

## **Załącznik 2**

**Autoreferat w języku polskim**

### 1. Imię i Nazwisko.

Beata Derkowska-Zielińska

### 2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

- 2004r      doktor fizyki  
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej  
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu  
*Liniowe i nieliniowe efekty optyczne w półprzewodnikach mieszanych ZnMgSe i ZnAgSe*
- 2001r      doktor fizyki  
Uniwersytet w Angers, Angers, Francja  
*Contribution à l'étude des propriétés optiques linéaires et non linéaires des semi-conducteurs  $A^{II}B^{VI}$*
- 1997r      magister fizyki  
Wydział Fizyki i Astronomii  
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu

### 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/ artystycznych.

- 2005 – 2013      Adiunkt  
Zakład Fizyki Półprzewodników i Fizyki Węgla  
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej  
Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń
- 2005 – 2006      Staż podoktorski  
Laboratorium POMA, Uniwersytet w Angers, Francja
- 2003 – 2005      Asystent  
Zakład Fizyki Technicznej i Zastosowań Fizyki  
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej UMK Toruń
- 2002 – 2003      Staż podoktorski  
Experimental Condensed Matter and Quantum Optics, Department of Physics,  
University of Toronto, Toronto, ON, Kanada
- 1997 – 2002      Studia doktoranckie w systemie co-tutelle  
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej UMK Toruń, Polska  
oraz  
Laboratorium POMA, Uniwersytet w Angers, Francja
- 1997 – 1998      Nauczyciel fizyki, IV LO, Toruń

**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 wskazane w myśl powyższej ustawy osiągnięcie naukowe wybrałam jednotematyczny cykl publikacji na temat nieliniowych właściwości optycznych organicznych i nieorganicznych materiałów półprzewodnikowych:

H1.

**B. Derkowska**, M. Wojdyła, R. Czaplicki, Z. Sofiani, W. Bała, B. Sahraoui  
*Influence of the central metal atom on the nonlinear optical properties of MPcs solutions and thin films*

Optics Communications 274, 206, 2007

Mój udział procentowy szacuję na 75 %.

H2.

**B. Derkowska**, K. Jaworowicz, O. Krupka, M. Karpierz, M. Wojdyła, W. Bała, J.G. Grote, F. Kajzar, B. Sahraoui  
*Influence of different peripheral substituents on the nonlinear optical properties of cobalt phthalocyanine core*

J. Appl. Phys. 101, 083112, 2007

Mój udział procentowy szacuję na 70 %.

H3.

**B. Derkowska**, M. Wojdyła, W. Bała, K. Jaworowicz, M. Karpierz, R. Czaplicki, B. Sahraoui

*Dependence of the third order nonlinear optical susceptibility on concentration and peripheral substituent of metallophthalocyanines*

Molecular Crystals and Liquid Crystals 485, 965, 2008

Mój udział procentowy szacuję na 70 %.

H4.

**B. Derkowska**

*Third order nonlinear optical properties of metallophthalocyanines (MPcs)*

Nonlinear Optics Research Progress, Chapter 9, pp. 189 – 222, Editors: James L. Davies and Daniel A. Hall, Nova Science Publishers, Inc. 2008

Mój udział procentowy szacuję na 95 %.

H5.

**B. Derkowska**, F. Firszt, B. Sahraoui, A. Marasek, M. Kujawa

*Study of the third order nonlinear optical properties of  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  and  $Cd_{1-x}Mg_xSe$  crystals*

Opto-Electronics Review 16, 8, 2008

Mój udział procentowy szacuję na 80 %.

H6.

**B. Derkowska**, B. Sahraoui, Z. Essaïdi, A. Marasek, F. Firszt, M. Kujawa

*Nonlinear optical properties of  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  and  $Cd_{1-x}Mg_xSe$  crystals*

Optical Materials 31, 518, 2009

Mój udział procentowy szacuję na 75 %.

H7.

**B. Derkowska**, F. Firszt, B. Sahraoui, A. Marasek

*Experimental results of third order nonlinear optical susceptibility of oriented and annealed ZnSe crystals*

IEEE 2009, E-ISBN 978-1-4244-5746-5, (ThP.13 – pp. 1-3)

Mój udział procentowy szacuję na 85 %.

H8.

**B. Derkowska**, F. Firszt, A. Marasek, B. Sahraou

*Dependence of nonlinear refractive index of ZnSe on Be and Mg content*

Opto-Electronics Review 18, 384, 2010

Mój udział procentowy szacuję na 85 %.

Publikacje wraz z oświadczeniami współautorów są dołączone do niniejszego autoreferatu jako załącznik 4 „Publikacje stanowiące rozprawę habilitacyjną” oraz załącznik 5 „Oświadczenia współautorów”.

4b) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

#### 4.1. Przedmowa

Przedstawiony cykl jednotematycznych publikacji dotyczy nieliniowych właściwości optycznych organicznych i nieorganicznych materiałów półprzewodnikowych. Wyniki badań eksperymentalnych przeprowadzonych przeze mnie zostały opublikowane w siedmiu recenzowanych publikacjach naukowych i jednym rozdziale książki, które stanowią trzon niniejszej rozprawy. Całość rozprawy podzielona jest na dwie części w zależności od rodzaju badanego materiału.

#### Metaloftalocyjaniny

H1.

**B. Derkowska**, M. Wojdyła, R. Czaplicki, Z. Sofiani, W. Bała, B. Sahraoui

*Influence of the central metal atom on the nonlinear optical properties of MPcs solutions and thin films*

Optics Communications 274, 206, 2007.

H2.

**B. Derkowska**, K. Jaworowicz, O. Krupka, M. Karpierz, M. Wojdyła, W. Bała, J.G. Grote, F. Kajzar, B. Sahraoui

*Influence of different peripheral substituents on the nonlinear optical properties of cobalt phthalocyanine core*

J. Appl. Phys. 101, 083112, 2007.

H3.

**B. Derkowska**, M. Wojdyła, W. Bala, K. Jaworowicz, M. Karpierz, R. Czaplicki, B. Sahraoui

*Dependence of the third order nonlinear optical susceptibility on concentration and peripheral substituent of metallophthalocyanines*

Molecular Crystals and Liquid Crystals 485, 965, 2008.

H4.

**B. Derkowska**

*Third order nonlinear optical properties of metallophthalocyanines (MPcs)*

Nonlinear Optics Research Progress, Chapter 9, 189, Editors: James L. Davies and Daniel A. Hall, Nova Science Publishers, Inc. 2008.

#### Kryształy mieszane na bazie ZnSe i CdSe

H5.

**B. Derkowska**, F. Firszt, B. Sahraoui, A. Marasek, M. Kujawa

*Study of the third order nonlinear optical properties of  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  and  $Cd_{1-x}Mg_xSe$  crystals*

Opto-Electronics Review 16 (1), 8, 2008.

Dev.

H6.

**B. Derkowska**, B. Sahraoui, Z. Essaïdi, A. Marasek, F. Firszt, M. Kujawa  
*Nonlinear optical properties of  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  and  $Cd_{1-x}Mg_xSe$  crystals*  
Optical Materials 31, 518, 2009.

H7.

**B. Derkowska**, F. Firszt, B. Sahraoui, A. Marasek  
*Experimental results of third order nonlinear optical susceptibility of oriented and annealed ZnSe crystals*  
IEEE 2009, E-ISBN 978-1-4244-5746-5, (ThP.13 – pp. 1-3).

H8.

**B. Derkowska**, F. Firszt, A. Marasek, B. Sahraoui  
*Dependence of nonlinear refractive index of ZnSe on Be and Mg content*  
Opto-Electronics Review 18, 384, 2010.

## 4.2. Omówienie wyników rozprawy

Celem badań było określenie nieliniowych właściwości optycznych metaloftalocyjanin poprzez zmianę centralnego atomu lub poprzez przyłączenie różnych grup w obrzeża makrocyklu oraz kryształów mieszanych w zależności od zawartości wprowadzanych domieszek Mg i/lub Be do ZnSe i CdSe.

Metodami zastosowanymi do pomiaru nieliniowych właściwości optycznych były zdegenerowany proces mieszania czterech fal (DFWM - Degenerate Four Wave Mixing), transmisja nieliniowa (NLT – Nonlinear Transmission), generacja trzeciej harmonicznej (THG - Third Harmonic Generation) oraz generacja drugiej harmonicznej (SHG - Second Harmonic Generation). Wszystkie wyniki eksperymentalne przedstawione w niniejszej rozprawie zostały uzyskane w Laboratorium Właściwości Optycznych i ich Zastosowań (POMA - Laboratoire des Propriétés Optiques des Matériaux et Application) Uniwersytetu w Angers we Francji w grupie prof. Bouchty Sahraoui.

Rozprawa habilitacyjna składa się z dwóch części w zależności od rodzaju badanego materiału. W części pierwszej rozprawy habilitacyjnej opisuję organiczne związki półprzewodnikowe (metaloftalocyjaniny), wyniki badań eksperymentalnych oraz uzyskane rezultaty. Natomiast w części drugiej przedstawiam badania związków półprzewodnikowych z grupy II-VI, w szczególności związków mieszanych trój- i czteroskładnikowych na bazie ZnSe (tj.  $Zn_{1-x}Mg_xSe$ ,  $Zn_{1-x}Be_xSe$  i  $Zn_{1-x-y}Be_xMg_ySe$ ) oraz CdSe (tj.  $Cd_{1-x}Mg_xSe$ ) otrzymanych metodą Bridgmana.

### 4.2.1. Wstęp

Dynamika rozwoju cywilizacji w XX wieku przyniosła ogromny postęp w wielu dziedzinach nauki, w tym również w optyce. Skonstruowanie lasera umożliwiło fizykom przebadanie nowych zjawisk, które powstają podczas oddziaływania promieniowania laserowego o dużej mocy z materią [1-4]. Pojawia się nowy dział fizyki zwany optyką nieliniową, który obejmuje wszystkie zjawiska niespełniające zasady superpozycji fal świetlnych (tj. gdy optyczne własności ośrodka zależą od natężenia padającego światła). Promieniowanie laserowe nie tylko umożliwia poznanie właściwości optycznych nieosiągalnych dla klasycznych niekoherentnych źródeł światła lecz może modyfikować ich właściwości. W wyniku oddziaływania światła laserowego z materią pojawiają się nowe i bardzo interesujące efekty. Wytwarzanie optycznych harmonicznych oraz procesy mieszania

częstości światła laserowego stanowią nową i obiecującą metodę badania właściwości wielu materiałów, jak i umożliwiają uzyskanie przestrajalnych źródeł światła laserowego.

Impulsowe lasery, wytwarzające wiązki świetlne o olbrzymiej intensywności, niosą silne pola elektryczne dorównujące natężeniom pól wewnątrz atomów. W tak silnych polach elektrycznych zmieniają się właściwości atomów lub molekuł, a także środowiska materialnego, jako całości [1-4]. Kiedy natężenie pola elektrycznego fali padającej jest rzędu wielkości pola wewnątrzatomowego ( $10^8$  V/cm), odpowiedzialnego za wiązania elektronów walencyjnych, właściwości materiału zależą od warunków wzbudzenia [5]. Przy tak silnych polach współczynnik załamania ośrodka materialnego zależy od natężenia pola  $\vec{E}(\vec{r}, t)$ , co prowadzi do naruszenia zasady superpozycji. Poszczególne fale rozchodzące się w ośrodku materialnym oddziałują wzajemnie na siebie, w wyniku czego pojawia się szereg nieliniowych zjawisk optycznych [6]. Do efektów nieliniowych należą zmiany polaryzowalności i współczynnika załamania światła dla danego ośrodka wywołane przez pola elektryczne  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  i magnetyczne  $\vec{H}(\vec{r}, t)$ . Innym przykładem nieliniowych efektów optycznych jest generacja drugiej i trzeciej harmonicznej fali podstawowej [1, 7].

#### 4.2.2. Teoria

Polaryzacja elektryczna ośrodka  $\vec{P}(\vec{r}, t)$ , na który pada wiązka świetlna o dużej intensywności niosąca silne pole elektryczne dorównujące natężeniom pól wewnętrznych (powodująca zmianę własności atomów lub molekuł, a także ośrodka materialnego jako całości), nie będzie już liniową funkcją pola  $\vec{E}(\vec{r}, t)$

$$P_i(\vec{r}, t) = \chi_{ij}^{<1>} E_j(\vec{r}, t), \quad (1)$$

ale będzie zależeć od jego wyższych potęg [1, 8-12]:

$$P_i(\vec{r}, t) = P^{<0>} + \chi_{ij}^{<1>} E_j(\vec{r}, t) + \chi_{ijk}^{<2>} E_j(\vec{r}, t) E_k(\vec{r}, t) + \chi_{ijkl}^{<3>} E_j(\vec{r}, t) E_k(\vec{r}, t) E_l(\vec{r}, t) + \dots, \quad (2)$$

gdzie:  $\chi_{ij}^{<1>}$  – tensor liniowej podatności elektrycznej ośrodka,

$\chi_{ijk}^{<2>}$  – tensor nieliniowej podatności elektrycznej drugiego rzędu,

$\chi_{ijkl}^{<3>}$  – tensor nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu.

