losowa  $\tilde{\beta}$  przyjmuje wartości z przedziału  $[0, \infty)$  z prawdopodobieństwem opisanym poprzez funkcje gęstości  $\rho_{\tilde{\beta}}(b)$  lub w postaci sumy ważonych członów wykładniczych, gdy zmienna  $\tilde{\beta}$  przyjmuje dyskretne wartości  $b_i$  z prawdopodobieństwem  $p_i$ . Zatem ciągły rozkład stabilny efektywnej szybkości relaksacji



można przybliżyć dyskretnym rozkładem  $i$  – punktowym. Na rys. 14.3 pokazano przybliżenie ciągłego rozkładu stabilnego dyskretnym rozkładem dwupunktowym. Przybliżenie to oznacza, że układ jako całość jest systemem dwustanowym.



Rys.14.3. Przybliżenie ciągłego rozkładu zmiennej losowej  $\tilde{\beta}$  rozkładem dwupunktowym.

Funkcja dwuwykładnicza, stosowana w opisie danych empirycznych, stanowi więc jedną z możliwych realizacji rozkładu zmiennej losowej  $\tilde{\beta}$ . W przypadku analizowanych fotokinetyk przybliżenie to okazuje się być nieadekwatne, gdyż nie oddaje poprawnie charakteru mierzonych kinetyk dla czasów krótkich.

## 15. Podsumowanie

W niniejszej pracy przeanalizowano czasowe przebiegi fotoprzewodnictwa i fotopojemności w  $\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Te:In}$ ,  $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In}$  i  $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Te:Ga}$ . Pokazano, iż zarówno niewykładnicze kinetyki narostu jak i zaniku tych wielkości fizycznych w przypadku wszystkich badanych próbek mogą być dobrze opisane przy użyciu funkcji KWW  $\Phi_{\text{KWW}}(t) = e^{-(t/\tau_{\text{KWW}})^\alpha}$ ,  $\alpha \in (0,1)$ .

W pracy dokonano porównania opisu danych doświadczalnych za pomocą funkcji relaksacji KWW oraz funkcji dwuwykładniczej wynikającej z modelu dwustopniowej fotojonizacji. Dla wszystkich badanych próbek stwierdzono, że już na poziomie funkcji relaksacji zauważyć można różnice pomiędzy porównywanymi dopasowaniami. Funkcja KWW oddaje dobrze przebieg punktów doświadczalnych w obszarze całej mierzonej kinetyki, w przeciwieństwie do funkcji dwuwykładniczej, która nie pokrywa się z przebiegiem punktów empirycznych dla czasów krótkich.

Analiza fotokinetyk na poziomie funkcji odpowiedzi uwidoczniała krótkoczasowe prawo potęgowe charakterystyczne dla mierzonych odpowiedzi relaksacyjnych. Jedynie analiza danych z zastosowaniem funkcji relaksacji KWW pozwala na fizyczną interpretację tej własności. W obliczu tego faktu podejście wykorzystujące funkcję „stretched exponential” wydaje się być właściwszym.

Dla celów opisu rozważanego systemu fizycznego wykorzystano probabilistyczne podejście do zjawiska relaksacji. Zauważono, iż model dwustopniowej fotojonizacji centrum DX traktuje badany system w sposób deterministyczny zakładając, że wszystkie centra DX zachowują się w jednakowy sposób i posiadają te same właściwości. W rzeczywistości jednak zachowanie systemu na poziomie mikroskopowym ma charakter losowy. Na potrzeby opisu tej losowości wprowadzono zmienne losowe  $\beta_i$  mające sens szybkość relaksacji pojedynczych centrów DX. Aby opisać zachowanie badanego układu na poziomie makroskopowym wykorzystano efektywną reprezentację układu za pomocą zmiennej losowej  $\tilde{\beta}$  mającą sens szybkości relaksacji układu jako całości. Tego rodzaju konstrukcja matematyczna pozwoliła dobrze odzwierciedlić zarówno lokalne jak i globalne właściwości badanych systemów.

Wykorzystując probabilistyczny opis procesów kinetycznych uwzględniamy oddziaływanie pojedynczej pułapki z otoczeniem. Takie podejście dostarcza informacji o tym, że prawdopodobieństwo przeżycia pojedynczego centrum DX w stanie wymuszonym nie zanika wykładniczo i jest uwarunkowane wartością jaką przyjmie szybkość relaksacji  $\beta_i$ . Prawdopodobieństwo to zanikałoby wykładniczo wówczas, gdyby gęstość rozkładu prawdopodobieństwa zmiennej losowej  $\beta_i$  zadana była poprzez deltę Diraca. Zatem sytuacja wyjściowa, jaką zakłada model dwustopniowej fotojonizacji stanowi szczególny przypadek proponowanego w pracy modelu dla opisu zjawisk relaksacyjnych.

Efektywna empiryczna odpowiedź systemu na poziomie makroskopowym dostarcza wiedzy o zachowaniu obiektów na poziomie mikroskopowym. Odpowiedź w postaci funkcji KWW pozwala wnioskować o długoogonowym rozkładzie szybkości relaksacji  $\beta_i$  centrów

DX obecnych w badanych materiałach. Długoogonowy rozkład  $\beta_i$  implikuje, że w badanych materiałach obok centrów relaksujących szybko, w stosunku do czasu prowadzenia obserwacji, znajdują się również takie pułapki, których czas reakcji na zaburzenie (oświetlenie próbek) jest zbyt duży by dawały one wkład do mierzonej efektywnej odpowiedzi systemu.

Analiza parametrów dopasowania za pomocą funkcji KWW kinetyk narostu oraz zaniku fotoprzewodnictwa i fotopojemności, mierzonych w funkcji strumienia oświetlenia  $F$ , wykazała liniową zależność wartości parametru  $\alpha$  od wartości strumienia  $F$ . Stwierdzono, że  $\alpha$  maleje wraz ze wzrostem strumienia oświetlenia, co jest równoznaczne z rosnącym rozrzutem szybkości relaksacji pułapek na poziomie mikroskopowym. Mały rozrzut szybkości relaksacji  $\beta_i$  obserwowany gdy wartości  $F$  są małe wynika z faktu, że wówczas nie wszystkie z obecnych w materiale centrów DX aktywują się. W efekcie szybkości relaksacji centrów DX skupiają się wokół wartości średniej.

W przypadku zaników fotokinetyk wartość  $\alpha < 1$  sugeruje czasową zależność wysokości bariery na wychwyty (szybkość pułapkowania nie jest stała i jest potęgową funkcją czasu), wykładniczy rozkład energii aktywacji głębokich defektów oraz fakt, że w materiale zachodzą zależne od czasu procesy dyfuzyjne [6].

Wartości szybkości emisji  $e_{KWW}$  optycznej wyznaczone na podstawie dopasowania danych funkcją KWW rosną liniowo wraz ze wzrostem  $F$ . Co więcej umiejscowione są pomiędzy wartościami szybkości emisji  $e_1$  i  $e_2$  otrzymanymi na podstawie dopasowania danych z wykorzystaniem modelu, zakładającego dwustopniową fotojonizację centrum DX. Rzecz ma się podobnie w przypadku spektralnej zależności optycznego przekroju czynnego odpowiadającego wartości szybkości emisji  $e_{KWW}$ . Także w tym przypadku krzywa  $\sigma_{KWW} = f(h\nu)$  położona jest pomiędzy krzywymi  $\sigma_1 = f(h\nu)$  oraz  $\sigma_2 = f(h\nu)$  odpowiadającymi szybkościom emisji  $e_1$  i  $e_2$ . Potwierdza to słuszność stwierdzenia, że stosując scenariusz stochastyczny dla opisu procesów kinetycznych wykorzystujący wirtualną, matematyczną reprezentację badanego systemu wnioskujemy o jego efektywnym zachowaniu, nie przypisując jednocześnie cech całego układu obiektom (centra DX) tworzącym go na poziomie mikroskopowym. Wartości energii fotojonizacji optycznej  $E_o^{KWW}$  wyznaczone w oparciu o dopasowanie danych funkcją KWW zawierają się pomiędzy energiami fotojonizacji  $E_o^1, E_o^2$  ( $E_o^1 < E_o^{KWW} < E_o^2$ ). Zarówno wartości parametrów poszerzenia fononowego  $E_B^{1,2}$  wyznaczone w oparciu o model dwustopniowej fotojonizacji jak i dopasowanie funkcją KWW świadczą o udziale dużej liczby fononów w procesie fotojonizacji i o słuszności modelu dużej relaksacji sieciowej.

W pracy zaproponowano fizyczną interpretację otrzymanych wyników za pomocą modelu klastrowego opisanego w podrozdziale 8.5. Proponowany model skorelowanych klastrów wydaje się pozostawać w zgodzie z podejściem dopuszczającym istnienie korelacji krótkozasięgowych pomiędzy centrami DX o różnych stanach ładunkowych. Na tej podstawie można przypuszczać, iż w badanych układach powstaje pewna liczba dipoli, które dają wkład do mierzonej odpowiedzi relaksacyjnej układu. Dipole w raz z ich najbliższym otoczeniem tworzą klastry o podobnych rozmiarach, pomiędzy którymi nie występują oddziaływania dalekozasięgowe. Szybkości relaksacji poszczególnych klastrów zadane są rozkładem długoogonowym.

