

Autoreferat

1. Imię i Nazwisko.

Małgorzata Pociask-Biały

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania.

1989 stopień magistra fizyki uzyskany na Wydziale Matematyczno-Fizycznym Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Rzeszowie. Temat pracy magisterskiej: „Zjawisko rezonansu i antyrezonansu drgającej membrany kołowej”; promotor: prof. dr hab. Witold Rdzanek.

1997 stopień doktora nauk fizycznych uzyskany na Wydziale Matematyki i Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Temat rozprawy doktorskiej: „Procesy fizyczne zachodzące w roztworach stałych $Hg_{1-x}Cd_xTe$ podczas laserowego wygrzewania”; promotor: Prof. dr hab. Eugeniusz Szeregij; recenzenci: Prof. dr hab. Robert R. Gałązka, Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie; Prof. dr hab. Andrzej Kisiel, Instytut Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego; Prof. dr hab. Janusz M. Pawlikowski, Instytut Fizyki Politechniki Wrocławskiej.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.

X.1989–I.1990 Referent techniczny w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki (ZFCS IF) na Wydziale Matematyczno-Fizycznym Wyższej Szkoły Pedagogicznej (WSP) w Rzeszowie.

II.1990–I.1998 Asystent w ZFCS IF na Wydziale Matematyczno-Fizycznym WSP w Rzeszowie.

II.1998–I.2007 Adiunkt w Zakładzie Elektroniki Fizycznej Instytutu Fizyki (ZEF IF) na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu Rzeszowskiego (UR).

II.2007–I.2009 Starszy wykładowca w ZEF IF na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym UR.

II.2009–I.2011 Adiunkt w ZEF IF na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym UR.

II.2011–I.2013 Starszy wykładowca w Katedrze Nanotechnologii na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym UR.

Od II.2013 Starszy wykładowca w Centrum Dydaktyczno-Naukowym Mikroelektroniki i Nanotechnologii (CDNMin) na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym UR.

4. Wskazanie osiągnięcia* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

Jako osiągnięcie naukowe, zgodnie z powyższą ustawą, wskazuję jednotematyczny cykl 11 prac o tematyce z zakresu niskoenergetycznego trawienia jonowego heterostruktur tellurków kadmowo-

* w przypadku, gdy osiągnięciem tym jest praca/ prace wspólne, należy przedstawić oświadczenia wszystkich jej/ ich współautorów, określające indywidualny wkład każdego z nich w ich powstanie

rtęciowych, wyhodowanych metodą epitaksji z wiązki molekularnej, zastosowanego do badania dynamiki defektów istniejących w materiale i kompleksów defektów, powstających w materiale w procesie trawienia jonowego. Prace te, z jednej strony, podsumowują badania naukowe prowadzone przeze mnie od końca 2005 roku, z drugiej natomiast, stanowią spójną całość konkretnego zagadnienia badania ewolucji struktury defektowej w HgCdTe, hodowanych metodą MBE. Wybrałam je spośród moich dwudziestu siedmiu prac opublikowanych w czasopiśmie naukowych oraz prezentowałam trzydziści trzy razy na tematycznych konferencjach.

Pod każdą z chronologicznie wymienionych poniżej publikacji podaję *impact factor* czasopisma zgodnie z rokiem, w którym została opublikowana, liczbę cytowań (wg bazy Web of Science) oraz oszacowany przeze mnie mój procentowy udział w powstaniu pracy.

a) Tytuł osiągnięcia naukowego

„Ewolucja struktury defektowej w tellurkach kadmowo-rtęciowych indukowana trawieniem jonowym.”

b) Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego (w kolejności chronologicznej)
(autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa)

- H1.** V.V. Bogoboyashchyy, I.I. Izhnin, K.D. Mynbaev, **M. Pociask** and A. P. Vlasov,
Relaxation of electrical properties of *n*-type layers formed by ion milling in epitaxial HgCdTe doped with V-group acceptors,
(2006), *Semicond. Sci. Technol.* **21**, 1144–1149.
impact factor: **1,586** ; liczba cytowań: 7; mój udział w pracy: 50%.
- H2.** I.I. Izhnin, S.A. Dvoretzkiy, N.N. Mikhailov, Yu.G. Sidorov, V.S. Varavin, K.D. Mynbaev, **M. Pociask**,
Conductivity Type Conversion in ion-milled *p*-HgCdTe:As heterostructures grown by molecular beam epitaxy,
(2007), *Appl. Phys. Lett.* **91**, 132106.
impact factor: **3,596**; liczba cytowań: 8; mój udział w pracy: 40%.
- H3.** **M. Pociask**, I.I. Izhnin, S.A. Dvoretzkiy, N.N. Mikhailov, Yu.G. Sidorov, V.S. Varavin, K.D. Mynbaev and E. Sheregii,
Ion-milling-assisted study of defect structure of acceptor-doped HgCdTe heterostructures grown by molecular beam epitaxy,
(2008), *Semicond. Sci. Technol.* **23** 095001 (5pp).
impact factor: **1,434**; liczba cytowań: 6; mój udział w pracy: 40%.
- H4.** I.I. Izhnin, K.D. Mynbaev, **M. Pociask**, R.Ya. Mudryy, A.V. Voitsekhovskii, N.Kh. Talipov,
Long-term room-temperature relaxation of the defects induced in (Hg,Cd)Te by low-energy ions,
(2009), *Physica B* **404**, 5025–5027.
impact factor: **1,056**; liczba cytowań: 5; mój udział w pracy: 40%.
- H5.** **M. Pociask**, I.I. Izhnin, A.I. Izhnin, S.A. Dvoretzkiy, N.N. Mikhailov, Yu.G. Sidorov, V.S. Varavin, K.D. Mynbaev,
Donor doping of HgCdTe for LWIR and MWIR structures fabricated with ion milling,
(2009), *Semicond. Sci. Technol.* **24** 025031 (4pp).
impact factor: **1,253**, liczba cytowań: 8; mój udział w pracy: 40%.

M.P.G

- H6. M.M. Pociask,**
The study of HgCdTe MBE-grown structure with ion milling,
(2010), *Opto-Electr. Rev.* **18**, 3, 338-341.
impact factor: **1,027**; liczba cytowań: 1; mój udział w pracy: 100%.
- H7. I.I. Izhnin, I.A. Denisov, N.A. Smirnova, M.M. Pociask, K.D. Mynbaev,**
Ion milling-assisted study of defect structure of HgCdTe films grown by liquid phase epitaxy, –
(2010), *Opto-Electr. Rev.* **18**, 3, 328-331.
impact factor: **1,027**; liczba cytowań: 3; mój udział w pracy: 40%.
- H8. M. Pociask, I.I. Izhnin, S.A. Dvoretzky, Yu.G. Sidorov, V.S. Varavin, N.N. Mikhailov, N.H. Talipov, K.D. Mynbaev and A.V. Voitsekhovskii,**
Ion milling-induced conductivity-type conversion in *p*-type HgCdTe MBE-grown films with graded-gap surface layers,
(2010), *Semicond. Sci. Technol.* **25** 065012 (5pp).
impact factor: **1,323**; liczba cytowań: 0; mój udział w pracy: 40%.
- H9. M. Pociask, I.I. Izhnin, K.D. Mynbaev, A.I. Izhnin, S.A. Dvoretzky, N.N. Mikhailov, Yu.G. Sidorov, V.S. Varavin,**
Blue-shift in photoluminescence of ion-milled HgCdTe films and relaxation of defects induced by the milling,
(2010), *Thin Solid Films* **518**, 3879–3881
impact factor: **1,909**; liczba cytowań: 0; mój udział w pracy: 40%.
- H10. I.I. Izhnin, S.A. Dvoretzky, K.D. Mynbaev, N.N. Mikhailov, Yu.G. Sidorov, V.S. Varavin, R. Jakiela, M. Pociask, and G. Savitsky,**
Arsenic incorporation in MBE-grown HgCdTe studied with the use of ion milling,
(2010), *phys. status solidi (c)* **7,6** 1618–1620.
impact factor: **0**; liczba cytowań: 2; mój udział w pracy: 40%.
- H11. I.I. Izhnin, A.I. Izhnin, H.V. Savytskyy, M.M. Vakiv, Y.M. Stakhira, O.E. Fitsych, M.V. Yakushev, A.V. Sorochkin, I.V. Sabinina, S.A. Dvoretzky, Yu.G. Sidorov, V.S. Varavin, M. Pociask-Biały,**
Defect structure of HgCdTe films grown by molecular beam epitaxy on Si substrates,
(2012), *Semicond. Sci. Technol.* **27** 035001 (4pp).
impact factor: **1,921**; liczba cytowań: 0; mój udział w pracy: 30%.

Uwaga: W publikacjach naukowych mojego współautorstwa, od 2011 roku, posługuję się nazwiskiem Pociask-Biały.

- Wykaz opublikowanych prac naukowych lub twórczych prac zawodowych oraz informacja o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki znajduje się w Załączniku nr 4.
- Oświadczenia współautorów znajdują się w Załączniku nr 6.
- Kopie prac cyklu H1-H11 znajdują się w Załączniku nr 8.

c) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Ewolucja struktury defektowej rozpoczyna się na etapie wzrostu heterostruktur, w pełni zaś objawia się wyzwolona trawieniem jonowym tuż po ustaniu oddziaływania niskoenergetycznych jonów z powierzchnią półprzewodnika. Obserwowanie i analizowanie zmian koncentracji i ruchliwości nośników w czasie następującym po ustaniu trawienia jonowego, tj. badanie relaksacji koncentracji i ruchliwości nośników w

badanych strukturach pozwoliło na sformułowanie wniosków, które podaję w trakcie omawiania badań ujętych w poszczególnych pracach jednotematycznego cyklu zatytułowanego „*Ewolucja struktury defektowej w tellurkach kadmowo-rteciowych indukowana trawieniem jonowym*”. Prace te przedstawiają moje oryginalne osiągnięcia w tej dziedzinie. Wnioski z przeprowadzonych prac badawczych zebrałam również osobno w podsumowaniu omawianych osiągniętych rezultatów.

Głównym celem naukowym prac H1-H11, składających się na jednotematyczny cykl, było stworzenie jak najbardziej pełnego obrazu natury i dynamiki defektów w heterostrukturach tellurków kadmowo-rteciowych (Mercury Cadmium Telluride, MCT), otrzymywanych głównie metodą epitaksji z wiązki molekularnej (Molecular Beam Epitaxy, MBE). Wybrane publikacje ilustrują pełną metodologię zastosowaną przeze mnie oraz moich współpracowników w podejściu do wymienionego wyżej zagadnienia, obejmującą oryginalne planowanie i przeprowadzenie eksperymentów, ich weryfikację oraz wykonanie obliczeń analitycznych i numerycznych.

Przedmiot badań

HgCdTe są wciąż podstawowymi materiałami do budowania wysokowydajnych, wieloelementowych przetworników promieniowania podczerwonego pracujących w zakresie 3–5 μm i 8–12 μm , dla których atmosfera Ziemi jest przezroczysta. Dlatego są one stosowane głównie w technice wojskowej jako materiały strategiczne, w satelitarnych systemach obserwacji do fotografowania powierzchni Ziemi w zakresie podczerwieni, w zastosowaniach geologicznych, medycznych i astronomicznych. W ciągu ostatnich lat MCT stosowane są do budowy laserów pracujących w zakresie średniej podczerwieni (Medium Wave Infra Red, MWIR), 1.5–5 μm , badających atmosferę ziemską pod względem zawartości gazów cieplarnianych i innych. Rozwój przetworników na bazie MCT zależy od dalszego opracowania i zastosowania w seryjnej produkcji standardowych obecnie technologii wzrostu materiałów, takich jak MBE czy epitaksja z wiązki gazowej par związków metaloorganicznych (Metalorganic Chemical Vapour Deposition, MOCVD).

Zaletą metody MBE jest możliwość stosowania alternatywnych do ZnCdTe podłoży (jak SiO_2 , GaAs, Si) o większej powierzchni, lepszych jakościowo i znacznie tańszych, z najniższą z możliwych temperaturą osadzania (165–185°C). Tą metodą można w jednym cyklu hodowli stworzyć skomplikowaną heterostrukturę $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (ze studniami kwantowymi i supersieciami), z naniesioną szerokopasmową warstwą ochronną ($x \sim 0.4\text{--}0.5$), wykorzystywaną następnie do budowy fotodetektorów i ośrodków czynnych laserów (w tym kaskadowych). Te same zalety, ale wyższą temperaturę wzrostu (350°C) ma MOCVD; w tej technologii ważna jest łatwa, bez dodatkowego wygrzewania, aktywacja akceptorowej domieszki (As).

Motywacja i uzasadnienie prowadzonych prac badawczych

Pomimo znaczących sukcesów osiągniętych na świecie w opracowaniu technologii MBE-MCT, cały szereg problemów pozostaje nie rozwiązanych do końca. Są nimi: 1) natura samoistnych i niekontrolowanych defektów, które tworzą się w procesie MBE i determinują typ n przewodnictwa po hodowli; 2) poziom tła i kompensacji w MBE MCT; 3) mechanizm wbudowywania się w sieć domieszki As w procesie MBE; 4) optymalne schematy wygrzewania dla uzyskania materiału o przewodnictwie typu p , jak też domieszkowanego wakansyjnie oraz akceptorami As; 5) stabilność MBE MCT w zależności od czasu i temperatury, i wynikająca stąd stabilność tworzonych z nich fotodetektorów, i inne. Prezentowany cykl prac podaje odpowiedzi na znakomitą część tych, do tej pory otwartych, pytań. Pozostają jednak i takie, na które jednoznacznych odpowiedzi nie uzyskano.

Początkowo w technologii wytwarzania fotoprzetworników na bazie MCT stosowano metody „trawienia na sucho” (dry etching) w celu stworzenia „czystych” obszarów kontaktów jak i topologii elementów fotooporników oraz topologii detektorów typu SPRITE (Signal PRocessing in the Element). Wśród alternatywnych i perspektywicznych metod wytwarzania złącz p - n i fotodiod „trawieniem na sucho” jest w szczególności, opatentowana¹ w 1981 roku, metoda trawienia jonowego (Ion Milling, IM). W patencie tym opisano sposób uzyskania konwersji typu przewodnictwa z p na n w wakansyjnie domieszkowanym $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ podczas obróbki jego powierzchni niskoenergetycznymi (0.5–1 keV) jonami, np. Ar. Dobierając odpowiednio parametry trawienia jonowego (jego czas, gęstość prądu, dawkę jonów, oraz

¹J.T.M. Wotherspoon, Methods of manufacturing a detector device, Pat. GB No 2095898, 1981, 5 p.

temperaturę) można „umieszczać” złącze $p-n$ na ekstremalnych głębokościach sięgających kilkuset mikrometrów. Metoda ta pozwala tworzyć matryce fotodiod podobnie jak w standardowej planarnej technologii, jak również w technologii z pierścieniową formą przejścia $p-n$ (tzw. „loophole”). Parametry takich diod nie ustępują parametrom fotodiod wytworzonych innymi metodami, jak implantacja jonowa czy obróbka termiczna, ale posiadają znacznie wyższą wytrzymałość mechaniczną. Konwersję typu przewodnictwa w procesie IM otrzymano także w $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, domieszkowanym As lub Au, a metody „trawienia na sucho” zaczynają być śmieiej stosowane w celu stworzenia z takiego materiału różnych matryc fotodiod. W ciągu ostatnich lat na szeroką skalę prowadzone są badania nad zastosowaniem różnorodnych wariantów „trawienia na sucho” dla formowania topologii matryc meza-diod na bazie MCT, w tym wielobarwnych. Rezultaty tych badań przedstawiono w przeglądowej pracy ², jednak wpływ takiej obróbki na własności fizyczne MCT nie był w niej rozpatrywany. Rezultaty badań modyfikowania własności MCT niskoenergetycznymi jonami opublikowano 10 lat temu w przeglądowej pracy ³. Przytoczono w niej podstawowe osiągnięcia technologii konwersji typu przewodnictwa w MCT przy pomocy trawienia jonowego aż do 2002 roku. Wnioskowano w niej ³, że z technologicznego punktu widzenia dla praktycznych zastosowań metoda jest już wystarczająco dobrze opracowana. Określono w niej główne własności struktur otrzymywanych metodą IM. Pierwszą z nich jest formowanie się typowej struktury n^+-n-p w materiale poddanym trawieniu jonowemu. Typowy profil koncentracji nośników ładunku wyraźnie wyróżnia warstwę n^+ o grubości około 2–3 μm , którą cechuje wysoka koncentracja elektronów oraz niska ich ruchliwość. Grubość głównej warstwy n może sięgać kilkuset mikrometrów, co jest cechą charakterystyczną tellurków kadmowo-rtęciowych. Główną warstwę n wyróżnia niska kompensacja nośników przy ich ruchliwości bliskiej wartości teoretycznej, tj. $200\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, z czasem życia około 3 ms w temperaturze 77 K, dla materiałów o składzie $x = 0.2$. Takie warstwy zachowują swoje cechy nawet po dziesięciu latach od przeprowadzenia IM. Pozostałymi ich własnościami są: konwersja typu przewodnictwa, która zachodzi również w innych wakansyjnie domieszkowanych telurkach rtęciowych ($\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$) ⁴ oraz w $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ domieszkowanych akceptorami As lub Sb ⁵. Natomiast tempo frontu konwersji jest wielokrotnie większe niż w przypadku metody obróbką termiczną w parach rtęci ⁶. Głębokość konwersji l_j gwałtownie spada wraz ze wzrostem składu x materiału. Dla składów powyżej $x = 0.4$ tworzy się jedynie cienka warstwa n^+ ^{7,8}. Głębokość konwersji jest funkcją temperatury $l_j = f(T)$, co znaczy, że podczas trawienia jonowego l_j rośnie jeśli wzrasta temperatura próbki ⁹. Kolejną cechą jest zjawisko relaksacji elektrycznych własności MCT poddanych IM ¹⁰. Dla radiacyjnie zaburzonej warstwy n^+ charakterystyczna jest również wysoka koncentracja defektów strukturalnych ¹¹ (pętle dyslokacji), która spada wraz z głębokością warstwy n^+ ¹². W tej przeglądowej pracy sformułowano podstawowe prawa konwersji typu przewodnictwa w strukturach $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ wakansyjnie domieszkowanych i domieszkowanych akceptorami I-szej i V-tej grupy (Cu, Ag, Au, As, Sb) podczas trawienia jonowego. Wśród tych praw były: rozchodzenie się frontu konwersji drogą dyfuzji, mechanizm formowania się źródła dyfuzji międzywęzłowej rtęci o niezwykle wysokiej nierównowagowej koncentracji ^{13,14,15}, zależność głębokości konwersji od składu roztworu stałego i temperatury ⁶ mechanizmy konwersji typu przewodnictwa w $p\text{-MCT}$ domieszkowanych akceptorami I-szej