Pierwszy wyraz  $\vec{P}^{<0>}$  odpowiada za istnienie polaryzacji bez przykładania zewnętrznego pola elektrycznego. Polaryzacja ta nazywana jest spontaniczną.

Drugi wyraz,  $\chi_{ij}^{<1>} E_j(\vec{r}, t)$ , opisuje liniowe efekty optyczne, takie jak: odbicie, załamanie, absorpcję liniową.

Trzeci wyraz,  $\chi_{ijk}^{<2>} E_j(\vec{r}, t) E_k(\vec{r}, t)$ , odpowiada za nieliniowe efekty optyczne drugiego rzędu, takie jak, na przykład: generacja drugiej harmonicznej, liniowy efekt elektro-optyczny, prostowanie optyczne, ... Podatność  $\chi^{<2>} = 0$  w ośrodkach centrosymetrycznych. Znaczy to, że nieliniowe efekty optyczne drugiego rzędu występują wyłącznie w ośrodkach niecentrosymetrycznych, ponieważ tylko wtedy składowe tensora nieliniowej podatności optycznej drugiego rzędu są różne od zera.

Czwarty wyraz,  $\chi_{ijkl}^{<3>} E_j(\vec{r}, t) E_k(\vec{r}, t) E_l(\vec{r}, t)$ , odpowiada za nieliniowe efekty optyczne trzeciego rzędu, takie jak: optyczny efekt Kerra, absorpcja dwufotonowa, generacja trzeciej harmonicznej, zdegenerowany proces mieszania czterech fal, itd.

Zatem nieliniowa polaryzacja elektryczna drugiego rzędu wyraża się w następujący sposób:

$$P_i^{<2>}(\vec{r}, t) = \chi_{ijk}^{<2>} E_j(\vec{r}, t) E_k(\vec{r}, t), \quad (3)$$

a nieliniowa polaryzacja elektryczna trzeciego rzędu wyraża się w następujący sposób:

$$P_i^{<3>}(\vec{r}, t) = \chi_{ijkl}^{<3>} E_j(\vec{r}, t) E_k(\vec{r}, t) E_l(\vec{r}, t), \quad (4)$$

Nieliniowa podatność elektryczna drugiego rzędu  $\chi_{ijk}^{<2>}$  jest tensorem trzeciego rzędu, składającym się z 27 składowych. Zakładając warunki symetrii Kleinmana tensor ten staje się symetryczny względem pary wskaźników  $j$  oraz  $k$ , co powoduje redukcję składowych tensora do 18. Natomiast całkowita symetria tego tensora względem wszystkich wskaźników  $i, j, k$  powoduje redukcję składowych tensora do 10. Nieliniowa podatność elektryczna trzeciego rzędu  $\chi_{ijkl}^{<3>}$  jest tensorem czwartego rzędu, składającym się z 81 składowych. Składowe te są niezerowe i zależą od symetrii materiału. W ośrodkach, mających strukturę krystaliczną o określonych własnościach symetrii, liczba niezależnych i różnych od zera składowych tensorów podatności może być znacznie zredukowana. Materiał o określonej strukturze krystalograficznej można opisać poprzez punktową grupę symetrii obejmującą zbiory przekształceń symetrii. I tak, w przypadku materiałów tetragonalnych ( $D_{4h}$ ), do których należą metaloftalocyjaniny, tensor nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu  $\chi_{ijkl}^{<3>}$  tego ośrodka posiada tylko 21 składowych niezerowych, z których tylko 4 są niezależne, natomiast tensor nieliniowej podatności elektrycznej drugiego rzędu  $\chi_{ijk}^{<2>}$  tego ośrodka ma wszystkie składowe równe zero. W przypadku materiałów z układu regularnego ( $T_d$ ), do których należą kryształy mieszane na bazie ZnSe i CdSe, tensor nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu  $\chi_{ijkl}^{<3>}$  ośrodka posiada tylko 21 składowych niezerowych, z których tylko 2 są niezależne, natomiast tensor nieliniowej podatności elektrycznej drugiego rzędu  $\chi_{ijk}^{<2>}$  tego ośrodka posiada tylko 6 składowych niezerowych, z których tylko 1 jest niezależna [1-4, 13, 14].

W ogólnym przypadku, nieliniowa podatność elektryczna trzeciego rzędu jest wielkością zespoloną [13, H4]:

$$\chi^{<3>} = \chi_R^{<3>} + i\chi_I^{<3>}, \quad (5)$$

gdzie:  $\chi_R^{<3>}$  – część rzeczywista nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu wiąże się ze zmianą nieliniowego współczynnika załamania, który oblicza się z pomiarów, np. zdegenerowanego procesu mieszania czterech fal,

$\chi_I^{<3>}$  – część urojona nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu jest związana z absorpcją dwufotonową  $\beta$  (TPA) wyznaczaną np. z pomiaru transmisji nieliniowej.



Zjawisko absorpcji dwufotonowej polega na równoczesnej absorpcji dwóch fotonów, której rezultatem jest przejście elektronu ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego. Zatem warunkiem dostatecznym, by absorpcja dwufotonowa zaistniała w ośrodku optycznym jest aby energia padającego fotonu ( $h\nu$ ) była mniejsza od przerwy energetycznej ( $E_g$ ) ale większa niż połowa wartości przerwy energetycznej ( $E_g/2$ ) [15, 16]:

$$E_g > h\nu > E_g/2. \quad (6)$$

Znając współczynnik absorpcji dwufotonowej  $\beta$  możemy wyliczyć część urojoną nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu  $\chi_I^{<3>}$ , korzystając z następującej relacji:

$$\chi_I^{<3>} = \frac{n^2 c \lambda}{48\pi^3} \beta, \quad (7)$$

gdzie:  $n$  – liniowy współczynnik załamania,  
 $\beta$  – współczynnik absorpcji dwufotonowej,  
 $c$  – prędkość światła w próżni,  
 $\lambda$  – długość fali.

W ogólności, współczynnik załamania  $n$  materiału może być wyrażony następująco [1]:

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (8)$$

gdzie:  $n_0$  – liniowy lub niskiej intensywności współczynnik załamania światła,  
 $n_2$  – nieliniowy współczynnik załamania, który również charakteryzuje nieliniową wytrzymałość optyczną materiału,  
 $I$  – natężenie pola elektromagnetycznego rozchodzącego się w materiale.

Ze wzoru (8) widać, że współczynnik załamania zmienia się wraz ze wzrostem natężenia. Z drugiej strony, nieliniowy współczynnik załamania światła  $n_2$  jest proporcjonalny do rzeczywistej części nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu w następujący sposób [1]:

$$n_2 = \frac{12\pi^2}{n_0^2 c} \chi_R^{<3>}. \quad (9)$$

W materiałach poddanych działaniu impulsów światła o dużej energii, materiał staje się siedzibą różnych procesów, które mogą prowadzić do zmiany jego właściwości optycznych. W zmianach tych uczestniczą, w różnym stopniu, wszystkie wzbudzenia obecne w materiale [1, 17]. Zatem tensor nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu można przedstawić w postaci sumy składników poszczególnych efektów [17-19]:

$$\chi_{ijkl}^{<3>} = \chi_{ijkl}^{<3>el} + \chi_{ijkl}^{<3>m} + \chi_{ijkl}^{<3>term} + \chi_{ijkl}^{<3>e-s}, \quad (10)$$

gdzie:  $\chi_{ijkl}^{<3>el}$  – składowa elektronowa związana z deformacją chmury elektronowej,  
 $\chi_{ijkl}^{<3>m}$  – składowa molekularna (jądrowa) związana z ruchem atomów,

$\chi_{ijkl}^{<3>term}$  – składowa termiczna,

$\chi_{ijkl}^{<3>e-s}$  – składowa elektrostrykcyjna związana ze zmianą wymiarów/gęstości materiału pod wpływem pola elektrycznego.

Podstawowym mechanizmem odpowiadającym za nieliniowe efekty optyczne jest odkształcenie chmur elektronowych wokół atomów w polu elektrycznym fali świetlnej (nieliniowość elektronowa). Nieliniowość elektronowa wiąże się bezpośrednio z nierezonansowym oddziaływaniem fali elektromagnetycznej z atomami (cząsteczkami) ośrodka. Nieliniowość elektronowa prowadzi do stosunkowo małych zmian współczynnika załamania. Uporządkowanie w przestrzeni asymetrycznych cząsteczek w polu elektrycznym fali świetlnej jest źródłem nieliniowości orientacyjnej (orientacja molekularna). Zmiana współczynnika załamania wiąże się z obrotem cząsteczki, zatem czas relaksacji odpowiadający temu procesowi jest znacznie dłuższy niż w mechanizmie nieliniowości elektronowej. Elektrostrykcja jest wynikiem tendencji do obniżenia energii wewnętrznej układu indukowanych dipoli przez przyłożone pole elektryczne (również z wiązki światła) a wynikającej z ruchu translacyjnego cząsteczek. Elektrostrykcja powoduje wzrost gęstości materiału w obszarze wysokiego pola w wyniku czego współczynnik załamania rośnie. Nieliniowość absorpcyjna występuje dla częstości światła zbliżonych do częstości pasm absorpcyjnych ośrodka. Jeżeli współczynnik absorpcji zależy od natężenia światła, na przykład z powodu nasycenia się absorpcji, to pojawia się również zależność części rzeczywistej przenikalności elektrycznej od natężenia światła. Proces absorpcji jest jednak znacznie wolniejszy od zjawiska nieliniowości elektronowej. Mechanizmem prowadzącym do zmian współczynnika załamania jest również rozszerzalność termiczna zmniejszająca gęstość ośrodka pod wpływem wzrostu temperatury, a tym samym zmniejszająca współczynnik załamania światła (nieliniowość termiczna). Inną przyczyną wpływu temperatury na współczynnik załamania jest zależność od temperatury parametru uporządkowania, obserwowana w cieczach zawierających cząsteczki anizotropowe. W półprzewodnikach wpływ zmiany temperatury sieci krystalicznej na współczynnik załamania wynika głównie z zależności szerokości przerwy energetycznej od temperatury.

Jednak w miarę skracania czasu trwania impulsu świetlnego aż do wartości pikosekundowych, wiele powyższych efektów zmniejsza się lub przestaje wносить swój wkład. Zatem w przypadku, gdy materiał jest poddany działaniu impulsom świetlnym o pikosekundowym czasie trwania, zasadniczo tylko dwa efekty mogą istotnie wpływać na wielkość nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu, są to: deformacja chmury elektronowej ( $\chi_{ijkl}^{<3>el}$ ) oraz ruchy cząsteczki (translacje, rotacje, wibracje) ( $\chi_{ijkl}^{<3>m}$ ):

$$\chi_{ijkl}^{<3>} = \chi_{ijkl}^{<3>el} + \chi_{ijkl}^{<3>m}. \quad (11)$$

Natomiast efekty elektrostrykcyjne ( $\chi_{ijkl}^{<3>e-s}$ ) oraz termiczne ( $\chi_{ijkl}^{<3>term}$ ) mogą być pominięte w zakresie pikosekundowym ponieważ są one wolniejsze [20].

Z porównania różnych mechanizmów nieliniowości wynika między innymi, że ośrodki o dużej wartości nieliniowego współczynnika załamania  $n_2$  czy nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu  $\chi^{<3>}$  charakteryzują się na ogół bardzo wolnymi czasami narastania nieliniowości, natomiast krótkim czasem relaksacji  $\tau$  towarzyszy zwykle słaba nieliniowość. W konsekwencji, mimo iż wartość  $n_2$  może się różnić o kilkanaście rzędów wielkości, to stosunek  $n_2/\tau$  różni się już tylko o kilka rzędów [19]. Należy również pamiętać, że w danym materiale mogą jednocześnie występować różne mechanizmy nieliniowości.

Dev.