Analiza wyników doświadczalnych przeprowadzona w ramach niniejszej pracy dowiodła, iż **zarówno w przypadku pomiarów fotoprzewodnictwa jak i fotopojemności kinetyki narostów i zaników tych wielkości fizycznych dla  $\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Te:In}$ ,  $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te:In}$  i  $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Te:Ga}$  mogą być dobrze opisane za pomocą funkcji relaksacji KWW.** Pokazano także, iż funkcja ta w przeciwieństwie do funkcji dwuwykładniczej, znajdującej swoje uzasadnienie w modelu dwustopniowej fotojonizacji centrum DX, odzwierciedla dobrze przebieg danych eksperymentalnych także dla czasów krótkich. Tym samym cel pracy został osiągnięty.

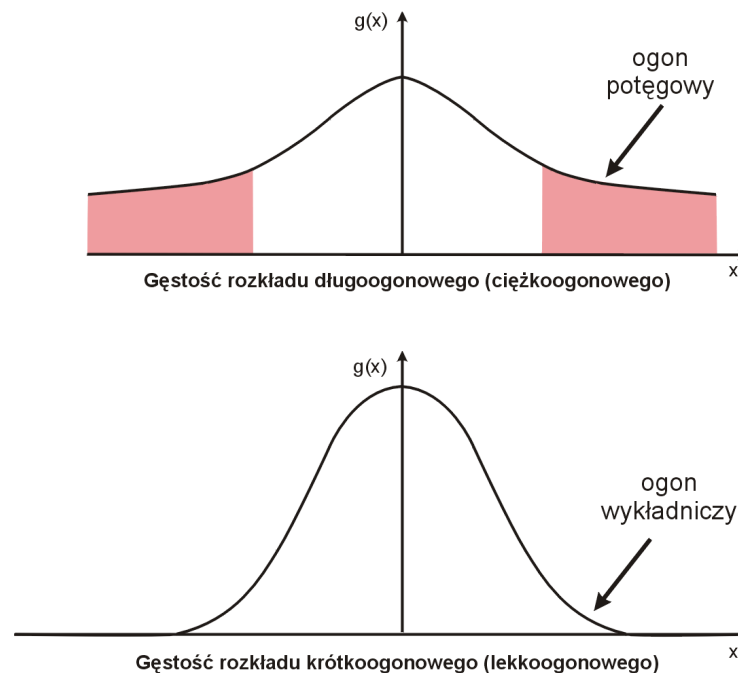
Uzyskane rezultaty potwierdzają tezę, iż **zastosowany stochastyczny model dla celu zbadania procesów relaksacyjnych w materiałach zawierających defekty metastabilne umożliwia wgląd w losową dynamikę cechującą zachowanie centrów DX.** Konkretna mierzona odpowiedź empiryczna otrzymana na poziomie makroskopowym pozwala uzyskać cechy charakterystyczne mechanizmu relaksacyjnego na poziomie mikroskopowym. Z drugiej strony, zaproponowane probabilistyczne podejście do procesów relaksacyjnych pozwala wnioskować o globalnej charakterystyce badanego układu w oparciu o dość ograniczoną znajomość losowych mechanizmów, charakteryzujących jego zachowanie mikroskopowe.

## Dodatek 1

### Podstawowe informacje o rozkładach $\alpha$ -stabilnych oraz ich własnościach

#### D1.1. Rozkłady $\alpha$ -stabilne

Rodzina rozkładów stabilnych została wprowadzona w 1924 roku przez Paula Levy'ego. Rozkłady te są od dawna z dobrym skutkiem wykorzystywane do modelowania systemów fizycznych różnego typu. Główną przyczyną zainteresowania tą klasą rozkładów był fakt, iż są one uogólnieniami rozkładu normalnego i umożliwiają opis zjawisk, w których występują rozkłady właściwości fizycznych z tzw. długimi ogonami. O długich (ciężkich) ogonach rozkładu mówimy wówczas, gdy zanikają one wolniej niż funkcja wykładnicza. Klasycznymi przykładami rozkładów długoogonowych są rozkłady  $\alpha$ -stabilne, jak również rozkład Burra oraz rozkład Pareto o odpowiednio dobranych wartościach parametrów [15,43].



Rys.D1.1. Porównanie ogona wykładniczego i potęgowego rozkładu.

Rozkłady  $\alpha$ -stabilne stosowane są między innymi dla opisu rozkładu czasu pierwszego przejścia w ruchach Browna (rozkład  $\alpha$ -stabilny z parametrem  $\alpha=1/2$ ), pola grawitacyjne gwiazd (rozkład Holtsmarka), punktu trafienia w dwuwymiarowym ruchu Browna (rozkład Cauchy'ego) [11]. Wspomniana klasa rozkładów znajduje zastosowanie nie tylko w modelowaniu systemów fizycznych, jest bowiem coraz szerzej stosowana w analizie zjawisk ekonomicznych (np. w modelowaniu rozkładu stóp zwrotu). Szczegółowy opis dotyczący cech rozkładów  $\alpha$ -stabilnych oraz estymacji ich parametrów można znaleźć w literaturze [15,43].

Rozkłady stabilne definiowane są w następujący sposób:

**Definicja D1.1** [11] Niech  $\{X_i, i=1,2,\dots\}$  będzie ciągiem niezależnych zmiennych losowych o jednakowym rozkładzie. Rozkład zmiennej losowej  $X_1$  jest stabilny, jeżeli dla każdego  $n$  istnieją stałe  $c_n > 0$ ,  $\gamma_n$  takie, że

$$\sum_{i=1}^n X_i \stackrel{d}{=} c_n X_1 + \gamma_n, \quad (\text{D1.1})$$

gdzie  $\stackrel{d}{=}$  oznacza równość według rozkładów.

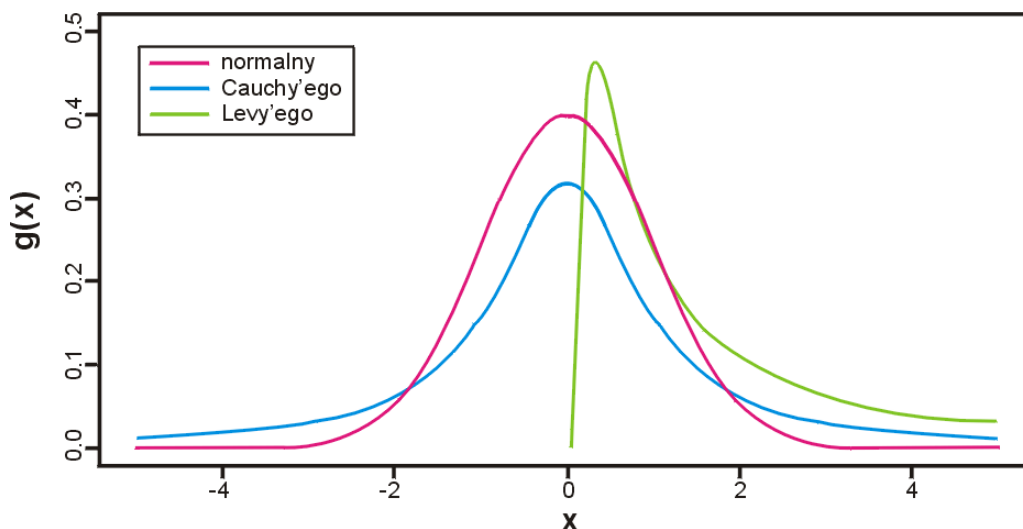
**Uwaga D1.1** [11] Jedyną możliwą postacią stałej normującej  $c_n$  jest  $c_n = \text{const} \cdot n^{1/\alpha}$ , gdzie  $0 < \alpha \leq 2$ .

Podstawową trudnością w stosowaniu rozkładów stabilnych jest fakt, iż jawne postacie funkcji gęstości znane są jedynie dla trzech z nich - rozkładu normalnego, rozkładu Lévy'ego i rozkładu Cauchy'ego.

- Rozkład normalny.  $X \sim N(\mu, \sigma^2)$  jeśli posiada gęstość

$$g(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right), \quad -\infty < x < \infty$$

gdzie  $\mu$  jest wartością oczekiwaną, a  $\sigma$  odchyleniem standardowym zmiennej losowej  $X$ .



Rys. D1.2. Wykres gęstości rozkładu normalnego  $N(0,1)$ , Cauchy'ego  $(0,1)$  i Lévy'ego  $(0,1)$ .

- Rozkład Cauchy'ego.  $X \sim C(\gamma, \delta)$  jeśli posiada gęstość

$$g(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{\gamma^2 + (x - \delta)^2}, \quad -\infty < x < \infty$$

gdzie  $\delta$  oznacza medianę rozkładu, a  $\gamma$  jest parametrem skali.

- Rozkład Lévy'ego.  $X \sim L(\gamma, \delta)$  jeśli posiada gęstość

$$g(x) = \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi}} \frac{1}{(x - \delta)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\gamma}{2(x - \delta)}\right), \quad \delta < x < \infty.$$

gdzie  $\delta$  jest współczynnikiem położenia,  $\gamma$  oznacza parametr skali.