² V. Srivastay, R. Pal, H.P. Vyas, *Opto-Electronics Review* **13**, 3, 197-211 (2005)

³ K.D. Mynbaev and V.I. Ivanov-Omskii, *Semiconductors* **37**, 10, 1127-1150 (2003)

⁴ P. Brogowski, H. Mucha, J. Piotrowski, *phys. stat. sol. (a)* **114**, 1, K37-K40 (1989)

⁵ N.N. Berchenko, V.V. Bogoboyashchiiy, I.I. Izhnin, A.P. Vlasov, *phys. stat. sol. (b)* **229**, 1, 279-282 (2002)

⁶ D. Shaw, P. Capper, *J. Mater. Sci.: Mater. in Electron.* **11**, 2, 169-177 (2000)

⁷ K.D. Mynbaev, N.L. Bazhenov, V.A. Smirnov, V.I. Ivanov-Omskii, *Technical Physics Letters* **28**, 11, 955-957 (2002)

⁸ V.V. Bogoboyashchyy, I.I. Izhnin, K.D. Mynbaev, *Semicond. Sci. Technol.* **21**, 2, 116-123 (2006)

⁹ E. Belas, R. Grill, J. Franc, A. Toth, P. Höschl, H. Sitter, P. Moravec, *J. Cryst. Growth* **159**, 1-4, 1117-1122 (1996)

¹⁰ E. Belas, R. Grill, J. Franc, P. Moravec, R. Varghová, P. Höschl, H. Sitter, A.L. Toth, *J. Cryst. Growth* **224**, 1-2, 52-58 (2001)

¹¹ M.A. Lunn, P.S. Dobson, *J. Cryst. Growth* **73**, 2, 379-384 (1985)

¹² V. Savitsky, L. Mansurov, I. Fodchuk, I.I. Izhnin, I. Virt, M. Lozynska, A. Evdokimenko, *Proc. SPIE* **3725**, 299-303 (1998)

¹³ V.V. Bogoboyashchiiy, I.I. Izhnin, *Russ. Phys. J.* **43**, 8, 627-636 (2000)

¹⁴ V.V. Bogoboyashchyy, I.I. Izhnin, *Proc. SPIE* **5126**, 427-433 (2003)

¹⁵ N. Berchenko, I.I. Izhnin, V. Yudenkov, M. Pociask, *phys. stat. sol. (c)*, 4, 1438-1443 (2007), jest to praca II.A.6 umieszczona w Zał.2

¹⁶ V.V. Bogoboyashchyy, I.I. Izhnin, K.D. Mynbaev, *Semicond. Sci. Technol.* **21**, 2, 116-123 (2006)]

i V-tej grupy^{17,18}, mechanizmy relaksacji elektrycznych parametrów w podstawowej objętości konwertowanej warstwy n ^{19,20}, mechanizmy przewodnictwa w zaburzonej warstwie n^+ i jej relaksacji¹⁶, oraz inne. Wszystko to pozwoliło stworzyć dużo bardziej adekwatny obraz reakcji zachodzących w defektowo-domieszkowanym układzie MCT, zachodzących zarówno podczas samego trawienia jonowego, jak i po nim, włączając też ilościowe modele.

Zagadnienia badane i rozwijane w cyklu prac H1–H11 podkreślają rolę metody trawienia jonowego zastosowanej do śledzenia, badania i wyjaśniania ewolucji struktury defektowej w tellurkach kadmowo-rtęciowych, a szczególnie rolę procesów relaksacji donorów i donorowych kompleksów. W HgCdTe przechowywanym w temperaturze pokojowej, wytrawionym wcześniej jonowo, proces relaksacji ustaje dopiero po kilku miesiącach. Z tego właśnie powodu charakteryzowanie struktur nie może odbywać się w dowolnym czasie po ustaniu trawienia jonowego. Na ten problem, jako pierwsi, zwrócili uwagę czescy fizycy w 2001 roku²¹, a następnie dwa lata później, współpracując z zespołem ukraińskich fizyków²². Parametry warstw konwertowanych/ modyfikowanych metodą IM, jeśli wyznaczone są w różnym, zwykle dosyć krótkim kilkudniowym czasie po zakończeniu trawienia, dają fałszywą informację o właściwościach transportowych struktur. Dzieje się tak dlatego, że w momencie ustania trawienia jonowego w materiale rozpoczyna się proces ewolucji donorowych centrów i donorowych kompleksów utworzonych przez międzywęzłową rtęć z różnymi domieszkami i defektami. Mogą to być pierwiastki I-szej i V-tej grupy układu okresowego (Cu, Ag, Au, As, Sb) oraz inne jak: H, O, Te_i, pułapki dyslokacyjne (w tym również defekty, które w materiale wyjściowym pozostawały elektrycznie obojętne). Dlatego, *koniecznym jest jawne podawanie czasu jaki upłynął od ustania IM do wyznaczenia parametrów transportowych materiału tak, by łatwo można było stwierdzić w jakim momencie procesu relaksacji znajdowała się wtedy modyfikowana struktura*. Dla praktycznych zastosowań i użycia struktur konwertowanych metodą trawienia jonowego najbardziej odpowiednim byłoby elektryczne charakteryzowanie tych struktur dopiero po relaksacji, a nie podczas jej trwania. Waga tego problemu, jego analiza przeprowadzona dla różnych struktur MCT wyhodowanych w różnych ośrodkach, na różnych podłożach i różnorodnie domieszkowanych, stała się kierunkiem badań zaprezentowanych w cyklu H1–H11. Prezentowany cykl prac H1–H11 jest krokiem do poznania „tajemnic” niskotemperaturowej epitaksji Hg_{1-x}Cd_xTe z wiązki molekularnej za pomocą trawienia jonowego.

Techniki i narzędzia prac badawczych. Podejście metodologiczne

Za pomocą klasycznej metody efektu Halla przy pomocy systemu Hall2000 wyznaczono parametry elektryczne wyjściowych próbek. Wyznaczano zależności współczynnika Halla $R_H(B)$ i przewodnictwa elektrycznego $\sigma(B)$ badanych próbek HgCdTe w konfiguracji Van der Pauw w temperaturze ciekłego azotu w polach magnetycznych z przedziału od 0.01 T do 1.5 T. Trawienie jonami Ar⁺ przeprowadzono przy pomocy aparatu IB-3 (EIKO, Japonia), w którym target chłodzony jest strumieniem wody o temperaturze 20°C. Parametry trawienia jonowego były następujące: energia jonów $E = 500$ eV; gęstość prądu $j = 0,1-0,2$ mA·cm⁻²; czas trawienia $t = 10-30$ min; strumień jonów $\Phi = jt/e = 3.75 \cdot 10^{17} - 3.4 \cdot 10^{18}$ cm⁻². Natychmiast po ustaniu trawienia do próbek przylutowywano kontakty i umieszczano je na uchwycie pomiarowym, co zajmowało do kilkunastu minut. Następnie wykonywano cykliczne pomiary $R_H(B)$ i $\sigma(B)$, które trwały około pół roku i obejmowały cały okres od zakończenia obróbki powierzchni półprzewodnika jonami argonu aż do ustania procesu relaksacji. Na podstawie wyników $R_H(B)$ i $\sigma(B)$, metodą dyskretnej analizy widma ruchliwości^{23,24} (Discret Mobility Spectrum Analise, DMSA), wyznaczano koncentracje n_i , p_i , i ruchliwości μ_{ni} , μ_{pi} wszystkich rodzajów nośników biorących udział w przewodnictwie w funkcji czasu trwania izotermicznego wygrzewania struktur w temperaturze pokojowej. Obwiednię widma ruchliwości uzyskiwaną klasyczną metodą MSA²⁵ można „rozłożyć” metodą DMSA na składowe pokazujące wkład

¹⁷ V.V. Bogoboyashchii, A.P. Vlasov, I.I. Izhnin, *Russ. Phys. J.* **44**, 1, 61-70 (2001);

¹⁸ V.V. Bogoboyashchyy, A.I. Elizarov, I.I. Izhnin, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, 8, 726-732 (2005)]

¹⁹ E. Belas, V.V. Bogoboyashchii, R. Grill, I.I. Izhnin, A.P. Vlasov, V.A. Yudenkov, *J. Electron. Mater.* **32**, 7, 698-702 (2003); ¹⁹I.I. Izhnin,

²⁰ V.V. Bogoboyashchyy, F.F. Sizov, *Proc. SPIE* **5881**, 5881OU1-5881OU11 (2005)]

²¹ E. Belas, R. Grill, J. Franc, P. Moravec, R. Varghová, P. Höschl, H. Sitter, A.L. Toth, *J. Cryst. Growth* **224**, 1-2, 52-58 (2001)

²² E. Belas, V.V. Bogoboyashchii, R. Grill, I.I. Izhnin, A.P. Vlasov, V.A. Yudenkov, *J. Electron. Mater.* **32**, 7, 698-702 (2003)

²³ V.V. Bogoboyashchii, I.I. Izhnin, *Vesnik Kremenchukhskogo gosudarstvennogo politekhnicheskogo universiteta*, 2, 10-13 (2003)

²⁴ V.V. Bogoboyashchyy, A.I. Elizarov, I.I. Izhnin, *Semicond. Sci. Technol.* **20** 726-732 (2005)

²⁵ W.A. Beck, J.R. Anderson, *J. Appl. Phys.* **62**, 2, 541-553 (1987)

poszczególnych rodzajów nośników biorących udział w przewodnictwie w widmo sumaryczne. Metodą DMSA potrafimy odseparować, czyli odjąć przyczynę, jaki wnosi w widmo ruchliwości ten nośnik, którego wkład w przewodnictwo jest największy, i tak sukcesywnie eliminując kolejne nośniki uzyskamy pełną informację o nich wszystkich biorących udział w transporcie. Głębokość zalegania złącza $p-n$ w naszych badaniach wyznaczana była metodą chemicznego trawienia „krok po kroku” tuż po zakończeniu relaksacji. Koncentrację domieszek w badanych próbkach wyznaczono metodą spektroskopii jonów wtórnych (Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS), przy użyciu aparatu Cameca IMS - 6F (Francja). Dla próbek o składzie $x = 0.3$ badano widma fotoluminescencji (PhotoLuminescence spectra, PL) w średniej podczerwieni (2–6 μm) i ich relaksację po trawieniu jonowym. Do wyznaczenia PL używaliśmy automatycznego systemu pomiarowego zbudowanego na bazie silnego momochromatora MDR-2 (LOMO, ZSRR), z siatką dyfrakcyjną dużych rozmiarów. Fotoluminescencję wzbudzano za pomocą półprzewodnikowego lasera pracującego w trybie ciągłym (808 nm, o mocy do 4 W). Wzmocniony sygnał PL rejestrowano za pomocą chłodzonego fotorezystora Ge: Au, przy użyciu systemu SR830 (Standford Research System). Pomiary prowadzono w zakresie temperatur $T=80\text{--}300$ K. Wszystkie badania eksperymentalne zostały przeprowadzone w Przedsiębiorstwie Naukowo-Produkcyjnym „Karat” we Lwowie, na strukturach, które zostały wyhodowane metodą MBE w Instytucie Fizyki Półprzewodników A. V. Rzhanov’a Sybirskiego Oddziału Rosyjskiej Akademii Nauk w Nowosybirsku. Struktury wyhodowano na podłożu GaAs lub Si (013) z buforową warstwą ZnTe(0.3 μm)/CdTe(4–6 μm). W takiej strukturze aktywną warstwę $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ o składzie x_a i grubości d_a zamknięto pomiędzy dwiema zmiennoprzerwowymi szerokopasmowymi warstwami $\text{Hg}_{1-y}\text{Cd}_y\text{Te}$ z gradientem składu do $x_n \sim 0.3\text{--}0.4$, o grubości $d_n \sim 1$ μm od strony warstwy buforowej (spodnia warstwa) i do $x_w \sim 0.45$ oraz grubości $d_w \sim 0.4$ μm przy powierzchni (górną warstwą). W danej technologii nominalnie niedomieszkowane struktury tuż po hodowli wykazywały typ n przewodnictwa. W celu uzyskania wakansyjnie domieszkowanych struktur typu p zaraz po hodowli poddawano je wygrzewaniu w atmosferze He w temperaturach 230–235°C przez 22–20 godzin. Struktury typu n domieszkowane In uzyskiwano w procesie wzrostu poprzez domieszkowanie indem z komórki efuzyjnej. Struktury typu p domieszkowane As otrzymywano dwiema metodami. Pierwsza z nich to domieszkowanie arsenu w postaci czteroatomowej molekuly As_4 z komórki efuzyjnej przy temperaturze podłoża $T=165^\circ\text{C}$, natomiast druga to domieszkowanie z komórki efuzyjnej z „krakowaniem” (cracking) – tu w strumieniu molekuł arsen występuje w postaci As_4 i As_2 , a stosunek ilości wprowadzanych As_2 do ilości As_4 jest funkcją temperatury „krakowania” T_{cr} , $C_{\text{As}_2}/C_{\text{As}_4} = f(T_{cr})$, przy temperaturze podłoża $T=185^\circ\text{C}$. Po hodowli, próbki domieszkowane As były zawsze typu n . Dla otrzymania materiału typu p przeprowadzano dwustopniową aktywację temperaturową po to, by przeprowadzić As z podsieci Hg do podsieci Te. Pierwsza faza to wygrzewanie w parach rtęci przez dwie godziny, przy $T_{\text{próbki}} = 360^\circ\text{C}$, $T_{\text{Hg}} = 350^\circ\text{C}$. Podczas pierwszej fazy w procesie wygrzewania w materiale powstają wakanse rtęci V_{Hgi} , które anihilują podczas wygrzewania w drugiej fazie (trwającego 20 godzin) w niższej temperaturze, $T_{\text{próbki}} = 210^\circ\text{C}$, $T_{\text{Hg}} = 200^\circ\text{C}$. W celach porównawczych badano struktury wyhodowane w technologiach epitaksji z fazy ciekłej (Liquid Phase Epitaxy, LPE) w Państwowym Naukowo-Badawczym i Projektowym Instytucie Rzadkich Metali „Giredmet” w Moskwie lub Fabryce Czystych Metali w Svetlovodsku koło Kremenczuka na Ukrainie oraz struktury wyhodowane technologią ISOVPE (ISOthermal Vapour Phase Epitaxy), we Lwowskim Narodowym Uniwersytecie im. Ivana Franki.

Metodyka badań We wszystkich pracach składających się na jednotematyczny cykl H1–H11 zastosowano tę samą metodykę badań. Była ona następująca. Na początku należało wyznaczyć parametry wyjściowe wyselekcjonowanych próbek HgCdTe. W tym celu wyznaczono polowe zależności współczynnika Halla i przewodnictwa w 77 K, które następnie analizowano metodą DMSA. Wyznaczyliśmy typ przewodnictwa, koncentrację i ruchliwość głównych i wszystkich pozostałych nośników ładunku. W przypadku próbek typu n ruchliwość głównych (pasmowych) elektronów porównywaliśmy z wartością teoretycznej ruchliwości dla danego składu, a następnie uwzględniając koncentrację, wstępnie wnioskowaliśmy o stopniu kompensacji. Z kolei na podstawie wyznaczonych wcześniej parametrów próbek (skład, obecność szerokopasmowych warstw ochronnych, koncentracja centrów pułapkowania (domieszek)) dobieraliśmy reżim trawienia jonowego (gęstość strumienia jonów i czas trawienia), który zapewniałby konwersję/ modyfikację właściwości próbki na całej jej głębokości. Wyjątkiem od tego podejścia są wyniki pracy H1, gdzie grubość próbki wynosiła 80–100 μm oraz wyniki uzyskane w pracach H4 i H8, w których badano właściwości radiacyjnie zaburzonej warstwy n^+ . Po przeprowadzeniu trawienia jonowego badaliśmy relaksację

właściwości konwertowanych/ modyfikowanych próbek podczas ich izotermicznego przechowywania w temperaturze pokojowej ($20 \pm 2^\circ\text{C}$), okresowo wyznaczając połowe zależności $R_H(B)$ i $\sigma(B)$ a ich rezultaty analizując metodą DMSA. Każda z badanych próbek podczas całego cyklu pomiarów znajdowała się na tym samym uchwycie pomiarowym. Po ustaniu procesu relaksacji, kiedy parametry próbki są w stanie nasycenia, metodą chemicznego trawienia „krok po kroku” (czyli stopniowego trawienia warstwa po warstwie), na całej głębokości badanych próbek, sprawdzaliśmy właściwości transportowe zmodyfikowanej struktury albo wyznaczaliśmy grubość konwertowanej warstwy (w pracach [H4], [H8]). Uwzględniając wyznaczoną grubość konwertowanej warstwy przedstawialiśmy graficznie czasowe zależności koncentracji elektronów $n(t)$ głównej objętości warstwy konwertowanej typu n i ruchliwości $\mu(t)$. Tak postępowano w pracach [H4] i [H8], w których to w określonych próbkach utworzona została jedynie warstwa zaburzona n^+ – powyższe parametry transportowe były również parametrami tej warstwy. Następnie, z zależności $n(t)$ metodą dopasowywania, wyznaczaliśmy charakter praw relaksacji: eksponencjalny albo pierwiastkowy kwadratowy oraz ich parametry. Dla prawa eksponencjalnego, dla głównej objętości konwertowanej warstwy n , były to: początkowa koncentracja elektronów, charakterystyczny czas relaksacji i końcowa koncentracja elektronów dla każdej z eksponent. Dla prawa pierwiastkowego były to: początkowa koncentracja i charakterystyczny czas relaksacji. Następnie analizowaliśmy krzywe relaksacyjne. W zależności od celu konkretnej pracy wyznaczaliśmy początkową koncentrację elektronów i ruchliwość oraz końcową koncentrację elektronów i końcową ruchliwość. Porównywaliśmy charakterystyczne czasy relaksacji. Dla próbek typu n porównaliśmy końcową koncentrację elektronów i końcową ruchliwość z koncentracją i ruchliwością w próbce wyjściowej i ocenialiśmy stopień kompensacji. Sumaryczną koncentrację centrów pułapkowania międzywęzłowej rtęci (defektów) ocenialiśmy z wielkości początkowej koncentracji elektronów, a donorowe tło – z ich koncentracji końcowej.