Oddzielne porównywanie parametrów związanych z nieliniowością nie może być podstawą do wyboru optymalnego ośrodka. Oprócz wartości nieliniowego współczynnika załamania  $n_2$  jak również nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu  $\chi^{<3>}$  czy czasu relaksacji  $\tau$  istotne są także: wartość liniowego współczynnika absorpcji  $\alpha$  i współczynnika rozpraszania, jak również stosowana długość fali  $\lambda$  oraz liniowa wartość współczynnika załamania  $n_0$ . Rola poszczególnych parametrów zależy od przeznaczenia elementu nieliniowego. W celu ułatwienia porównania ośrodków nieliniowych wprowadza się tak zwany parametr dobroci  $F$  (*Figure of merit*) [H4]:

$$F = \frac{\chi^{<3>}}{\alpha}. \quad (12)$$

Jeśli rozpatrzmy nieliniowe oddziaływanie fali elektromagnetycznej z materią na poziomie cząsteczki, to indukowany moment dipolowy molekuly (zdefiniowany w dwóch osiach związanych z cząsteczką) zapisać można równaniem (13), gdzie parametrem mikroskopowym charakteryzującym wektor nieliniowej polaryzacji elektrycznej trzeciego rzędu molekuly jest hiperpolaryzowalność molekularna ( $\gamma^*$ ) [21]:

$$p_i = \alpha_{ij}^* E_j + \beta_{ijk}^* E_j E_k + \gamma_{ijkl}^* E_j E_k E_l + \dots, \quad (13)$$

gdzie:  $E_j, E_k, E_l$  – składowe lokalnego pola elektrycznego  $\vec{E}_{loc}$ ,

$\alpha_{ij}^*$  – tensor polaryzowalności liniowej,

$\beta_{ijk}^*$  – tensor hiperpolaryzowalności optycznej pierwszego rzędu (polaryzowalności drugiego rzędu),

$\gamma_{ijkl}^*$  – tensor hiperpolaryzowalności optycznej drugiego rzędu (polaryzowalności trzeciego rzędu).

Aby określić związek pomiędzy parametrami opisującymi efekty optyczne trzeciego rzędu na poziomie makroskopowym i mikroskopowym należy rozważyć pole lokalne w punkcie położenia cząsteczki. Wyznaczenie pola lokalnego  $\vec{E}_{loc}$  wymaga przyjęcia określonego modelu, który pozwoliłby na uzyskanie związku między polem lokalnym  $\vec{E}_{loc}$  a polem zewnętrznym  $\vec{E}$  przyłożonym do materiału. Jedynie w odniesieniu do gazów można przyjąć, że pole lokalne jest identyczne z zewnętrznym przyłożonym polem. W ośrodkach skondensowanych musimy uwzględnić oddziaływanie otoczenia na drobiny ośrodka. Stosując model Lorentza [22-24] do wyrażenia na polaryzację  $\vec{P}$  możemy uzyskać w ogólności hiperpolaryzowalność optyczną drugiego rzędu w następującej postaci:

$$\gamma^* = \frac{\chi^{<3>}}{F^4 N}, \quad (14)$$

gdzie:  $N$  – liczba cząsteczek w jednostce objętości,

$F$  – tzw. współczynnik pola lokalnego wyrażający się w następujący sposób:

$$F = \frac{n^2 + 2}{3}, \quad (15)$$

Dev.

gdzie:  $n$  – liniowy współczynnik załamania.

W przypadku roztworów, zakładając, że rozpuszczalnik nie oddziałuje z molekułami rozpuszczonymi, otrzymujemy następujący związek pomiędzy nieliniową podatnością elektryczną trzeciego rzędu dla roztworu  $\chi^{<3>}$  a hiperpolaryzowalnością  $\gamma^*$  molekuly rozpuszczonej [25]:

$$\chi_{\text{roztworu}}^{<3>} = F^4 N \gamma_{\text{drobiny}}^* + \chi_{\text{rozpuszczalnika}}^{<3>} \quad (16)$$

W przypadku gdy możemy pominąć nieliniową podatność elektryczną trzeciego rzędu rozpuszczalnika ( $\chi_{\text{rozpuszczalnika}}^{<3>}$ ), relacja pomiędzy hiperpolaryzowalnością molekuly ( $\gamma^*$ ) a nieliniową podatnością elektryczną trzeciego rzędu zmierzoną w eksperymencie dla roztworu ( $\chi_{\text{roztworu}}^{<3>}$ ) jest następująca:

$$\gamma_{\text{drobiny}}^* = \frac{\chi_{\text{roztworu}}^{<3>} M}{F^4 N_A C}, \quad (17)$$

gdzie:  $N_A$  – liczba Avogadro,  
 $M$  – masa molowa cząsteczki,  
 $C$  – stężenie molowe cząsteczek rozpuszczonych w roztworze.

Natężenie trzeciej harmonicznej światła wyraża się następująco [1, 2, H1, H4, H6]:

$$I_{3\omega} = \frac{576\pi^6}{n_{3\omega} n_{\omega}^3 \lambda_{\omega}^2 c^2} |\chi^{(3)}|^2 I_{\omega}^3 L^2 \frac{\sin^2(\Delta k L / 2)}{(\Delta k L / 2)^2}, \quad (18)$$

gdzie:  $I_{3\omega}$  – natężenie trzeciej harmonicznej,  
 $I_{\omega}$  – natężenie światła wejściowego o częstotliwości  $\omega$ ,  
 $n_{3\omega}$  i  $n_{\omega}$  – liniowe współczynniki załamania odpowiednio dla częstotliwości  $3\omega$  i  $\omega$ ,  
 $L$  – długość drogi optycznej,  
 $\Delta k$  – wektor dopasowania fazowego zdefiniowany jako:

$$|\Delta k| = |\vec{k}_3 - 3\vec{k}| = \frac{3\omega}{c} (n_{3\omega} - n_{\omega}) = \frac{6\pi}{\lambda_{\omega}} (n_{3\omega} - n_{\omega}), \quad (19)$$

gdzie:  $\vec{k}$ ,  $\vec{k}_3$  – wektory falowe odpowiednio dla częstotliwości  $\omega$  i  $3\omega$ .

Długość drogi optycznej wyraża się następująco:

$$L = \frac{d}{\cos \theta_t} \quad \text{i} \quad \theta_t = \arcsin\left(\frac{\sin \theta_i}{n_{\omega}}\right),$$

gdzie:  $d$  – grubość ośrodka materialnego,  
 $\theta_i$  – kąt padania.

Dev.

Ze wzoru (18) możemy wyznaczyć nieliniową podatność elektryczną trzeciego rzędu  $\chi^{<3>}$  przeprowadzając analizę wyników doświadczalnych w oparciu o technikę interferencyjną Makera.

Natomiast wartość nieliniowej podatności drugiego rzędu możemy wyznaczyć ze wzoru [2, H1, H4, H6]:

$$I_{2\omega} = \frac{128\pi^5}{n_{2\omega}n_{\omega}^2\lambda_{\omega}^2c} |\chi^{(2)}|^2 I_{\omega}^2 L^2 \frac{\sin^2(\Delta k L / 2)}{(\Delta k L / 2)^2}, \quad (20)$$

gdzie:  $I_{2\omega}$  – natężenie drugiej harmonicznej,

$I_{\omega}$  – natężenie światła wejściowego o częstotliwości  $\omega$ ,

$n_{2\omega}$  i  $n_{\omega}$  – liniowe współczynniki załamania odpowiednio dla częstotliwości  $2\omega$  i  $\omega$ ,

$\Delta k$  – wektor dopasowania fazowego zdefiniowany jako:

$$|\Delta k| = |\vec{k}_2 - 2\vec{k}| = \frac{4\pi}{\lambda_{\omega}} (n_{2\omega} - n_{\omega}), \quad (21)$$

gdzie:  $\vec{k}$ ,  $\vec{k}_2$  – wektory falowe odpowiednio dla częstotliwości  $\omega$  i  $2\omega$ .

#### 4.2.3. Eksperyment

Najczęściej stosowanymi metodami pomiaru nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu są: nieliniowa transmisja (NLT – Nonlinear Transmission), zdegenerowany proces mieszania czterech fal (DFWM – Degenerate Four Wave Mixing) oraz generacja trzeciej harmonicznej (THG – Third Harmonic Generation). Natomiast do pomiaru nieliniowej podatności elektrycznej drugiego rzędu stosuje się generację drugiej harmonicznej (SHG – Second Harmonic Generation).

Transmisję nieliniową nazywamy transmisję w funkcji natężenia wiązki padającej  $I_I$ . Z transmisji nieliniowej możemy wyznaczyć wartość absorpcji dwufotonowej ( $\beta$ ), która jest związana z częścią urojoną nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu ( $\chi^{<3>}$ ). Ze zdegenerowanego procesu mieszania czterech fal możemy wyznaczyć moduł nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu  $|\chi^{<3>}|$ , czyli dostajemy informację o części urojonej i rzeczywistej nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu. Technika ta pozwala na zbadanie zjawisk fizycznych dających wkład do nieliniowości optycznej trzeciego rzędu takich jak: nieliniowość elektronowa związana z deformacją chmury elektronowej, nieliniowości orientacyjna (orientacja molekularna) związana z ruchem atomów, elektrostrykcja związana ze zmianą wymiarów materiału pod wpływem pola elektrycznego, nieliniowość termiczna, czy też nieliniowość absorpcyjna. Gdy materiał jest poddany działaniu impulsom świetlnym o pikosekundowym czasie trwania (tak jak to było w naszym przypadku), zasadniczo tylko dwa efekty mogą wpłynąć na wielkość nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu, są to: deformacja chmury elektronowej oraz ruchy cząsteczki (translacje, rotacje, wibracje) [20]. Inną techniką służącą do wyznaczenia nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu jest metoda generacji trzeciej harmonicznej. W metodzie tej wkład do nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu dają jedynie efekty związane z deformacją chmury elektronowej. Inne efekty, związane z ruchem cząsteczki jak i termiczne, w pikosekundowym reżimie są zbyt wolne i nie są obserwowane.

Dev.

Zdegenerowany proces mieszania czterech fal [1, 13, H4, 26-29] jest procesem optycznym trzeciego rzędu, w którym rozchodzące się w ośrodku materialnym trzy fale świetlne powodują powstanie czwartej fali o odwróconym froncie falowym [1]. Jest to proces, w którym obserwowane jest zjawisko tzw. koniugacji fazowej. Czyli mamy sprzężenie trzech fal o tej samej częstotliwości kątovej w rozkładzie geometrycznym, w którym bierze się pod uwagę dopasowanie fazowe. Mamy trzy wiązki o tych samych częstotliwościach kątowych  $\omega$ , natomiast czwarta fala generowana jest wtedy, gdy jej częstotliwość kątowa  $\omega_4$  i jej wektor falowy  $\vec{k}_4$  spełniają relacje zasady zachowania energii i pędu (dopasowania fazowego):

$$\omega_4 = \omega - \omega + \omega, \quad \vec{k}_1 = -\vec{k}_2, \quad \vec{k}_4 = -\vec{k}_3.$$

Oddziaływanie tych trzech fal z ośrodkiem materialnym powoduje powstanie nieliniowej polaryzacji elektrycznej trzeciego rzędu, która staje się źródłem czwartej fali biegnącej w tym samym kierunku co fala sondująca, ale o przeciwnym zwrocie do wektora tej fali [28]. Powstanie czwartej fali może być również wytłumaczone poprzez np. model siatek dyfrakcyjnych (holografia dynamiczna): dwie z trzech wiązek padających interferują ze sobą tworząc fazową siatkę dyfrakcyjną nieliniowego współczynnika załamania i/lub siatkę dyfrakcyjną absorpcji. Trzecia wiązka ugina się na tej siatce powodując powstanie czwartej fali. Proces ten opisywany jest następującą podatnością trzeciego rzędu  $\chi^{<3>}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$ .

Generacja trzeciej harmonicznej opisuje proces, w którym na ośrodek materialny pada fala świetlna o częstości podstawowej  $\omega$  i dzięki efektom nieliniowym trzeciego rzędu w ośrodku rozchodzą się dwie fale: jedna z częstością podstawową  $\omega$ , oraz nowa fala z potrojoną częstością  $3\omega$ . Metoda ta pozwala na wyznaczenie składowej elektronowej nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu. Proces ten opisywany jest następującą podatnością elektryczną trzeciego rzędu  $\chi^{<3>}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ .

Wartość nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu zależy od częstości oddziałujących fal. Zatem mierząc na przykład nieliniową podatność elektryczną trzeciego rzędu w procesie generacji trzeciej harmonicznej  $\chi^{<3>}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  i w zdegenerowanym procesie mieszania czterech fal  $\chi^{<3>}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$  otrzymuje się dwie różne wartości nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu  $\chi^{<3>}$ .