Rozkłady stabilne  $S(x; \alpha, \beta, \gamma, c)$  są w ogólności zadane poprzez funkcję charakterystyczną

$$\varphi(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{itx} g(x; \alpha, \beta, \gamma, c) dx \quad (D1.2)$$

w następującej postaci:

$$\log \varphi(t) = \begin{cases} i\gamma t - c |t|^\alpha \left\{ 1 - i\beta \operatorname{sign}(t) \tan\left(\frac{\pi}{2}\alpha\right) \right\}, & \alpha \neq 1 \\ i\gamma t - c |t| \left( 1 + i\beta \frac{2}{\pi} \operatorname{sign}(t) \log |t| \right), & \alpha = 1 \end{cases} \quad (D1.3)$$

gdzie  $0 < \alpha \leq 2$  jest współczynnikiem stabilności (nazywanym także parametrem kształtu),  $-1 \leq \beta \leq 1$  - współczynnikiem asymetrii (jest to parametr określający skośność rozkładu),  $\gamma \in \mathbb{R}$  - współczynnikiem położenia,  $c > 0$  - współczynnikiem skali zaś funkcja  $\operatorname{sign}(t)$  przyjmuje następujące wartości

$$\operatorname{sign}(t) = \begin{cases} -1 & t < 0 \\ 0 & t = 0 \\ 1 & t > 0 \end{cases}.$$

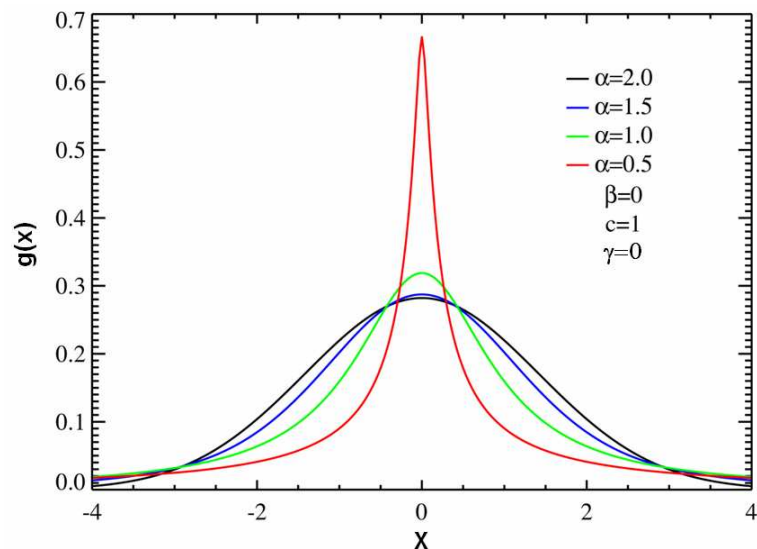
We wzorze (D1.2)  $g(x; \alpha, \beta, \gamma, c)$  oznacza gęstość rozkładu prawdopodobieństwa zmiennej losowej stabilnej o parametrach  $\alpha, \beta, \gamma, c$ . Gęstość  $g(x; \alpha, \beta, \gamma, c)$  jest zdefiniowana za pomocą transformaty Fouriera z funkcji charakterystycznej  $\varphi(t)$ :

$$g(x; \alpha, \beta, \gamma, c) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-itx} \varphi(t) dt. \quad (D1.4)$$

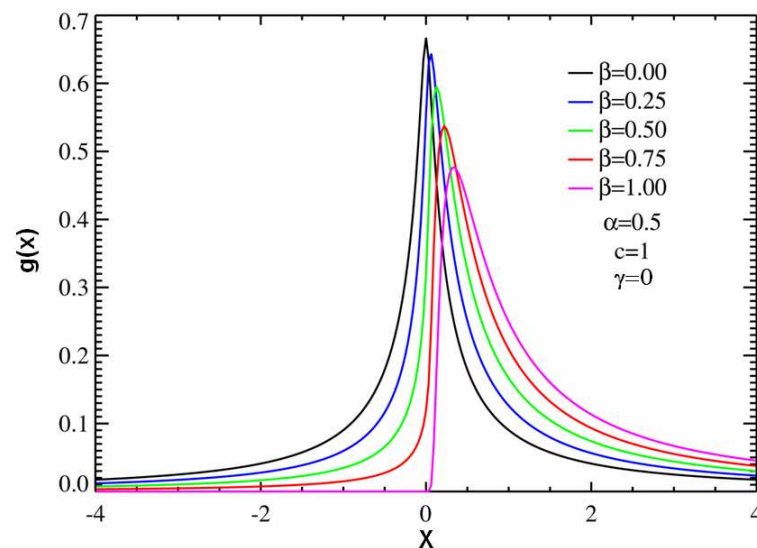
Współczynnik stabilności  $\alpha$  określa „szybkość” z jaką zanikają ogony rozkładu. Dla  $\alpha = 2$  otrzymuje się rozkład normalny, dla  $\alpha = 1$  uzyskuje się rozkład Cauchy'ego. W przypadku, gdy  $\alpha < 2$  wariancja rozkładu jest nieskończona, a rozkład posiada dłuższe ogony niż w przypadku rozkładu normalnego. Gdy  $\alpha > 1$  określona jest wartość oczekiwana

rozkładu. W zależności od wartości przyjmowanej przez parametr skośności  $\beta$  mówimy o rozkładzie symetrycznym ( $\beta = 0$ ) lub asymetrycznym ( $-1 \leq \beta \leq 1$ ) przy czym dodatnia wartość parametru  $\beta$  skutkuje skośnością prawostronną, ujemna zaś skośnością lewostronną. W przypadku, gdy wartość współczynnika  $\alpha$  dąży do 2 wartość  $\beta$  przestaje wpływać na kształt funkcji gęstości i rozkład zbliża się do rozkładu normalnego.

Na rys. D1.3 zostały przedstawione gęstości symetrycznych rozkładów  $\alpha$ -stabilnych dla różnych wartości współczynnika kształtu. Rys. D1.4 ilustruje natomiast wybrane gęstości prawdopodobieństwa rozkładów asymetrycznych.



Rys. D1.3. Zależność gęstości prawdopodobieństwa symetrycznych rozkładów  $\alpha$ -stabilnych od wartości parametru  $\alpha$ .



Rys. D1.4. Zależność gęstości prawdopodobieństwa asymetrycznych rozkładów  $\alpha$ -stabilnych (skośność prawostronna) od wartości parametru  $\beta$ .



W ogólności nośnikiem rozkładów stabilnych  $S(x; \alpha, \beta, \gamma, c)$  jest cała prosta rzeczywista. Wyjątek stanowią tzw. rozkłady całkowicie asymetryczne, nośnikami których są półproste  $(0, \infty)$  (w przypadku rozkładów, dla których  $\beta = 1, \gamma = 0, 0 < \alpha < 1$ ) lub  $(-\infty, 0)$  (w przypadku rozkładów, dla których  $\beta = -1, \gamma = 0, 0 < \alpha < 1$ ).

Z punktu widzenia rozpatrywanych w niniejszej rozprawie procesów kinetycznych, będziemy zajmować się jedynie całkowicie asymetrycznymi rozkładami  $\alpha$ -stabilnymi, nośnikiem których jest półprosta  $(0, \infty)$ . Jest to konsekwencją tego, iż wszystkie losowe parametry charakteryzujące te procesy przyjmują tylko wartości dodatnie.

Gęstość rozkładu prawdopodobieństwa  $g(x; \alpha, \beta, \gamma, c)$   $\alpha$ -stabilnej zmiennej losowej posiada następującą własność:

$$g(x; \alpha, \beta, \gamma, c) \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} \frac{\alpha c^\alpha (1 + \beta) \sin(\pi\alpha/2) \Gamma(\alpha) / \pi}{x^{1+\alpha}} \quad (\text{D1.5})$$

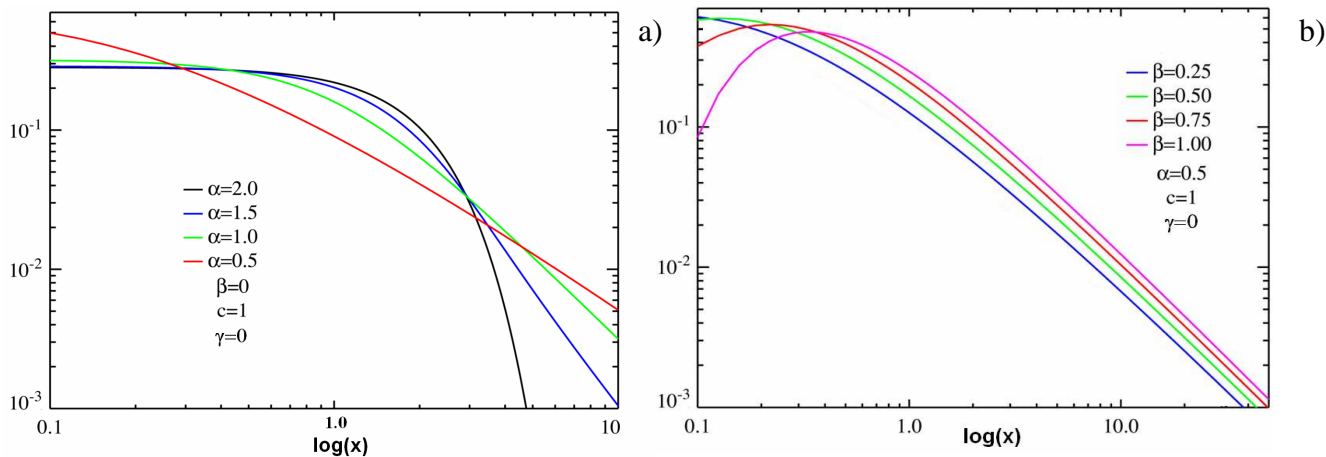
gdzie  $\Gamma(\alpha)$  jest funkcją Eulera,  $0 < \alpha < 2, \beta \geq 0$ . Tego rodzaju asymptotyczne zachowanie jest charakterystyczne dla rozkładów długoogonowych.

