

Załącznik nr 2

## Autoreferat

przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych

Michał Piasecki

Instytut Fizyki, Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy im. Jana Długosza w  
Częstochowie

Częstochowa, 2019 r.

## Spis treści

1. Imię i nazwisko	3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	3
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. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.)	3
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego	3
4.2. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego	4
4.3. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania	6
4.3.1. Wprowadzenie	6
4.3.2. Szczegółowe omówienie prac wchodzących w skład osiągnięcia	14
• Kryształy halogenkowe z kationami typu Cd, Hg, Pb	14
• Potrójne kryształy chalkogenkowe	19
• Kryształy poczwórne chalkogenkowe	25
• Fotoprzewodnictwo I fotoindukowana piezoelektryczność	26
• Właściwości nieliniowo-optyczne	28
5. Podsumowanie i wnioski	31
6. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych	32
7. Podsumowanie bibliometryczne	35
8. Bibliografia	35

1. **Imię i nazwisko:** Michał Wojciech Piasecki

## 2. **Wykształcenie**

- 1981 magister fizyki – dyplom z wyróżnieniem: **“Występowanie nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego w złączu aluminium-amorficzny węgiel-aluminium”**, Instytut Fizyki, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń  
Promotor : prof. dr K. Antonowicz
- 1990 doktor nauk fizycznych - **“Fenomenologiczna teoria współistnienia anyferromagnetyzmu i ferromagnetyzmu w materiałach nadprzewodzących”**, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław,  
Promotor: W. Wojciechowski, Recenzenci: prof. J.Sznajd, prof. K.I. Wysokiński

## 3. **Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych**

- 1983 - 1991: asystent Instytut Fizyki Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Częstochowie.
- 1989-1991: Kierownik Pracowni Komputerowych
- 1991-1994 Z-ca dyrektora Instytutu Fizyki d/s nauki
- 1991 - 2017: adiunkt Instytut Fizyki Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Częstochowie.
- 2017 - : asystent Instytut Fizyki Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy im. Jana Długosza w Częstochowie.
- 2016 - : pracownik badawczy, Instytut Fizyki, Wołyński Uniwersytet Narodowy im. Łesi Ukrainki, Łuck, Ukraina

## 4. **Wskazanie osiągnięcia stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego**

Osiągnięciem naukowym, o którym mówi art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, zgłoszonym do postępowania habilitacyjnego jest jednotematyczny cykl publikacji złożony z 12 prac.

### 4.1. **Tytuł osiągnięcia:**

Struktura, własności elektronowe i optyczne kryształów chalcogenków/halogenków metali

#### 4.2. Spis prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego:

(\*autor korespondencyjny):

- A1. **M. Piasecki**, G. Lakshminarayana, A. O. Fedorchuk, O. S. Kushnir, V. A. Franiv, A. V. Franiv, G. Myronchuk, K. J. Plucinski: *Temperature operated infrared nonlinear optical materials based on  $Tl_4HgI_6$* . Journal of Materials Science Materials in Electronics 09/2013; 24(4):1187-1193, **IF= 1.798 (25pkt.)** <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-012-0903-6>
- A2. **M. Piasecki\***, M.G. Brik, I.V. Kityk:  *$Tl_4CdI_6$  – Wide band gap semiconductor: First principles modelling of the structural, electronic, optical and elastic properties*. Materials Chemistry and Physics **163**, 562-568 (2015) **IF= 2.101 (35pkt.)** <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.08.014>
- A3. Anatoliy A. Lavrentyev, Boris V. Gabrelian, Tuan V. Vu, Peter N. Shkumat, Petro M. Fochuk, Oleg V. Parasyuk, Iwan V. Kityk, Ivan V. Luzhnyi, Oleg Y. Khyzhun, and **Michal Piasecki\***, “*Manifestation of Anomalous Weak Space-Charge-Density Acentricity for a  $Tl_4HgBr_6$  Single Crystal*”, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55 (20),10547–10557, DOI:10.1021/acs.inorgchem.6b01389, **IF: 4.820 (45 pkt)** <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.6b01389>
- A4. M G Brik, **M Piasecki**, I V Kityk: *Structural, Electronic, and Optical Features of  $CuAl(S_{1-x}Se_x)_2$  Solar Cell Materials*. *Inorg. Chem.*, **2014**, 53 (5), pp 2645–2651 DOI:10.1021/ic403030w, **IF= 4.762 (45pkt)** <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic403030w>
- A5. **M Piasecki**, G L Myronchuk, O V Zamurueva, O Y Khyzhun, O V Parasyuk, A O Fedorchuk, A Albassam, A M El-Naggar, I V Kityk: *Huge operation by energy gap of novel narrow band gap  $Tl_{1-x}In_{1-x}B_xSe_2$  ( $B = Si, Ge$ ): DFT, x-ray emission and photoconductivity studies*. Materials Research Express 02/2016; 3(2):025902. DOI:10.1088/2053-1591/3/2/025902 **IF=0.968 (20 pkt) 11 cytowań** <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/3/2/025902>
- A6. G. Makhnovets, G. Myronchuk, L. Piskach, O.Parasyuk, I. V. Kityk, **M. Piasecki\***, *Phase diagram and specific band gap features of novel  $TlGaSe_2: Zn^{+2}(Cd^{+2}, Hg^{+2})$  crystals*, Journal of Alloys and Compounds 768 (2018) 667- 675, Impact Factor: ( IF 3.779 (35pkt) <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.282>
- A7. **M. Piasecki\***, M.G. Brik, I.E. Barchiy, K. Ozga, I.V. Kityk, A.M. Al-Naggar, A.A. Albassam, T.A.Malakhovskaya, G. Lakshminarayana, “*Band structure, electronic and optical features of  $Tl_4SnX_3$  ( $X=S, Te$ ) ternary compounds for optoelectronic applications*”, Journal of Alloys and Compounds, (2017 ) 710, 600-607, IF= 3.779 (35pkt) <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.280>
- A8. O. V Parasyuk, V. V. Pavlyuk, O. Y. Khyzhun, V. Kozher, L. Myronchuk, V. P. Sachanyuk, Grygoriy Dmytriv, A. Krymus, I. V. Kityk, Ahmed El Naggar, Ahmed Abassam and **Michal Piasecki\***, *Synthesis, structure of novel  $Ag_2Ga_2SiSe_6$  crystal - promising materials for the dynamic holographic image recording*, RSC Advances, **2016**, 6, 90958 – 90966, **IF: 3.289 (35 pkt.)** <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/ra/c6ra19558j>