Zwarty przegląd wyników prezentowanych w cyklu prac H1–H11

Na podstawie analizy własności i praw konwersji typu przewodnictwa MCT pod wpływem trawienia jonowego stwierdzamy trzy prawidłowości: **(i)** podczas IM w MCT tworzy się źródło nierównowagowej międzywęzłowej rtęci z ekstremalnie wysoką koncentracją ($\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) i wysoką ruchliwością w temperaturze pokojowej (jej koncentracja równowagowa w pokojowej temperaturze to 10^6 cm^{-3}), co sprzyja bardzo wysokiemu prawdopodobieństwu formowania przez międzywęzłową rtęć donorowych centrów i kompleksów z różnymi domieszkami i defektami I-szej i V-tej grupy układu okresowego pierwiastków (Cu, Ag, Au, As, Sb) jak z H, O, Te, oraz z pułapkami dyslokacyjnymi; **(ii)** natychmiast po ustaniu trawienia jonowego odbywa się relaksacja elektrycznych własności w konwertowanej/ modyfikowanej n -warstwie [H1–H11]. Charakter prawa relaksacji koncentracji elektronów w zależności od czasu, jaki upłynął od ustania IM dla donorowych kompleksów i centrów donorowych jest eksponencjalny, zaś dla pułapek dyslokacyjnych jest on funkcją odwrotności pierwiastka kwadratowego [H1, H3, H4, H8]; **(iii)** początkowa koncentracja elektronów po IM (n_{in}) jest równa $n_{in} = \sum N_d + \sum N_a + \sum N_{neut}$ [H5–H7, H9–H11], gdzie: $\sum N_d$ to suma całkowitej koncentracji stabilnych resztkowych donorów, rodzimych defektów donorowych (Te, ang. antisite Te) i donorowych domieszek (In); $\sum N_a$ – suma całkowitej koncentracji donorowych centrów i kompleksów Hg_I-akceptor, które są formowane podczas IM. Natomiast $\sum N_{neut}$ to suma całkowitej koncentracji donorowych centrów i kompleksów tworzonych przez Hg_I z neutralnymi domieszkami/ defektami lub centrami. Koncentracja donorów po relaksacji jest równa $n_{fin} = \sum N_d$.
Prawidłowości te wyznaczyły oś badań zaprezentowanych w jednotematycznym cyklu prac H1–H11.

Metodą DMSA potwierdzony został wkład wnoszony przez warstwę silnie zdefektowaną n^+ o grubości nie przekraczającej 3 μm do przewodnictwa całkowitego struktury. W warstwie n^+ koncentracja nośników jest bardzo wysoka, a ich ruchliwość jest znacząco mniejsza niż w głównej warstwie n . Dużo wcześniej¹¹, metodami transmisyjnej mikroskopii elektronowej (Transmission Electron Microscopy, TEM) potwierdzono istnienie defektów zwanych pętlami dyslokacji w warstwie radiacyjnie zaburzonej n^+ , które to wychwytyują atomy rtęci. Istnienie pętli dyslokacji potwierdzają w naszych badaniach bezpośrednie pomiary elektryczne. Dynamika defektów zależy bezpośrednio od składu materiału oraz rodzaju defektów rodzimych lub domieszek intencjonalnych występujących w wyjściowym materiale. Tempo relaksacji dla materiału domieszkowanego Cu, Ag, Sb jest dużo szybsze niż w przypadku domieszkowania Au, As, co potwierdzone zostało również w naszych pracach [praca¹⁵ poza cyklem]. Metodą zaproponowaną w cyklu prac H1–H11 można wyznaczyć poziom donorowego tła dla każdego badanego materiału MCT. Dynamikę defektów

powstających w trakcie trawienia jonowego i rozpadających się od momentu jego ustania, jak i tempo ich rozpadu, mechanizmy i charakterystyczne czasy relaksacji uzyskuje się z analizy charakteru krzywej relaksacji koncentracji nośników metodami optycznymi. Na podstawie badań widma luminescencji wykonanych dla próbek MWIR MCT, po raz pierwszy, potwierdzono tzw. „blue-shift” widma luminescencji w strukturach po trawieniu jonowym i na tej podstawie określono relaksację koncentracji nośników. Pokazano, że poziom donorowego tła wyznaczony metodą zaprezentowaną w cyklu prac jest charakterystyczny dla danej technologii MBE i jest on stabilny po zakończonej relaksacji parametrów elektrycznych. Pokazano, że w strukturach na podłożu GaAs poziom ten jest wyższy niż w strukturach na podłożu Si, co może świadczyć o dyfuzji Ga z podłoża do heterostruktury. Poziom tła w strukturach wyhodowanych metodą LPE jest o rząd niższy niż w strukturach wyhodowanych metodą MBE na podłożu GaAs. Pokazano odmienne sposoby wbudowywania się molekuł As_2 i As_4 w strukturę krystaliczną MCT:As, w zależności od wybranych schematów domieszkowania As w procesie hodowli metodą MBE. Sposób wbudowywania się molekuł arsenu w strukturę krystaliczną MCT:As ujawnia charakter wzajemnego oddziaływania międzywęzłowej rtęci z „fantomowymi” defektami, czyli defektami niewiadomego pochodzenia.

Wyniki badań zawartych w pracach H1–H11 zaprezentuję w trzech grupach, obrazujących zdefiniowane i rozwiązane problemy badawcze.

W **pierwszej grupie** przedstawiam rezultaty badań dedykowanych analizie praw relaksacji parametrów głównej objętości konwertowanej/ modyfikowanej warstwy n [H1, H2, H5, H9] oraz podkreślam znaczenie procesów relaksacji koncentracji donorów, rozpoczynających się tuż po ustaniu trawienia jonowego, dla rzetelnego charakteryzowania struktur modyfikowanych IM.

W **grupie drugiej** [H4 i H8] przedstawiam rezultaty badań właściwości radiacyjnie zaburzonej warstwy n^+ , a w szczególności mechanizm przewodnictwa warstwy n^+ oraz dynamikę i charakter relaksacji koncentracji donorów.

W **grupie trzeciej** [H3, H6, H7, H11, H10] prezentuję szczególne cechy struktury defektowej różnych badanych próbek ujawnione dzięki zastosowaniu trawienia jonowego. Pokazuję tu zastosowanie metody trawienia jonowego do badania ewolucji struktury defektowej tellurków kadmowo-rtęciowych wyhodowanych różnymi technologiami, a w szczególności technologią MBE, na podłożach ZnCdTe i Si [H6, H11]; w strukturach MCT:As, z wykorzystaniem różnych schematów domieszkowania [H10]; w MCT/GaAs wyhodowanych w odrębnym ośrodku na innej aparaturze MBE [H6] oraz w MCT wyhodowanych technologią LPE w różnych ośrodkach [H3, H7].

Grupa pierwsza

Analiza praw relaksacji parametrów głównej objętości konwertowanej/ modyfikowanej warstwy n [H1, H2, H5, H9]

Główną hipotezą badawczą pracy [H1]: V.V. Bogoboyashchyy *et al.*, *Relaxation of electrical properties of n-type layers formed by ion milling in epitaxial HgCdTe doped with V-group acceptors*, (2006), *Semicond. Sci. Technol.*, było wskazanie konieczności uwzględnienia procesów relaksacji elektrycznych właściwości struktur $p-n$ utworzonych poprzez trawienie jonowe $Hg_{1-x}Cd_xTe:As(Sb)$ dla poprawnego charakteryzowania tych struktur.

Konwersję typu przewodnictwa w $Hg_{1-x}Cd_xTe$ domieszkowanych As albo Sb zauważono i badano w szeregu wcześniejszych publikacji, w których to przedstawiono również mechanizmy konwersji. We wszystkich tych pracach, podczas prowadzonej analizy rezultatów konwersji nie uwzględniano jednak istnienia procesów relaksacji, co przysparzało znacznych trudności w interpretacji rezultatów i prowadziło do błędnych wniosków. Włączyć tu należy również nieco wcześniejsze prace moich współautorów. W badaniach przedstawionych w pracy **H1** wykorzystano epitaksjalne struktury $p-Hg_{1-x}Cd_xTe$ ze zmienną przerwą energetyczną wyhodowane metodą ISOVPE, autodomieszkowane z podłoża CdTe odpowiednią domieszką wprowadzaną w procesie wzrostu. W $Hg_{1-x}Cd_xTe$ domieszkowanym As (#B1) lub Sb (#B2) skład (w przypowierzchniowej warstwie $\sim 20 \mu m$) wynosił odpowiednio $x = 0.22$ i $x = 0.18$, grubość epitaksjalnych warstw $80 \mu m$ i $100 \mu m$ i odpowiednio koncentracja domieszki $\sim 3 \cdot 10^{16} cm^{-3}$ i $\sim 10^{17} cm^{-3}$, zaś koncentracja dziur $\sim 3 \cdot 10^{16}$ i $\sim 1.8 \cdot 10^{16} cm^{-3}$, stąd wynikająca aktywność As wynosiła $\sim 100\%$, a aktywność Sb $\sim 20\%$.

Wykazaliśmy, że dynamika procesów relaksacji w MCT:As jest dużo większa niż w strukturach MCT:Sb (czas obserwacji ~300 dni), a proces relaksacji koncentracji elektronów głównej części objętości konwertowanej warstwy n opisuje eksponencjalna zależność z trzema (dla MCT:As) i dwiema (dla MCT:Sb) eksponentami: $n(t) = n_1 \exp(-t/\tau_1) + n_2 \exp(-t/\tau_2) + n_3 \exp(-t/\tau_2) + n_m$ (gdzie n_1 to koncentracja początkowa, τ_i - charakterystyczny czas). Takie prawo relaksacji odpowiada chemiczno-kinetycznemu równaniu pierwszego rzędu $dn/dt = -k_1 n$ (k_1 - stała szybkości reakcji), a proces relaksacji opisuje rozpad donorowych kompleksów $[D]$, jakie tworzy międzywęzłowa rtęć Hg_i z domieszką akceptorową (As, Sb) w podsięci Te. W tym przypadku, zgodnie z zaprezentowanym mechanizmem konwersji, koncentrację donorowych centrów opisuje równanie

$$[D] = \frac{[Hg_i]}{[Hg_i] + K_x} [X]_x, \text{ gdzie } [Hg_i] - \text{koncentracja międzywęzłowej rtęci podczas procesu trawienia}$$

jonowego; $K_x = K_0 \cdot \exp(-\Delta H_{cx}/k_B T)$ - stała równowagi ($K_0 \approx N_0$); N_0 - ilość węzłów w kationowej podsięci; ΔH_{cx} - entalpia tworzenia kompleksu; $[X]_x$ - sumaryczna koncentracja akceptorowej domieszki wprowadzonej do kryształu. Z równania tego wynika następujący warunek konieczny tworzenia donorowych kompleksów: $[Hg_i] \gg K_x$, który spełniony jest zawsze dla trawienia jonowego w temperaturze pokojowej. Następstwem równania opisującego koncentrację donorowych centrów jest to, że w pierwszej chwili po zakończonym trawieniu jonowym koncentracja elektronów (donorowych kompleksów) powinna być równa koncentracji domieszki akceptorowej. Warunek ten jest bardzo dobrze spełniony dla MCT:As, kiedy to $n_1 = 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ odpowiadała koncentracji dziur. W MCT:Sb koncentracja elektronów w głównej części objętości konwertowanej warstwy n tuż po trawieniu jonowym wynosiła $n_1 = 3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i była znacznie niższa od koncentracji dziur, oraz zdecydowanie niższa niż koncentracja wprowadzanej domieszki, tj. Sb. Przyczyną tego faktu jest to, że stabilność donorowych kompleksów w MCT:Sb jest dużo niższa niż w MCT:As, co wynika z wartości entalpii tworzenia kompleksów ΔH_{cx} . Stąd, donorowe kompleksy w MCT:Sb rozpadają się jeszcze podczas trwania procesu trawienia jonowego. Końcowa, ostateczna koncentracja donorów n_m w tych próbkach była na poziomie $(3-1.5) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i odpowiadała stopniowi czystości materiału otrzymanego daną technologią. W ten sposób eksperymentalnie wykazano, że aby poprawnie opisać właściwości struktur MCT domieszkowanych As lub Sb konwertowanych w procesie trawienia jonowego, konieczne jest uwzględnienie czasu, jaki upłynął od momentu ustania trawienia jonowego.

Mój udział w pracy H1: idea znaczenia badania relaksacji dla uzyskania prawdziwej, rzetelnej informacji o konwertowanej warstwie; formułowanie wymogów dla struktur $Hg_{1-x}Cd_xTe$ niezbędnych dla potwierdzenia i udowodnienia teoretycznych postulatów metody; preparatoryka próbek, ich selekcja, przygotowanie do pomiarów transportowych i ich wykonanie; przeprowadzenie trawienia jonowego, a następnie prowadzenie cyklicznych pomiarów własności elektrycznych po trawieniu jonowym; obliczenie koncentracji i ruchliwości nośników metodą DMSA z pomiarów zależności $R_H(B)$ i $\sigma(B)$; analiza krzywych relaksacji oraz obliczenie początkowej i końcowej koncentracji nośników; interpretacja uzyskanych wyników.

Główny rezultat pracy H1: Podkreślono znaczenie badania procesów relaksacji podczas charakteryzowania heterostruktur modyfikowanych metodą trawienia jonowego. Eksperymentalnie wyznaczono szczególne cechy warstw $Hg_{1-x}Cd_xTe$ domieszkowanych As lub Sb konwertowanych w procesie trawienia jonowego z uwzględnieniem procesu relaksacji.

Nowością pracy [H2]: I.I. Izhnin et al., Conductivity Type Conversion in ion-milled p -HgCdTe:As heterostructures grown by molecular beam epitaxy, (2007), Appl. Phys. Lett., była obserwacja konwersji typu przewodnictwa w $Hg_{1-x}Cd_xTe$ domieszkowanym As, wyhodowanym metodą MBE.

W badaniach wykorzystano heteroepitaksjalną warstwę p - $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ze składem aktywnej części objętości równym $x_a = 0.22$, o grubości $d_a = 8 \mu\text{m}$, otrzymaną metodą MBE na podłożu GaAs, domieszkowaną As (#M6) z efuzyjnej komórki przy temperaturze podłoża 165°C (koncentracja domieszki $\sim 1.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; koncentracja dziur $\sim 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, ich ruchliwość $400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ w 77K). Trawienie jonowe doprowadziło do konwersji typu przewodnictwa i utworzenia warstwy typu n na całej głębokości struktury. Podobnie jak w [H1] relaksację koncentracji elektronów po trawieniu jonowym opisywała eksponencjalna zależność z trzema eksponentami. Zasadnicza różnica polega na tym, że koncentracja początkowa elektronów, wyznaczona tuż po ustaniu trawienia jonowego równa $\sim 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ jest wyraźnie większa niż koncentracja As ($1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Świadczyło to o tym, że trawienie jonowe aktywowało elektrycznie obojętne defekty

nieznanego pochodzenia (defekty „fantomowe”), których nie wykazywały badania elektryczne wykonane przed trawieniem jonowym. Oznaczało to, że tuż po ustaniu trawienia jonowego w materiale powstają donorowe kompleksy, jakie międzywęzłowa rtęć tworzy z „fantomem” oraz, że powstaje drugi rodzaj kompleksów donorowych, tj. takie, które międzywęzłowa rtęć tworzy z akceptorową domieszką As_{Te} . Analiza charakterystycznych czasów relaksacji pokazała, że pierwszy etap relaksacji nie jest związany z rozpadem donorowych kompleksów, jakie międzywęzłowa rtęć tworzy z As_{Te} . Oba rodzaje kompleksów są niestabilne i po ustaniu trawienia jonowego rozpadają się, co warunkuje relaksację koncentracji elektronów. Końcowa koncentracja donorów n_{fin} w tej próbce była na poziomie $\sim 4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Mój udział w pracy H2: idea badania konwersji typu przewodnictwa w MCT:As przy zastosowaniu trawienia jonowego; formułowanie wymogów dla struktur $Hg_{1-x}Cd_xTe$ niezbędnych dla potwierdzenia i udowodnienia teoretycznych postulatów metody; preparatoryka próbek, ich selekcja, przygotowanie do pomiarów transportowych i ich wykonanie; przeprowadzenie trawienia jonowego, a następnie prowadzenie cyklicznych pomiarów własności elektrycznych po trawieniu jonowym; obliczenie koncentracji i ruchliwości nośników metodą DMSA z pomiarów zależności $R_H(B)$ i $\sigma(B)$; analiza krzywych relaksacji oraz obliczenie początkowej i końcowej koncentracji nośników; interpretacja uzyskanych wyników.