**Warunek D1.1** [11] *Rozkład każdej nieujemnej zmiennej losowej  $X$  jest długoogonowy jeśli prawdopodobieństwo  $Pr(X > x)$  spełnia warunek*

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{Pr(X > x)}{(x/x_0)^{-a}} = 1 \quad (\text{D1.6})$$

dla pewnych dodatnich stałych  $x_0$  i  $0 < a < 1$ .

Warunek (D1.6) oznacza, że ogon dystrybuanty rozkładu zmiennej losowej  $X$   $Pr(X > x)$  posiada asymptotykę potęgową  $(x/x_0)^{-a}$  dla dużych  $x$ . Rys. D1.5 prezentuje przykładowe gęstości zmiennej losowej stabilnej przerysowane w skali podwójnie logarytmicznej. Prawo potęgowe dla dużych  $x$  jest widoczne w postaci linii prostej o nachyleniu  $-\alpha - 1$ .



Rys. D1.5. Gęstości prawdopodobieństwa symetrycznych (a) i asymetrycznych (b) rozkładów  $\alpha$ -stabilnych w skali podwójnie logarytmicznej. Prawo potęgowe dla dużych  $x$  widoczne jest w postaci linii prostej o nachyleniu  $-\alpha-1$ . Gęstość rozkładu normalnego ( $\alpha = 2$ ) zaznaczona czarną linią na rys.D1.5a nie posiada własności asymptotycznej (D1.5).

## D1.2 Obszar przyciągania rozkładów stabilnych

Teoria rozkładów stabilnych oraz związanych z nimi obszarów przyciągania daje pełną informację dotyczącą asymptotycznych zachowań odpowiednio unormowanych sum niezależnych zmiennych losowych o jednakowych rozkładach. Z uwagi na fakt, iż dla potrzeb proponowanego w pracy modelu niezbędnym jest wyznaczenie granicznych rozkładów ciągów zmiennych losowych, zostaną w tym miejscu przywołane twierdzenia konieczne dla ich wyznaczenia i wymagające wprowadzenia pojęcia tzw. obszaru przyciągania rozkładów stabilnych.

**Definicja D1.2** [11] Niech  $\{X_i, i = 1, 2, \dots\}$  będzie ciągiem niezależnych zmiennych losowych o jednakowym rozkładzie. Rozkład zmiennej losowej  $X_1$  należy do obszaru przyciągania rozkładu zmiennej losowej  $Z$  jeżeli dla pewnych stałych  $a_n > 0$  oraz  $b_n$  zachodzi

$$\frac{\sum_{i=1}^n X_i - b_n}{a_n} \xrightarrow{d} Z, \quad (D1.7)$$

gdzie  $\xrightarrow{d}$  oznacza zbieżność według rozkładu.

**Uwaga D1.2** [11] Rozkład zmiennej losowej  $Z$  posiada niepusty obszar przyciągania wtedy i tylko wtedy, gdy jest rozkładem stabilnym. Oznacza to, że wszystkie rozkłady stabilne i tylko rozkłady stabilne mogą być granicami przy  $n \rightarrow \infty$  dla odpowiednio unormowanych sum niezależnych zmiennych losowych o jednakowym rozkładzie.

Całkowicie asymetryczny rozkład stabilny  $S(x; \alpha, 1, 0, 1)$ , gdzie  $0 < \alpha \leq 1$ , będziemy w dalszej części pracy oznaczać jako  $S_\alpha(x)$ .

**Warunek D1.2** [11] Rozkład dodatniej zmiennej losowej  $X$  należy do obszaru przyciągania rozkładu stabilnego  $S_\alpha(x)$ ,  $0 < \alpha \leq 1$ , wtedy i tylko wtedy, gdy

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\Pr(X > xs)}{\Pr(X > x)} = s^{-\alpha} \quad (\text{D1.8})$$

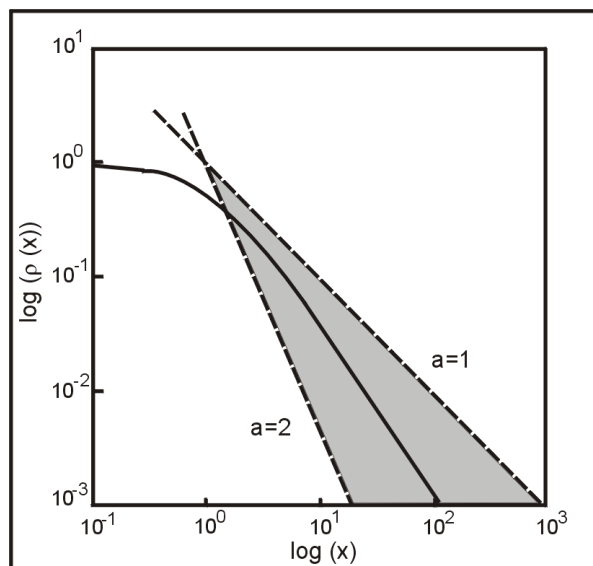
dla dowolnego  $s > 0$ .

**Warunek D1.3** [11] Niech  $X$  będzie dodatnią zmienną losową, której ogon dystrybuanty zanika potęgowo dla dużych wartości  $x$ , tzn. niech dla pewnych stałych  $x_0 > 0$  i  $0 < \alpha \leq 1$  zachodzi

$$\Pr(X > x) \stackrel{x \rightarrow \infty}{\sim} (x/x_0)^{-\alpha}. \quad (\text{D1.9})$$

Wówczas rozkład zmiennej losowej  $X$  należy do obszaru przyciągania rozkładu stabilnego  $S_\alpha(x)$ .

Zarówno rozkłady stabilne jak i te znajdujące się w obszarze przyciągania posiadają własność (D1.9). Rys. D1.7 przedstawia w skali podwójnie logarytmicznej przykładową gęstość rozkładu prawdopodobieństwa posiadającą prawo potęgowe  $-\alpha-1$  dla dużych  $x$ . Własność ta przejawia się w postaci asymptoty (linia ciągła), współczynnik kierunkowy której zawiera się pomiędzy  $-2$  a  $-1$ .



Rys. D1.7. Gęstość prawdopodobieństwa rozkładu długoogonowego w skali podwójnie logarytmicznej. Wyraźnie widoczne prawo potęgowe  $x^{-\alpha-1}$ ,  $0 < \alpha < 1$  dla  $x \rightarrow \infty$ .

## Dodatek 2

W poniższym dodatku zawarto podstawowe elementy teorii wartości ekstremalnych niezbędnych dla potrzeb zrozumienia stochastycznego opisu procesów kinetycznych.

### Elementy teorii wartości ekstremalnych

Niech  $\{\xi_i, i = 1, 2, \dots\}$  będzie ciągiem niezależnych zmiennych losowych o jednakowym rozkładzie o dystrybuancie  $F(t)$ . Aby znaleźć warunki istnienia granicznych rozkładów statystyk maksimum

$$\max(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) \quad (\text{D2.1})$$

bądź minimum

$$\min(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) \quad (\text{D2.2})$$

oraz ich postaci należy posłużyć się teorią wartości ekstremalnych.

**Warunek D2.1** [34] *Dla pewnych ciągów normujących  $a_n > 0$  i  $b_n$  istnieje niezdegenerowany rozkład  $G$ , taki że*

$$G(t) = \lim_{n \rightarrow \infty} \Pr(a_n (\max(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) - b_n) \leq t), \quad n \rightarrow \infty \quad (\text{D2.3})$$

Tę klasę rozkładów określa się mianem tzw. rozkładów max-stabilnych.

**Twierdzenie D2.1** [34] *Każdy rozkład max-stabilny jest postaci  $G(at+b)$  dla pewnych stałych  $a > 0$  i  $b \in \mathbb{R}$ , gdzie  $G(t)$  przybiera jedną z trzech form:*

- typ I:

$$G(t) = \exp(-e^{-t}), \quad -\infty < t < \infty; \quad (\text{D2.4})$$

- typ II:

$$G(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \exp(-t^{-\gamma}) & \text{dla pewnego } \gamma > 0, t \geq 0 \end{cases}; \quad (\text{D2.5})$$

- typ III:

$$G(t) = \begin{cases} \exp[-(-t)^\gamma] & \text{dla pewnego } \gamma > 0, t \leq 0 \\ 1 & \gamma > 0, t > 0 \end{cases}; \quad (\text{D2.6})$$

Warunkiem koniecznym i wystarczającym istnienia niezdegenerowanego granicznego rozkładu  $\max(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n)$  jest to, aby rozkład  $F$  zmiennej losowej  $\xi_i$  należał do obszaru przyciągania jednego z wymienionych trzech typów rozkładów max-stabilnych.

**Twierdzenie D2.2** [34] *Niech  $t_F = \sup\{t : F(t) < 1\}$ . Warunkiem koniecznym i wystarczającym, aby rozkład  $F$  należał do obszaru przyciągania rozkładu max-stabilnego jest:*

- typ I: istnienie ściśle dodatniej funkcji  $g(t)$ , takiej że

$$\lim_{t \rightarrow t_F^-} \frac{1 - F(t + xg(t))}{1 - F(t)} = e^{-x} \text{ dla } x \in \mathbb{R}; \quad (\text{D2.7})$$

- typ II:  $t_F = \infty$  oraz

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1 - F(tx)}{1 - F(t)} = x^{-\gamma} \text{ dla } \gamma > 0, x > 0 \quad (\text{D2.8})$$

- typ III:  $t_F < \infty$  oraz

$$\lim_{t \rightarrow 0^+} \frac{1 - F(t_F - xt)}{1 - F(t_F - t)} = x^\gamma \text{ dla } \gamma > 0, x > 0 \quad (\text{D2.9})$$

Ze względu na zależność

$$\min(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) = -\max(-\xi_1, -\xi_2, \dots, -\xi_n) \quad (\text{D2.10})$$

uzyskuje się także trzy typy rozkładów min-stabilnych.