Generacja drugiej harmonicznej opisuje proces, w którym na ośrodek materialny pada fala świetlna o częstości podstawowej  $\omega$  i dzięki efektom nieliniowym drugiego rzędu w ośrodku rozchodzą się dwie fale: jedna z częstością podstawową  $\omega$ , oraz nowa fala z podwojoną częstością  $2\omega$ .

W czasie pomiarów źródłem światła był laser Nd:YAG Quantel model YG 472 (z synchronizacją modów i podwajaczem częstości) wyzwalający impulsy świetlne o energii kilku mJ i o długości fali równej 532 nm, czasie trwania impulsu 30 ps i częstości repetycji 1 Hz oraz laser Q-Switched Nd:YAG (model Leopard D-10 wyprodukowany przez Continuum Lasers), który wyzwała impulsy o długości fali równej 1064 nm i czasie trwania impulsu 16 ps przy repetycji 10 Hz.

#### 4.2.4. Wyniki

##### 4.2.4.1. Metaloftalocyjaniny

W ostatnich latach nastąpił znaczny wzrost zainteresowania związkami organicznymi, które dzięki swoim ciekawym właściwościom fizyko-chemicznym, prostotą i taną technologią produkcji stanowią poważną konkurencję dla klasycznych materiałów

Rev.

półprzewodnikowych stosowanych obecnie w mikro- i optoelektronice. Materiały organiczne można stosować w czujnikach gazu, ogniwach słonecznych, do budowy diod elektroluminescencyjnych i fotodiod oraz w matrycach tranzystorów użytych do konstruowania nowoczesnych wyświetlaczy elektronicznych. Zarówno w diodach jak i laserach wykorzystywane są struktury cienkowarstwowe. W strukturach tych bardzo ważna jest znajomość optycznych współczynników liniowych i nieliniowych. Określenie i przygotowanie materiałów o silnej nieliniowości optycznej przyczynia się do konstruowania nowych systemów optycznych.

Ze względu na to, że stosowanie związków organicznych w mikro- czy optoelektronice jest stosunkowo nowe, wiele zjawisk zachodzących w tych materiałach wciąż pozostaje niewyjaśnionych. W związku z tym materiały te wymagają intensywnych badań. Zrozumienie istoty podstawowych mechanizmów działających w strukturach organicznych umożliwiłoby z pewnością poprawę ich parametrów użytkowych oraz eliminację niektórych wad. Z tego punktu widzenia niezwykle istotne jest ciągłe rozszerzanie zakresu badań dotyczących tej klasy materiałów. Poza tym otrzymane na bazie związków organicznych przyrządy mimo licznych zalet posiadają również wady (stabilność, wydajność) wykluczające je na obecnym etapie z możliwości wykorzystania w masowej produkcji. Wobec tego prowadzenie badań nad poprawą ich właściwości jest konieczne i może przynieść ogromne korzyści.

Metaloftalocyjaniny (MPc) należą do klasy materiałów organicznych mających zastosowanie w organicznych urządzeniach mikro- i optoelektronicznych, takich jak organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED), organiczne tranzystory polowe (OFET) oraz komórki fotowoltaiczne (słoneczne) (PV) [30]. Ftalocyjaniny i ich pochodne są związkami organicznymi, które należą do grupy związków koordynacyjnych zwanych często kompleksami – atom lub jon centralny jest związany wiązaniem koordynacyjnym z ligandami. Budowa chemiczna ftalocyjanin zbliżona jest do budowy dobrze znanych, występujących w naturze porfiryn. Ligand ftalocyjaninowy ( $Pc = C_{32}H_{16}N_8^{-2}$ ) zbudowany jest z czterech pierścieni izoindolowych (pierścień pirolowy + benzen) połączonych mostkiem azametenowym. Ligand ftalocyjaninowy zdolny jest związać w swym centrum kation metalu tworząc w ten sposób metaloftalocyjaninę. Wiązania koordynacyjne powstają pomiędzy atomem centralnym a atomami azotu pierścieni izoindolowych. Jedną z charakterystycznych cech związku koordynacyjnego jest liczba atomów ligandu związanych bezpośrednio z atomem centralnym tzw. liczba koordynacyjna. W przypadku MPc centralny metal tworzy wiązania koordynacyjne z czterema atomami azotu, zatem liczba koordynacyjna wynosi 4. Wyznaczając liczbę elektronów związanych z metalem w kompleksie (pochodzących zarówno z metalu, jak i z ligandów) otrzymuje się zwykle liczbę 18. W kompleksach metaloftalocyjanin, które charakteryzują się wysoką symetrią, system 18 elektronów otaczających metal jest silnie zdelokalizowany formując tzw. dwuwymiarowy sprzężony system  $18\pi$ . Związki metaloftalocyjanin nazywane są związkami makrocyclicznymi (struktura pierścieniowa) i charakteryzują się niezwykle stabilnością termiczną i chemiczną [H4]. Metaloftalocyjaniny posiadają nieliniowe własności optyczne związane z silnie zdelokalizowanym systemem  $\pi$ -elektronowym [31, 32].

Ftalocyjaniny i ich pochodne posiadają wiele unikalnych właściwości optycznych i elektrycznych, które są interesujące z punktu widzenia zastosowań w nowoczesnych, organicznych urządzeniach mikro- i optoelektronicznych. Półprzewodzące właściwości kryształów ftalocyjanin po raz pierwszy zaobserwowano w 1948 r. [33]. Zdolność metaloftalocyjanin do transportu ładunku (dziur i elektronów) wynika ze znacznego przekrywania się orbitali typu  $\pi$  sąsiadujących molekuł, co determinuje ich półprzewodzące właściwości. Samouporządkowanie molekuł w kryształach wzmacnia przekrywanie się orbitali będąc zarazem kluczowym aspektem polepszenia ruchliwości nośników.

Rev.

Metalofalocyjaniny, jak większość półprzewodzących organicznych materiałów są półprzewodnikami typu *p* zdolnymi raczej do transportu dziur aniżeli elektronów [34]. Nowoczesne wielowarstwowe struktury OLED składają się z kilku warstw. Jedną z nich jest warstwa wstrzykująca dziury (hole injection layer). Często używanym materiałem do tej warstwy są metalofalocyjaniny (MPc).

Do badań wybrano kompleksy ftalocyjanin skoordynowane z jonami metali przejściowych tj. miedzi ( $\text{Cu}^{2+}$ ), kobaltu ( $\text{Co}^{2+}$ ) i cynku ( $\text{Zn}^{2+}$ ) oraz z przedstawicielem metalu z grupy głównej – jodem magnezu ( $\text{Mg}^{2+}$ ). Związki te różnią się stopniem wypełnienia podpowłoki *3d*, przy czym ftalocyjanina magnezu (MgPc) pozbawiona jest elektronów *3d*, ftalocyjanina cynku (ZnPc) ma całkowicie wypełnioną tę podpowłokę, natomiast ftalocyjanina miedzi (CuPc) i ftalocyjanina kobaltu (CoPc) wypełniają podpowłokę *3d* tylko częściowo. Czyli możemy powiedzieć, że MgPc i ZnPc to struktury z zamkniętą powłoką, natomiast CoPc i CuPc to struktury z otwartą powłoką.

W czasie badań zostały również użyte kompleks DNA-CTMA oraz ciekły kryształ (LC) jako systemy „gospodarz-gość” („host-guest” systems). Kwas deoksyrybonukleinowy (DNA) poprzez wyjątkowe właściwości wynikające ze struktury w postaci podwójnej helisy, jest bardzo obiecującym materiałem do zastosowań we współczesnej fotonice. DNA posiada doskonałe właściwości optyczne i fotofizyczne (niewielkie straty optyczne, często wykazuje silne wzmocnienie fluorescencji chromoforów z nim oddziałujących, itp.), co sugeruje potencjalne zastosowanie tych materiałów do systemów elektrooptycznych lub pamięci optycznych [35]. Materiał przez mnie wykorzystywany do badań pochodził z Chitose Institute of Technology (CIST) w Japonii.

Czysty DNA jest rozpuszczalny tylko w wodzie i jest materiałem optycznie biernym. Aby móc domieszkować tym materiałem metalofalocyjaniny rozpuszczalne na przykład w DMF (dimetyloformamidzie), istniała konieczność przeprowadzenia procedury podstawienia jonów sodu znajdujących się w łańcuchu DNA za pomocą surfaktantu cetyltrimetyloamoniowego (CTMA). W ten sposób uzyskano kompleks DNA-CTMA całkowicie rozpuszczalny w związkach organicznych, przy jednoczesnym zachowaniu właściwości podwójnej helisy DNA.

Ciekłe kryształy to substancje zbudowane z silnie anizotropowych molekuł tworzących fazę pośrednią między ciekłym a krystalicznym stanem skupienia, nazywaną często czwartym stanem skupienia materii. Charakteryzuje je zarówno zdolność do płynięcia (cecha cieczy) jak i dalekozasięgowe uporządkowanie tworzących molekuł (cecha kryształów). W fazie ciekłokrystalicznej cząsteczki mają względną swobodę ruchu przy jednoczesnym częściowym uporządkowaniu ich długich osi i/lub środków ciężkości, a tym samym charakteryzują się z jednej strony właściwościami cieczy, a z drugiej – właściwościami ciał stałych. Pierwszym fizykiem, który badał ciekłe kryształy był O. Lehman. Obserwując preparaty ciekłokrystaliczne pod mikroskopem polaryzacyjnym stwierdził, że wykazują one anizotropię optyczną. Od tego czasu ciekłe kryształy cieszyły się dużym zainteresowaniem, co doprowadziło z czasem do coraz lepszego poznania ich właściwości.

Badanym materiałem był nematyczny ciekły kryształ o nazwie 6CHBT (1-(4-hexyl-cyclohexyl)-4-isothiocyanato-benzene). W nematycznych ciekłych kryształach molekuly uporządkowane są orientacyjnie. Ich długie osie (długie osie są utożsamiane zazwyczaj z jedną z osi symetrii lub osią najmniejszego momentu bezwładności) są prawie równoległe względem wyróżnionego kierunku. Molekuly w nematykach zachowują swobodę translacyjną (brak uporządkowania translacyjnego dalekiego zasięgu).

Dev



Celem badań było zbadanie nieliniowych właściwości optycznych metalofalocyjanin (w postaci roztworów i cienkich warstw) w zależności od:

- zmiany centralnego atomu – tj. kobaltu ( $\text{Co}^{2+}$ ), miedzi ( $\text{Cu}^{2+}$ ), cynku ( $\text{Zn}^{2+}$ ) oraz magnezu ( $\text{Mg}^{2+}$ ) [H1, H3, H4, 36],
- systemu gospodarz-gość (tzw. host-guest system):
  - MPcs-LC, gdzie LC – ciekły kryształ (6CHBT: 1-(4-hexyl-cyclohexyl)-4-isothiocyanato-benzene) [H2-H4],
  - CoPc-DNA-CTMA [H2, 37, 38].

Przeprowadzono badania nieliniowych właściwości optycznych przy użyciu metod:

- transmisji nieliniowej (TNL) [H1-H4, 38],
- zdegenerowanego procesu mieszania czterech fal (DFWM) [H1-H4, 38],
- generacji trzeciej harmonicznej (THG) [H1, H4, 36-38].

W ramach badań wyznaczono:

- współczynnik absorpcji liniowej ( $\alpha$ ) (dla  $\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$ ),
- współczynnik absorpcji dwufotonowej ( $\beta$ ) (dla  $\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$ ),
- część urojoną nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu ( $\chi^{(3)}$ ) (dla  $\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$ ),
- nieliniowe podatności elektryczne trzeciego rzędu ( $\chi^{(3)}$ ) (dla  $\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$  i  $\lambda_{ex} = 1064 \text{ nm}$ ),
- hiperpolaryzowalność optyczną drugiego rzędu ( $\gamma$ ),
- parametr dobroci (*Figure of merit - F*).