Główny rezultat pracy H2: Za pomocą metody trawienia jonowego po raz pierwszy ujawniono istnienie neutralnego defektu niewiadomego pochodzenia w próbkach MCT:As hodowanych technologią MBE, nazywanego przez nas „fantomowym”, o koncentracji rzędu 10^{17} cm^{-3} . Idea zastosowania metody trawienia jonowego do ujawniania defektów w HgCdTe.

Nowością pracy [H5]: M. Pociask et al., Donor doping of HgCdTe for LWIR and MWIR structures fabricated with ion milling, (2009), *Semicond. Sci. Technol.*, było eksperymentalne udowodnienie hipotezy mówiącej o tym, że koncentrację elektronów po wygaśnięciu relaksacji stanowi ostateczna, resztkowa koncentracja stabilnych donorowych centrów (niekontrolowanych i/lub wprowadzonych intencjonalnie). Dodatkowo, ideą pracy było potwierdzenie hipotezy istnienia neutralnych defektów w strukturach $Hg_{1-x}Cd_xTe/GaAs$ tuż po ich wyhodowaniu metodą MBE.

Do badań opisanych w [H5] wykorzystano heteroepitaksjalne struktury tuż po ich wyhodowaniu metodą MBE, tj. niedomieszkowane $Hg_{1-x}Cd_xTe/GaAs$ typu n ze składem $x_o \sim 0.22$ oraz intencjonalnie domieszkowane In w różnym stopniu (od $\sim 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ do $\sim 1.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), jak i niedomieszkowane struktury z $x_o \sim 0.3$. Analiza krzywych relaksacji koncentracji elektronów głównej warstwy n struktur modyfikowanych IM z $x_o \sim 0.22$ wykazała, że prawo relaksacji ma charakter eksponencjalny i zawiera dwie eksponenty z dwoma charakterystycznymi czasami τ . Badanie próbek domieszkowanych In pozwoliło udowodnić, że po relaksacji końcowa koncentracja donorów n_{fin} wyznaczona jest przez sumaryczną koncentrację donorów (w tym niekontrolowanych, np. Te_{Hg}). Takie zachowanie dobrze opisują krzywe relaksacji próbek z wysoką koncentracją In (#M16), gdzie po relaksacji koncentracja elektronów wynosi $n_{fin} = \sum N_d = 1.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ i dokładnie odpowiada koncentracji intencjonalnej domieszki In. Dla nominalnie niedomieszkowanej heterostruktury z $x = 0.22$ (#M10) wyznaczona koncentracja donorów resztkowych $n_{fin} = \sum N_d$ wyniosła $2.4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Z porównania koncentracji elektronów tuż po hodowli ($n(0)_{77K} = 7.9 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) dla danej struktury i koncentracji elektronów po IM i po relaksacji ($n_{fin} = 2.4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) w pracy tej stwierdzamy, że trawienie jonowe powoduje obniżenie kompensacji materiału i pozwala określić poziom kompensacji MCT, jaki trudno jest ocenić wyłącznie z pomiarów elektrofizycznych, ze względu na słabą zależność ruchliwości elektronów od koncentracji donorów przy niskim poziomie kompensacji materiału wyjściowego (rzędu $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Dla innych próbek z pośrednią koncentracją In (##M12, M14), koncentracja elektronów po IM i po relaksacji wynosiła $n_{fin} = \sum N_d$, co stanowi sumę całkowitej koncentracji stabilnych resztkowych donorów $\sim 2.4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i donorowych domieszek (In). Tuż po trawieniu jonowym początkowa koncentracja elektronów dla próbki niedomieszkowanej z $x = 0.22$ (#M10) jest również wysoka i wynosi $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Stąd wynika, że koncentracja neutralnych domieszek w materiale jest równa $\sum N_{neut} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. O ile wyjściowa próbka wykazuje niski poziom kompensacji ($\sim 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, ruchliwość bliską teoretycznej), to w wyniku trawienia jonowego międzywęzłowa rtęć aktywuje neutralne defekty, (których koncentracja wynosi $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) i tworzy z nimi niestabilne donorowe kompleksy, które rozpadają się w temperaturze pokojowej (eksponencjalna relaksacja koncentracji elektronów). Początkowa koncentracja donorów, wyznaczona tuż po trawieniu jonowym dla próbki #M16 wynosi $n_{in} = 2.4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ i jest równa $n_{in} \approx \sum N_d + \sum N_{neut}$ (poziom

donorowego tła stabilizuje się na poziomie domieszkowania indem $\sum N_d \approx \sum N_{in} = 1.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Oznacza to, że $\sum N_{neut} \sim 1.3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. W ten sposób, w heterostrukturach uzyskanych metodą MBE (tuż po hodowli) stosując metodę trawienia jonowego, potwierdzona została obecność pewnych neutralnych, nieokreślonych defektów „fantomowych”, analogicznych do tych w strukturach MBE MCT:As. Ponadto można stwierdzić, że „fantomowe” defekty powstają jeszcze na etapie hodowli metodą MBE. Na podstawie analizy tych badań i rezultatów uzyskanych w pracy [H2] sformułowaliśmy równanie, które pozwala wyznaczyć początkową koncentrację elektronów n_{in} po IM. n_{in} jest równa sumie całkowitej koncentracji stabilnych reszkowych donorów ($\sum N_d$), całkowitej koncentracji donorowych centrów i kompleksów formowanych podczas IM przez Hg_I z akceptorami ($\sum N_a$) oraz neutralnymi defektami (domieszkami) ($\sum N_{neut}$): $n_{in} = \sum N_d + \sum N_a + \sum N_{neut}$. Innymi słowy można powiedzieć, że n_{in} w pewnym stopniu charakteryzuje sumaryczną koncentrację defektów w MCT, włączając w to defekty neutralne. Po trawieniu jonowym i po relaksacji końcowa koncentracja elektronów jest równa $n_{fin} = \sum N_d$ i wyznacza poziom donorowego tła w MCT. Tak więc dla $Hg_{1-x}Cd_xTe/GaAs$ ($x \sim 0.2$) wyhodowanych technologią MBE poziom donorowego tła wynosi $\sim 2.4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Wyznaczanie poziomu donorowego tła w tellurkach kadmowo-rtęciowych, metodą trawienia jonowego, stało się przedmiotem zgłoszenia patentowego (grudzień 2012 roku) na terenie Ukrainy. Analogiczne badania prowadzone były dla nominalnie niedomieszkowanych próbek MWIR n- $Hg_{1-x}Cd_xTe/GaAs$ z $x = 0.3$ (##M22–M25). Wykazaliśmy, że dla próbek MWIR ($x = 0.3$) koncentracja tła jest wyższa i wynosi $\sim (4-6) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, a koncentracja „fantomowych” defektów jest niższa - $(5-7) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ niż dla próbek LWIR (Long Wave Infra Red) ($x = 0.2$). Stąd wnioskujemy, że dla próbek hodowanych na podłożach GaAs wyznaczona koncentracja zależy od składu x materiału.

Mój udział w pracy H5: idea zastosowania metody trawienia jonowego do wyznaczania donorowego tła w $HgCdTe$; formułowanie wymogów dla struktur $Hg_{1-x}Cd_xTe$ niezbędnych dla potwierdzenia i udowodnienia teoretycznych postulatów metody; preparatoryka próbek, ich selekcja, przygotowanie do pomiarów transportowych i ich wykonanie; przeprowadzenie trawienia jonowego a następnie prowadzenie cyklicznych pomiarów własności elektrycznych po trawieniu jonowym; obliczenie koncentracji i ruchliwości nośników metodą DMSA z pomiarów zależności $R_H(B)$ i $\sigma(B)$; analiza krzywych relaksacji oraz obliczenie początkowej i końcowej koncentracji nośników; interpretacja uzyskanych wyników.

Główny rezultat pracy H5: 1. potwierdzenie obecności neutralnych defektów w próbkach MBE/GaAs i udowodnienie, że defekty te powstają w materiale w stadium wzrostu. 2. eksperymentalne potwierdzenie faktu, że koncentracja nośników po relaksacji pozwala wyznaczyć koncentrację reszkowych donorów i zaproponowanie metody trawienia jonowego jako metody wyznaczania koncentracji ostatecznych reszkowych donorów.

Nowością pracy [H9]: M. Pociask et al., Blue-shift in photoluminescence of ion-milled $HgCdTe$ films and relaxation of defects induced by the milling, (2010), *Thin Solid Films* było eksperymentalne udowodnienie występowania relaksacji koncentracji elektronów warstwy głównej n struktur w strukturach $Hg_{1-x}Cd_xTe$ modyfikowanych IM, na podstawie pomiarów fotoluminescencji.

Jak pokazano w pracach [H1, H2, H5], cechą szczególną głównej części objętości n warstw modyfikowanych trawieniem jonowym jest występowanie relaksacji jej parametrów elektrycznych (ekspotencjalna relaksacja koncentracji elektronów) po zakończeniu IM. Opierając się na literaturowych źródłach, można stwierdzić, że efekt ten był do tej pory obserwowany tylko w dwóch laboratoriach, tj. przez wspomnianych już czeskich uczonych w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Karola w Pradze oraz, w głównej mierze, przez ukraińskich uczonych w Przedsiębiorstwie Naukowo-Produkcyjnym „Karat” we Lwowie. W obydwu laboratoriach badano relaksację właściwości elektrofizycznych struktur modyfikowanych trawieniem jonowym.

Studiowanie procesów relaksacji jest nadrzędnym celem rozważanego cyklu prac H1–H11, dlatego ważne było uzyskanie potwierdzenia występowania relaksacji na podstawie innych badań, które nie byłyby związane wyłącznie z pomiarami elektrofizycznych parametrów badanych struktur.

W 2007 roku chińscy uczeni po raz pierwszy zawiadomili ²⁶o zaobserwowaniu przesunięcia maksimum krawędzi widma fotoluminescencji w konwertowanej trawieniem jonowym części objętości struktury typu n względem maksimum PL w niekonwertowanej części objętości typu p w kierunku fal krótkich, tj. tzw. „blue-shift” krawędzi luminescencji. Obserwowany blu-eshift wiązał się z przesunięciem poziomu Fermiego w głąb

²⁶X. Zha, J. Shao, J. Jiang, W.Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 201112, (2007)]

pasma przewodnictwa w konwertowanym obszarze n , na skutek tworzenia się w nim donorowych centrów (efekt Bursteina-Mossa) w procesie IM. Nie zaobserwowano tam jednak relaksacji koncentracji elektronów w konwertowanym obszarze i nie pokazano, w jakim czasie po zakończeniu IM wyznaczone zostały widma PL, co poddało w naszą wątpliwość uzyskany tam wynik. W pracy [H9] rezultat ten poddaliśmy więc weryfikacji. Równoległe z relaksacją elektrycznych parametrów transportowych w próbkach MWIR ($x=0.3$, ##M22–M25) w temperaturze 84 K badaliśmy widma fotoluminescencji (w [H5], oraz bardziej szczegółowo w [H9]). Dla wyjściowej próbki #M25 widmo PL zawiera jedną gaussowską krawędź, której maksimum (0.237 eV) odpowiada szerokości przerwy energetycznej i jest uwarunkowane przejściami pasmo-pasmo. *Główną cechą widma PL wyznaczonego 60 minut po ustaniu trawienia jonowego jest blue-shift krawędzi luminescencji, jaki dla danej próbki wynosi około 15 meV [H5, H9].* Takie przesunięcie jest rezultatem wzrostu koncentracji donorów aktywowanych poprzez IM (efekt Bursteina-Mossa) i odpowiada koncentracji elektronów $\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, zaobserwowanej po godzinie od zakończenia IM. Tuż po trawieniu jonowym początkowa koncentracja elektronów dla próbki #M25, określona obecnością „fantomowych” defektów, wynosiła $\sim 7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Zaznaczmy, że krytyczna (threshold) koncentracja donorów w $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \sim 0.3$, $T = 84 \text{ K}$), jaka odpowiada położeniu poziomu Fermiego na dnie pasma przewodnictwa wynosi $n_{\text{th}} \sim 8.7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Pokazaliśmy, że wielkość przesunięcia maksimum PL zmniejsza się wraz z relaksacją koncentracji elektronów podczas starzenia i po upływie np. blisko siedmiu godzin wynosi już tylko 3 meV, przy czym koncentracja elektronów wynosiła $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ i zaledwie nieznacznie przewyższała krytyczną koncentrację. *W ten sposób po raz pierwszy rezultaty pomiarów widma fotoluminescencji potwierdziły istnienie relaksacji koncentracji elektronów [H5, H9], jaką dotąd obserwowano wyłącznie poprzez pomiary elektrycznych parametrów.* Dla porównania, w [H9] przeprowadzono również badania relaksacji widma luminescencji dla próbek wyhodowanych metodą LPE z $x = 0.38$. Przesunięcie maksimum PL w stronę fal krótszych dla danej próbki, wyznaczone 60 minut po ustaniu trawienia jonowego praktycznie nie jest obserwowane, ponieważ koncentracja krytyczna wynosi $n_{\text{th}} = 1.54 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ i jest porównywalna z koncentracją defektów indukowanych w procesie IM, tj. $\sim 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Otrzymane przez nas wyniki w ogólności potwierdziły rezultaty Zha i innych ²⁶, w tym ten, że donorowe defekty utworzone w procesie trawienia jonowego mogą spowodować blue-shift maksimum widma PL. Podkreślamy jednak dwa fakty: **1.** Indukowane trawieniem jonowym defekty są niestabilne, szybko rozpadają się nawet w temperaturze pokojowej, dlatego blue-shift maksimum PL szybko zanika w próbkach, w których ostateczna, resztkowa koncentracja donorów jest znacznie poniżej koncentracji krytycznej. O tym fakcie chińscy autorzy w swojej pracy nie wspominają; **2.** Do naszych badań wykorzystane zostały struktury wyhodowane epitaksją z wiązki molekularnej z wysoką koncentracją donorów po IM i odpowiednio znaczącym przesunięciem maksimum PL, co jest spowodowane obecnością w tych strukturach „fantomowych” defektów, których koncentracja w próbkach LPE, zależna od konkretnej technologii, może być znacznie mniejsza i stąd obserwacja blue-shift’u może być problematyczna.

Mój udział w pracy H9: *idea badania relaksacji koncentracji elektronów warstwy głównej n struktur $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ modyfikowanych IM z pomiarów fotoluminescencji; formułowanie wymogów dla struktur $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ niezbędnych dla potwierdzenia i udowodnienia teoretycznych postulatów metody; preparatoryka próbek, ich selekcja, przygotowanie do pomiarów transportowych i ich wykonanie; przeprowadzenie trawienia jonowego, a następnie prowadzenie cyklicznych pomiarów własności elektrycznych po trawieniu jonowym; obliczenie koncentracji i ruchliwości nośników metodą DMSA z pomiarów zależności $R_{\text{H}}(B)$ i $\sigma(B)$; analiza krzywych relaksacji oraz obliczenie początkowej i końcowej koncentracji nośników; interpretacja uzyskanych wyników.*

Główny rezultat pracy H9: *po raz pierwszy potwierdzono relaksację koncentracji elektronów z pomiarów optycznych oraz podano wyjaśnienie natury tzw. blue-shift’u.*

Grupa druga

Właściwości warstwy n^+ [H4, H8]

W analizowanych powyżej pracach [H1, H2, H5] główną uwagę zwracano na relaksację koncentracji elektronów i ich ruchliwość w podstawowej objętości konwertowanej warstwy n . Wiadomo jednak, że

parametry warstwy n^+ również podlegają relaksacji. Prace [H4] i [H8] poświęcono badaniom właściwości warstwy n^+ .