- A9. **M.Piasecki\***, G.L. Myronchuk, O.V. Parasyuk, O.Y. Khyzhun, A.O. Fedorchuk, V.V. Pavlyuk, V.R. Kozer, V.P. Sachanyuk, A.M. El-Naggar, A.A. Albassam, J.Jedryka, I.V. Kityk, *Synthesis, structural, electronic and linear electro-optical features of new quaternary  $Ag_2Ga_2SiS_6$  compound* Journal of Solid State Chemistry (2017), 246, 363–371, **IF= 2.265 (30pkt)** <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2016.12.011>
- A10. G.L. Myronchuk, **M.Piasecki\***, A.S. Krymus, I.V. Kityk, R.O. Vlokh, A.O. Fedorchuk, V.R. Kozer, O.V. Parasyuk, Photoconductivity relaxation processes in  $AgCd_2GaS_4$  single crystals, Materials Chemistry and Physics, 2017, 200, 250-256, **IF= 2.084 (35 pkt.)** <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.07.053>
- A11. A.M. El-Naggar, A.A. Albassam, G.L. Myronchuk, O.V. Zamuruyeva, I.V. Kityk, P. Rakus, O.V. Parasyuk, J. Jędryka, V. Pavlyuk, **M. Piasecki\***, *Photoconductivity and laser operated piezoelectricity the Ag-Ga-Ge-(S,Se) crystals and solid solutions*, Materials Science in Semiconductor Processing 86 (2018) 101–110, **IF= 2.359 (30 pkt.)** <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.06.019>
- A12. G.L. Myronchuk, O.V. Zamuruyeva, O.V. Parasyuk, I.V. Kityk, P.Czaja and **M.Piasecki\***, *The effect of composition on photoconductivity and nonlinear optical properties in the acentric  $Ag_2In_2AB_6$  (A=Si, Ge, B=S, Se) crystals*, Optik- International Journal for Light and Electron Optics, 179 (2019) 948-956, **IF=1.191 20 pkt** <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.11.030>

Wkład własny w powstanie w/w publikacji podano w Załączniku nr 4 - *Wykaz dorobku habilitacyjnego*.  
Oświadczenia współautorów z określeniem ich indywidualnego udziału zawiera Załącznik nr 5.

Sumaryczna liczba cytowań prac **A1-12**: 75 według listy WoS

Sumaryczny impact factor prac **A1-12**: 32,915 według listy JCR

Pozycje literaturowe cytowane w autoreferacie **H1-H38** to pozostałe publikacje dotyczące tematyki osiągnięcia, których jestem współautorem, umieszczone w bazie Web of Science.

## 4.3 Omówienie celu naukowego wyżej wymienionych prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

### 4.3.1 Wstęp

Poszukiwanie nowych materiałów o oczekiwanych własnościach i następnie ich optymalny proces syntezy jest jednym z istotnych kierunków rozwoju fizyki, ponieważ można uzyskać obiekty badań dla weryfikacji nowych hipotez czy też potwierdzenia przewidywań zaawansowanych koncepcji teoretycznych (np. materiały topologiczne  $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ) [ 1]. Z kolei w chemii, gdzie niezwykle ważnym jest przewidywalność efektów syntezy nieorganicznej ze stanu ciekłego, która w przeciwieństwie do metody syntezy w fazie stałej daje większe możliwości tworzenia wiązań, czasami nawet wpływa na strukturę krystalograficzną, ma niższą temperaturę krystalizacji z powodu łatwiejszej dyfuzji poszczególnych jonów, a także większą szybkość przebiegu reakcji chemicznych zachodzących w stanie ciekłym [2]. Także dla inżynierii materiałowej, dla której istotne jest uzyskanie optymalnych własności (efektywność, trwałość, nietoksyczność, koszty wytwarzania) materiałów dla poszczególnych zastosowań. Kolejnym etapem jest charakterystyka uzyskanych materiałów, określenie ich struktury krystalograficznej i elektronowej oraz zdefiniowanie stałych materiałowych i ich oczekiwanych właściwości.

Z pośród wielu metod badania właściwości materiałów istotne są metody optyczne, które w większości przypadków są nieinwazyjne i bezkontaktowe, a jednocześnie pozwalają na szybkie wyznaczenie wielu stałych materiałowych, takich jak np. wielkość przerwy energetycznej w półprzewodnikach, funkcje dielektryczne, poziomy energetyczne domieszek oraz ich otoczenie krystaliczne. Obserwowane wyraźne zmiany wartości funkcji optycznych (często skokowe) w zależności od temperatury czy też ciśnienia często wykorzystywane są do monitorowania przebiegu przejść fazowych. Najczęściej dla tych celów wykorzystuje się metody pomiaru absorpcji, współczynnika załamania, zjawisko fluorescencji, efekt Ramana czy też ellipsometrię. Dzięki szerokiej gamie dostępnych źródeł promieniowania można dobrać optymalną dla danego efektu/zjawiska oraz badanego materiału długość fali, jej polaryzację czy natężenie. Od momentu coraz powszechniejszej dostępności źródeł promieniowania koherentnego o dużej intensywności (lasery) obserwuje się ciągły rozwój dziedziny optyki zwanej optyką nieliniową, której początkiem było odkrycie możliwości generacji drugiej harmonicznej światła (SHG) przy wykorzystaniu kryształu kwarcu (1961). Generacja drugiej i trzeciej harmonicznej światła jak również pokrewne efekty nieliniowo-optyczne są wykorzystywane dla przestrajania częstotliwości laserów (np. w laserach medycznych, wskaźnikach laserowych, lidarach pracujących w zakresie podczerwieni) na pożądany zakres spektralny. W ostatnim dziesięcioleciu w spektakularny sposób efekt ten został wykorzystany do budowy ultraczułego mikroskopu szczególnie użytecznego dla zastosowań biomedycznych (Second Harmonic Generation Microscopy in Biomedical Applications).