**Twierdzenie D1.3** [34] *Każdy rozkład min-stabilny jest postaci  $H(at + b)$  dla pewnych stałych  $a > 0$  i  $b \in \mathbb{R}$ , gdzie  $H(t)$  przybiera jedną z trzech form:*

- typ I:

$$H(t) = 1 - \exp(-e^t), \quad -\infty < t < \infty; \quad (\text{D2.11})$$

- typ II:

$$H(t) = \begin{cases} 1 - \exp(-t^{-\gamma}) & \text{dla pewnego } \gamma > 0, t < 0 \\ 1 & t \geq 0 \end{cases}; \quad (\text{D2.12})$$

- typ III:

$$H(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ 1 - \exp(-t^\gamma) & \text{dla pewnego } \gamma > 0, t \geq 0 \end{cases}; \quad (\text{D2.13})$$

Warunkiem koniecznym i wystarczającym istnienia niezdegenerowanego granicznego rozkładu  $\min(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n)$  jest to, aby rozkład  $F$  zmiennej losowej  $\xi_i$  należał do obszaru przyciągania jednego z wymienionych trzech typów rozkładów min-stabilnych.

**Twierdzenie D1.4** [34] *Niech  $t_F = \inf \{t : F(t) > 0\}$ . Warunkiem koniecznym i wystarczającym, aby rozkład  $F$  należał do obszaru przyciągania rozkładu min-stabilnego jest:*

- typ I: istnienie ściśle dodatniej funkcji  $h(t)$ , takiej że

$$\lim_{t \rightarrow t_F^+} \frac{1 - F(t - xh(t))}{F(t)} = e^{-x} \text{ dla } x \in \mathbb{R}; \quad (\text{D2.14})$$

- typ II:  $t_F = \infty$  oraz

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{F(tx)}{F(t)} = x^{-\gamma} \text{ dla } \gamma > 0, x > 0 \quad (\text{D2.15})$$

- typ III:  $t_F < \infty$  oraz

$$\lim_{t \rightarrow 0^+} \frac{F(t_F + xt)}{F(t_F + t)} = x^\gamma \text{ dla } \gamma > 0, x > 0 \quad (\text{D2.16})$$

Z uwagi na fakt, iż dla potrzeb proponowanego w rozprawie modelu ograniczamy zainteresowanie jedynie do ciągów dodatnich zmiennych losowych, w konsekwencji nie dostaniemy rozkładów granicznych maksimum (D2.1) innych niż typ II (D2.5). Zatem jedynym możliwym rozkładem dla minimum (D2.2) ciągów dodatnich zmiennych losowych będzie rozkład min-stabilny typu III (D2.13). Warunek konieczny i wystarczający, aby rozkład  $F$  należał do obszaru przyciągania rozkładu min-stabilnego określonego na półprostej  $[0, \infty)$  typu III (D2.16) można zapisać w postaci:

$$\lim_{t \rightarrow 0^+} \frac{F(xt)}{F(t)} = x^\gamma \text{ dla } x > 0 \quad (\text{D2.17})$$

co jest równoważne

$$\Pr(\xi_i < xt) \approx x^\gamma \Pr(\xi_i < t) \text{ dla } t \rightarrow 0_+. \quad (\text{D2.18})$$

### Dodatek 3

**Porównanie wartości parametrów określających jakość dopasowań danych doświadczalnych na poziomie funkcji relaksacji z zastosowaniem funkcji dwuwykładniczej  $\Phi_2$  oraz funkcji KWW  $\Phi_{KWW}$ .**

#### *Pomiar kinetyk narostu fotoprzewodnictwa*

Tab. D3.1. Zestawienie wartości parametrów opisujących jakość dopasowań kinetyk narostu fotoprzewodnictwa w  $\text{Cd}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{Te:In}$ .

<b><math>\text{Cd}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{Te:In}</math></b>				
Strumień fotonów F [j.u.]	Funkcja dopasowania	Funkcja strat W	Współczynnik korelacji R	Wyjaśniona wariancja
2	$\Phi_2$	0,031	0,99968	99,94%
	$\Phi_{KWW}$	0,030	0,99969	99,94%
4	$\Phi_2$	0,003	0,99997	99,99%
	$\Phi_{KWW}$	0,004	0,99996	99,99%
6	$\Phi_2$	0,003	0,99996	99,99%
	$\Phi_{KWW}$	0,002	0,99996	99,99%
8	$\Phi_2$	0,011	0,99983	99,96%
	$\Phi_{KWW}$	0,003	0,99995	99,99%
9	$\Phi_2$	0,007	0,99985	99,97%
	$\Phi_{KWW}$	0,002	0,99995	99,99%

Tab. D3.2. Zestawienie wartości parametrów opisujących jakość dopasowań kinetyk narostu fotoprzewodnictwa w  $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$ .

<b><math>\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}</math></b>				
Strumień fotonów F [j.u.]	Funkcja dopasowania	Funkcja strat W	Współczynnik korelacji R	Wyjaśniona wariancja
2	$\Phi_2$	0,098	0,99852	99,70%
	$\Phi_{KWW}$	0,075	0,99886	99,77%
4	$\Phi_2$	0,070	0,99853	99,70%
	$\Phi_{KWW}$	0,067	0,99860	99,72%
6	$\Phi_2$	0,066	0,99924	99,84%
	$\Phi_{KWW}$	0,027	0,99969	99,93%
9	$\Phi_2$	0,012	0,99977	99,95%
	$\Phi_{KWW}$	0,006	0,99988	99,97%

Tab. D3.3. Zestawienie wartości parametrów opisujących jakość dopasowań kinetyk narostu fotoprzewodnictwa w  $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$ .

<b><math>\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}</math></b>				
Długość fali $\lambda$ [ $\mu\text{m}$ ]	Funkcja dopasowania	Funkcja strat W	Współczynnik korelacji R	Wyjaśniona wariancja
1,00	$\Phi_2$	0,003	0,99992	99,98%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,085	0,99740	99,48%
1,05	$\Phi_2$	0,043	0,99949	99,89%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,040	0,99951	99,90%
1,10	$\Phi_2$	0,008	0,99979	99,95%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,006	0,99984	99,96%
1,20	$\Phi_2$	0,022	0,99950	99,90%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,001	0,99997	99,99%
1,30	$\Phi_2$	0,015	0,99940	99,87%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,011	0,99956	99,91%
1,35	$\Phi_2$	0,006	0,99987	99,97%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,002	0,99996	99,99%
1,40	$\Phi_2$	0,047	0,99925	99,85%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,016	0,99974	99,94%
1,45	$\Phi_2$	0,035	0,99939	99,87%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,038	0,99934	99,86%
1,50	$\Phi_2$	0,070	0,99906	99,81%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,025	0,99968	99,93%
1,60	$\Phi_2$	0,123	0,99903	99,80%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,054	0,99959	99,91%
1,65	$\Phi_2$	0,410	0,99796	99,59%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,640	0,99682	99,36%



Tab. D3.4. Zestawienie wartości parametrów opisujących jakość dopasowań kinetyk narostu fotoprzewodnictwa w  $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ .

<b><math>\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}</math></b>				
Długość fali $\lambda$ [ $\mu\text{m}$ ]	Funkcja dopasowania	Funkcja strat W	Współczynnik korelacji R	Wyjaśniona wariancja
0,90	$\Phi_2$	0,094	0,99836	99,67%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,006	0,99990	99,98%
0,92	$\Phi_2$	0,041	0,99946	99,89%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,003	0,99996	99,99%
0,94	$\Phi_2$	0,068	0,99910	99,82%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,011	0,99986	99,97%
0,96	$\Phi_2$	0,030	0,99965	99,93%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,003	0,99996	99,99%
0,98	$\Phi_2$	0,034	0,99950	99,90%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,004	0,99994	99,98%
1,00	$\Phi_2$	0,063	0,99915	99,82%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,015	0,99980	99,96%
1,05	$\Phi_2$	0,012	0,99987	99,97%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,004	0,99995	99,99%
1,10	$\Phi_2$	0,042	0,99963	99,92%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,006	0,99994	99,98%
1,15	$\Phi_2$	0,079	0,99957	99,91%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,020	0,99989	99,97%
1,20	$\Phi_2$	0,192	0,99930	99,86%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,305	0,99888	99,77%
1,30	$\Phi_2$	0,723	0,99852	99,70%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,584	0,99881	99,76%

Tab. D3.5. Zestawienie wartości parametrów opisujących jakość dopasowań kinetyk narostu fotoprzewodnictwa w  $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ .

<b><math>\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}</math></b>				
Strumień fotonów F [j.u]	Funkcja dopasowania	Funkcja strat W	Współczynnik korelacji R	Wyjaśniona wariancja
2	$\Phi_2$	1,657	0,99651	99,31%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,086	0,99982	99,96%
3	$\Phi_2$	0,031	0,99982	99,96%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,011	0,99994	99,98%
4	$\Phi_2$	0,005	0,99997	99,99%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,003	0,99998	99,99%
5	$\Phi_2$	0,004	0,99997	99,99%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,001	1,0000	99,99%
6	$\Phi_2$	0,020	0,99989	99,97%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,003	0,99998	99,99%
7	$\Phi_2$	0,004	0,99996	99,99%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,002	0,99998	99,99%
8	$\Phi_2$	0,003	0,99998	99,99%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,004	0,99997	99,99%
9	$\Phi_2$	0,002	0,99998	99,99%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,012	0,99989	99,97%

*Pomiar kinetyk narostu fotopojemności*

Tab. D3.6. Zestawienie wartości parametrów opisujących jakość dopasowań kinetyk narostu fotopojemności w  $\text{Cd}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{Te:In}$ .