Hipotezą pracy [H8]: M. Pociask *et al.*, *Ion milling-induced conductivity-type conversion in p-type HgCdTe MBE-grown films with graded-gap surface layers*, (2010), *Semicond. Sci. Technol.* **było potwierdzenie wpływu składu powierzchniowej pasywacyjnej warstwy x_w na konwersję typu przewodnictwa.**

Badania te przeprowadzone zostały na specjalnie w tym celu wyhodowanych metodą MBE heteroepitaksjalnych domieszkowanych wakansyjnie warstwach $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te/GaAs}$ ze składem $x_c \sim 0.22$ ($p = (5-8) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $\mu_p \sim 500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $d \sim 11 \mu\text{m}$). Cztery wyselekcjonowane próbki o grubości $d_w \sim 1.7 \mu\text{m}$ różnił skład powierzchniowej warstwy pasywacyjnej x_w : #Mc1 bez warstwy, $x_w \sim 0.22$; #Mc2 z $x_w \sim 0.35$; #Mc3 z $x_w \sim 0.48$ i #Mc4 z $x_w \sim 0.56$. Wszystkie próbki trawiono jonowo jednakowym strumieniem jonów $\Phi = 7.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Dla struktur ze składem powierzchniowej warstwy równym $x_w = 0.2$ i $x_w = 0.35$ konwersja zachodzi na całej grubości próbki; dla $x_w = 0.48$ konwersja zachodzi na głębokości $7 \mu\text{m}$, a dla próbki z $x_w = 0.56$ zaledwie na głębokości $2 \mu\text{m}$. Im wyższy skład x_w warstwy ochronnej tym płytsza konwersja. Naturę zależności głębokości konwersji od strumienia jonów w strukturach z powierzchniową warstwą pasywacyjną MBE określono teoretycznie w pracy²⁷, gdzie zauważono dwa wzajemnie oddziaływujące ze sobą pola elektryczne. Pierwsze z nich to wewnętrzne pole złącza $p-n$, jakie powstaje pomiędzy wierzchnią częścią warstwy zdefektowanej n^+ , zubożonej w rtęć, oraz warstwą konwertowaną n , które częściowo przeciwstawia się przenikaniu Hg_i w głąb kryształu. Natomiast drugie wewnętrzne pole elektryczne warstwy ochronnej z gradientem składu, sprzyja dyfuzji Hg_i do konwertowanej warstwy n . Wniosek ten w [H8] został eksperymentalnie potwierdzony poprzez porównanie doświadczalnie wyznaczonej zależności głębokości konwersji od strumienia jonów dla próbki z $x_w = 0.48$ z zależnością teoretyczną. Domieszkowane wakansyjnie struktury o składach do $x_w = 0.48$ cechuje eksponencyjny charakter relaksacji koncentracji elektronów, podobnie jak próbki $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te/GaAs}$ ze składem $x_c \sim 0.22$ [H5] z początkową koncentracją donorów $n_{in} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, typową dla defektów „fantomowych”. Oznacza to, że wygrzewanie nie wpływa na neutralne defekty, które powstają w strukturze na etapie jej hodowli metodą MBE. Poziom donorowego tła wynosi $\sim 2.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i jest również typowy dla struktur $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te/GaAs}$ ($x \sim 0.2$) hodowanych metodą MBE. Głębokość zalegania złącza w przypadku próbki #Mc4 z warstwą pasywacyjną o najwyższym składzie $x_w = 0.56$ jest równa $2 \mu\text{m}$ i jest to głębokość odpowiadająca typowej grubości radiacyjnie zaburzonej warstwy n^+ . Struktura #Mc4 wykazała nieekspencyjny (tj. pierwiastkowy kwadratowy) charakter relaksacji. Problem ten szczegółowo rozpatrzono w [H4].

Mój udział w pracy H8: idea badania struktur z różnym składem powierzchniowej warstwy pasywacyjnej x_w ; formułowanie wymogów dla struktur $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ niezbędnych dla potwierdzenia i udowodnienia teoretycznych postulatów; preparatoryka próbek, ich selekcja, przygotowanie do pomiarów transportowych i ich wykonanie; przeprowadzenie trawienia jonowego, a następnie prowadzenie cyklicznych pomiarów własności elektrycznych po trawieniu jonowym; obliczenie koncentracji i ruchliwości nośników metodą DMSA z pomiarów zależności $R_H(B)$ i $\sigma(B)$; analiza krzywych relaksacji oraz obliczenie początkowej i końcowej koncentracji nośników; interpretacja uzyskanych wyników.

Główny rezultat pracy H8: 1. Wykazano wpływ składu x na głębokość konwersji w warstwach ochronnych z gradientem składu. 2. Udowodniono, że obróbka cieplna nie wpływa na defekty „fantomowe” powstające na etapie hodowli struktur metodą MBE. 3. Wyznaczono koncentrację donorowego tła w wakansyjnie domieszkowanych próbkach MCT/GaAs.

Nowością pracy [H4]: I.I. Izhnin *et al.*, *Long-term room-temperature relaxation of the defects induced in (Hg, Cd)Te by low-energy ions*, – (2009), *Physica B*, **było badanie właściwości radiacyjnie zaburzonej warstwy n^+ .** Mechanizm przewodnictwa typu n radiacyjnie zaburzonej warstwy n^+ powiązany jest zformowaniem się donorowych centrów, które powstają poprzez pułapkowanie Hg_i przez pętle dyslokacji powstające w tej warstwie podczas trawienia jonowego. Takie defekty po raz pierwszy zaobserwowali Lunn i Dobson¹¹ przy zastosowaniu techniki transmisyjnej mikroskopii elektronowej (Transmission Elektron Microscopy, TEM). Charakter prawa relaksacji dla zaburzonej radiacyjnie warstwy n^+ spełnia zależność odwrotności pierwiastka kwadratowego od czasu, $n = n_0 / (1 + kt)^{0.5}$. Takie prawo relaksacji odpowiada chemiczno-kinetycznemu równaniu trzeciego rzędu: $dn/dt = -kn^3$ i opisuje neutralizację donorowych

²⁷ V.V. Bogoboyashchyy, I.I. Izhnin, K.D. Mynbaev, *Semicond. Sci. Technol.* **21**, 2, 116-123 (2006)

defektów w naruszonej warstwie n^+ zgodnie z reakcją: $e' + Tr^{\cdot\cdot} \rightarrow Tr^x$, gdzie Tr są stanami pułapkowania (trapping centers, Tr) i wbudowują się w sieć krystaliczną wywołując pełzanie dyslokacji [H8, H4]. Początkowo hipotezy te stawialiśmy w oparciu o parametry warstwy n^+ wyznaczone niewprost. By wyznaczyć charakterystyki warstwy n^+ obliczano i analizowano znaczącą ilość składowych tensora przewodnictwa elektrycznego dla dwóch identycznych monokrystalicznych próbek. Po obróbce jonami Ar na jednej z próbek pozostawiono nienaruszoną warstwę n^+ zachowując ją w procesie starzenia w pokojowej temperaturze, a z drugiej próbki chemicznie usunięto warstwę n^+ . Różnice składowych tensora przewodnictwa charakterystyk koncentracji i ruchliwości obu próbek, po uwzględnieniu identyczności wyjściowych próbek, wskazywały wkład struktury warstwy n^+ o grubości około 4 μm w przewodnictwo, to jest tej warstwy, którą chemicznie usunięto z wierzchniej części objętości próbki. Jednak generalny wkład w przewodnictwo dają elektrony w warstwie głównej n . Rezultat tego pośredniego eksperymentu potwierdzono zaplanowanym, bezpośrednim eksperymentem wyjaśnionym szczegółowo w pracy [H4]. Nieeksponencjalną krzywą zależności relaksacji koncentracji elektronów od czasu $n = n_0/(1+kt)^{0.5}$ ($k \sim 0,007 \text{ s}^{-1}$) otrzymano tu stosując metodę DMSA do analizy połowych zależności współczynnika Halla i przewodnictwa próbki z warstwą pasywną o najwyższym badanym składzie $x_w = 0.56$. Krzywe relaksacji sumarycznych wartości przewodnictwa w początkowej fazie relaksacji (pełny czas relaksacji rzędu 10^3 min.) dla tej i dla pozostałych struktur wyraźnie świadczyły o różnym charakterze relaksacji koncentracji elektronów. Krzywa dla struktury z $x_w = 0.56$ zdecydowanie przypominała kształtem właśnie taką pierwiastkową zależność, a jej parametry w pierwszej chwili tuż po IM wynosiły $\sigma_{in} \sim 300 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, zaś dla innych struktur – $\sigma_{in} \sim 1000 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Dla próbki z $x_w = 0.56$ ruchliwość elektronów warstwy n^+ miała charakterystyczną wartość $\sim 60\,000 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ i bardzo słabo zależała od czasu przechowywania w temperaturze pokojowej. W ten sposób, po raz pierwszy w bezpośrednim eksperymencie, udowodniono nieeksponencjalną relaksację w zaburzonej warstwie n^+ i pokazano, że natura jej przewodnictwa powiązana jest z formowaniem się donorowych defektów poprzez pułapkowanie atomów międzywęzłowej rtęci przez pętlę dyslokacji.

Mój udział w pracy H4: idea formowania wyłącznie zaburzonej radiacyjnie warstwy n^+ i badania jej właściwości; formułowanie wymogów dla struktur $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ niezbędnych dla potwierdzenia i udowodnienia teoretycznych postulatów metody; preparatoryka próbek, ich selekcja, przygotowanie do pomiarów transportowych i ich wykonanie; przeprowadzenie trawienia jonowego, a następnie prowadzenie cyklicznych pomiarów własności elektrycznych po trawieniu jonowym; obliczenie koncentracji i ruchliwości nośników metodą DMSA z pomiarów zależności $R_H(B)$ i $\sigma(B)$; analiza krzywych relaksacji oraz obliczenie początkowej i końcowej koncentracji nośników; interpretacja uzyskanych wyników.

Główny rezultat pracy H4: 1. Po raz pierwszy eksperymentalnie potwierdzono nieeksponencjalną relaksację w zaburzonej n^+ warstwie. 2. Wyznaczono charakterystyczne parametry warstwy n^+ dla struktur $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ze składem aktywnej warstwy $x_a \sim 0.22$.

Grupa trzecia

a) Zastosowanie metody trawienia jonowego do wyznaczania struktury defektowej w MCT wyhodowanych różnymi technologiami [H3,H6,H7,H11]

Celem pracy [H3]: M. Pociask et al., *Ion-milling-assisted study of defect structure of acceptor-doped HgCdTe heterostructures grown by molecular beam epitaxy*, – (2008), *Semicond. Sci. Technol.* **było badanie struktury defektowej w MCT typu p wyhodowanych różnymi technologiami.**

W pracy tej porównano defektową strukturę wakansyjnie domieszkowanych (##Mc1, Mc2, [H8]) i domieszkowanych As (#M6 [H2], #M19) heteroepitaksjalnych warstw $p\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{GaAs}$ ($x_a \sim 0.22$) wyhodowanych metodą MBE; wakansyjnie domieszkowanych warstw wyhodowanych (w Fabryce Czystych Metali) metodą LPE (#ES1, $x = 0.22$); monokryształów #P12 (domieszkowanych Se, $x = 0.22$), #P11 ($x = 0.28$), oraz monokryształu domieszkowanego Cu #P14-2 ($x = 0.22$, który badaliśmy również w pracy [II.A.6] w Załączniku nr 4) ze strukturą defektową warstwy epitaksjalnej domieszkowanej As #B1 [H1] wyhodowanej metodą ISOVPE. #M19 została wyhodowana według schematu zastosowanego do hodowli #M6, stąd jej właściwości były analogiczne (patrz [H2]). Początkowa koncentracja elektronów rzędu 10^{17} cm^{-3} i charakter pierwszego stadium relaksacji świadczyły o obecności neutralnych („fantomowych”) defektów. Takie defekty

występowały również w wakansyjnie domieszkowanych strukturach MBE ##Mc1, Mc2, dla których charakter relaksacyjnej krzywej koncentracji elektronów świadczył o tym, że relaksacja ta związana jest z rozpadem jedynie donorowych centrów, jakie międzywęzłowa rtęć utworzyła z neutralnymi defektami. Z tego powodu różnorakie schematy termicznej obróbki (dla uzyskania wakansów i aktywacji As) nie wpływają na zachowanie się „fantomowych” defektów formujących się na etapie wzrostu struktury [H5]. W strukturach wyhodowanych metodą ISOVPE, domieszkowanych As i Cu, początkowa koncentracja elektronów po trawieniu jonowym odpowiadała koncentracji domieszki i relaksacji związanej z rozpadem donorowych kompleksów (dla As) oraz donorowych centrów (dla Cu) z charakterystycznymi własnymi czasami życia. Dla donorowych centrów Cu czasy życia są znacznie mniejsze, niż dla donorowych kompleksów As. Donorowe tło w monokrystalicznej próbce domieszkowanej Cu, na poziomie $\sim 3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, jest w dobrej zgodności z koncentracją w wyjściowej próbce #P14 typu *n* przed domieszkowaniem. Jak wiadomo²⁸, w próbkach MCT mechanizmy relaksacji elektrycznych parametrów w podstawowej objętości konwertowanej warstwy *n* są zależne od rozpadu donorowych kompleksów i centrów jakie tworzy międzywęzłowa rtęć z niekontrolowanymi akceptorowymi domieszkami I-szej i V-tej grupy i z określonymi neutralnymi domieszkami. Z tego powodu, początkowa koncentracja elektronów po trawieniu jonowym odzwierciedla ogólny poziom czystości materiału. Wynikająca stąd początkowa koncentracja elektronów w próbkach LPE (#ES1) i monokryształach (#P11), na poziomie $(2-3) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, świadczy o tym, że niekontrolowanych akceptorowych i neutralnych („fantomowych”) defektów jest w nich o rząd mniej niż w strukturach wyhodowanych metodą MBE. Dodatkowo potwierdzają ten fakt dane dla MCT:Se. Domieszkowanie selenem stosuje się do podwyższenia stopnia czystości materiału. Początkowa koncentracja MCT:Se była na poziomie $1.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ a donorowe tło na poziomie $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Dane te świadczą o tym, że koncentracja neutralnych/ „fantomowych” defektów bezpośrednio zależy od konkretnej technologii wzrostu, a dla równoważnych metod hodowli (LPE, monokrystały) wykonanych w Fabryce Czystych Metali jest znacznie niższa niż dla struktur MBE.

Mój udział w pracy H3: idea zastosowania metody trawienia jonowego do ujawniania defektów w HgCdTe; formułowanie wymogów dla struktur $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ niezbędnych dla potwierdzenia i udowodnienia teoretycznych postulatów metody; preparatoryka próbek, ich selekcja, przygotowanie do pomiarów transportowych i ich wykonanie; przeprowadzenie trawienia jonowego a następnie prowadzenie cyklicznych pomiarów własności elektrycznych po trawieniu jonowym; obliczenie koncentracji i ruchliwości nośników metodą DMSA z pomiarów zależności $R_H(B)$ i $\sigma(B)$; analiza krzywych relaksacji oraz obliczenie początkowej i końcowej koncentracji nośników; interpretacja uzyskanych wyników.

Główny rezultat pracy H3: 1. Potwierdzono istnienie neutralnego defektu w wakansyjnie domieszkowanym MBE materiale. 2. Wykazano, że wygrzewanie nie wykazuje wpływu na defekty „fantomowe” powstające w czasie hodowli MCT metodą MBE. 3. Wykazano, że koncentracja neutralnych/„fantomowych” defektów zależy od konkretnej technologii wytwarzania, a dla równoważnych metod wzrostu (LPE, monokrystały) jest znacznie niższa niż dla struktur MBE.

Idea pracy [H6]: M.M. Pociask, *The study of HgCdTe MBE-grown structure with ion milling*, – (2010), *Opto-Electr. Rev.*, było badanie struktury defektowej w MCT heterostrukturach na podłożach ZnCdTe oraz na podłożach GaAs wyhodowanych w innym ośrodku metodą MBE.

Badano tu wakansyjnie domieszkowane heteroepitaksjalne warstwy *p*- $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, wyhodowane metodą MBE na podłożach ZnCdTe, analogiczne do warstw rozpatrzonych wyżej na podłożach GaAs wyhodowanych w Instytucie Fizyki Półprzewodników w Nowosybirsku: #Mt1 ($x_{\sigma} \sim 0.25$, $p = 4.4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $\mu_p \sim 340 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$); #Mt2 ($x_{\sigma} \sim 0.236$, $p = 1.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $\mu_p \sim \text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Drugą grupę stanowiły wakansyjnie domieszkowane heteroepitaksjalne warstwy *p*- $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ na podłożach GaAs (211) z warstwą buforową CdTe, wyhodowane metodą MBE (aparatura Riber 32P) w Instytucie Fizyki Technicznej Chińskiej Akademii Nauk w Szanghaju: #Mk1 ($x \sim 0.23$, $p = 1.4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $\mu_p \sim 450 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$); #Mk3 ($x \sim 0.31$, $p = 1.7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $\mu_p \sim 1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Na podstawie rezultatów przedstawionych w pracy [H6] można stwierdzić, że koncentracja początkowa tuż po trawieniu jonowym dla struktur LWIR #Mt2 i #Mk1 jest rzędu 10^{17} cm^{-3} (podobnie jak dla różnych struktur rozpatrzonych wyżej), co wraz z charakterem relaksacji świadczy o obecności neutralnych defektów w tych

²⁸ I.I. Izhnin, V.V. Bogoboyashchyy, F.F. Sizov, *Proc. SPIE* **5881**, 5881OU1-5881OU11 (2005)

strukturach. Dla struktur MWIR #Mt1 i #Mk3 z $x \sim 0.3$ koncentracja początkowa tuż po trawieniu jonowym wynosiła $(3-5) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ i odpowiadała początkowej koncentracji struktur MWIR ##22–25 w [H5]. Poziom tła w strukturach LWIR i MWIR (#Mk1 i #Mk3) jest typowy dla struktur MBE na podłożu GaAs [H5]. Dla struktury MBE-LWIR na podłożu ZnCdTe (#Mt2) poziom tła wynosił $1.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ przy ruchliwości $77\,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ i odpowiadał koncentracji elektronów w próbce tuż po wyhodowaniu przed jej wygrzewaniem. Świadczył on o tym, że struktura była domieszkowana In (patrz [H5], próbka #M14). W strukturach MBE-MWIR na podłożu ZnCdTe (#Mt1) poziom tła wynosił $1.2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i był niższy niż w strukturach MWIR na podłożach z GaAs [H5], co najprawdopodobniej związane było z dyfuzją galu z podłoża.