Efekty nieliniowo-optyczne nierozłącznie związane są z medium (najczęściej kryształem), przez które przechodzi wiązka odpowiednio intensywnego promieniowania laserowego zwana fundamentalną i w rezultacie dodatkowo generują się jej harmoniki (SHG, THG itp.), o własnościach zależnych od symetrii medium, jego okna transparencji, długości trwania i częstotliwości impulsu laserowego, kierunku wiązki fundamentalnej względem osi krystalograficznych czy jej polaryzacji optycznej. Dla generacji SHG wymagana jest struktura krystalograficzna nieposiadająca środka symetrii (inwersji), zwana strukturą niecentrosymetryczną co w naturalny sposób ogranicza ilość użytecznych materiałów. To oznacza, że w materiałach centrosymetrycznych nie będzie się generowała SHG. Ta

właściwość pozwala po pierwsze na weryfikację symetrii struktury, a po drugie można monitorować jej zmiany (strukturalne przejścia fazowe, proces krystalizacji szkieł itp.). Istnieją jednak sposoby pozwalających na „złamanie” centrosymetryczności przez przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego, magnetycznego, ciśnienia, szybkiej zmiany temperatury czy też odpowiedniego oświetlenia materiału wiązkami promieniowania koherentnego (*bicolor pooling*). Pierwsze prace na ten temat pojawiły się już pod koniec lat 60 [3].

Dzięki możliwości „łamania” centrosymetryczności metodami optyki nieliniowej można badać nie tylko kryształy posiadające środek inwersji, ale także materiały nieposiadające uporządkowania dalekozasięgowego takie jak np. szkła. W niektórych szklach, w zależności od metody ich wytwarzania czy też składu chemicznego, z powodu niezerowego czasu relaksacji obserwuje się generację SHG jeszcze przez pewien czas, pomimo ustania indukowania. Badania materiałowe poświęcone uzyskaniu trwałej niecentrosymetryczności w zmodyfikowanych szklach (ceramikach) są intensywnie prowadzone. Jest to niezwykle istotne dla ograniczenia kosztów wytwarzania efektywnych materiałów dla optyki nieliniowej.

By wyjaśnić powyżej opisane efekty nieliniowo optyczne można się posłużyć uproszczonym podejściem fenomenologicznym [4]:

polaryzację ośrodka wywołaną zewnętrznym polem elektrycznym możemy przedstawić następująco:

$$\vec{P}_i = \vec{P}_i^L + \vec{P}_i^{NL} = \alpha_{ij} E_j^{(\omega)} + \beta_{ijk} E_j^{(\omega)} E_k^{(\omega)} + \gamma_{ijkl} E_j^{(\omega)} E_k^{(\omega)} E_l^{(\omega)} \quad (1)$$

gdzie  $\alpha_{ij}$ ,  $\beta_{ijk}$ ,  $\gamma_{ijkl}$  są tensorami polaryzowalności i hiperpolaryzowalności, które są powiązane z momentami dipolowymi poniższą relacją:

$$\alpha_{ij} \cong \frac{\vec{\mu}_i \vec{\mu}_j}{E_g^2} \quad \beta_{ijk} \cong \frac{\vec{\mu}_i \vec{\mu}_j \Delta \vec{\mu}_k}{E_g^3} \quad \gamma_{ijkl} \cong \frac{\vec{\mu}_i \vec{\mu}_j \Delta \vec{\mu}_k \Delta \vec{\mu}_l}{E_g^4} \quad (2)$$

$\mu_{i,j}$ , oznacza elektryczny moment dipolowy, zaś  $\Delta \mu_{i,j}$  wektorową różnicę pomiędzy momentem dipolowym stanu podstawowego i wzbudzonego. To pokazuje, że każde dodatkowe zewnątrz pole elektromagnetyczne może zmieniać polaryzację ośrodka i wpływać na charakter i wielkość obserwowanych efektów nieliniowo optycznych (np. SHG, THG, absorbcję, współczynnik refrakcji).

Z drugiej strony moment dipolowy ma dwa składniki  $\mu = \mu_{el} + \mu_{ph}$ , gdzie  $\mu_{el}$  jest momentem dipolowym pochodzącym od układu elektronowego i słabo zależy od temperatury, zaś  $\mu_{ph}$  jest momentem dipolowym podukładu fononowego, który jest bardzo czuły na anharmoniczne oddziaływania elektron–fonon i z tego powodu zależy silniej od temperatury.

W szczególności oddziaływania anharmoniczne nasilają się w pobliżu punktów krytycznych i wtedy w uproszczeniu wartość  $\mu_{ph}$  zależną od temperatury można opisać formułą :

$$\mu_{ph} = \frac{\gamma_{ijk}}{(T - T_c)^{\xi}} \quad (3)$$

$T_c$  jest temperaturą punktu krytycznego (przejście fazowe, pojawienie się stanu nadprzewodzącego, zmiany uporządkowania magnetycznego, zmiany struktury domenowej, przejścia szklatego, procesu krystalizacji czy też topnienia materiału itp.) co w szczególności może skutkować znaczącym zwiększeniem odpowiedzi nieliniowo-optycznej materiału w pobliżu przejścia, zaś

$$\gamma_{ijk} = \frac{\partial^3 U}{\partial x_i \partial x_j \partial x_k} \quad (4)$$

jest anharmoniczną składową oddziaływania fonon-fonon, a

$$U = \frac{1}{2!} \alpha_{ij} x^2 - \frac{1}{3!} \beta_{ijk} x^3 - \frac{1}{4!} \gamma_{ijkl} x^4 \quad (5)$$

jest całkowitą elektrostatyczną energią potencjalną, gdzie drugi i trzeci element rozwinięcia określają fononowe oddziaływania anharmoniczne drugiego i trzeciego rzędu.

Ilustrację działania powyższego schematu zawierają moje wcześniejsze prace [5-6], gdzie badałem SHG wykorzystując struktury domenowe w kryształach nadprzewodzących  $\text{Hg}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ .

Fotoindukowane zjawiska optyki nieliniowej okazały się w moich wcześniejszych badaniach użytecznym narzędziem do monitorowania własności optycznych i przejść fazowych. Wcześniej stosowałem je w badaniach ferroelektrycznych nanokrystalitów umieszczonych w matrycach polimerowych [7-11].

Możliwości monitorowania własności szkieł w pobliżu temperatury przejścia szklistego metodami optyki nieliniowej przy wykorzystaniu "optical pooling" dla złamania symetrii zastosowałem także w badaniach szkieł tellurowych i germanowych domieszkowanych  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  [12-15]. W tym przypadku analizowałem wpływ koncentracji domieszki erbu na wartości stałych optycznych oraz natężenie fotoindukowanej SHG. Wyznaczone temperatury przejścia szklistego wskazały na bardzo dobrą zgodność z tradycyjnie stosowanymi metodami termo-grawimetrycznymi (*DSC-inflection point*).

Z kolei w pracy [16] raportuję wyniki badań dotyczące sygnału SHG w centrosymetrycznym kryształ  $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$ , w którym pojawia się lokalna niecentrosymetryczność będąca skutkiem anizotropii współczynnika rozszerzalności termicznej. Lokalny wzrost temperatury, będący efektem częściowej absorpcji promieniowania lasera azotowego, spowodował w tym przypadku anizotropową zmianę stałych sieciowych i w konsekwencji lokalną niecentrosymetryczność. Pokazałem, że intensywność SHG (w pewnym zakresie) zależy od gęstości mocy lasera indukującego i nie jest skutkiem przejścia strukturalnego z fazy  $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$  do  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  lecz wyłącznie odwracalnym, specyficznym efektem termicznym.

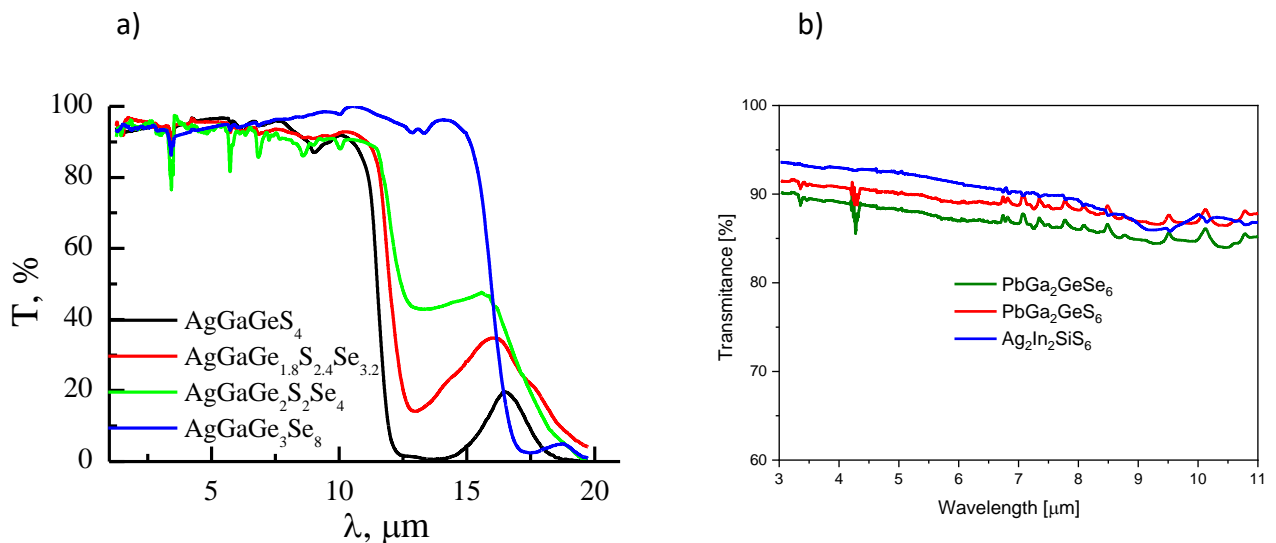
Wpływ nanocząstek złota, osadzonych na powierzchni polikrystalicznego ZnO, na własności nieliniowo-optyczne tego materiału był tematyką pracy [17]. W tej pracy pokazałem, że źródłem pojawienia się niecentrosymetryczności było zjawisko *bicolor coherent treatment* zdefiniowane jako równoczesne oświetlenie powierzchni materiału koherentnym promieniowaniem lasera i jego drugiej harmonicznej. We współpracy z prof. Krishnakumar (Periyar University, Tamil Nadu, Indie) prowadziłem badania liniowych i nieliniowych właściwości optycznych szerokiej grupy kryształów organicznych, wspomagane obliczeniami kwantowo-chemicznymi w podejściu DFT. Najważniejsze wyniki zostały opublikowane w pracach [18-22], zaś z kolei w pracy [23] wykorzystałem zjawiska optyki nieliniowej do analizy przejścia fazowego w zmodyfikowanym fullerenie.

W 2009 roku, w poszukiwaniu ciekawych materiałów dla optyki nieliniowej zwróciłem uwagę na interesującą grupę materiałów jakimi są chalkogenki. Studia literaturowe pokazały szerokie możliwości badania właściwości tych materiałów jak również potencjalne ich zastosowania. Nawiązałem kontakt z jedną z najlepszych europejskich grup wytwarzających szkła i ceramiki chalkogenkowe - Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Francja. Współpraca była kontynuowana w ramach uzyskanego projektu Polonium, który pozwolił mi na poznanie technologii wytwarzania oraz specyfiki pomiarów własności szkieł i ceramik chalkogenkowych. Podczas realizacji projektu zwróciłem uwagę na szerokie możliwości sterowania własnościami optoelektronicznymi (w tym nieliniowo optycznymi) szkieł przy pomocy napromieniowania laserem [24].