Z przeprowadzonych badań wynikają następujące wnioski:

- wartość współczynnika absorpcji liniowej ( $\alpha$ ) dla ZnPc i MgPc jest mniejsza niż dla CoPc i CuPc zarówno w przypadkach roztworów jak i cienkich warstw,
- wartość współczynnika absorpcji dwufotonowej ( $\beta$ ) oraz wyliczonej części urojonej nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu ( $\chi^{(3)}$ ) jest największa dla ZnPc natomiast najmniejsza dla CoPc,
- wartości nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu ZnPc i MgPc są porównywalne i są około 2-3 razy większe niż dla CuPc i CoPc,
- wartość hiperpolaryzowalności optycznej drugiego rzędu ( $\gamma$ ) jest najmniejsza dla CoPc i rośnie o dwa razy następująco: CuPc, MgPc i ZnPc,
- wartość parametru dobroci ( $F$ ) jest największa dla ZnPc i MgPc, a najmniejsza dla CuPc i CoPc,
- wartość  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\chi^{(3)}$  i  $\gamma$  rośnie ze wzrostem koncentracji MPc,
- wartość  $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  MPc dla  $\lambda_{ex} = 1064 \text{ nm}$  jest mniejsza niż  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$  MPc dla  $\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$ , jednak zależność pozostaje taka sama czyli wartości nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu dla ZnPc i MgPc są porównywalne i są około 2-3 razy większe niż dla CuPc i CoPc,
- wartość  $\chi^{(3)}$  dla DNA-CTMA i LC jest bardzo mała,

Dev.

- wartość  $\chi^{<3>}$  dla systemów MPcs-LC i CoPc-DNA-CTMA wzrosła w porównaniu z wartościami nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu samych MPcs (CoPc),
- wartość nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu systemów ZnPc-LC i MgPc-LC jest porównywalna i jest większa niż dla CoPc-LC i CuPc-LC.

### Wnioski:

Możemy zauważyć, że charakter nieliniowych właściwości optycznych we wszystkich przypadkach jest następujący: CoPc < CuPc < MgPc < ZnPc. Można stwierdzić, że różnice w tych wartościach mogą być spowodowane różnym stopniem oddziaływania jonu metalu z systemem  $\pi$ -elektronowym makrocyklu. Stopień oddziaływania zależy od liczby elektronów na zewnętrznej powłoce  $3d$  centralnego kationu ( $Mg^{2+} \rightarrow 1s^2 \dots 2p^6$ ,  $Co^{2+} \rightarrow 1s^2 \dots 3d^7$ ,  $Cu^{2+} \rightarrow 1s^2 \dots 3d^9$ ,  $Zn^{2+} \rightarrow 1s^2 \dots 3d^{10}$ ). Zatem ftalocyjanina magnezu (MgPc) pozbawiona jest elektronów  $3d$ , ftalocyjanina kobaltu (CoPc) i ftalocyjanina miedzi (CuPc) zapełniają podpowłokę  $3d$  tylko częściowo, natomiast ftalocyjanina cynku (ZnPc) ma całkowicie wypełnioną tę podpowłokę.

Widma absorpcyjne cienkich warstw [H1, H4] oraz roztworów [H2-H4] badanych metaloftalocyjanin (MPcs) są bardzo podobne, jednak obserwuje się pewne zmiany struktury energetycznej w zależności od podstawionego metalu. Możemy zauważyć istnienie co najmniej pięciu elektronowych przejść absorpcyjnych centrowanych na ligandzie ftalocyjaniny w przypadku cienkich warstw (pasma Q, B, N, L i C) oraz dwa w przypadku roztworów (pasma Q i B). Widma absorpcji roztworów badanych MPcs posiadają wąskie pasmo Q w obszarze widzialnym oraz stosunkowo szerokie pasmo B w zakresie bliskiego ultrafioletu. Pasma te powstają w wyniku przejść optycznych typu  $\pi \rightarrow \pi^*$  centrowanych na ligandzie Pc. Większe poszerzenie pasma B związane jest z krótszym czasem życia molekuly w tym stanie oraz wkładem kilku zachodzących na siebie linii rezonansowych. Rozszczepienie pasma Q na dwie składowe następuje w wyniku efektu Davydova. Widoczna jest struktura wibracyjna pasma  $Q_{vib}$ . Wszystkie przejścia są typu  $\pi \rightarrow \pi^*$  i związane są z systemem  $18\pi$  elektronów wewnętrznego cyklicznego pierścienia azotowo-węglowego, który bezpośrednio otacza metal. Porównując widma absorpcji poszczególnych metaloftalocyjanin, można zauważyć, że metal odgrywa kluczową rolę w determinacji kształtu i położenia poszczególnych pasm, a tym samym wartości nieliniowych właściwości optycznych. Jednakże kształt widm oraz położenie pasm absorpcyjnych dla ZnPc i MgPc jest bardzo podobny. Podobieństwo widm wynika z faktu, że zewnętrzne powłoki kationu L ( $n = 2$ ) dla MgPc oraz M ( $n = 3$ ) dla ZnPc są całkowicie wypełnione, a udział elektronów związanych z kationem w procesie absorpcji jest nieznaczny. Ponadto podpowłoka  $3d$  metalu leży głęboko poniżej poziomu HOMO tych molekul i nie ma wpływu na mieszanie orbitali. Dlatego obserwujemy głównie przejścia centrowane na ligandzie ftalocyjaninowym. Zatem różnice związane z położeniem oraz intensywnością pasm absorpcyjnych badanych MPcs spowodowane są różnym stopniem oddziaływania jonu metalu z systemem  $\pi$ -elektronowym makrocyklu. Zatem w strukturze energetycznej metaloftalocyjanin z centralnym jonom metalu pozbawionym elektronów  $d$  (MgPc) lub o konfiguracji  $d^{10}$  (ZnPc) wzajemne mieszanie orbitali metalu i ligandu jest zaniebawane. W rezultacie wszystkie obserwowane przejścia zachodzą pomiędzy orbitalami centrowanymi na ligandzie ftalocyjaniny (Pc), a wewnątrz-molekularne przejścia z przeniesieniem ładunku jak również przejścia typu  $d-d$  nie komplikują widm absorpcyjnych tych związków. Ftalocyjaniny zawierające niektóre metale przejściowe (np. CuPc, CoPc) mają bardziej złożoną strukturę energetyczną ponieważ orbital  $3d$  metalu leży pomiędzy poziomem HOMO( $\pi$ ) i LUMO( $\pi^*$ ) pierścienia Pc. W wyniku tego

Der.

widma tych związków mogą wykazywać dodatkowe struktury pochodzące od wewnątrz-molekularnych przejść z przeniesieniem ładunku (CT) [H4, 39].

Energia wzbudzenia elektronowego pasm Q i B zależy od ilości elektronów znajdujących się na podpowłoce *3d* skoordynowanego kationu. Wraz ze wzrostem liczby elektronów *3d* energia wzbudzenia pasm Q i B maleje. Różnice widm absorpcyjnych badanych MPc można wyjaśnić również różną elektroujemnością centralnego metalu, co ma wpływ na rozkład ładunku w molekuale. Porównywalną strukturę widm mają kompleksy Pc z metalami o zbliżonej elektroujemności, tzn. ZnPc i MgPc oraz CoPc i CuPc. Wartości nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu ZnPc i MgPc są porównywalne i są około 2-3 razy większe niż dla CuPc i CoPc. Zatem zależność ta jest przeciwna do elektroujemności centralnego metalu, który zależy od rozkładu gęstości ładunku elektronowego w molekułach, czyli dystrybucji ładunku pomiędzy metalem a ligandem ftalocyjaniny. Według skali Paulinga elektroujemności skoordynowanych metali wynoszą 1.2, 1.6 odpowiednio dla Mg, Zn, oraz 1.8 i 1.9 odpowiednio dla Co i Cu.

Różnice w wartościach nieliniowych właściwości optycznych poszczególnych MPc mogą być związane również z wielkością wnęki pierścienia ftalocyjaninowego, jej odkształceniem oraz symetrią molekuly. Jony  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  mają rozmiar zbliżony do rozmiaru wnęki pierścienia ftalocyjaninowego (ok.  $3.82\text{\AA} - 3.86\text{\AA}$ ) i w temperaturze pokojowej reprezentują makrocycl w geometrii równowagowej. W wyniku tego ich struktura jest planarna i posiada symetrię  $D_{4h}$ . W odróżnieniu od tego jon  $\text{Zn}^{2+}$  jest większy niż rozmiar równowagowy wnęki pierścienia, ale nie tak duży żeby nie mógł być w niej umieszczony. Powoduje to rozciąganie pierścienia dając w rezultacie największe ze wszystkich metaloftalocyjanin wymiary wnęki (ok.  $3.96\text{\AA}$ ). Jednak to powoduje tylko nieznaczną dewiację molekuly ZnPc od idealnej symetrii  $D_{4h}$ . Natomiast molekula MgPc w kryształach nie jest planarna i formuje strukturę piramidalną o symetrii  $C_{4v}$ .

Wartość  $\chi^{<3>}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  MPc dla  $\lambda_{ex.} = 1064 \text{ nm}$  jest mniejsza niż  $\chi^{<3>}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$  MPc dla  $\lambda_{ex.} = 532 \text{ nm}$ . Taka różnica w wartościach nie jest zaskoczeniem i pochodzi z różnicy pomiędzy metodami badawczymi (DFWM i THG) i nieliniowymi procesami optycznymi towarzyszącymi tym metodom. W metodzie zdegenerowanego procesu mieszania czterech fal (w reżimie pikosekundowym) wkład do nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu dają efekty związane z deformacją chmury elektronowej oraz ruchy cząsteczki (translacje, rotacje, wibracje). Natomiast w metodzie generacji trzeciej harmonicznej wkład do nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu dają jedynie efekty związane z deformacją chmury elektronowej. Wiemy również, że wartość nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu zależy od częstości oddziałujących fal. Zatem mierząc na przykład nieliniową podatność elektryczną trzeciego rzędu w procesie generacji trzeciej harmonicznej  $\chi^{<3>}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  i w zdegenerowanym procesie mieszania czterech fal  $\chi^{<3>}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$  otrzymuje się dwie różne wartości nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu  $\chi^{<3>}$ . Dodatkowo pomiary DFWM były wykonane dla długości fali 532 nm (blisko pasma B i Q w widmie absorpcji, gdzie wartości współczynnika absorpcji są większe niż dla długości fali 1064 nm), w związku z tym wartość  $\chi^{<3>}$  może być wyższa ze względu na efekty rezonansowe.

Nieliniowe właściwości optyczne ftalocyjaniny kobaltu (CoPc) z ciekłym kryształem (LC) i ftalocyjaniny kobaltu (CoPc) z DNA-CTMA zostały przebadane z zamiarem określenia wpływu agregacji cząsteczek (łączenie się mniejszych cząstek w większe) na nieliniowe właściwości optyczne tych systemów. Tworzenie się uporządkowanego agregatu w CoPc, który wywiera określony wpływ na strukturę elektronową systemu, ma wpływ na nieliniowe właściwości absorpcyjne. Wartość nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu ( $\chi^{<3>}$ )

Dev.

dla systemów CoPc-LC i CoPc-DNA-CTMA wzrosła w porównaniu z wartością nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu CoPc. Przypuszczamy, że spowodowane jest to zmianą efektu z przeniesieniem ładunku (charge transfer effect) i momentu dipolowego cząsteczki ze zmianą długości łańcucha molekularnego. W efekcie, możemy obserwować w systemach gospodarz-gość (host-guest) CoPc-LC i CoPc-DNA-CTMA bardzo wysokie wydajności dyfrakcji w zdegenerowanym procesie mieszania czterech fal. W związku z tym możemy zobaczyć, jak podstawienie różnych zewnętrznych podstawników wokół ftalocyjaniny kobaltu koreluje z nieliniowymi właściwościami optycznymi materiałów. Otrzymane wyniki złożyły się na systematyczny obraz nieliniowych właściwości optycznych metaloftalocyjanin. Ponadto przeprowadzone badania mogą dodatkowo przynieść wiele cennych informacji o badanych materiałach pod kątem innych ich zastosowań takich jak fotowoltaika, sensory czy budowa organicznych tranzystorów polowych.

#### **4.2.4.2. Związki mieszane trój- i czteroskładnikowe na bazie ZnSe i CdSe**

Zainteresowanie półprzewodnikami z grupy II-VI jako dobrymi materiałami do konstrukcji diod elektroluminescencyjnych (LED) oraz laserów półprzewodnikowych emitujących promieniowanie w obszarze niebiesko-zielonym nastąpiło w latach dziewięćdziesiątych. Pierwsza dioda laserowa na bazie związków II-VI emitująca światło niebiesko-zielone została skonstruowana w 1991 roku. W 1994 roku została zaprezentowana dioda zielona (ZnSe/ZnTeSe) emitująca światło o długości fali 512nm, oraz dioda ZnSe/ZnCdSe świecąca na niebiesko o długości fali 489nm.