Praca H6 jest mojego autorstwa. Główny rezultat pracy H6: 1. koncentracja neutralnego defektu nie zależy od rodzaju podłoża MBE/ZnCdTe, MBE/GaAs. 2. koncentracja neutralnego defektu nie zależy od konkretnego typu apatury MBE ani szczegółów i planowania procesu hodowli przez zespół technologów, a okazuje się być cechą charakterystyczną technologii MBE związaną z osobliwościami procesu wzrostu, jak: nierównowagowy charakter i przesylenie Te. Ujawnionymi neutralnymi defektami są najprawdopodobniej nanokompleksy Te.

Nowością pracy [H7]: I.I. Izhnin *et al.*, *Ion milling-assisted study of defect structure of HgCdTe layers grown by liquid phase epitaxy*, – (2010), *Opto-Electr. Rev.*, było badanie struktury defektowej w warstwach $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ wyhodowanych metodą LPE oraz porównanie jej ze strukturą defektową w warstwach wyhodowanych metodą MBE.

W pracy [H7] badano wakansyjnie domieszkowane warstwy typu p i nominalnie niedomieszkowane warstwy n - $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ z $x \sim 0.2$ oraz z $x \sim 0.29$ (patrz również praca ²⁹, nie ujęta w cyklu) wyhodowane metodą LPE. Warstwy te wyhodowano w Instytucie Giredmet w Moskwie na podłożach ZnCdTe (111) w układzie zamkniętym ze stopów wzbogaconych w tellur w temperaturze $T=495-515^\circ\text{C}$. Bezpośrednio po hodowli próbki były typu p z koncentracją dziur $p_{77} \sim 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (obecność wakansów – akceptorów). Dla uzyskania typu n przewodnictwa wyhodowane próbki wygrzewano w parach rtęci w ciągu 48 godzin w temperaturze $T=230^\circ\text{C}$ lub w celu obniżenia koncentracji wakansów, w ciągu 5 godzin w temperaturze 350°C . Badano zarówno struktury o „typowych” właściwościach (próbki Lg1, Lg2, Lg6), jak też próbki o niestandardowych parametrach (próbki Lg3, Lg4, Lg5). W próbkach Lg3 i Lg5, obróbką termiczną nie udało się zmniejszyć koncentracji dziur ($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) uzyskanej po hodowli. Próbkę Lg4 typu n po obróbce termicznej cechowała anomalnie wysoka, dla danego składu $x \approx 0.2$, ruchliwość $\sim 300\,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Pokazaliśmy w tej pracy, że trawienie jonowe znacznie silniej oddziałuje na strukturę defektową MCT niż zastosowanie obróbki termicznej w parach rtęci. Lg3 i Lg5 poddane trawieniu jonowemu konwertowały typ przewodnictwa z p na n , podobnie jak typowa próbka Lg1. Próbkę Lg4 po trawieniu jonowym i po relaksacji charakteryzowała już typowa dla danego składu ruchliwość $\sim 210\,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Początkowa koncentracja donorowych defektów wyznaczona tuż po ustaniu trawienia jonowego była rzędu 10^{17} cm^{-3} (analogicznie, jak w strukturach MBE), co przekonuje, że w procesie trawienia jonowego zostały aktywowane elektrycznie obojętne defekty, którymi jak przypuszczamy, mogą być nanokompleksy Te.

Obecność nanokompleksów Te w analogicznych strukturach eksperymentalnie potwierdzono w pracy³⁰ Zaznaczmy, że w przypadku struktur p -MCT, wyhodowanych metodą LPE w Fabryce Czystych Metali, koncentracja takich neutralnych defektów była znacznie niższa [H3], a struktury wykazywały bardzo wysoką czystość. Poziom donorowego tła dla struktur typu p wyhodowanych daną metodą LPE jest bardzo niski (rzędu $(1-3) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$), tj. o rząd wielkości niższy niż dla niedomieszkowanych struktur na podłożu GaAs, wyhodowanych metodą MBE. Struktury typu n (Lg2, Lg4, Lg6) wykazały wyższy poziom donorowego tła, rzędu $8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, i jak wykazały dalsze badania związane jest to z niezamierzonym/ nieintencjonalnym domieszkowaniem In z kasyty wzrostu. Fakt ten potwierdza doskonałą czułość zaprezentowanej metody śledzenia defektów w MCT.

Mój udział w pracy H7: idea zastosowania metody trawienia jonowego do ujawniania defektów w HgCdTe; formułowanie wymogów dla struktur $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ niezbędnych dla potwierdzenia i udowodnienia

²⁹ K.D. Mynbaev, I.I. Izhinin, A.I. Izhnin, E.I. Fitych, N.A. Smirnova, L.A. Denisov, M. Pociask, K.D. Mynbaev, *Semiconductors* **45**, 9, 1124-1128, (2011) - jest to publikacja [II.A.1], ujęta w Załączniku nr 4.

³⁰ A.I. Belogorokhov, N.A. Smirnova, I.A. Denisov, L.I. Belogorokhova, B.N. Levonovich, *Phys. Status Solidi C*, **7**, 1624-1627 (2010)

teoretycznych postulatów metody; preparatoryka próbek, ich selekcja, przygotowanie do pomiarów transportowych i ich wykonanie; przeprowadzenie trawienia jonowego, a następnie prowadzenie cyklicznych pomiarów własności elektrycznych po trawieniu jonowym; obliczenie koncentracji i ruchliwości nośników metodą DMSA z pomiarów zależności $R_H(B)$ i $\sigma(B)$; analiza krzywych relaksacji oraz obliczenie początkowej i końcowej koncentracji nośników; interpretacja uzyskanych wyników.

Główny rezultat pracy H7: Heterostruktury wyhodowane daną technologią LPE wykazują koncentrację neutralnych defektów również rzędu $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Przypuszcza się, że takimi elektrycznie obojętnymi defektami są nanokompleksy Te, o obecności których w takich próbkach wcześniej donosili inni autorzy.

Idea pracy [H11]: I.I. Izhnin *et al.*, *Defect structure of HgCdTe films grown by molecular beam epitaxy on Si substrates*, (2012), *Semicond. Sci. Technol.* było zbadanie i porównanie struktury defektowej w warstwach $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ na podłożu krzemowym oraz na podłożu GaAs, wyhodowanych metodą MBE. Badaliśmy trzy pary próbek typu n i typu p o różnym składzie warstwy aktywnej x_a : Ms4, Ms6, Ms8 – były to struktury wyjściowe o przewodnictwie typu n ; Ms3, Ms5, Ms7 – identyczne struktury typu p domieszkowane wakansyjnie, po wygrzewaniu. Składy warstw aktywnych: Ms3, Ms4, $x_a = 0,29$; Ms5, Ms6 – $x_a = 0,25$; Ms7, Ms8 – $x_a = 0,225$. Na podstawie rezultatów przedstawionych w pracy [H11] wykazano, że początkowa koncentracja elektronów dla wszystkich warstw, tuż po trawieniu jonowym, w zależności od składu jest rzędu $(0,9-1,5) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Początkowa koncentracja wielkością odpowiada tu obserwowanej już wcześniej wartości dla struktur MBE-LWIR, wyhodowanych na podłożu GaAs. W połączeniu z charakterem relaksacji świadczyło to o obecności w tych strukturach neutralnych („fantomowych”) defektów, przypuszczalnie nanokompleksów Te. Koncentracja neutralnych defektów bardzo słabo zależy od składu aktywnej warstwy x_a (w odróżnieniu od próbek na podłożu GaAs), co również oznacza, że typ podłoża oraz wygrzewanie nie wpływają na koncentrację neutralnego defektu. Osobliwością próbek na podłożu krzemowym jest to, że koncentracja tła jest o rząd niższa niż dla próbek na podłożach GaAs ($\sim 3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$), jest ona również jednakowa dla próbek typu n i p oraz bardzo słabo zależy od składu aktywnej warstwy x_a . Wszystko to świadczy o tym, że wygrzewanie nie wpłynęło na koncentrację donorowego tła. Wyższy poziom tła w strukturach na podłożu GaAs może najprawdopodobniej świadczyć o chemicznej dyfuzji Ga z podłoża do heterostruktury [H6], o czym już wspominałam wcześniej. Jeszcze jedną osobliwością próbek na podłożu krzemowym jest wzrost ruchliwości nośników obserwowany po zakończeniu relaksacji, w porównaniu z próbkami wyjściowymi typu n . Rezultat ten, przy jednakowej koncentracji końcowych/reszkowych donorów, świadczy o tym, że wygrzewanie warstw $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ hodowanych na krzemowym podłożu polepsza strukturę krystaliczną materiału, co jest związane z anihilacją defektów zwanych błędami ułożenia (stacking faults).

Mój udział w pracy H11: idea zastosowania metody trawienia jonowego do badania i ujawniania defektów w HgCdTe; formułowanie wymogów dla struktur $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ niezbędnych dla potwierdzenia i udowodnienia teoretycznych postulatów metody; preparatoryka próbek, ich selekcja, przygotowanie do pomiarów transportowych i ich wykonanie; przeprowadzenie trawienia jonowego a następnie prowadzenie cyklicznych pomiarów własności elektrycznych po trawieniu jonowym; obliczenie koncentracji i ruchliwości nośników metodą DMSA z pomiarów zależności $R_H(B)$ i $\sigma(B)$; analiza krzywych relaksacji oraz obliczenie początkowej i końcowej koncentracji nośników; interpretacja uzyskanych wyników.

Główny rezultat pracy H11: 1. Potwierdzono istnienie neutralnego defektu również w MCT/Si wyhodowanym metodą MBE. 2. Ustalono, że donorowe tło w próbkach na podłożu Si jest o rząd niższe niż w próbkach na GaAs. 3. Ustalono, że wygrzewanie warstw $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{Si}$ polepsza jakość struktury krystalicznej materiału, co jest związane z anihilacją błędów ułożenia.

b) Wbudowywanie się arsenu w strukturę HgCdTe w technologii MBE [H10]

Nowością pracy [H10]: I.I. Izhnin *et al.*, *Arsenic incorporation in MBE-grown HgCdTe studied with the use of ion milling*, (2010), *phys. status solidi (c)*, było badanie struktury defektowej w warstwach $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ wyhodowanych metodą MBE, domieszkowanych As w dwóch różnych schematach domieszkowania. Arsen jest najważniejszą domieszką w MCT stosowaną dla otrzymania materiału o domieszkowym przewodnictwie typu p , a zawdzięcza to niskiemu współczynnikowi dyfuzji. As w MCT okazuje się być amfoteryczną domieszką, która w zależności od warunków wzrostu może być zarówno akceptorową zajmując węzły w podsieci Te, jak też donorową zajmując węzły w podsieci metalu. Struktury

domieszkowane arsenem były przedmiotem badań w pracach [H1, H2, H3, H10]. Praca [H10] jest studium przyczyniającym się do komplementarnego wyjaśnienia tego problemu i wskazaniem schematu domieszkowania arsenem z doбором odpowiedniej temperatury krakowania. Specyfiką metody MBE jest to, że As_2 i/lub As_4 lokują się w kationowej podsięci MCT, a ich ilość zależy od temperatury krakowania T_{cr} . Badane próbki otrzymano dwiema metodami. Pierwsza: domieszkowanie As_4 z komórki efuzyjnej przy najmniejszej możliwej temperaturze podłoża $\sim 160^\circ C$ (próbki M6, M19), poniżej tej temperatury monokrystaliczny wzrost epitaksjalny jest niemożliwy. Druga metoda to domieszkowanie z komórki efuzyjnej z krakowaniem (próbki M5, M7, M8, M9, M18). Tu As_4 rozpada się w wysokiej temperaturze na molekuly As_2 . Stosunek ilości wprowadzanych molekul As_2 do ilości molekul As_4 jest funkcją temperatury krakowania T_{cr} , $C_{As_2}/C_{As_4} = f(T_{cr})$. Po hodowli, próbki były zawsze typu n . Dla otrzymania materiału typu p przeprowadza się dwustopniową aktywację temperaturową po to, by przeprowadzić As do podsięci Te. Pierwsza faza to wygrzewanie w parach rtęci przez 2 godziny, $T_{próbki} = 360^\circ C$, $T_{Hg} = 350^\circ C$. Druga faza to anihilowanie, w niższej temperaturze przez 20 godzin, wakansów rtęci V_{Hg_i} , które powstały podczas pierwszej fazy wygrzewania, $T_{próbki} = 210^\circ C$, $T_{Hg} = 200^\circ C$. Koncentrację As w tej grupie próbek badano metodą SIMS w IF PAN w Warszawie. W pierwszej metodzie hodowli do heterostruktur wprowadzane są głównie molekuly As_4 . Rezultaty badań relaksacji koncentracji nośników dla próbek typu p wyhodowanych pierwszą metodą (M6, M19) przedstawiono w [H10] i [H2]. Dla porównania, jeśli zestawić rezultaty pomiarów relaksacji koncentracji elektronów podczas izotermicznego starzenia w temperaturze pokojowej dla M6, M19 i niedomieszkowanej próbki typu n M10 [H10] oraz próbki typu p domieszkowanej As, tj. próbki B1 wyhodowanej metodą ISOVPE analizowanej w pracy H1, to okazuje się, że w pierwszej chwili po ustaniu trawienia jonowego koncentracja elektronów dla obu próbek jest jednakowego rzędu, tj. około $(1-2) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ i jest typowa dla „fantomowego” defektu. Świadczy to o tym, że trawienie aktywowało elektrycznie obojętne atomy „fantomu” tworząc donorowe kompleksy z Hg_i , jak to również przedstawiono w pracach [H2, H5, H9, H10]. Po ustaniu trawienia jonowego kompleksy te zaczynają się rozpadać w pierwszej kolejności, aż do osiągnięcia poziomu $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, co odpowiada koncentracji dziur zgodnej z koncentracją As. W drugiej kolejności zaczynają się rozpadać donorowe kompleksy As z Hg_i , co potwierdza porównanie tej obserwowanej tu relaksacji z relaksacją próbki typu p domieszkowanej As (B1), (analizowanej w pracy [H1]), w której obserwujemy niższą początkową koncentrację donorów niż wykazują struktury wyhodowane metodą MBE w [H5] i [H10].

Na podstawie wnikliwej analizy relaksacji koncentracji donorów ustalono, że 1. molekuly As_4 przy niskich temperaturach epitaksji (M6, M19) wbudowują się w podsięć metalu ($165^\circ C$, domieszkowanie bez krakowania) tworząc donorowe centra i mogą być aktywowane poprzez wygrzewanie (wtedy wbudowują się w podsięć Te i dają typ p przewodnictwa). Podczas IM międzywęzłowa rtęć wzajemnie oddziałuje z „fantomowymi” neutralnymi defektami oraz z As w podsięci Te, tworząc donorowe kompleksy. Po ustaniu trawienia jonowego pierwszy etap relaksacji jest analogiczny jak w przypadku niedomieszkowanego $HgCdTe$ i domieszkowanego wakansami, i związany jest on z rozpadem donorowych kompleksów „fantom”- Hg_i , natomiast etap drugi – z rozpadem donorowych kompleksów $As_{Te}-Hg_i$. 2. Molekuly As_4 w normalnych temperaturach epitaksji ($185^\circ C$, domieszkowanie z krakowaniem przy niskich temperaturach krakowania, M7, M8) wbudowując się w sieć okazują się być neutralne, nie mogą być aktywowane poprzez wygrzewanie (wykazują typ n przewodnictwa) i nie oddziałują z „fantomowym” defektem. Po IM charakter relaksacji jest analogiczny jak w przypadku niedomieszkowanych i domieszkowanych wakansyjnie warstw i jest on związany z rozpadem donorowych kompleksów „fantom”- Hg_i . 3. Molekuly As_2 w normalnych temperaturach epitaksji ($185^\circ C$, domieszkowanie z krakowaniem w wysokich temperaturach, M5, M9, M18) w procesie wzrostu wbudowują się w sieć tworząc donorowe centra z koncentracją $(0.6-3) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ decydując o typie n przewodnictwa warstw. Oddziałują one z „fantomowym” defektem częściowo go blokując, co objawia się w charakterze relaksacji koncentracji elektronów po kolejnym trawieniu jonowym. Koncentracja elektronów słabo zależy od czasu starzenia. Koncentracja elektronów w strukturach MBE tuż po kolejnym, drugim trawieniu jest znacznie mniejsza niż po pierwszym, co oznacza, że w rezultacie pierwszego trawienia „fantomowe” defekty zostały częściowo zablokowane. Wyznaczona koncentracja tła wynosi $\sim 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, jest typowa dla $Hg_{1-x}Cd_xTe/GaAs$ o składzie $x \sim 0.2$, wyhodowanych zadaną technologią MBE. 4. Po termicznej aktywacji, atomy As_2 wbudowując się w podsięć Te tworzą typ p przewodnictwa z koncentracją dziur rzędu $(2-5) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ oraz usuwają blokowanie „fantomowych” defektów. Stąd też, po

trawieniu jonowym charakter relaksacji jest analogiczny jak w przypadku niedomieszkowanych i domieszkowanych wakansyjnie warstw, i jest on związany z rozpadem donorowych kompleksów „fantom”– Hg_i , a w fazie drugiej –z rozpadem donorowych kompleksów $\text{As}_{\text{Te}}-\text{Hg}_i$.

Mój udział w pracy H10: idea zastosowania metody trawienia jonowego do badania ewolucji defektów w HgCdTe ; formułowanie wymogów dla struktur $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ niezbędnych dla potwierdzenia i udowodnienia teoretycznych postulatów metody; preparatoryka próbek, ich selekcja, przygotowanie do pomiarów transportowych i ich wykonanie; przeprowadzenie trawienia jonowego a następnie prowadzenie cyklicznych pomiarów własności elektrycznych po trawieniu jonowym; obliczenie koncentracji i ruchliwości nośników metodą DMSA z pomiarów zależności $R_H(B)$ i $\sigma(B)$; analiza krzywych relaksacji oraz obliczenie początkowej i końcowej koncentracji nośników; interpretacja uzyskanych wyników.