Równolegle prowadzona współpraca z Physics Instrumentation Center (Institute for Spectroscopy Rosyjskiej Akademii Nauk, Troick) i następnie uruchomienie systemu lidarowego opartego na laserze



CO<sub>2</sub> w Zakładzie Optoelektroniki kierowanym przez prof. dr hab. Iwana Kityka (Instytut Optoelektroniki i Systemów Pomiarowych, Politechnika Częstochowska) dały mi unikalne możliwości prowadzenia badań podstawowych m.i. wykorzystując przestrajalny laser pracujący w zakresie 9-12 μm i chłodzony ciekłym azotem czuły detektor HgCdTe. Podczas mojego stażu w Troicku, poznałem nie tylko obsługę lasera CO<sub>2</sub> i systemu lidarowego, ale także problemy i ograniczenia materiałowe związane zarówno z przestrajaniem źródła promieniowania laserowego jak i systemów jego rejestracji (detekcji). Te doświadczenia skierowały moją aktywność na poszukiwanie kryształów nieliniowo optycznych transparentnych w zakresie od kilkuset nanometrów do kilkunastu mikrometrów (Rys.1). Odpowiadające tym warunkom kryształy zawierają w swym składzie chemicznym pierwiastki należące do grup 16 (chalkogeny) lub 17 (halogeny) i okazały się najbardziej perspektywicznymi, a w praktyce jedynymi materiałami dla powyższych zastosowań w zakresie średniej i dalekiej podczerwieni [25-26].



Rys1. Współczynnik transmisji dla chalkogenkowych kryształów poczwórnych b) [H10] i a) [A11]

Z pośród wielu dostępnych materiałów specyficzną grupę intensywnie badanych kryształów tworzą związki zawierające w składzie chemicznym pierwiastki metali przejściowych należących do grup 11 i 12 ( **Cu, Ag, Zn, Cd, Hg** ), grupy 13 ( bor - półmetal, metale: **glin, gal, ind i tal** ) i chalkogeny, pierwiastki chemiczne grupy 16 ( **siarka, selen, tellur** ) lub/i halogeny – pierwiastki chemiczne grupy 17 ( **fluor, chlor, brom, jod** ) i co niezwykle istotne nie zawierające tlenu [27]. Cechą charakterystyczną tych materiałów są specyficzne własności przewodnictwa ciepła, transportu ładunków elektrycznych, efektywna termoelektryczność oraz unikalne właściwości optyczne niedostępne dla związków zawierających tlen (okno transparencji do zakresu spektralnego dalekiej podczerwieni, własności nieliniowo-optyczne, detekcyjne, fotorzewodnictwo) [28]. Cechą wspólną kryształów chalkogenkowych są wiązania chalkogen – chalkogen, których konsekwencją są bardzo stabilne sub-struktury (bloki) anionowe zawierające do ośmiu jonów chalkogenkowych (<sup>-2</sup>). Przykładowe układy to [PS<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>, [SiS<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>, [GeS<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>, [GeSe<sub>5</sub>]<sup>4-</sup>, [Ge<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>]<sup>6-</sup>. Wielkości bloków anionowych, ich wzajemne ułożenie oraz wiązania chemiczne pomiędzy nimi determinują własności optyczne i detekcyjne. Przez modyfikację składu chemicznego oraz naświetlanie promieniowaniem laserowym można zmieniać ich własności optoelektroniczne w szerokim zakresie spektralnym.

Kryształy trójskładnikowe związków halogenkowych zawierające metal **Tl** i ciężkie kationy typu **Cd, Hg, Pb** :  $Tl_4HgBr_6$  (**A3**, H27),  $Tl_4CdI_6$  (**A2**, H30),  $Tl_4HgI_6$  (**A1**, H20)  $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$  (H24),  $TlPbI_3$  (H25), chalcogenki związków trójskładnikowych ( $PbGa_6Te_{10}$  (H10),  $Tl_4SnS_3$ ,  $Tl_4SnTe_3$  (**A6**),  $AgGaSe_2$ ,  $AgGeSe_2$ ,  $CuAlS_2$  (**A4**)) oraz poczwórnych  $Ag_2Ga_2SiSe_6$  (**A8**),  $Ag_2Ga_2SiS_6$  (**A9**),  $AgCd_2GaS_4$  (**A10**),  $AgGaSiSe_4$  (H13),  $PbGa_2GeS_6$  (H10),  $Ag_2In_2AB_6$  (A=Si, Ge, B=S, Se) (**A12**, H36) i ich modyfikacje (struktury, składu chemicznego) były przedmiotem moich badań ze względu na możliwości zastosowania ich w fotoogniwach, jako detektory, filtry optyczne oraz inne aktywne elementy optoelektroniczne w zakresie spektralnym bliskiej i dalekiej podczerwieni, zaś doskonałe parametry nieliniowo-optyczne niektórych badanych kryształów (np. generacja drugiej i trzeciej harmonicznej światła promieniowania lasera CO<sub>2</sub> w zakresie średniej podczerwieni) czynią je perspektywicznymi dla zastosowań w zdalnej detekcji gazów (także gazowych zanieczyszczeń atmosfery) technikami lidarowymi (dlatego że w przeciwieństwie do materiałów tlenkowych są transparentne w zakresie pracy lasera CO<sub>2</sub> i wyższych harmonicznych). Głównymi czynnikami, które ograniczają ich szersze stosowanie są z jednej strony trudności technologiczne wytwarzania kryształów o użytecznych -dla zastosowań- centymetrowych rozmiarach (skomplikowana, czasochłonna i droga technologia wzrostu – niezbędne są chemikalia o czystości nawet 5-6N), zawartość szkodliwych dla otoczenia pierwiastków w składzie chemicznym, ograniczona trwałość, zaś z drugiej strony brak znajomości korelacji np. pomiędzy strukturą pasmową a zdefiniowanymi przez nią parametrami opisującymi własności detekcyjne, termoelektryczne, optyczne, nieliniowo-optyczne i fotopolaryzację co pociąga za sobą poszukiwania kryształów o wymaganych własnościach metodą wielokrotnych prób – często bez sukcesu. Niestety, wytworzenie dobrej jakości monokryształów wymaga wcześniejszego sporządzenia diagramu fazowego [A8, A9, H19, H16, H11, H2, A6], co wymaga zbadania od kilkunastu do kilkudziesięciu stopów o różnych proporcjach. Z tego powodu możliwość przewidywania własności hipotetycznych materiałów przy wykorzystaniu korelacji pomiędzy strukturą a własnościami dodatkowo wspomaganie obliczeniami kwantowo-chemicznymi jest niezwykle istotna dla rozwoju tej dziedziny [H35, A4, A2, H26, H18, A7, H10, H7]. Dlatego jednym z kierunków moich badań były prace koncepcyjne dotyczące poszukiwania relacji skład chemiczny -struktura- własności poprzez szczegółową analizę wyników własnych i literaturowych danych, następnie wskazanie perspektywicznych składów chemicznych lub/i przewidywanych struktur w celu przeprowadzenia prób syntezy kryształów wykonywanych przez moich współpracowników.