Wytworzenie diod elektroluminescencyjnych emitujących wąskie pasma w obszarze niebieskim, zielonym i czerwonym umożliwia konstrukcję płaskich i o dużej jasności świecenia ekranów telewizyjnych. Co więcej, materiały te mogą być użyte w wyświetlaczach o dużej powierzchni oraz w ekonomicznych źródłach światła. Lasery emitujące promieniowanie zielone, niebieskie i ultrafioletowe mogą być wykorzystywane w medycynie, w drukarkach laserowych o wysokiej rozdzielczości, w telewizji projekcyjnej, w podwodnej komunikacji oraz w urządzeniach do zapisu informacji. Związki z grupy II-VI są również wykorzystywane w budowie pamięci holograficznych, światłowodów, skanerów, projektorów, detektorów promieniowania UV oraz stosowane mogą być w urządzeniach emitujących światło białe.

Do realizacji wyżej wymienionych urządzeń potrzebne jest użycie materiałów półprzewodnikowych o dużej przerwie energetycznej. Potencjalnymi kandydatami z grupy II-VI do ich realizacji są półprzewodniki wytworzone na bazie ZnSe lub CdSe. Dodanie do tych materiałów domieszki magnezu (Mg) czy berylu (Be) spowoduje zwiększenie ich przerwy energetycznej. Większa przerwa energetyczna może zapewnić lepsze ograniczenie nośników, jak również konstrukcję urządzeń emitujących promieniowanie o mniejszej długości fali. Przygotowanie takich struktur pozwala na otrzymanie parametrów fundamentalnych (takich jak: przerwa energetyczna, stała sieci, współczynnik absorpcji liniowej i nieliniowej, liniowy i nieliniowy współczynnik załamania, jak i nieliniowa podatność elektryczna wyższych rzędów) w zależności od zawartości wprowadzanych domieszek. Określenie wpływu składu materiału na powyższe parametry pozwoli na wytwarzanie struktur, które będą mogły być zastosowane w fotonice, opto- i mikroelektronice oraz w nieliniowych urządzeniach optycznych. Dla tego typu zastosowań wymagana jest możliwość regulacji szerokości przerwy energetycznej w zależności od zawartości poszczególnych składników w warstwach półprzewodnikowych związków mieszanych. Zatem możliwość otrzymania nowych materiałów o nieznanymi własnościach fizycznych, jest jedną z przyczyn dla których warto badać krysztaly mieszane  $Zn_{1-x}Mg_xSe$ ,  $Zn_{1-x}Be_xSe$  i  $Zn_{1-x-y}Be_xMg_ySe$ , jak również  $Cd_{1-x}Mg_xSe$ . Zmiana stosunku koncentracji składników

Dev.

umożliwia otrzymanie związków o bardzo bogatej gamie właściwości fizycznych. Dodatkowo domieszki oraz naturalne defekty występujące w nowych materiałach mogą diametralnie zmienić własności elektryczne i optyczne krysztalów półprzewodnikowych.

Zainteresowanie  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  związane jest z możliwością zastosowania tego związku w strukturach emitujących światło o długości fali w zakresie od 400nm do 550nm i w fotodetektorach promieniowania. Połączenie halogenku magnezu (MgSe) z szerokopasmowymi związkami II-VI (ZnSe) zostało wykorzystane/zastosowane w laserach jako warstwa ograniczająca. Zastosowanie warstwy ograniczającej ( $Zn_{1-x}Mg_xSe$ ) dla warstwy aktywnej poprawia niezawodność pracy struktur laserowych przez usunięcie naprężeń mechanicznych i dyslokacji sieciowych oraz zapewnia zmniejszenie progowej gęstości prądu a tym samym dłuższy czas życia lasera. Zastąpienie atomów cynku atomami berylu ( $Zn_{1-x}Be_xSe$ ) w związkach II-VI (ZnSe) zwiększa kowalencyjność wiązań co powoduje znaczne zwiększenie twardości tych materiałów a tym samym zmniejszenie prawdopodobieństwa generacji defektów oraz ich migracji wewnątrz kryształu. Taka właściwość powinna umożliwić zwiększenie trwałości urządzeń zbudowanych z wykorzystaniem tych materiałów. Krótkie wiązania pomiędzy atomami i mała wartość jonowości zapewniają dużą sztywność sieci krystalicznej  $Zn_{1-x}Be_xSe$ . Natomiast kryształy  $Cd_{1-x}Mg_xSe$  wykazują przewodnictwo typu  $n$ , a ich oporność właściwa silnie zależy od zawartości magnezu.

Celem badań było określenie nieliniowych właściwości optycznych kryształów trój- i czteroskładnikowych otrzymanych metodą Bridgmana w zależności od:

- zawartości wprowadzanych domieszek Mg do ZnSe [H5, H6, H8],
- zawartości wprowadzanych domieszek Be do ZnSe [H8],
- zawartości wprowadzanych domieszek Mg i Be do ZnSe [H8],
- zawartości wprowadzanych domieszek Mg do CdSe [H5, H6],
- orientacji kryształu ZnSe i jego wygrzewania w oparach Zn [H7].

Przeprowadzono badania nieliniowych właściwości optycznych przy użyciu metod:

- transmisji nieliniowej (TNL) [H5-H8],
- zdegenerowanego procesu mieszania czterech fal (DFWM) [H5-H8],
- generacji trzeciej harmonicznej (THG) [H6],
- generacji drugiej harmonicznej (SHG) [H6].

W ramach badań wyznaczono:

- współczynnik absorpcji liniowej ( $\alpha$ ) (dla  $\lambda_{ex.} = 532$  nm),
- współczynnik absorpcji dwufotonowej ( $\beta$ ) (dla  $\lambda_{ex.} = 532$  nm),
- część urojoną nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu ( $\chi_I^{<3>}$ ) (dla  $\lambda_{ex.} = 532$  nm),
- nieliniowe podatności elektryczne trzeciego rzędu ( $\chi^{<3>}$ ) (dla  $\lambda_{ex.} = 532$  nm i  $\lambda_{ex.} = 1064$  nm),
- nieliniową podatności elektryczne drugiego rzędu ( $\chi^{<2>}$ ) (dla  $\lambda_{ex.} = 1064$  nm),
- nieliniowy współczynnik załamania ( $n_2$ ),
- parametr dobroci ( $F$ ).

Dev.

Z przeprowadzonych badań wynikają następujące wnioski:

- wartość współczynnika absorpcji liniowej ( $\alpha$ ) dla  $Zn_{1-x}Be_xSe$  rośnie ze wzrostem Be,
- wartość współczynnika absorpcji liniowej ( $\alpha$ ) dla  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  rośnie ze wzrostem Mg,
- wartość współczynnika absorpcji dwufotonowej ( $\beta$ ) oraz wyliczonej części urojonej nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu ( $\chi_l^{<3>}$ ) rośnie ze wzrostem Be lub Mg odpowiednio dla  $Zn_{1-x}Be_xSe$  i  $Zn_{1-x}Mg_xSe$ ,
- wartość współczynnika absorpcji dwufotonowej ( $\beta$ ) oraz wyliczonej części urojonej nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu ( $\chi_l^{<3>}$ ) jest największa dla czteroskładnikowego kryształu mieszanego  $Zn_{1-x-y}Be_xMg_ySe$ ,
- wartość nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu, a zarazem nieliniowego współczynnika załamania maleje wraz ze wzrostem Be lub Mg odpowiednio dla  $Zn_{1-x}Be_xSe$  i  $Zn_{1-x}Mg_xSe$ ,
- wartość parametru dobroci ( $F$ ) maleje wraz ze wzrostem Be lub Mg odpowiednio dla  $Zn_{1-x}Be_xSe$  i  $Zn_{1-x}Mg_xSe$ ,
- wartości nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu oraz nieliniowej podatności elektrycznej drugiego rzędu dla  $Cd_{0.70}Mg_{0.30}Se$  są większe niż dla  $Zn_{0.67}Mg_{0.33}Se$  o podobnej zawartości Mg w materiale,
- wartość przerwy energetycznej  $E_g$  rośnie ze wzrostem Be lub Mg odpowiednio dla  $Zn_{1-x}Be_xSe$  i  $Zn_{1-x}Mg_xSe$ .

#### **Wnioski:**

Możemy zauważyć, że wartość nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu maleje wraz ze wzrostem Be lub Mg odpowiednio dla  $Zn_{1-x}Be_xSe$  i  $Zn_{1-x}Mg_xSe$ . Źródłem takiego zachowania jest zależność nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu od wartości przerwy energetycznej badanych kryształów. Zgodnie z ogólną zasadą, nieliniowa podatność elektryczna trzeciego rzędu zależy od  $E_g^{-4}$  [H5, H8, 16, 40]. Z tego powodu, kiedy przerwa energetyczna badanych materiałów wzrasta, wartość nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu maleje.

W przypadku  $Cd_{1-x}Mg_xSe$  o niskiej zawartości Mg, nie zaobserwowano nieliniowych właściwości optycznych dla użytej długości fali. Dodatkowo zauważyliśmy, że wartość nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu  $Cd_{0.70}Mg_{0.30}Se$  jest wyższa niż dla  $Zn_{0.67}Mg_{0.33}Se$  o podobnej zawartości Mg w materiale. Przerwa energetyczna dla  $Zn_{0.67}Mg_{0.33}Se$  jest większa niż dla  $Cd_{0.70}Mg_{0.30}Se$ . Takie zachowanie nie jest zaskakujące, jeżeli weźmiemy pod uwagę, że koncentracja wolnych nośników w próbkach  $Cd_{1-x}Mg_xSe$  jest około cztery rzędy wielkości większa niż w  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  dla porównywalnej zawartości Mg odpowiednio. Wiadomo, że kiedy przewodnictwo elektryczne wzrasta wartości nieliniowej podatności elektrycznej zwiększa się [41]. Z przeprowadzonych pomiarów można stwierdzić, że domieszkowanie Mg kryształów ZnSe i CdSe odgrywa kluczową rolę w obserwacji nieliniowej odpowiedzi.

Otrzymane wyniki złożyły się na systematyczny obraz nieliniowych właściwości optycznych kryształów mieszanych oraz dostarczyły informacji o odpowiedzialnych za nie mechanizmach fizycznych, co umożliwiło pełniejsze zrozumienie nieliniowych procesów optycznych zachodzących w tych materiałach i co ma z tym bezpośredni związek – nowe praktyczne aplikacje. Uzyskane wyniki doświadczalne mogą być wykorzystane do ewentualnego projektowania innych materiałów tej klasy o żądanych własnościach. Zależność nieliniowych właściwości optycznych od przerwy energetycznej pozwoli zaprojektować odpowiednio parametry materiałów tak aby uzyskać wysokie wartości nieliniowości. Ta zdolność przewidywania jest niezwykle ważna z punktu widzenia poszukiwania materiałów o dużej

*Dev.*

nieliniowości. Należy podkreślić, że w zakresie tematyki objętej niniejszą pracą nie przeprowadzono tego typu badań dla struktur  $Zn_{1-x}Mg_xSe$ ,  $Zn_{1-x}Be_xSe$  i  $Zn_{1-x-y}Be_xMg_ySe$  zawierających różne zawartości Mg i/lub Be. W związku z tym, niniejsza praca ma służyć rozszerzeniu wiedzy na temat nieliniowych właściwości optycznych kryształów trój- i czteroskładnikowych w zależności od zawartości wprowadzanych domieszek Mg i Be do ZnSe i CdSe otrzymanych metodą Bridgmana.

#### 4.2.5. Podsumowanie

Przedstawiony przeze mnie cykl jednotematycznych publikacji poświęcony jest określeniu nieliniowych właściwości optycznych organicznych i nieorganicznych materiałów półprzewodnikowych. Do ich badań zastosowałam techniki eksperymentalne, takie jak transmisja nieliniowa, zdegenerowany proces mieszania czterech fal, generacja drugiej i trzeciej harmonicznej. Metody te są stosowane do wyznaczania wartości nieliniowej absorpcji, nieliniowego współczynnika załamania oraz nieliniowej podatności elektrycznej drugiego ( $\chi^{(2)}$ ) i trzeciego ( $\chi^{(3)}$ ) rzędu.

W mojej ocenie do najważniejszych wyników uzyskanych i zaprezentowanych w niniejszej rozprawie habilitacyjnej należą:

- przedstawienie mechanizmu nieliniowych procesów optycznych zachodzących zarówno w wybranych metalofalocyjaninach w zależności od zmiany centralnego atomu jak i w kryształach mieszanych w zależności od zawartości wprowadzanych domieszek Mg i/lub Be do ZnSe i CdSe,
- opisanie nowych grup materiałów nieliniowych bazujących na systemie gospodarczość tj. metalofalocyjanina-ciekły kryształ (MPc-LC) oraz ftalocyjanina kobaltu-kwas deoksyrybonukleinowy (CoPc-DNA-CTMA), w których w zależności od rodzaju użytego materiału istnieje możliwość zmian nieliniowego współczynnika załamania, a tym samym nieliniowej podatności elektrycznej trzeciego rzędu.