Główny rezultat pracy H10: Pokazano różny charakter oddziaływania międzywęzłowej rtęci z neutralnym defektem w próbkach domieszkowanych As_2 i As_4 .

Główne wyniki prac badawczych/ Wnioski

Po raz pierwszy:

- opracowano nową metodę badania struktury defektowej HgCdTe wykorzystującą trawienie jonowe do modyfikowania właściwości HgCdTe , która umożliwia badanie i analizę relaksacji parametrów elektrycznych HgCdTe ,
- udowodniono konieczność uwzględniania obecności procesów relaksacji parametrów elektrycznych w HgCdTe pod wpływem trawienia jonowego, rozpoczynających się zaraz po jego zakończeniu;
- potwierdzono istnienie relaksacji elektrycznych parametrów w MBE HgCdTe modyfikowanych trawieniem jonowym, na podstawie badań widm fotoluminescencji (istnienie i relaksacja położenia maksimum przesuniętego piklu PL, tak zwanego blue-shift'u fotoluminescencji),
- przy pomocy IM wykazano istnienie specyficznych neutralnych defektów (zwanymi „fantomowymi”) w strukturach HgCdTe wyhodowanych technologiami MBE i LPE z koncentracją bliską 10^{17} cm^{-3} , które tworzą się w strukturach podczas ich wzrostu; w strukturach MBE koncentracja defektów nie zależy od kolejnych faz obróbki termicznej ani od typu podłoża, domieszkowania, typu aparatury i jest typową cechą metody; w strukturach wyhodowanych metodą LPE koncentracja defektów zależy od konkretnej metodyki; w próbkach $\text{HgCdTe}/\text{GaAs}$ wyhodowanych metodą MBE koncentracja „fantomowych” defektów nieznacznie zależy od składu materiału. Przypuszcza się, że takimi defektami są nanokompleksy Te ,
- wykazano, że koncentracja elektronów w modyfikowanej trawieniem jonowym warstwie po relaksacji jest określona przez sumaryczną koncentrację stabilnych donorów (na poziomie odpowiadającym danej technologii), co pozwala wykorzystywać trawienie jonowe jako metodę wyznaczenia koncentracji donorowych defektów w próbce (poziom czystości czyli donorowe tło),
- pokazano, że wygrzewanie HgCdTe/Si nie wpływa na koncentrację resztkowych defektów donorowych, a polepsza strukturę krystaliczną heterostruktury, co jest związane z anihilacją błędów ułożenia (ang. stacking faults) i objawia się wzrostem ruchliwości nośników po wygrzewaniu termicznym,
- pokazano, że donorowe tło w HgCdTe/Si jest znacznie poniżej tła $\text{HgCdTe}/\text{GaAs}$, co może świadczyć o tym, że przyczyną wyższego tła $\text{HgCdTe}/\text{GaAs}$ jest niekontrolowane domieszkowanie Ga z podłoża,
- w bezpośrednim eksperymencie wykazano wpływ składu x w warstwach ochronnych z gradientem składu na głębokość konwersji; pokazano istnienie nieeksponencjalnej relaksacji koncentracji elektronów w radiacyjnie zaburzonej warstwie n^+ , którą określa relaksacja donorowych centrów powstających dzięki pułapkowaniu międzywęzłowej rtęci przez dyslokacyjne pętle,
- pokazano, że charakter wzajemnego oddziaływania międzywęzłowej rtęci z systemem defektów podczas IM w $\text{HgCdTe}:\text{As}$ hodowanych metodą MBE zależy od postaci wieloatomowej molekuly arsenu (tetraedr As_4 lub dwuatomowy As_2), tj. od metody domieszkowania (bez krakowania lub z krakowaniem) i od temperatury podłoża.

Cywilizacja techniczna w obszarze stosowania i rozwijania metody epitaksji z wiązki molekularnej szuka procedury, która pozwoliłaby na wyprodukowanie „skrojonego na miarę potrzeb” przyrządu optoelektronicznego na bazie MCT, którego najważniejszą i podstawową cechą byłoby odpowiednio wysoka stabilność zapewniająca mu wieloletnią użyteczność. Taki też jest nadrzędny cel zaprezentowanych tu badań, których rezultaty są *wdrożeniową wskazówką* dla technologów hodujących żądany materiał zadaną technologią MBE.

Prace [H2] i [H3] z omawianego cyklu prac H1–H11 oraz praca¹⁵ ujęta w Załączniku nr 4 znalazły się w rozdziale 13. *Conductivity Type Conversion*, D. Shaw and P. Capper, p.p. 297–316, zawartym w monografii: *Mercury Cadmium Telluride. Growth, Properties and Applications*, ed. P. Capper and J.W. Garland, West Sussex: WILEY, 2011, 596 pp. Monografia ta jest najbardziej aktualnym kompendium wiedzy i przeglądowym opracowaniem na temat stosowania metody trawienia jonowego do zmiany typu przewodnictwa w wakansyjnie domieszkowanych MCT oraz MCT domieszkowanych pierwiastkami z I-szej i V-tej grupy.

Publikacje naukowe ujęte w bazie Web of Science

Całkowita liczba publikacji (WoS): **36** (po doktoracie 28)

Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science (WoS) (stan na dzień 18.09.2013): **74**

Indeks Hirscha według bazy Web of Science (WoS) (stan na dzień 18.09.2013): **5**

Sumaryczny impact factor według listy Journal Citation Reports, zgodnie z rokiem opublikowania: **26,821**
Sumaryczny impact factor publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego H1–H11: 16,132.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych

a) Przebieg pracy naukowej przed uzyskaniem stopnia doktora

Pracę magisterską nt. „Zjawisko rezonansu i antyrezonansu drgającej membrany kołowej” obroniłam 28 czerwca 1989 roku w Zakładzie Akustyki Instytutu Fizyki, uzyskując dyplom magistra fizyki ze specjalnością nauczycielską, z wynikiem bardzo dobrym, na Wydziale Matematyczno-Fizycznym Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Rzeszowie (obecnie Uniwersytet Rzeszowski). Jej promotorem był Prof. dr hab. Witold Rdzanek. 1 października 1989 roku rozpoczęłam pracę na stanowisku inżynierjno-technicznym w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego (ZFCS), którym wtedy kierował dr hab. Marian Kuźma. Od lutego 1990 roku pracowałam w Instytucie Fizyki na stanowisku naukowo-dydaktycznym, jako asystent. Dołączyłam do zespołu pracującego nad modyfikacją właściwości metali i stopów przy pomocy laserów ciągłych i impulsowych, kierowanego przez Prof. dra hab. inż. Andrzeja Bylicę z Instytutu Techniki WSP w Rzeszowie oraz dr hab. Mariana Kuźmę. W głównej mierze uczestniczyłam w doborze parametrów lasera YAG Nd^{3+} , $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$, zastosowanego do laserowej obróbki stali szybko tnącej SW7M. W 1991 roku został określony zakres mojej pracy doktorskiej, która polegać miała na opracowaniu i eksperymentalnej weryfikacji fizycznego modelu laserowego wygrzewania półprzewodników z grupy A2B6, szczególnie $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$. Wszystkie badane przeze mnie struktury objętościowego HgCdTe samodzielnie przygotowywałam do pomiarów i sukcesywnie selekcjonowałam wybierając grupę, którą cechowałyby odpowiednie parametry transportowe. Próbkę takie przed pomiarami hallowskimi określającymi ich parametry wyjściowe przechodziły obróbkę mechaniczną (szlifowanie, polerowanie oraz polerujące trawienie chemiczne w roztworze bromometanolu). Po przylutowaniu kontaktów do każdej próbki, po wykonaniu charakterystyki wstępnej, próbki poddawane były laserowej obróbce i ponownie wyznaczałam ich parametry elektryczne. Niektóre, wybrane próbki przechodziły powtórna obróbkę laserową i kolejną, i znów wyznaczałam ich parametry transportowe. W końcowym etapie, by udokładnić analizę składu, wykonywałam na wygrzewanej laserowo powierzchni szlif skośny pod kątem 2° , polerowałam, wytrawiałam chemicznie wcześniej zabezpieczając (nakładając odpowiednią maskę) laserowo obrabianą powierzchnię, by ostatecznie wykonać rentgenowską analizę

składu z głębokością od naświetlanej powierzchni. Badania teoretyczne w mojej pracy doktorskiej polegały na uwzględnieniu strumienia fononów powstających podczas laserowego impulsu w materiale w równaniu dyfuzji dla międzywęzłowej rtęci, (którą to dyfuzję laserowa obróbka gwałtownie przyspieszała). Strumień fononów wywoływany był ogromnymi gradientami temperatury. Równanie dyfuzji, równanie różniczkowe drugiego rodzaju, zgodnie z drugim prawem Ficka uzupełnione o człon związany z „wiatrem fononowym” rozwiązywałam numerycznie metodą Cranca-Nicolsona. Znaleziono zostały czasowo-przestrzenne rozkłady temperatury, gradientu temperatury i koncentracji atomów międzywęzłowej rtęci w przypadku powierzchniowego wygrzewania bez przetopienia powierzchni półprzewodnika z czasami trwania impulsu laserowego od 5 ns do 250 μ s. Krótkie impulsy lasera, rzędu 5 ns, generowały gigantyczne gradienty temperatury w warstwie przypowierzchniowej materiału, a mimo to strumień fononów mogących wyrwać z położeń międzywęzłowych atomy rtęci był zbyt słaby, by dawać wymierny efekt segregacji rtęci. Przyczyną tego zjawiska był fakt, iż gradienty temperatury zajmowały zbyt małą część całkowitej objętości wygrzewanej laserowo próbki. W przypadku długich czasów trwania laserowego impulsu i wielokrotnego powtarzania po sobie laserowego wygrzewania efekt był zdumiewający. Ogromne gradienty temperatury powstające w materiale na prawie całej rozważanej głębokości, dobranej tak, by przeniknęły grubość epitaksjalnej warstwy HgCdTe/CdTe, były tak silne, że powodowały wyraźną i spektakularną segregację rtęci. Laserowa obróbka powodowała dekompozycję materiału i wytworzenie na głębokości około 1.5 μ m złącza *p-n* w wyjściowych próbkach typu *p*. Strumień fononów porwijających atomy międzywęzłowej rtęci, od najgłębiej położonych warstw tuż przy granicy pomiędzy warstwą epitaksjalną i podłożem, skierowany przeciwnie do kierunku gradientu temperatury, przesuwał atomy rtęci ku warstwie przypowierzchniowej, zubożając w rtęć głębokie warstwy materiału, a wzbogacając przypowierzchniowe. Wakanse rtęci, które pojawiały się w przypowierzchniowej warstwie materiału na skutek odparowania rtęci z półprzewodnika podczas laserowego impulsu jeszcze w trakcie obróbki wypełniane były atomami międzywęzłowej rtęci, które wiatr fononów „pchał” z wnętrza próbki ku obrabianej powierzchni. Dwa lata później, w 1993 roku, model ten został zweryfikowany eksperymentalnie poprzez wykonanie rentgenowskiej analizy składu materiału dla grupy próbek ze składem $x = 0.22$. Rentgenowska analiza składu próbek po laserowym wygrzewaniu, wykonana we współpracy z Prof. dr. hab. Markiem Faryną z IMIM PAN w Krakowie, potwierdziła nieinwazyjne wytwarzanie złącz *p-n* poprzez laserową obróbkę powierzchni *p*-HgCdTe. Wszystkie pomiary galwano-magnetyczne oraz fotoelektryczne (pomiary fotoelektryczne wspólnie z dr Canicousem Abeynayake) wykonane zostały w ZFCS. Pomiary polowych zależności współczynnika Halla w temperaturach pokojowej i ciekłego azotu wykonane zostały w zakresie pól magnetycznych do 1,5T. Okazało się dodatkowo, że podczas laserowego wygrzewania następuje zaburzenie dotychczasowej struktury krystalicznej, a na skutek oscylacji składu w materiale powstają multizłącza. Zaburzenie tejże struktury i zaburzenie uporządkowania dalekiego zasięgu podczas laserowej obróbki, właściwego kryształom, potwierdziły również badania transportowe. Wykazały one, że laserowe wygrzewanie może zmodyfikować mechanizmy transportu, i że wykażą to również klasyczne badania przewodnictwa temperaturowego pokazując odstępstwa od liniowości klasycznej logarytmicznej zależności przewodnictwa właściwego w funkcji temperatury. Potwierdziłam tym samym, że laserowa obróbka modyfikuje również mechanizm przewodnictwa międzypasmowego, wyraźnie go zakłócając. Badania fotoelektryczne były również potwierdzeniem tworzenia się w materiale *p*-HgCdTe na głębokości około 2 μ m złącza *p-n* pod wpływem laserowego wygrzewania.

Wszystkie badania, które prowadziłam do 1996 roku pod kierunkiem promotora pracy doktorskiej, Prof. dra hab. Eugeniusza Szeregija, zostały zebrane i przedstawione w mojej rozprawie nt. „Procesy fizyczne zachodzące w roztworach stałych $Hg_{1-x}Cd_xTe$ podczas laserowego wygrzewania”. Rozprawę przygotowałam na podstawie prac wymienionych w Załączniku nr 4, tj. [II.A.10- II.A.16]. Publiczna dyskusja nad moją rozprawą doktorską odbyła się 24 czerwca 1997 roku w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego. Badania objęte doktoratem podczas jego powstawania prezentowałam na międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych, sympozjach i seminariach w latach 1992–1996. W czerwcu 1992 roku na sympozjum poświęconym technice laserowej w Szczecinie przedstawiłam pierwsze rezultaty obliczeń czasowo-przestrzennych rozkładów temperatury, gradientu temperatury oraz koncentracji międzywęzłowej rtęci w litych roztworach oraz cienkich warstwach MCT pod wpływem laserowego wygrzewania, które włączyłam do pracy doktorskiej. Rok później, w 1993 roku pełniejsze rezultaty dla długich i krótkich czasów

impulsów laserowych referowałam na konferencji E-MRS Spring Meeting 1993 w Strasburgu oraz na konferencji XXII International School on Physics of Semiconducting Compounds w Jaszowcu. Dwa kolejne lata to badania eksperymentalne wykonane w Środowiskowym Laboratorium Analiz Fizykochemicznych i Badań Strukturalnych Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej (IMIM) PAN w Krakowie. Badania zostały ukończone wiosną 1995 roku. Problematykę badań ujętych w doktoracie intensywnie rozwijałam jeszcze do 2000 roku, kiedy to wraz z grupą Prof. Szeregija opracowałam metodę tworzenia multizłącz w tellurkach kadmowo-rtęciowych poprzez laserowe wygrzewanie ich powierzchni, systematyzując i podsumowując badania eksperymentalne w tym zakresie. Zakład Fizyki Ciała Stałego w 2000 roku przekształcił się w Zakład Fizyki Półprzewodników kierowany przez dra hab. Mariana Kuźmę, prof. UR oraz w Zakład Elektroniki Fizycznej (ZEF), kierowany przez Prof. dra hab. Eugeniusza Szeregija. Od 2000 roku moją jednostką organizacyjną w Instytucie Fizyki był ZEF. W 2000 roku zostałam zaproszona na konferencję w Uzhgorodzie (Europhysics Conference Elementary Process in Atomic Systems EPAS), gdzie na wykładzie plenarnym zaprezentowałam cykl badań jaki złożył się na tematykę doktoratu. W okresie przed doktoratem byłam wykonawcą w dwóch grantach: 1. KBN 7 S201 048 05 „Optymalizacja procesu laserowego hartowania stali”, 01.09.1993-31.08.1995 oraz 2. 2 PO 3 124 12 „Rezonans magneto-fononowy w czteroskładnikowych roztworach stałych, 01.01.1997-31.12.1998.

b) Przebieg pracy naukowej po uzyskaniu stopnia doktora

Współpraca z IMIM PAN zaowocowała nowym kierunkiem badań w zakresie wysokowydajnych materiałów półprzewodnikowych dla fotowoltaiki. W latach 1998-2002 intensywnie zajmowałam się heterostrukturami GeSi/Si w zastosowaniu ich jako baterii słonecznych. Rezultaty tamtych badań zaprezentowałam na konferencjach poświęconych zagadnieniom fotowoltaiki w 1999, 2000 i 2001 roku. W 2001 roku wygłosiłam zaproszony wykład na Warsztatach NATO Advanced Study Institute, które odbyły się w Sozopolu w Bułgarii, poświęconych fotowoltaice, na temat badań prowadzonych nad krystalicznym i amorficznym krzemem mających zwiększyć jego wydajność elektryczną i kwantową. Warsztaty NATOw Bułgarii w 2001 roku oraz trzy lata później warsztaty w Czechach, w których czynnie uczestniczyłam, poświęcone były nauczaniu fotowoltaiki w uczelniach wyższych. Tematyka ta stała się dominującą w mojej działalności dydaktycznej. Od 2003 roku zajęłam się organizacją studenckiej pracowni Odnawialnych Źródeł Energii, a w 2004 roku, dzięki własnym pomysłom i eksperymentalnym pracom grupy moich dyplomantów, powstały prototypy oryginalnych modeli różnego rodzaju odnawialnych źródeł energii. Pracownię wyposażyły profesjonalne stanowiska pomiarowe (jak np. płaski kolektor słoneczny w instalacji dla trzyosobowej rodziny, moduł fotowoltaiczny w instalacji generującej energię elektryczną) z całodobowym monitoringiem pracy oraz inne. W 2004 roku rozpoczęłam prowadzenie zajęć laboratoryjnych w tej pracowni z sześcioma, na początku, stanowiskami pomiarowymi, a dwudziestoma pięcioma w lipcu 2012 roku. Powstały wtedy modele, które do tej pory służą studentom studiów licencjackich, inżynierskich, magisterskich i podyplomowych w zakresie odnawialnych i alternatywnych źródeł energii. W latach 1999–2004 pracowałam nad zwiększeniem wydajności heterozłącz GeSi/Si i zastosowania ich jako wysokowydajnych ogniw słonecznych. Rezultaty te zaprezentowałam na konferencjach w Krakowie 1999- dedykowanej fotowoltaice w Polsce, na warsztatach poświęconych problematyce fotowoltaiki w Sozopolu 2001 oraz na konferencji poświęconej nauczaniu fotowoltaiki w szkołach wyższych w Pradze w 2004 roku.