Równolegle zajmowałem się ustaleniem oraz usystematyzowaniem relacji pomiędzy strukturą krystalograficzną i zmierzonymi własnościami optycznymi oraz piezooptycznymi dla zsyntezowanych grup materiałów. Należy podkreślić, że część badanych kryształów była zsyntezowana (głównie metodą Bridgmana-Stockbargera) po raz pierwszy, zaś zdecydowana większość znanych wcześniej materiałów została przez nas zbadana jako monokryształy (lub próbki polikrystaliczne) o użytecznych często centymetrowych rozmiarach (wcześniejsze publikacje innych autorów zasadniczo dotyczyły raportowania samych struktur, które wyznaczono na podstawie analizy kryształów sub-milimetrowych nie pozwalających na ich zastosowanie w urządzeniach optoelektronicznych). W większości publikowanych wcześniej prac dotyczących tej tematyki, sporadycznie wykorzystywano znajomość struktury pasmowej czy estymacji funkcji optycznych dla wyjaśnienia obserwowanych na poziomie mikroskopowym (foto stymulowane procesy, własności nieliniowo-optycznych, fotoprzewodnictwo piezoelektryczność). Wykonanie odpowiednich obliczeń struktury pasmowej i wyznaczenie funkcji optycznych ma także dodatkowy aspekt - pozwala na ukierunkowanie syntezy i tym samym szybszego (i zdecydowanie tańszego) uzyskania kryształów o oczekiwanych własnościach posiadając się

wcześniejszymi przewidywaniami właściwości jeszcze niesyntezyzowanych materiałów. Należy podkreślić, że w większości moich prac zawarte są także wyniki i dyskusja pomiarów wykonanych metodami spektroskopii fotoelektronów co daje m.in. możliwość oceny stabilności powierzchni ( jest to szczególnie ważne gdy w składzie chemicznym zawarte są pierwiastki niebezpieczne takie jak np. Tal), znajomość gęstości stanów elektronowych oraz szeregu informacji dotyczącej charakteru wiązań chemicznych. Ponadto, porównanie gęstości stanów elektronowych obliczonych różnymi metodami opartymi na teorii funkcjonałów gęstości z danymi eksperymentalnymi wykorzystywaliśmy (także mierzonej przerwy energetycznej) do weryfikacji zgodności rezultatów i finalnie wyboru optymalnego podejścia teoretycznego [H35, A2, H26, A3, H18, H7].

Obserwowane w tej grupie materiałów zjawiska takie jak silna anizotropia właściwości (optycznych, elastycznych, przewodnictwa, fotoprzewodnictwa, termicznych – współczynnika rozszerzalności ) [A3, A7, A1, H19, A2, H30], słaba niecentrosymetryczność, nieliniowe efekty związane z anharmonicznymi oddziaływaniami fononowymi, fotoprzewodnictwo [H7, H36, H33, A5, A10,], oraz zmiany własności związków pod wpływem promieniowania (fotoindukowane) czy też temperatury czynią te materiały interesującymi z punktu widzenia badań podstawowych w dziedzinie fizyki ciała stałego. Dodatkowe informacje dotyczące struktury pasmowej, poziomów energetycznych domieszek czy też mających swe źródło w defektach uzyskiwałem z analizy fotoprzewodnictwa, ponieważ jedną z ważniejszych metod określania parametrów dotyczących dodatkowych poziomów zlokalizowanych wewnątrz pasma zabronionego dla materiałów półprzewodnikowych i określenia perspektyw ich wykorzystania w urządzeniach optoelektronicznych jest badanie ich światłoczułości (fotoprzewodnictwo i jego kinetyka). W związku z tym przeprowadziłem badania rozkładu widmowego fotoprzewodnictwa oraz jego kinetyki narastania i zanikania dla części krysztalów.

W swoich pracach skoncentrowałem się nie tylko na wyznaczeniu struktury krystalograficznej (w kilku przypadkach wykazałem, że struktura jest inna niż wcześniej sądzono [H19, H27]), pomiarach własności optycznych itp., ale głównie na ustaleniu fundamentalnej relacji pomiędzy składem chemicznym, strukturą krystalograficzną a własnościami fizycznymi i następnie starałem się wyjaśnić laserowo stymulowane efekty takie jak zmiana absorpcji, własności piezooptyczne, intensywność drugiej i trzeciej harmonicznych światła, czy też zjawiska luminescencji. To pozwoliło na ustalenie, które wiązania chemiczne czy też rodzaj i ilość defektów struktury krystalograficznej mają decydujący wpływ na obserwowane zależności. Wiedza ta daje możliwość wprowadzania efektywnych modyfikacji poszczególnych związków przez wytworzenie nowych krysztalów, roztworów stałych, domieszkowanie oraz dokonywanie ulepszenia technologii wzrostu w celu osiągnięcia pożądaných własności.

Badane krysztaly, z natury rzeczy nie są idealne, tzn. w wyniku procesu wzrostu lub celowego domieszkowania pojawiają się różnego rodzaju defekty strukturalne, naprężenia wewnętrzne, często mające pozytywny wpływ na oczekiwane własności (optyczne, termoelektryczne czy też detekcyjne). W ostatnich latach obserwuje się duże zainteresowanie badaniem wpływu zamierzonego zdefektowania, który to efekt swoje spektakularne możliwości zaprezentował w pracach nad polepszeniem parametrów nadprzewodników wysokotemperaturowych (druga połowa lat 80' tzw. odstępstwo od stechiometryczności tlenu) oraz eksperymentalnemu potwierdzeniu współistnienia nadprzewodnictwa i ferromagnetyzmu (np.  $Fe_{1-x}Te$ ), gdzie kluczową rolę odgrywał właśnie brak stechiometryczności. Szerokie możliwości przedstawionej metody „tuningowania” oczekiwanych własności sprawdzają się także w pracach dotyczących termoelektryczności. W szczególności bardzo „czułe” na zdefektowanie są związki zawierające w składzie halogenki lub chalkogenki. Pojawiają się prace [29] wskazujące na niezbędne warunki wystąpienia pewnych efektów wyłącznie w

zdefektowanych przez domieszkowanie i niestechiometrycznych układach niskowymiarowych. Przykładem może być praca [30], w której autorzy pokazują w jaki sposób można dokonać złamania symetrii (i w efekcie pojawienie się stanu ferroelektrycznego) przez równoczesne domieszkowanie donorowe i akceptorowe.