<b><math>\text{Cd}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{Te:In}</math></b>				
Strumień fotonów F [j.u]	Funkcja dopasowania	Funkcja strat W	Współczynnik korelacji R	Wyjaśniona wariancja
2	$\Phi_2$	0,643	0,99736	99,47%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,408	0,99832	99,66%
3	$\Phi_2$	0,238	0,99856	99,71%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,224	0,99864	99,72%
4	$\Phi_2$	0,299	0,99892	99,78%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,164	0,99941	99,88%
5	$\Phi_2$	0,219	0,99906	99,81%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,161	0,99931	99,86%
6	$\Phi_2$	0,197	0,99859	99,71%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,122	0,99913	99,82%
7	$\Phi_2$	0,308	0,99795	99,59%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,256	0,99829	99,65%
9	$\Phi_2$	0,405	0,99835	99,67%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,360	0,99853	99,71%

Tab. D3.7. Zestawienie wartości parametrów opisujących jakość dopasowań kinetyk narostu fotopojemności w  $\text{Cd}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{Te:In}$ .

<b><math>\text{Cd}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{Te:In}</math></b>				
Długość fali $\lambda$ [ $\mu\text{m}$ ]	Funkcja dopasowania	Funkcja strat W	Współczynnik korelacji R	Wyjaśniona wariancja
0,90	$\Phi_2$	0,730	0,99633	99,27%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,148	0,99790	99,58%
0,92	$\Phi_2$	0,540	0,99571	99,14%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,142	0,99799	99,59%
0,94	$\Phi_2$	0,780	0,99882	99,76%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,028	0,99968	99,94%
0,96	$\Phi_2$	0,065	0,99865	99,73%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,035	0,99962	99,93%
0,98	$\Phi_2$	0,068	0,99921	99,84%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,022	0,99957	99,91%
1,00	$\Phi_2$	0,504	0,98952	97,91%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,104	0,99878	99,75%
1,05	$\Phi_2$	0,387	0,99147	98,30%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,038	0,99968	99,93%
1,10	$\Phi_2$	0,104	0,98815	97,64%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,007	0,99994	99,98%
1,20	$\Phi_2$	0,035	0,99626	99,25%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,049	0,99944	99,88%
1,25	$\Phi_2$	0,006	0,99989	99,97%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,006	0,99989	99,97%
1,30	$\Phi_2$	0,949	0,98306	96,64%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,122	0,99867	99,73%
1,50	$\Phi_2$	1,075	0,99625	99,25%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,056	0,99957	99,91%
1,55	$\Phi_2$	0,920	0,98398	96,82%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,432	0,99884	99,76%
1,60	$\Phi_2$	0,123	0,99846	99,69%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,022	0,99972	99,94%
1,65	$\Phi_2$	2,168	0,99614	99,23%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,312	0,99732	99,46%
1,70	$\Phi_2$	0,467	0,99542	99,08%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,091	0,99911	99,82%

Tab. D3.8. Zestawienie wartości parametrów opisujących jakość dopasowań kinetyk narostu fotopojemności w  $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ .

<b><math>\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}</math></b>				
Długość fali $\lambda$ [ $\mu\text{m}$ ]	Funkcja dopasowania	Funkcja strat W	Współczynnik korelacji R	Wyjaśniona wariancja
0,98	$\Phi_2$	0,050	0,99938	99,87%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,008	0,99990	99,98%
1,00	$\Phi_2$	0,009	0,99993	99,98%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,020	0,99986	99,97%
1,05	$\Phi_2$	0,035	0,99973	99,94%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,007	0,99995	99,98%
1,10	$\Phi_2$	0,041	0,99957	99,91%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,005	,99995	99,99%
1,15	$\Phi_2$	0,121	0,99867	99,73%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,025	0,99972	99,94%
1,20	$\Phi_2$	0,140	0,99795	99,59%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,029	0,99956	99,91%
1,25	$\Phi_2$	0,578	0,99599	99,20%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,035	0,99966	99,93%
1,30	$\Phi_2$	0,466	0,99561	99,12%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,083	0,99921	99,84%
1,35	$\Phi_2$	1,517	0,99322	98,64%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,857	0,99617	99,23%
1,40	$\Phi_2$	0,455	0,99710	99,42%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,164	0,99895	99,79%
1,45	$\Phi_2$	1,895	0,99288	98,58%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,331	0,99763	99,52%
1,50	$\Phi_2$	0,511	0,99622	99,24%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,183	0,99865	99,73%
1,60	$\Phi_2$	0,530	0,99652	99,30%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,220	0,99856	99,71%
1,65	$\Phi_2$	0,227	0,99850	99,70%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,197	0,99870	99,74%

Tab. D3.9. Zestawienie wartości parametrów opisujących jakość dopasowań kinetyk narostu fotopojemności w  $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ .

<b><math>\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}</math></b>				
Strumień fotonów F [j.u]	Funkcja dopasowania	Funkcja strat W	Współczynnik korelacji R	Wyjaśniona wariancja
2	$\Phi_2$	0,077	0,99961	99,92%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,014	0,99993	99,99%
4	$\Phi_2$	0,035	0,99972	99,95%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,004	0,99997	99,99%
6	$\Phi_2$	0,003	0,99996	99,99%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,003	0,99996	99,99%
9	$\Phi_2$	0,004	0,99996	99,99%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,002	0,99998	100,00%

*Pomiar kinetyk zaniku fotoprzewodnictwa*

Tab. D3.10. Zestawienie wartości parametrów opisujących jakość dopasowań kinetyk zaniku fotoprzewodnictwa w  $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$ .

<b><math>\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}</math></b>				
Strumień fotonów F [j.u]	Funkcja dopasowania	Funkcja strat W	Współczynnik korelacji R	Wyjaśniona wariancja
2	$\Phi_2$	0,014	0,99971	99,94%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,006	0,99988	99,97%
4	$\Phi_2$	0,031	0,99954	99,90%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,027	0,99951	99,90%
6	$\Phi_2$	0,070	0,99934	99,86%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,050	0,99937	99,87%
9	$\Phi_2$	0,027	0,99954	99,90%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,025	0,99944	99,88%

*Pomiar kinetyk zaniku fotopojemności*

Tab. D3.11. Zestawienie wartości parametrów opisujących jakość dopasowań kinetyk zaniku fotopojemności w  $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$ .

<b><math>\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}</math></b>				
Długość fali $\lambda$ [ $\mu\text{m}$ ]	Funkcja dopasowania	Funkcja strat W	Współczynnik korelacji R	Wyjaśniona wariancja
1,00	$\Phi_2$	0,085	0,99740	99,48%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,003	0,99992	99,98%
1,05	$\Phi_2$	0,043	0,99949	99,89%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,040	0,99951	99,90%
1,10	$\Phi_2$	0,008	0,99979	99,95%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,006	0,99984	99,96%
1,20	$\Phi_2$	0,022	0,99950	99,90%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,001	0,99997	99,99%
1,30	$\Phi_2$	0,015	0,99940	99,87%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,011	0,99956	99,91%
1,35	$\Phi_2$	0,006	0,99987	99,97%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,002	0,99996	99,99%
1,40	$\Phi_2$	0,047	0,99925	99,85%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,016	0,99974	99,94%
1,45	$\Phi_2$	0,035	0,99939	99,87%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,038	0,99934	99,86%
1,50	$\Phi_2$	0,070	0,99906	99,81%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,025	0,99968	99,93%
1,60	$\Phi_2$	0,123	0,99903	99,80%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,054	0,99959	99,91%
1,65	$\Phi_2$	0,640	0,99682	99,36%
	$\Phi_{\text{KWW}}$	0,410	0,99796	99,59%

## Dodatek 4

### Zestawienie wartości parametrów dopasowania danych doświadczalnych za pomocą funkcji KWW

Estymacja parametrów dopasowania funkcji KWW do danych empirycznych oraz ich niepewności została przeprowadzona z zastosowaniem metody najmniejszych kwadratów.

#### *Pomiar kinetyk narostu fotoprzewodnictwa*

Tab. D3.1. Zestawienie wartości parametrów dopasowania kinetyk narostu fotoprzewodnictwa w  $\text{Cd}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{Te:In}$ .

$\text{Cd}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{Te:In}$				
Strumień fotonów $F$ [j.u]	$\alpha$	$\Delta\alpha$	$A = 1/\tau$ [1/s]	$\Delta A$ [1/s]
2	0,9882	0,0012	0,0029	0,0007
4	0,9584	0,0007	0,0041	0,0005
6	0,9414	0,0007	0,0057	0,0006
8	0,9294	0,0013	0,0075	0,0009
9	0,9144	0,0019	0,0083	0,0001

Tab. D3.2. Zestawienie wartości parametrów dopasowania kinetyk narostu fotoprzewodnictwa w  $\text{Cd}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{Te:In}$ .