Dodatkowo należy podkreślić, że przeprowadzone przeze mnie badania nieliniowych właściwości optycznych struktur CoPc-DNA-CTMA, MPc-LC, oraz  $Zn_{1-x}Mg_xSe$ ,  $Zn_{1-x}Be_xSe$  i  $Zn_{1-x-y}Be_xMg_ySe$  zawierających różne zawartości Mg i/lub Be zostały zrealizowane po raz pierwszy na świecie. Wykonanie tych badania umożliwiło zrozumienie zachodzących w tych materiałach procesów fizyko-chemicznych, oraz dostarczyło dodatkowych informacji o odpowiedzialnych za nie mechanizmach fizycznych, a co za tym idzie przyczyniło się do pełniejszego zrozumienia procesów optycznych zachodzących w tych materiałach. Zrozumienie istoty podstawowych mechanizmów działających w strukturach organicznych czy nieorganicznych umożliwi poprawę ich parametrów użytkowych oraz eliminację niektórych wad. W tym celu należy kłaść nacisk na dalsze intensywne badania organicznych i nieorganicznych materiałów półprzewodnikowych. Zaprezentowane wyniki w niniejszej rozprawie habilitacyjnej w oparciu o 8 prac opublikowanych w czasopiśmie naukowych, są początkiem prac nad rozwiązaniem problemu wytworzenia materiału, który posiadałby ważne z punktu widzenia optyki nieliniowej charakterystyki, takie jak duża nieliniowość optyczna, niewielka absorpcja, małe straty optyczne, czy krótki czas odpowiedzi.

Aktualnie moje badania naukowe przeprowadzane są w dwóch nurtach. Pierwszy z nich dotyczy w dalszym ciągu poszukiwań i badań nowych optymalnych materiałów dla potrzeb optyki nieliniowej, w których istniałaby możliwość pełnej kontroli zmian nieliniowego współczynnika załamania światła oraz absorpcji nieliniowej. Drugi nurt badań związany jest z wytworzeniem oraz badaniem nieliniowych właściwości optycznych organiczno-nieorganicznych materiałów warstwowych takich jak np. MPc/ZnSe (metalofalocyjanina/ZnSe), Alq<sub>3</sub>/ZnSe (tris-(8-hydroxyquinolate)-aluminium/ZnSe) i innych

*Den*

podobnych struktur. Z otrzymanych przeze mnie badań wynika, że zarówno metalofalocyaniny (MPcs) jak i kryształy mieszane na bazie ZnSe i CdSe są materiałami, które można wykorzystać w optyce nieliniowej, ponieważ posiadają dość dużą wartość nieliniowego współczynnika załamania. Zatem oczekuję, że struktury organiczno-nieorganiczne takie jak MPc/ZnSe będą uwydatniały nie tylko poszczególne zalety każdego z materiału, ale również właściwości całego systemu oraz właściwości międzyfazowe pomiędzy materiałami. Przewiduję również wzrost wartości nieliniowych właściwości optycznych w tych systemach w porównaniu z wartościami otrzymanymi dla poszczególnych materiałów. Sądzę się, że takie struktury organiczno-nieorganiczne będą dobrymi materiałami dla potrzeb optyki nieliniowej, fotoniki, w złączach optoelektronicznych czy w ogniwach fotowoltaicznych, ponieważ łączą one interesujące nieliniowe właściwości optyczne materiałów organicznych oraz wysoką ruchliwość nośników ładunku materiału nieorganicznego w jeden system.

#### 4.2.6. Literatura:

- [1] R.W. Boyd, *Nonlinear optics*, Academic Press 1992.
- [2] S. Kielich, *Molekularna optyka nieliniowa*, PWN, Poznań 1977.
- [3] J. Petykiewicz, *Wave optics*, Wydawnictwo Naukowe PWN 1992.
- [4] J. Petykiewicz, *Wybrane zagadnienia optyki nieliniowej*, Wydawnictwo PW 1991.
- [5] J.Y. Courtois, *Optique non linéaire, Les lasers et leurs applications scientifiques et médicales*, C. Fabre, J.P. Pocholle, eds., Les éditions de physique, GIFO, France 1996.
- [6] I.V. Sawieliew, *Wykłady z fizyki tom 3*, 1994.
- [7] J.R. Meyer-Arendt, *Wstęp do optyki*, PWN, Warszawa 1977.
- [8] M.A. Díaz-García, J.M. Cabrera, F. Agulló-López, J.A. Duro, G.de la Torre, T. Torres, F. Fernández-Lázaro, P. Delhaes, C. Mingotaud, *Appl. Phys. Lett.* 69, 293, 1996.
- [9] J.A. Squier, M. Müller, G.J. Brakenhoff, K.R. Wilson, *Optics Express* 3, 315, 1998.
- [10] G. Vijaya Prakash, M. Cazzanelli, Z. Gaburro, L. Pavesi, F. Iacona, F. Priolo, *Materials Research Society Symp. Proc.* 722, 2002.
- [11] M. Kyoung, M. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* 21, 26, 2000.
- [12] S.K. Hurst, M.P. Cifuentes, A.M. McDonagh, M.G. Humphrey, M. Samoc, B. Luter-Davies, I. Asselberghs, A. Persoons, *Journal of Organometallic Chemistry* 642, 259, 2002.
- [13] B. Derkowska, *Liniowe i nieliniowe efekty optyczne w półprzewodnikach mieszanych ZnMgSe i ZnAgSe*, praca doktorska UMK Toruń 2004.
- [14] Y.R. Shen, *The principles of nonlinear optics*, John Wiley&Sons, Inc. 1984.
- [15] B. Mombelli, *Processus optiques dans les solides*, Masson 1995.
- [16] E.W. Van Stryland, H. Vanherzeele, M.A. Woodall, M.J. Soileau, A.L. Smirl, S. Guha, Th.F. Boggess, *Optical Eng.* 24, 613, 1985.
- [17] G. Rivoire, *Modern Nonlinear Optics*, Part 1, Ed. John Wiley & Sons 1993.
- [18] J.P. Bourdin, P.X. Nguyen, G. Rivoire, J.M. Nunzi, *Nonlinear Optics* 7, 1994.
- [19] M. Karpierz, E. Weinert-Rączka, *Nieliniowa optyka światłowodowa*, WNT 2009.
- [20] H.S. Nalwa, T. Hamada, A. Kakuta, A. Muhok, *Synth. Metals* 57, 3901, 1993.
- [21] P.W. Atkins, *Molekularna mechanika kwantowa*, PWN, Warszawa 1974.
- [22] A. Chełkowski, *Fizyka dielektryków*, PWN, Warszawa 1979.
- [23] H.A. Lorentz, *The theory of Electrons*, Daver, New York 1952.
- [24] G.D. Boyd, D.A. Kleinmam, *Journal of Applied Physics* 39, 3597, 1968.
- [25] P.N. Prasad, *Nonlinear optical effects in organic materials*, Contemporary nonlinear optics, Acad. Press. 1992.
- [26] D.M. Pepper, *Opt.Eng.* 2, 155, 1982.
- [27] R.A. Fisher, *Optical phase conjugation*, Academic Press 1983.

Dev.



- [28] A. Yariv, D.M. Pepper, *Opt.Lett.* 1, 16, 1977.
- [29] E.W. Wolf, L. Mandel, R.W. Boyd, T.M. Habashy, M. Nieto-Vesperinas, *J. Opt. Soc. Am. B* 4, 1260, 1987.
- [30] H.S. Nalwa, J.S. Shirk, in: C.C. Leznoff, A.B. Lever, Eds.; *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol. 4, VCH, New York, 1996.
- [31] S. Venugopal Rao, D. Narayana Rao, *J. Porphyr. Phthalocya.* 6, 233, 2002.
- [32] S.K. Kurtz, T.T. Perry, *J. Appl. Phys.*, 39, 8, 3798, 1968.
- [33] D.D. Eley, *Nature* 162, 819, 1948.
- [34] A. Sussman, *J. Appl. Phys.* 38, 2748, 1967.
- [35] J.G. Grote, D.E. Diggs, R.L. Nelson, J.S. Zetts, F. Kenneth Hopkins, N. Ogata, J.A. Hagen, E. Heckman, P.P. Yaney, M.O. Stone, L.R. Dalton, *J. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 426, 3, 2005.
- [36] M. Wojdyła, W. Bała, B. Derkowska, Z. Łukasiak, R. Czaplicki, J. Luc, Z. Sofiani, S. Dabos-Seignon, B. Sahraoui, *Nonlinear Optics and Quantum Optics* 35, 103, 2006.
- [37] O. Krupka, B. Derkowska, R. Czaplicki, I.Rau, A. El-ghayoury, J.G. Grote, F. Kajzar, B. Sahraoui, *SPIE* 6470, 64700E, 2007.
- [38] I. Rau, R. Czaplicki, B. Derkowska, J.G. Grote, F. Kajzar, O. Krupka, B. Sahraoui, *Nonlinear Optics, Quantum Optics: Concepts in Modern Optics* 42, 283, 2011.
- [39] M. Wojdyła, *Badania własności optycznych cienkich warstw krystalicznych metaloftalocyjanin metodami stacjonarnej i modulacyjnej spektroskopii absorpcyjno-odbiciowej oraz fotoluminescencji*, praca doktorska, Toruń 2007.
- [40] B.S. Wherrett, *J. Cryst. Growth* 159, 766, 1996.
- [41] Z. Sofiani, B. Sahraoui, M. Addou, R. Adhiri, M. Alaoui, L. Dghoughi, N. Fellahi, B. Derkowska, W. Bala, *J. Appl. Physics* 101, 063104, 2007.

*B. Derkowska-Zielińska*

Beata Derkowska-Zielińska

#### 4c) Oświadczenia

Poniżej przedstawiono prace, które składają się na rozprawę habilitacyjną wraz ze szczegółowym opisem wkładu współautorów. Oświadczenia współautorów na temat ich wkładu znajdują się w załączniku 5.

H1. **B. Derkowska**, M. Wojdyła, R. Czaplicki, Z. Sofiani, W. Bała, B. Sahraoui, *Influence of the central metal atom on the nonlinear optical properties of MPcs solutions and thin films*, Optics Communications 274, 206, 2007.

Prof. Bouchta Sahraoui i Prof. Waław Bała uczestniczyli w dyskusjach na temat uzyskanych wyników oraz na przejrzeniu ostatecznego tekstu manuskryptu. Doktorant Michał Wojdyła wykonał widma absorpcyjnych metaloftalocyjanin (MPcs). Doktorant Robert Czaplicki asystował przy wykonywaniu pomiarów. Doktorant Zouhair Sofiani asystował przy wykonywaniu pomiarów.

H2. **B. Derkowska**, K. Jaworowicz, O. Krupka, M. Karpierz, M. Wojdyła, W. Bała, J.G. Grote, F. Kajzar, B. Sahraoui, *Influence of different peripheral substituents on the nonlinear optical properties of cobalt phthalocyanine core*, J. Appl. Phys. 101, 083112, 2007.

Prof. Bouchta Sahraoui, Prof. Waław Bała, Prof. Mirosław Karpierz oraz Prof. François Kajzar uczestniczyli w dyskusjach na temat uzyskanych wyników oraz na przejrzeniu ostatecznego tekstu manuskryptu. Prof. Mirosław Karpierz sprawował również opiekę naukową nad doktorantką Katarzyną Jaworowicz. Prof. James G. Grote udostępnił materiały DNA oraz uczestniczył w dyskusjach naukowych. Dr Oksana Krupka pomagała w wykonywaniu próbek DNA-CTMA i CoPc-DNA-CTMA. Doktorantka Katarzyna Jaworowicz pomagała w wykonywaniu próbek MPcs-LC oraz asystowała przy wykonywaniu pomiarów. Doktorant Michał Wojdyła wykonał widma absorpcyjnych metaloftalocyjanin (MPcs). Doktorant Robert Czaplicki asystował przy wykonywaniu pomiarów.

H3. **B. Derkowska**, M. Wojdyła, W. Bała, K. Jaworowicz, M. Karpierz, R. Czaplicki, B. Sahraoui, *Dependence of the third order nonlinear optical susceptibility on concentration and peripheral substituent of metallophthalocyanines*, Molecular Crystals and Liquid Crystals 485, 965, 2008.