Ponadto, bardzo ważnym, badanym przeze mnie zjawiskiem jest możliwość samoistnego pojawienia się w pewnych kryształach słabej lokalnej niecentrosymetryczności, która jest źródłem efektów opisywanych tensorami trzeciego rzędu w makroskopowo centrosymetrycznych związkach.

W celu wyjaśnienia obserwowanych efektów, w kilku moich pracach, w ramach podejścia DFT w implementacji CASTEP oraz Wien2K, VASP, Abinit, wyznaczyłem i porównałem z eksperymentem własności optyczne i nieliniowo optyczne dla wybranych kryształów. Okazało się, że stosując dostępne pakiety obliczeniowe można wiarygodnie przewidzieć korelacje występujące pomiędzy składem chemicznym, wpływem celowo wprowadzonego zaburzenia daleko zasięgowego uporządkowania struktury krystalograficznej przez pełne lub częściowe, izowalencyjne podstawienie kationów bazowego kryształu czy też wprowadzanie lokalnie polaryzowalnych domieszek [A2, A3, A4; A7; H7, H10, H18, H26, H35, ]. Uzyskane rezultaty, w połączeniu z równolegle prowadzonymi rozległymi studiami literaturowymi pozwoliły na wskazanie efektywnego kierunku dotyczącego syntezy nowych kryształów, w których dodatkowo, za pośrednictwem tzw. lasera indukującego, można manipulować wartościami optycznych stałych materiałowych (laserowa inżynieria materiałowa) [H6, H8, H9, H12-15, H17, H24, H25, H27, H28, H30, H31, H34, H37]. Dla znaczącej części nowo zsyntezowanych kryształów wskazano szereg potencjalnych zastosowań, a dla niektórych przypadków przeprowadzono wstępne testy pozwalające na ocenę ich praktycznej przydatności [A8, A9].

Dla zsyntezowanych kryształów przeprowadziłem wszechstronne badania struktury krystalograficznej i elektronowej stosując metodę XRD oraz spektroskopię fotoelektronów XPS i XES. Ponieważ badania technikami XPS i XES pozwalają określić nie tylko całkowitą gęstość stanów elektronowych w obszarze pasma walencyjnego, ale także powiązać parcyjny wkład do gęstości stanów od poszczególnych atomów wchodzących w skład badanego związku, po wykonaniu obliczeń technikami w przybliżeniu DFT, można ocenić ich zgodność z eksperymentem. Dodatkowo, szczególny nacisk położyłem na eksperymentalne wyznaczenie przerwy wzbronionej, energii aktywacji oraz ich zależności od temperatury, poziomu zdefektowania itp., co również było kolejnym ważnym elementem weryfikującym przewidywania metod obliczeniowych. Wyniki obliczeń porównywałem z pomiarami optycznymi wykonanymi w szerokim zakresie spektralnym, zmierzonymi efektami NLO, fotoprzewodnictwa i piezooptyki. Teoretycznie przewidziałem i doświadczalnie potwierdziłem możliwość zmiany rozkładu przestrzennego gęstości ładunku pod wpływem zewnętrznego promieniowania laserowego spowodowanego występowaniem anizotropii ruchliwości nośników ładunku, co otwiera nowe możliwości dla zastosowań badanych półprzewodników. Wyniki większości opublikowanych prac dotyczących kryształów chalcogenowych i halidkowych były wielokrotnie cytowane (także w pracach przeglądowych i monografiach) przez autorów reprezentujących renomowane ośrodki naukowe.

Moja działalność naukowa w zakresie badania własności kryształów, ceramik i szkła zawierających chalcogeny lub halogenki była wykonywana w ramach następujących projektów:

1. Projekt bilateralny Polonium 2010-2011 "Non-linear investigations of chalcogenides glasses the n-IR and mid-IR" (wraz z EQUIPE VERRES & CERAMIQUES UNIVERSITE DE RENNES 1) –kierownik projektu

2. Projekt finansowany przez NCN 2011/01/B/ST7/06194 "Investigation and modifications by CO<sub>2</sub> laser of nonlinear optical properties of chalcogenide glasses, ceramics and monocrystals for high quality wave guiding and wavelength conversion within spectral range 1-12 micrometry" –główny wykonawca
3. Projekt finansowany przez Ministerstwo Edukacji i Nauki Ukrainy "Nonlinear-optical devices controlled by an external optical field" (state registration number 0115U002348, 2015-2016) –główny wykonawca
4. Projekt finansowany przez Ministerstwo Edukacji i Nauki Ukrainy "New complex chalcogenides and halides for nonlinear optics, thermo- and optoelectronics: synthesis, structure and properties" (state registration number 0117U002303, 2017-2019) –główny wykonawca
5. Projekt finansowany przez Ministerstwo Edukacji i Nauki Ukrainy "Infrared sensors based on chalcogenide mono- and nanocrystals" (state registration number 0118U001092, 2018-2020) –główny wykonawca
6. Projekt obliczeniowy WCSS
7. Dodatkowo badania były dofinansowane przez środki uzyskane od Dziekana ds. Nauki, King Saud University i działalności statutowej Instytutu Fizyki UJD (głównie na finansowanie zakupów odczynników chemicznych o wysokiej czystości)

Wyniki dotychczasowych badań dotyczących związków halogenkowych i chalkogenkowych przedstawiłem w 50 współautorskich pracach (umieszczonych w Web of Sciences, lata 2009-2018) i spośród nich wybrałem 12 artykułów [A1-A12], które przedstawiam jako cykl: **Struktura, własności elektronowe i optyczne kryształów chalkogenków/halogenków metali.**