$\text{Cd}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{Te:In}$				
Długość fali $\lambda$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\alpha$	$\Delta\alpha$	$A = 1/\tau$ [1/s]	$\Delta A$ [1/s]
1,00	0,7868	0,004	0,1138	0,0004
1,05	0,8380	0,0078	0,0812	0,0006
1,10	0,9332	0,0072	0,0639	0,0007
1,15	0,9424	0,0074	0,0619	0,0005
1,20	0,9255	0,0058	0,0578	0,0004
1,30	0,8981	0,0052	0,0384	0,0004
1,35	0,8788	0,0039	0,0318	0,0002
1,40	0,8633	0,0029	0,0099	0,0001
1,45	0,8479	0,0017	0,0061	0,0002
1,50	0,8285	0,0014	0,0055	0,0007
1,55	0,8024	0,0086	0,0042	0,00001
1,60	0,7482	0,0014	0,0031	0,0006
1,65	0,7427	0,0013	0,0030	0,0009
1,70	0,6998	0,0057	0,0019	0,0009

Tab. D3.3. Zestawienie wartości parametrów dopasowania kinetyk narostu fotoprzewodnictwa w  $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$ .

<b><math>\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}</math></b>				
Strumień fotonów F [j.u.]	$\alpha$	$\Delta\alpha$	$A = 1/\tau$ [1/s]	$\Delta A$ [1/s]
2	0,9533	0,0092	0,0047	0.0003
4	0,9384	0,0055	0,0073	0.0005
6	0,9254	0,0074	0,0088	0.0003
9	0,8888	0,0015	0,0077	0.0004

Tab. D3.4. Zestawienie wartości parametrów dopasowania kinetyk narostu fotoprzewodnictwa w  $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$ .

<b><math>\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}</math></b>				
Długość fali $\lambda$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\alpha$	$\Delta\alpha$	$A = 1/\tau$ [1/s]	$\Delta A$ [1/s]
1,00	0,5488	0,0092	0,0167	0,0034
1,05	0,6150	0,0055	0,0179	0,0012
1,10	0,6367	0,0074	0,0164	0,0027
1,20	0,7504	0,0015	0,0143	0,0251
1,30	0,9478	0,0014	0,0074	0,0050
1,35	0,9600	0,0011	0,0077	0,0322
1,40	0,9607	0,0013	0,0031	0,0251
1,45	0,9251	0,0023	0,0027	0,0049
1,50	0,8410	0,0017	0,0025	0,0019
1,60	0,8037	0,0019	0,0030	0,0018
1,65	0,6819	0,0053	0,0009	0,0014

Tab. D3.5. Zestawienie wartości parametrów dopasowania kinetyk narostu fotoprzewodnictwa w  $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ .

<b><math>\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}</math></b>				
Strumień fotonów F [j.u.]	$\alpha$	$\Delta\alpha$	$A = 1/\tau$ [1/s]	$\Delta A$ [1/s]
2	0,9110	0,0008	0,0020	0,0002
3	0,9099	0,0007	0,0036	0,0004
4	0,9076	0,0003	0,0041	0,0005
5	0,9054	0,0002	0,0054	0,0003
6	0,9054	0,0005	0,0045	0,0008
7	0,9028	0,0004	0,0071	0,0007
8	0,9017	0,0003	0,0079	0,0005



Tab. D3.6. Zestawienie wartości parametrów dopasowania kinetyk narostu fotoprzewodnictwa w  $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ .

<b><math>\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}</math></b>				
Długość fali $\lambda$ [ $\mu\text{m}$ ]]	$\alpha$	$\Delta\alpha$	$A = 1/\tau$ [1/s]	$\Delta A$ [1/s]
0,90	0,7569	0,0066	0,0035	0,0006
0,92	0,8020	0,0048	0,0038	0,0003
0,94	0,7988	0,0066	0,0035	0,0004
0,96	0,8158	0,0042	0,0046	0,0003
0,98	0,8286	0,0021	0,0050	0,0006
1,00	0,8359	0,0097	0,0038	0,0007
1,05	0,8322	0,0019	0,0044	0,0001
1,10	0,8253	0,0045	0,0030	0,0002
1,15	0,8238	0,0055	0,0017	0,0006
1,20	0,8132	0,0054	0,0009	0,0008
1,30	0,8086	0,0030	0,0002	0,0006

*Pomiar kinetyk narostu fotopojemności*

Tab. D3.7. Zestawienie wartości parametrów dopasowania kinetyk narostu fotopojemności w  $\text{Cd}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{Te:In}$ .

<b><math>\text{Cd}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{Te:In}</math></b>				
Strumień fotonów $F$ [j.u.]	$\alpha$	$\Delta\alpha$	$A = 1/\tau$ [1/s]	$\Delta A$ [1/s]
2	0,9557	0,0027	0,0012	0,0002
3	0,9361	0,0028	0,0019	0,0006
4	0,9555	0,0016	0,0013	0,0003
5	0,9467	0,0015	0,0017	0,0004
6	0,8685	0,0020	0,0027	0,0008
7	0,9332	0,0027	0,0024	0,0007
9	0,9282	0,0011	0,0032	0,0005

Tab. D3.8. Zestawienie wartości parametrów dopasowania kinetyk narostu fotopojemności w  $\text{Cd}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{Te:In}$ .

<b><math>\text{Cd}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{Te:In}</math></b>				
Długość fali $\lambda$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\alpha$	$\Delta\alpha$	$A = 1/\tau$ [1/s]	$\Delta A$ [1/s]
0,90	0,9147	0,0025	0,0114	0,0004
0,92	0,9410	0,0030	0,0087	0,0003
0,94	0,8429	0,0023	0,0044	0,0002
0,96	0,8632	0,0025	0,0053	0,0002
0,98	0,8643	0,0020	0,0050	0,0002
1,00	0,9011	0,0023	0,0056	0,0002
1,05	0,9134	0,0011	0,0049	0,0001
1,10	0,9687	0,0009	0,0048	0,0008
1,20	0,9490	0,0021	0,0049	0,0002
1,25	0,9369	0,0017	0,0040	0,0001
1,30	0,9816	0,0036	0,0039	0,0002
1,50	0,9475	0,0022	0,0008	0,0002
1,60	0,9949	0,0051	0,0007	0,0003
1,65	0,9147	0,1039	0,0005	0,0002
1,70	0,9692	0,0020	0,0005	0,0008

Tab. D3.9. Zestawienie wartości parametrów dopasowania kinetyk narostu fotopojemności w  $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ .

<b><math>\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}</math></b>				
Strumień fotonów $F$ [j.u.]	$\alpha$	$\Delta\alpha$	$A = 1/\tau$ [1/s]	$\Delta A$ [1/s]
2	0,8089	0,0008	0,0026	0,0006
4	0,7937	0,0008	0,0036	0,0009
6	0,7687	0,0009	0,0057	0,0002
9	0,7323	0,0006	0,0081	0,0001

Tab. D3.10. Zestawienie wartości parametrów dopasowania kinetyk narostu fotopojemności w  $\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}$ .

<b><math>\text{Cd}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te:Ga}</math></b>				
Długość fali $\lambda$ [ $\mu\text{m}$ ]]	$\alpha$	$\Delta\alpha$	$A = 1/\tau$ [1/s]	$\Delta A$ [1/s]
0,98	0,8300	0,0012	0,0064	0,0002
1,00	0,7566	0,0003	0,0057	0,0003
1,05	0,7401	0,0008	0,0044	0,0001
1,10	0,7394	0,0006	0,0082	0,0001
1,15	0,7736	0,0013	0,0051	0,0002
1,20	0,7960	0,0023	0,0047	0,0003
1,25	0,7855	0,0016	0,0024	0,0001
1,30	0,7391	0,0025	0,0020	0,0001
1,35	0,7386	0,0016	0,0011	0,0004
1,40	0,7371	0,0027	0,0016	0,0001
1,45	0,7601	0,0030	0,0015	0,0004
1,50	0,8147	0,0033	0,0017	0,0001
1,60	0,9097	0,0030	0,0017	0,0001

*Pomiar kinetyk zaniku fotoprzewodnictwa*

Tab. D3.11. Zestawienie wartości parametrów dopasowania kinetyk zaniku fotoprzewodnictwa w  $\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}$ .

<b><math>\text{Cd}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te:In}</math></b>				
Strumień fotonów $F$ [j.u.]	$\alpha$	$\Delta\alpha$	$A = 1/\tau$ [1/s]	$\Delta A$ [1/s]
2	0,6972	0,0019	0,0108	0,0066
4	0,6556	0,0010	0,0146	0,0032
6	0,6192	0,0026	0,0185	0,0013
9	0,5562	0,0049	0,0263	0,0025