Od pierwszych miesięcy 2003 roku rozpoczęłam *poszukiwania nowej tematyki badawczej.* Był to okres wielu konsultacji i dyskusji nad znalezieniem kierunku badań naukowych, które byłyby rozwijające dla mnie i stanowiły jednocześnie zajmujący temat do dyskusji podczas wystąpień na seminariach i konferencjach międzynarodowych. Wstępem do tych badań stał się problem starzenia materiałów półprzewodnikowych dla budowy przyrządów optoelektronicznych, jakimi są tellurki kadmowo-rtęciowe. Badania te, prowadzone przeze mnie w latach 2002–2004 dotyczyły jakościowej interpretacji zmian widma odbicia wybranej grupy objętościowych tellurków kadmowo-rtęciowych, które przez ponad 20 lat, w temperaturze pokojowej, izotermicznie uległy procesowi starzenia. Rezultaty te zaprezentowałam na kilku konferencjach. Równocześnie, ale nieco dłużej, bo do 2006 roku z moimi kolegami z Zakładu Elektroniki Fizycznej pracowałam nad wyjaśnieniem sposobu wbudowywania się atomów wodoru w sieć krystaliczną tellurku kadmu i tellurku rtęci. Były to badania optyczne prowadzone już we współpracy z Uniwersytetem im. Ivana Franki we Lwowie na Wydziale Elektroniki w Pracowni Katodoluminescencji kierowanej przez Prof. dra hab. Włodzimira Savchyna. W laboratorium nr 1640 prowadzonym przez Prof. dra hab. Ihora Izhnina w Instytucie

Naukowo-Badawczym Przedsiębiorstwa Naukowo-Produkcyjnego „Karat” we Lwowie prowadziłam również badania luminescencji HgCdTe. Oba te ośrodki posiadają unikatową w skali światowej aparaturę naukową, dzięki której udało się osiągnąć oryginalne rezultaty.

Trawienie jonowe zastosowane do wytwarzania złącz p-n w HgCdTe stało się od jesieni 2005 roku moją nową, i jak się okazało główną tematyką badań. Zostałam wtedy zaproszona do międzynarodowego zespołu Prof. Ihora Izhnina i rozpoczęłam intensywne badania nad modyfikowaniem właściwości heterostruktur tellurków kadmowo-rtęciowych wiązką niskoenergetycznych jonów argonu. Pierwszymi chronologicznie były badania wpływu trawienia jonowego na właściwości transportowe monokryształów p-InSb. Rezultaty pomiarów hallowskich weryfikowano metodą dwupasmową oraz metodą DMSA. Zademonstrowany tu został potencjał metody DMSA. Zastosowanie jej pozwoliło wyodrębnić cztery rodzaje nośników, biorących udział w transporcie: ciężkie dziury, lekkie dziury, ciężkie elektrony i lekkie elektrony. Dominującymi w transporcie są tu ciężkie i lekkie elektrony. Trawienie jonowe zmieniło typ przewodnictwa materiału na n w pewnej cienkiej przypowierzchniowej warstwie. W materiale utworzyła się dwuwarstwowa struktura p-n. Pierwsza cieniutka warstwa o grubości 0.1–0.2 μm utworzona zostaje poprzez amorfizację wierzchniej warstwy półprzewodnika, na którą pada wiązka jonów. Druga warstwa z wysoką ruchliwością elektronów jest wynikiem zaburzenia struktury krystalicznej. Warstwa ta wykazuje stopniową relaksację zaburzeń struktury krystalicznej. Odjęcie ciężkich elektronów, z pomocą DMSA, wykazuje dominujący wkład lekkich elektronów w sumaryczne przewodnictwo, które znajdują się w warstwie typu n. Dynamiczne zmiany widma ruchliwości obserwowane były do 2000 minut po ustaniu trawienia jonowego. Po tym czasie nie zachodziły już dalsze zmiany w procesie relaksacji koncentracji i ruchliwości nośników. Kolejne badania eksperymentalne dotyczyły wpływu czasu trawienia, wielkości gęstości prądu i dawki jonów na widmo katodoluminescencji (CL) struktur MOCVD p-Hg_{1-x}Cd_xTe/GaAs ze stosunkowo grubą (~1 μm) warstwą pasywacyjną CdTe. Zbadano również dwie grupy monokrystalicznych próbek CdTe, z których grupa A po wyhodowaniu wygrzewana była w atmosferze Cd, zaś grupa B w atmosferze Te. Charakterystyczne widmo CL materiału wykazało dwa maksima. Wraz ze wzrostem dawki jonów obserwuje się spadek amplitudy sygnału CL oraz jej wzrost, wraz z przesunięciem maksimum odpowiadającemu energii 1.4 eV, odpowiednio dla dwóch badanych grup próbek A i B. Istnienie emisji dla energii 1.4 eV wskazuje na obecność wakansów Cd, które pełnią rolę akceptorów, spadek intensywności linii emisyjnych może być związany z oddziaływaniem wakansów Cd z atomami Cd w procesie trawienia jonowego. Brak konwersji typu przewodnictwa z p do n w rezultacie trawienia jonowego może tłumaczyć deficyt wakansów Te. Porównując widma CL dla obu badanych grup próbek A i B można było stwierdzić, że trawienie jonowe modyfikuje system defektów własnych materiału tj., odpowiednio wakanse kadmu i telluru.

Analiza porównawcza konwersji typu przewodnictwa z p na n w HgCdTe oraz w PbSnTe pod wpływem trawienia jonowego oraz anodowego utleniania była kolejnym badaniem przeze mnie zagadnieniem. Badaliśmy tellurki kadmowo-rtęciowe z $x = 0.21\text{--}0.22$ domieszkowane wakansami rtęci, arsenem, miedzią, srebrem i złotem, oraz tellurek ołowiu typu p domieszkowany talem i typu n domieszkowany ołowiem. Trawienie jonowe formuje warstwę typu n zarówno w p-HgCdTe jak i w p-PbSnTe. W HgCdTe dzieje się to za przyczyną superszybkiej dyfuzji międzywęzłowej rtęci Hg_i objawiającej się w trakcie trawienia jonowego, która oddziałuje z wakansami rtęci lub domieszkami akceptorowymi tworząc różne kompleksy typu n. W p-PbSnTe dzieje się to za przyczyną formowania nadmiarowej koncentracji Pb, co powoduje tworzenie międzywęzłowego Pb_i a następnie jego dyfuzję. Natomiast anodowe utlenianie i następnie wygrzewanie tworzy warstwę n wyłącznie w wakansynie domieszkowanych HgCdTe. Powodem tego zjawiska jest fakt, iż koncentracja Hg_i dla tego procesu jest znacznie niższa niż dla procesu trawienia jonowego. Dla PbTe anodowe utlenianie w ogóle nie może utworzyć warstwy n z tego powodu, że równowagowy diagram fazowy Pb-Sn-Te-O, w przeciwieństwie do diagramu Cd-Hg-Te-O, nie wykazuje obecności metalu na granicy tlenek-półprzewodnik.

Od początku współpracy w międzynarodowej grupie Profesora Ihora Izhnina zajmowaliśmy się badaniem dynamiki defektów i kompleksów defektów jakie tworzy międzywęzłowa rtęć, niezwykle szybko dyfundująca podczas trawienia jonowego, w tellurkach kadmowo-rtęciowych, hodowanych metodą MBE w ośrodku Rosyjskiej Akademii Nauk na Syberii w Nowosybirsku. Poza cyklicznym wykonywaniem pomiarów hallowskich identyfikujących właściwości transportowe badanych grup materiału z różnymi składami, na różnych podłożach, z różnymi warstwami pasywacyjnymi, różnie domieszkowanych – bo zarówno

domieszkowanych wakacyjnie jak i intencjonalnie – typu p oraz niedomieszkowanych wyjściowych typu n i domieszkowanych intencjonalnie typu n , uczestniczyłam również w innych badaniach, równie ważnych dla całego zaplanowanego cyklu. Były to pomiary sygnału luminescencji kierowane przez Dra Aleksandra Izhnina (Karat, Lwów) oraz chemiczne trawienie metodą krok po kroku (metoda wyznaczania głębokości zalegania złącza p - n) kierowane przez Inż. Natalię Henechę (Karat, Lwów). Metodą DMSA, rozwiniętą dla półprzewodników A2B6 przez Profesorów Viktora Bogoboyashchiego i Ihora Izhnina, podczas staży naukowych prowadzonych w „Karacie” i badań w Uniwersytecie Rzeszowskim, wyznaczałam widma ruchliwości nośników w próbkach po trawieniu jonowym. Badanie oraz analizowanie procesów relaksacji koncentracji i ruchliwości nośników po zakończeniu trawienia jonowego tellurków kadmowo-rtęciowych okazało się techniką specyficzną, bo „poklatkowo” dokumentującą odbywającą się ewolucję struktury defektowej MCT, istniejącej od momentu wyhodowania materiału półprzewodnikowego, a wyzwoloną trawieniem jonowym. W latach 2009-2010 realizowałam, jako główny wykonawca ze strony Uniwersytetu Rzeszowskiego, 13-ty temat badawczy polsko-ukraińskiej międzyrządowej Umowy o współpracy naukowo-technicznej. Okres 2007–2010 był najowocniejszym, jak dotąd, czasem badań naukowych obfitującym w największą ilość publikacji, konferencji naukowych i seminariów z moim aktywnym udziałem. Prace jednotematycznego cyklu [H2, H3, H5-H11] powstały dzięki częściowemu wsparciu grantów realizowanych w okresie 2007–2010 grantów: polsko-ukraińskiego 13-tego tematu badawczego oraz trzech różnych międzynarodowych grantów (ukraińskiego, ukraińsko-rosyjskiego oraz rosyjskiego) przyznawanych między innymi przez Ministerstwo Edukacji i Nauki Ukrainy oraz Ministerstwo Rozwoju Przemysłu Ukrainy.

Od 2009 roku prowadzę prace organizacyjne nad stworzeniem Pracowni Alternatywnych Źródeł Energii w nowo otwartym (16 maja 2013 roku) Centrum Innowacji i transferu Wiedzy Techniczno-Przyrodniczej UR. Prace te zostaną zakończone jesienią tego roku, jednak z pewnością pracownia zostanie wyposażona w przyszłości w nowe stanowiska badawczo-pomiarowe i będzie się rozwijać. Najważniejsze, kluczowe dla pracowni stanowiska są już ukończone i prowadzone są na nich pierwsze eksperymenty.

Od 1998 roku prowadzę autorskie wykłady, a od 2000 roku stale pracuję z dyplomantami. Pod moim kierunkiem w znakomitej większości powstają prace eksperymentalne, które wyposażyły studencką Pracownię Odnawialnych Źródeł Energii w Instytucie Fizyki UR. W pracowni tej samodzielnie, przy moim wsparciu i asyście, wykonywali eksperymenty uczniowie szkół gimnazjalnych, którzy w latach 2006–2009 pod opieką swoich nauczycieli byli w niej bardzo częstymi gośćmi. Do badań naukowych w październiku 2012 roku, już w ramach drugiej utworzonej przeze mnie Pracowni Alternatywnych Źródeł Energii w CiITWTP UR, zaprosiłam do współpracy studentów Inżynierii Materiałowej Centrum Dydaktyczno-Naukowego Mikroelektroniki i Nanotechnologii UR (CDNMiN), z którymi od listopada ubiegłego 2012 roku prowadzę projekty naukowe.

c) Plany naukowo-badawcze na najbliższe lata

Najbliższe plany naukowe dotyczą aplikacji implantacji jonowej oraz trawienia jonowego w zastosowaniu do heterostruktur oraz studni kwantowych na bazie HgCdTe we współpracy z ośrodkami naukowymi we Lwowie, Tomsku, Nowosybirsku. W otwartym 22 maja 2013 roku CDNMiN znajduje się między innymi Pracownia Niskich Temperatur prowadząca badania transportowe i strukturalne, z głównym jej przeznaczeniem, tj. prowadzeniem kompleksowej charakterystyki heterostruktur i studni kwantowych na bazie materiałów z grup A3B5 i A2B6 hodowanych w Laboratorium MBE w CDNMiN oraz Laboratorium PVD w Centrum Innowacji i Transferu Wiedzy Techniczno-Przyrodniczej UR (CiITWTP UR). Uzyskane doświadczenie oraz rezultaty moich dotychczasowych badań nad zastosowaniem metody trawienia jonowego znajdują tu bezpośrednie zastosowanie. W CiITWTP w Laboratorium Monitoringu i Badań Środowiska powstała Pracownia Alternatywnych Źródeł Energii, którą kieruję od 2010 roku. Pracownia ta jest drugim, a w ostatnim czasie bardziej absorbującym kierunkiem przyszłych badań ze względów organizacyjnych i starań wyposażenia jej w odpowiednią aparaturę naukowo-badawczą. Tu, w najbliższej przyszłości, badane będą na testerach-symulatorach promieniowania słonecznego zarówno ogniwa (prototypy wyhodowane również w CiITWTP w Pracowni fizycznego osadzania warstw półprzewodnikowych, oraz w pracowniach CDNMiN), jak również wielkopowierzchniowe moduły fotowoltaiczne. Specjalistyczna stacja pogodowa (tzw. suntracker), stale monitorująca lokalne warunki nasłonecznienia, oraz mini-system fotowoltaiczny wytwarzający energię elektryczną na potrzeby kilku

stanowisk pracowni, pozwolą prowadzić długookresowy monitoring naturalnej pracy modułów fotowoltaicznych. Spektrometr fotoelektryczny pozwoli wyznaczyć wydajność kwantową badanych prototypów, a nowe energooszczędne źródła światła charakteryzowane będą w specjalnie dla nich zaprojektowanych spektrometrach przeznaczonych do wyznaczania przestrzennego rozkładu natężenia oświetlenia oraz charakterystyk widmowych. Pracownię tę wyposażają modele odnawialnych źródeł energii, w tym w znacznej części układy hybrydowe takie jak: wiatrak małej mocy z poziomą osią obrotu w konfiguracji z modułem fotowoltaicznym, wiatrak w konfiguracji z ogniwami wodorowymi i mini panelami fotowoltaicznymi, zestaw do badania ogniw paliwowych i inne, przystosowane do pracy w warunkach naturalnych i laboratoryjnych.

W najbliższych planach jest stworzenie w Pracowni Alternatywnych Źródeł Energii jednostki, spełniającej odpowiednie międzynarodowe normy, certyfikującej elementy fotowoltaiczne.

d) Wyróżnienia wynikające z prowadzonych badań naukowych

- 1994, 1997 Nagroda II stopnia Rektora Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Rzeszowie, za osiągnięcia naukowe.
- 2009–2013 Nagroda Dziekana Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Uniwersytetu Rzeszowskiego, pięciokrotnie, za osiągnięcia w pracy naukowej.

e) Uczestnictwo w organizacjach/ Pełnione funkcje

- 1993–1994 Materials Research Science Society, MRS, członek,
- od 1993 Polskie Towarzystwo Fizyczne Oddział Rzeszowski, członek,
- 2003–2004 Rada Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego UR, członek,
- 2006–2009 Polskie Towarzystwo Fizyczne Oddział Rzeszowski członek zarządu, sekretarz, korespondent Oddziału PTF,
- od 2010 Podkarpacki Klaster Energii Odnawialnej, Stowarzyszenie Podkarpacka Ekoenergetyka, członek zarządu od 2011 roku,
- od 2010 Kierownik Pracowni Alternatywnych Źródeł Energii w Laboratorium Badań i Monitoringu Środowiska w Centrum Innowacji i Transferu Wiedzy Techniczno-Przyrodniczej UR.

f) Staże w zagranicznych i krajowych ośrodkach naukowych

1. UNIPRESS Instytut Badań Wysokociśnieniowych PAN w Warszawie, X/XI 1998, dwutygodniowy staż podoktorski.
2. Laboratorium CNRS PHASE w Strasburgu, we Francji, XI/XII 1998, dwutygodniowy staż podoktorski.
3. Przedsiębiorstwo Naukowo-Produkcyjne „KARAT” we Lwowie, miesięczny staż podoktorski odbyty w trzech etapach w 2008 roku oraz półroczny staż podoktorski: X 2010–III 2011.

g) Opieka naukowa nad studentami

1. Pełnienie funkcji promotora pracy dyplomowej, 2000–2006, Uniwersytet Rzeszowski, 40 osób;
2. Pełnienie funkcji promotora pracy inżynierskiej, 2007–2013, Uniwersytet Rzeszowski, 25 osób;
3. Opieka naukowa nad dyplomantami, 2010–2011, 5 osób.
4. Opieka naukowa nad magistrantami 1992–1996, 3 osoby – Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Rzeszowie; 2000–2005, 3 osoby oraz 2006–2009, 2 osoby – Uniwersytet Rzeszowski.

Małgorzata Pociask-Biały

Rzeszów, 27 września 2013 roku

Małgorzata Pociask-Biały