Prof. Bouchta Sahraoui, Prof. Waław Bała oraz Prof. Mirosław Karpierz uczestniczyli w dyskusjach na temat uzyskanych wyników oraz na przejrzeniu ostatecznego tekstu manuskryptu. Prof. Mirosław Karpierz sprawował również opiekę naukową nad doktorantką Katarzyną Jaworowicz. Doktorantka Katarzyna Jaworowicz pomagała w wykonywaniu próbek MPcs-LC oraz asystowała przy wykonywaniu pomiarów. Doktorant Michał Wojdyła wykonał widma absorpcyjnych metaloftalocyjanin (MPcs). Doktorant Robert Czaplicki asystował przy wykonywaniu pomiarów.

Dev.

H4. **B. Derkowska**, *Third order nonlinear optical properties of metallophthalocyanines (MPcs)*, Nonlinear Optics Research Progress, Chapter 9, pp. 189 – 222, Editors: James L. Davies and Daniel A. Hall, Nova Science Publishers, Inc. 2008.

Doktorant Michał Wojdyła wykonał widma absorpcyjnych metalofalocyjanin (MPcs).

H5. **B. Derkowska**, F. Firszt, B. Sahraoui, A. Marasek, M. Kujawa, *Study of the third order nonlinear optical properties of  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  and  $Cd_{1-x}Mg_xSe$  crystals*, Opto-Electronics Review 16, 8, 2008.

Prof. Bouchta Sahraoui uczestniczył w dyskusjach na temat uzyskanych wyników oraz na przejrzeniu ostatecznego tekstu manuskryptu. Magister Agnieszka Marasek wykonała próbki. Prof. Franciszek Firszt miał współudział w otrzymywaniu kryształów oraz wyznaczaniu składu chemicznego i przerwy energetycznej badanych próbek z pomiarów fotoluminescencji i transmisji. Studentka Magdalena Kujawa asystowała przy wykonywaniu niektórych pomiarów. Doktorant Zacaria Essaïdi asystował przy wykonywaniu pomiarów.

H6. **B. Derkowska**, B. Sahraoui, Z. Essaïdi, A. Marasek, F. Firszt, M. Kujawa, *Nonlinear optical properties of  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  and  $Cd_{1-x}Mg_xSe$  crystals*, Optical Materials 31, 518, 2009.

Prof. Bouchta Sahraoui uczestniczył w dyskusjach na temat uzyskanych wyników oraz na przejrzeniu ostatecznego tekstu manuskryptu. Magister Agnieszka Marasek wykonała próbki. Prof. Franciszek Firszt miał współudział w otrzymywaniu kryształów oraz wyznaczaniu składu chemicznego i przerwy energetycznej badanych próbek z pomiarów fotoluminescencji i transmisji. Studentka Magdalena Kujawa asystowała przy wykonywaniu niektórych pomiarów. Doktorant Zacaria Essaïdi asystował przy wykonywaniu pomiarów.

H7. **B. Derkowska**, F. Firszt, B. Sahraoui, A. Marasek, *Experimental results of third order nonlinear optical susceptibility of oriented and annealed ZnSe crystals*, IEEE 2009, E-ISBN 978-1-4244-5746-5, (ThP.13 – pp. 1-3).

Prof. Bouchta Sahraoui uczestniczył w dyskusjach na temat uzyskanych wyników oraz na przejrzeniu ostatecznego tekstu manuskryptu. Magister Agnieszka Marasek wykonała próbki. Prof. Franciszek Firszt miał współudział w wygrzewaniu kryształów ZnSe w atmosferze cynku.

H8. **B. Derkowska**, F. Firszt, A. Marasek, B. Sahraoui, *Dependence of nonlinear refractive index of ZnSe on Be and Mg content*, Opto-Electronics Review 18, 384, 2010.

Prof. Bouchta Sahraoui uczestniczył w dyskusjach na temat uzyskanych wyników oraz na przejrzeniu ostatecznego tekstu manuskryptu. Magister Agnieszka Marasek wykonała próbki. Prof. Franciszek Firszt miał współudział w otrzymywaniu kryształów oraz wyznaczaniu składu chemicznego i przerwy energetycznej badanych próbek z pomiarów fotoluminescencji i transmisji.

Dev.

## 5a. Opis działalności naukowej przed uzyskaniem stopnia doktora

Prace badawczą i jednocześnie pracę magisterską rozpoczęłam na czwartym roku studiów w Zakładzie Fizyki Atomowej, Molekularnej i Optycznej Wydziału Fizyki i Astronomii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, pod kierunkiem prof. dr hab. Stanisława Chwirot. Tematem mojej pracy było zastosowanie techniki cyfrowej rejestracji i analizy obrazów do fluorescencyjnego wykrywania i analizowania odcisków palców. Studia magisterskie ukończyłam w 1997r.

Po zakończeniu studiów magisterskich, w 1997r rozpoczęłam studia doktoranckie w Zakładzie Mikroelektroniki WFiA UMK, pod opieką naukową dr hab. Wacława Bały, a w 1998r rozpoczęłam studia doktoranckie w Laboratorium Właściwości Optycznych i ich Zastosowań (POMA - Laboratoire des Propriétés Optiques des Matériaux et Application) Uniwersytetu w Angers (Francja), pod opieką naukową dr Bouchty Sahraoui. Były to studia doktoranckie w systemie co-tutelle. Tematyka mojej pracy obejmowała badania liniowych i nieliniowych właściwości optycznych cienkich warstw ZnMgSe oraz kryształów ZnSe:Ag.

W trakcie studiów doktoranckich odbyłam dwa krótkoterminowe staże w Laboratory of Optoelectronics and Nonlinear Optics, Department of Electronic Engineering, Terza University of Rome (Włochy) pod kierunkiem prof. Gaetano Assanto na temat: „Przełączanie optyczne sygnału” (*Optical signal switching*) oraz CEA-LETI Saclay (Francja) pod kierunkiem prof. François Kajzar na temat: „Nieliniowości trzeciego rzędu w kryształach używając metody THG” (*Third order optical nonlinearities in crystals using THG method*).

Prace doktorską na Uniwersytecie w Angers ukończyłam i obroniłam w czerwcu 2001r. Po powrocie do Polski, kontynuowałam studia doktoranckie na WFiA UMK. Jednocześnie, od listopada 2002 roku do listopada 2003 roku odbywałam staż w grupie Experimental Condensed Matter and Quantum Optics Wydziału Fizyki Uniwersytetu w Toronto (Kanada) pod kierunkiem prof. Henry van Driel na temat: “Ultraszybkie zjawiska w półprzewodnikach: optycznie wstrzykiwany prąd spinowy, spójna kontrola optycznie wstrzykiwanego spinowo-spolaryzowanego prądu” (*Ultrafast phenomena in semiconductors: optically injected spin current, coherent control of an optically injected spin-polarized current*). Po powrocie do Polski, w 2004r obroniłam doktorat na WFAiIS UMK.

Na mój dorobek naukowy przed uzyskaniem stopnia doktora składa się z 8 artykułów w recenzowanych czasopismach naukowych oraz 7 artykułów w pracach pokonferencyjnych (w sumie 15 artykułów). Dodatkowo wyniki moich badań zostały przedstawione podczas 19 międzynarodowych konferencji naukowych.

## 5b. Opis działalności naukowej po uzyskaniu stopnia doktora

Po zakończeniu studiów doktoranckich i obronie pracy doktorskiej (7.01.2004r) zostałam zatrudniona na stanowisku asystenta naukowo-dydaktycznego na okres 1.5 roku w Zakładzie Fizyki Technicznej i Zastosowań Fizyki na WFAiIS UMK w Toruniu, pod opieką naukową dr hab. Wacława Bały. Następnie w 2005 roku zostałam zatrudniona na stanowisku adiunkta naukowo-dydaktycznego w Zakładzie Fizyki Półprzewodników i Fizyki Węgla na WFAiIS UMK w Toruniu, którym kieruje prof. dr hab. Franciszek Firszt. Jednocześnie, od listopada 2005 roku do września 2006 roku odbywałam staż podoktorski w Laboratorium Właściwości Optycznych i ich Zastosowań (POMA - Laboratoire des Propriétés Optiques des Matériaux et Application) Uniwersytetu w Angers (Francja). Tematyka mojej pracy związana była głównie z badaniem nieliniowych właściwości optycznych metaloftalocyjanin. Celem tych badań było określenie nieliniowych właściwości optycznych metaloftalocyjanin poprzez zmianę centralnego atomu lub poprzez przyłączenie różnych grup funkcyjnych w obrębie makrocyklu. Po powrocie do Polski we wrześniu 2006r, tematyka moich badań była w dalszym ciągu związana z poszukiwaniami i badaniami nowych materiałów pod kątem optyki

Dev.

nieliniowej. Jednakże tematyka pracy została znacznie rozszerzona i oprócz badania liniowych i nieliniowych właściwości optycznych metaloftalocyjanin do badań zostały włączone nowe związki organiczne i metalo-organiczne oraz kryształy półprzewodnikowe z grupy II-VI, w szczególności związki mieszane trój- i czteroskładnikowe na bazie ZnSe oraz CdSe z Mg i Be jako składnikami otrzymane metodą Bridgmana. Stosowanymi metodami pomiaru nieliniowych właściwości optycznych badanych materiałów były: zdegenerowany proces mieszania czterech fal (DFWM - Degenerate Four Wave Mixing), generacja trzeciej harmonicznej (THG - Third Harmonic Generation), generacja drugiej harmonicznej (SHG - Second Harmonic Generation) oraz Z-scan.

W 2008 roku odbyłam dwa krótkoterminowe staże w Advanced Materials Research Group, School of Mechanical Materials and Manufacturing Engineering, Faculty of Engineering, Nottingham University (Nottingham, UK) oraz School of Engineering and Physical Sciences, Physics Department, Heriot Watt University (Edinburgh, UK).

Na mój dorobek naukowy po doktoracie składa się z 28 artykułów w recenzowanych czasopismach naukowych, 11 artykułów w pracach pokonferencyjnych (w sumie 39 artykułów) oraz 2 rozdziały w książkach (załącznik 6 – Lista publikacji). Dodatkowo wyniki moich badań zostały przedstawione podczas 27 międzynarodowych konferencjach naukowych. Byłam również kierownikiem 4 grantów uniwersyteckich. A moja działalność badawcza została nagrodzona przez Rektora UMK w 2006r, 2007r i 2010r (2 Nagrody Zespołowe i 1 Nagroda Indywidualna).

Byłam promotorem 21 prac dyplomowych (4 licencjackich, 3 inżynierskich, 14 magisterskich), z czego 1 osoba jest już doktorem na WFAiIS UMK, a 2 osoby realizują aktualnie studia doktoranckie (jedna na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej UMK (Toruń), druga na Wydziale Fizyki Tampere University of Technology (Tampere, Finlandia)). W tej chwili opiekuję się 2 pracami dyplomowymi (1 licencjacką, 1 inżynierską).

W międzyczasie uczestniczyłam w dwóch projektach związanych z popularyzacją nauki. W projekcie pod nazwą „Regionalne Koła Fizyczne, Matematyczne, Informatyczne” realizowanego w ramach projektu systemowego Departamentu Edukacji, Sportu i Turystyki Urzędu Marszałkowskiego Województwa Kujawsko – Pomorskiego oraz w projekcie pod nazwą „Rozwój przez Kompetencje” współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki. Poza tym jestem wydziałowym pełnomocnikiem ds. akcji promocyjnej wydziałów ścisłych szkół wyższych „Dziewczyny do ścisłych” oraz koordynator XIII Toruńskiego Festiwalu Nauki i Sztuki na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej UMK.

Do dnia dzisiejszego przeprowadziłam kilka wykładów popularno-naukowych z doświadczeniami dla przedszkolaków, uczniów szkół gimnazjalnych oraz licealnych województwa Kujawsko-Pomorskiego.

Od 2007r jestem Edytorem czasopisma Central European Journal of Physics. Recenzowałam 28 publikacji w czasopismach międzynarodowych i krajowych. Jestem członkiem Polskiego Towarzystwa Fizycznego (PTF), skarbnikiem Toruńskiego Oddziału Polskiego Towarzystwa Fizycznego (TO PTF) oraz Polskiego Towarzystwa Wzrostu Kryształów (PTWK).

Wykaz opublikowanych prac naukowych lub twórczych prac zawodowych oraz informacja o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki znajduje się w załączniku 8.

*B. Derkowska-Zielińska*

Beata Derkowska-Zielińska