## Literatura

- [1] Bardali A, Friegeri P. Ghezzi C., Parisini A., Bosacchi A., Franchini A., Gombia E., Mosca R., Phys. Rev.B **53**, 10715 (1996);
- [2] Bieg B., *Właściwości elektronowe powierzchni i warstwy przypowierzchniowej  $Cd_{1-x}Mn_xTe:Ga$* , Praca doktorska, Wrocław (1995);
- [3] Blood P, Orton J.W., *The electrical characterization of semiconductors: Majority carriers and electron states*, Academic Press (1992);
- [4] Bötcher C.J., Bordewijk P., *Theory of Electric Polarisation*, vol.2, Elsevier, Amsterdam (1978);
- [5] Calleja E., Money P.M., Wright S.L., Heiblum M., Appl. Phys. Lett. **49**, 657 (1986);
- [6] Campbell A.C., Streetman B.G., Appl. Phys. Lett. **54**, 5 (1989);
- [7] Chadi D.J., Park C.H., Materials Science Forum, **285**,196, (1995);
- [8] Coz P.L, Ghezzi C., Parisini A., Semicond. Sci. Technol., **8**, 13 (1993) ;
- [9] Dobaczewski L., Kaczor P., Phys. Rev. B **44**, 8621 (1991);
- [10] Dobaczewski L., Kaczor P., Phys. Rev. Lett. **66**, 68 (1991);
- [11] Feller W., *An Introduction to Probability Theory and Its Applications*, Wiley, New York (1996);
- [12] Figielski T., *Zjawiska nierównowagowe w półprzewodnikach*, PWN, Warszawa (1980);
- [13] Goennenwein S.T.B., Meisel R., Karrer U., Bayerl M.W., Ambacher O., Brandt M.S., Stutzman M., Proc. 25th Intern. Conf. Phys. Semicond., Osaka 2000, II part, 1597 (2001);
- [14] Goldenfeld N., Kadanoff L.P., Science **87**, 284 (1999);
- [15] Janicki A, Weron A., *Simulation and Chaotic Behavior of  $\alpha$ -Stable Stochastic Processes*, Marcel Dekker, New York (1994);
- [16] Jaros M., Phys. Rev. B, **16**, 3694 (1977) ;
- [17] Jiang H.X., Lin J.Y., Phys. Rev. Lett. **64**, 21(1990);
- [18] Johnson N.L., Kotz S., *Distributions in statistics. Discrete Distributions*, John Wiley&Sons Inc., New York(1969) ;
- [19] Johnson C., Lin J.Y., Jiang H.X., Asif Khan M., Sun C.J., Appl. Phys. Lett. **68**, 1808, (1996);
- [20] Jonscher A.K., *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectric Press, London (1986);
- [21] Jonscher A.K., *Universal Relaxation Law*, Chelsea Dielectric Press, London (1996);
- [22] Jonscher A.K., Jurlewicz A., Weron K., Contemporary Phys. **44**, 329 (2003);
- [23] Jurlewicz A., Weron K., Cell. Mol. Biol. Lett. **4**, 56 (1999);
- [24] A Jurlewicz A., Weron K., J. Non-Cryst. Solids **305**,112 (2002);
- [25] A. Jurlewicz, K. Weron, J. Stat. Phys. **73**, Nos.1/2 (1993);
- [26] van Kampen N.G, *Procesy stochastyczne w fizyce i chemii*, PWN, Warszawa (1990);
- [27] Kaniewska M., Kaniewski J., J. Appl. Phys. **63**, 1086 (1988);
- [28] Kossut J., Dobrowolski W., Wilamowski Z., Dietl T., Świątek K., Semicond. Sci. Technol. **5**, S260, (1990);
- [29] Kossut J., Wilamowski Z., Dietl T., Świątek K., Acta Phys. Pol. A, **79**, 50 (1991);
- [30] Kozłowski M., Weron K., Klauzer A., IEEE Trans. Diel. El. Insulation, **8** ,481 (2001);
- [31] Landolt - Bornstein, *Numerical Data and Functional Relationships*,, vol.17, Springer-Verlag Berlin, Heldelderg, New York (1982);
- [32] Langer J.M., Radiat.Eff. **72**, 55 (1983);
- [33] Langer J.M., Solid State Sci. **4**, 197 (1990);

- [34] Leadbetter M.R., Lindgren G., Rootzen H., *Extremes and Related Properties of Random Sequences and Processes*, Springer, New York (1986);
- [35] Li J.Z., Lin J.Y., Jiang H.X., Geisz J.F., Kurtz S.R., *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1899(1999);
- [36] Lin J.Y., Dissanayake A., Brown G., Jiang H.X., *Phys. Rev. B* **42**, 5855(1990);
- [37] Lin J.Y., Jiang H.X., *Phys. Rev. B* **41**, 5178 (1990);
- [38] Li J.Z., Lin J.Y., Jiang H.X., Asif Khan M., Chen Q., *J. Appl. Phys.* **82**,1227 (1997);
- [39] Lin T.Y., Fan F.C., Chen Y.F., *Semicond. Sci. Technol.* **44**, 406 (1999);
- [40] Luckovsky G., *Solid St. Commun.* **3**, 299,(1965);
- [41] Luszczewicz A., Słaby T., *Statystyka z pakietem komputerowym Statistica PL. Teoria i zastosowania*, Wydawnictwo C.H. Beck, Warszawa (2003);
- [42] Mooney P.M., Thesis T.N., Wright S.L., *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2546 (1988);
- [43] Nolan J.P., *Stable Distributions – Models for Heavy Tailed Data*, Chapter 1 (2006), książka w przygotowaniu, rozdział dostępny w wersji elektronicznej na stronie [academic2.american.edu/~jpnolan](http://academic2.american.edu/~jpnolan);
- [44] O'Reilly E.P., *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1409(1989);
- [45] Pang T., *Metody obliczeniowe w fizyce*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2001);
- [46] Park C.H., Chadi D.J., *Phys. Rev. B*, **52**, 11884 (1995);
- [47] Piotrkowski R., *Physica B*, **746**, 273 (1999);
- [48] Piotrkowski R., Litwin-Staszewska E., Bosc F., Sicart J., Robert J.L., *Physica B*, **792**, 292 (1999);
- [49] Płaczek – Popko E., *Spektroskopia defektów metastabilnych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław (2004);
- [50] Płaczek-Popko E., Szatkowski J., Duda J., Hajdusianek A., Becla P., *Phys. Stat. Sol. A*, **201**, 517 (2004);
- [51] Płaczek-Popko E., Becla P., *Physica B*, **308-310**, 954 (2001);
- [52] Płaczek – Popko E., Nowak A., Szatkowski J., Sierański K., *J. Appl. Phys.* **99**, 83510 (2006);
- [53] Płaczek – Popko E., Sierański K., Trzmiel J., Szatkowski J., Nowak A., *Phys. Stat. Sol. (c)* **4**, 1176 (2006);
- [54] Płaczek-Popko E., Szatkowski J., Becla P., *Physica B*, **340-342**, 888 (2003);
- [55] Płaczek-Popko E., Szatkowski J., Becla P., *J. Appl. Phys.*, **95**, 1, (2004);
- [56] Płaczek-Popko E., Szatkowski J., Becla P., *J. Appl. Phys.*, **95**, 3, (2004);
- [57] Płaczek –Popko E., Szatkowski J., Sierański K., Fiałkowski J., Wróbel J.M., Becla P., *Optical Materials* **18**, 163 (2001);
- [58] Pons D., Makram-Ebeid S., *Journal de Physique*, **40**, 1161 (1979) ;
- [59] Rivera – Alvarez Z., Hernandez L, Becerril M., Picos-Vega A., Zelaya-Angel O., Ramirez-Bon R., Vegas-Garcia J.R, *Solid St. Commun.* **13**, 621 (2000);
- [60] Schubert E.F., *Doping in III-V Semiconductors*, Cambridge University Press (1995);
- [61] Semaltianos N.G., Karczewski G., Hu B., Wójtowicz T., Furdyna J.K., *Phys. Rev. B*, **51**, 17499 (1995);
- [62] Semaltianos N.G., Karczewski G., Wójtowicz T., Furdyna J.K., *Phys. Rev. B* **47**, 12 540, (1993);
- [63] Seghier D., Gislason H.P., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **369-373**, 32 (1999);
- [64] Shen J.L., Lee Y.C., Shu G.W, Chou W.C., Uen W.Y., *Semicond. Sci. Technol* **L72-L75**, 17 (2002);
- [65] Stankiewicz J., Yartsev V.M., *Solid State Commun.* **95**, 75, (1995);
- [66] Su Z., Farmer J.W., *Phys. Rev. B*, **46**, 9772,(1992) ;

- [67] Suski T., Wiśniewski P., Litwin-Staszewska E., Kossut J., Wilamowski Z., Dietl T., Świątek K., Ploog K., Knecht J., *Semicond. Sci. Technol.* **5**, 261 (1990);
- [68] Suski T., Wiśniewski P., Litwin-Staszewska E., Wasik D., Przybytek J., Baj M., Karczewski G., Wojtowicz T., Zakrzewski A., Kossut J., *Journal of Crystal Growth* **159**, 380 (1996);
- [69] Szabat B., Hetman P., Weron K., *Physica A* **370**, 346 (2006);
- [70] Szabat B., Hetman P., Weron K., *Phys. Rev. E*, **75**, 021114 (2007);
- [71] Szatkowski J., Płaczek-Popko E., Sierański K., Bieg B., *IEEE Proceedings of the 10th Conference on Semiconducting and Insulating Materials, (SIMC-X-1998)* 309 (1998);
- [72] Szatkowski J., Płaczek-Popko E., Sierański K., Bieg B., *Metastable defects in CdMnTe:Ga* in Proc. 24th Int.Conf.on Phys. Semicond., August 2-7, 1998 Jerusalem, Israel,
- [73] Szatkowski J., Płaczek-Popko E., Sierański K., Bieg B., *Journal of Crystal Growth*, **197**, 684 (1999);
- [74] Weron K., Jurlewicz A., *J. Phys. A: Math. Gen.* **26**, 395 (1993);
- [75] Weron K., Jurlewicz A., Jonscher A.K., *IEEE Trans. Diel. and Elect. Ins.* **8**, 352 (2001);
- [76] Weron K., Kotulski M., *J. Stat. Phys.* **88**, 1241 (1997);
- [77] Zieliński T., *Jak pokochać statystykę czyli Statistica do poduszki*, StatSoft, Kraków (1999);
- [78] V.M. Zolotarev, *One-dimensional Stable Distributions*, American Mathematical Society, Providence (1986);