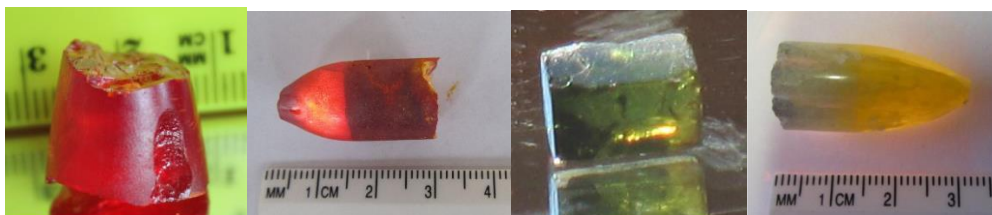
Celem moich badań było poznanie zależności pomiędzy strukturą a własnościami elektronowymi i optycznymi dla wybranych kryształów, wykorzystując jako narzędzia badawcze metody obliczeniowe oraz zjawiska nieliniowo-optyczne, fotoprzewodnictwo i piezoelektryczność. Realizacja głównego celu wymagała określenia celów szczegółowych, sformułowanych w postaci następujących zagadnień:

1. Czy wykorzystując metody optyki nieliniowej można skutecznie rozstrzygać problemy związane z określeniem struktury krystalograficznej ?
2. Jak zmiana składu chemicznego i lokalnej konfiguracji atomów wpływa na szerokość pasma wzbronionego?
3. Czy możliwe jest efektywne zarządzanie zmianą szerokości pasma wzbronionego i uzyskanie nowych materiałów z wymaganą przerwą pasmową (wyznaczenie korelacji: skład chemiczny – szerokość przerwy)?
4. Jak zmiana szerokości przerwy energetycznej wpływa na własności takie jak fotoprzewodnictwo, parametry nieliniowo-optyczne, detekcję promieniowania?
5. Czy obliczenia kwantowo-chemiczne pozwalają na wiarygodne określenie parametrów strukturalnych i własności kryształów halidków i chalkogenków ? Jak można je weryfikować?
6. Jak zwiększenie ilości i rodzaju składników kryształów chalkogenków wpływa na własności nieliniowo-optyczne?
7. Czy przy pomocy napromieniowania (i w jakim zakresie) można zmieniać własności elektronowe kryształów chalkogenkowych (proces fotoindukowania)?
8. Jakie zjawiska i procesy fizyczne są źródłem powyższych relacji?

### 4.3.2. Szczegółowe omówienie prac wchodzących w skład osiągnięcia:

#### Kryształy halogenkowe z kationami typu Cd, Hg, Pb

Pierwszą grupę badanych materiałów stanowią kryształy potrójne  $Tl_4BX_6$ , gdzie B oznacza Cd, Hg lub Pb, a X jest anionem halogenkowym (Grupa XVII) i  $Tl_4SnX_3$ , gdzie X jest chalkogenem Se lub Te. Są one bardzo interesujące zarówno z naukowego i aplikacyjnego punktu widzenia ze względu na ich niezwykle właściwości optyczne i elektronowe. Monokryształy  $Tl_4BX_6$  uważa się jako bardzo atrakcyjne materiały nieliniowo optyczne w zakresie spektralnym średniej i dalekiej podczerwieni.



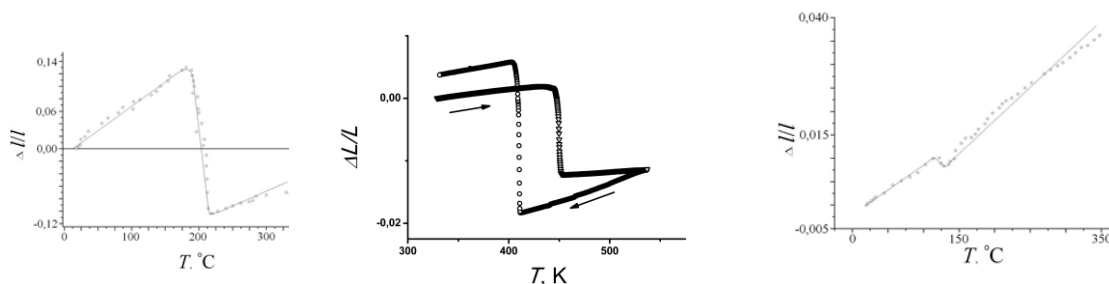
Rys. 2. Fotografie zsyntezowanych monokryształów  $Tl_4HgI_6$  [A1],[H20],  $Tl_4HgBr_6$  [H28] oraz  $Tl_4CdI_6$  [H31]

Halogenki  $Tl_4BX_6$  są konkurencyjnymi materiałami dla detektorów promieniowania gamma, które mogą działać równie dobrze jak zbudowane na tellurku kadmu i cynku (CZT), który jest obecnie uważany za najlepszy materiał półprzewodnikowy dla spektroskopii promieniowania gamma w temperaturze pokojowej, ponieważ stosunkowo łatwiej je syntezować w dużych ilościach (przy niższych kosztach). Ponadto okazało się, że kryształy  $Tl_4BX_6$  są bardzo przydatnymi materiałami dla zastosowań w ogniwa słonecznych, elektrody jonowo-selektywne (ion-selective electrode -ISE) czy też czujniki temperatury. Kryształy o chemicznej formule  $Tl_4BX_6$  są izostrukuralne. Związki występują w dwóch strukturach, centrosymetrycznej (CS)  $P4/mnc$  oraz niecentrosymetrycznej (NCS) której jest najbardziej pożądana ze względu na własności nieliniowo optyczne (grupa przestrzenna  $P4nc$ ). Struktury  $Tl_4BX_6$  składają się z oktaedrów  $[BX_6]^-$  i kationów  $Tl^+$ . Jak wykazano w moich pracach (H30, **A1**, **A2**, H27, **A3**, H19), te trzy związki w temperaturze pokojowej posiadają symetrię NCS  $P4nc$  lub w przypadku zdefektowania wykazują odwracalne przekształcenie strukturalne z struktury centrosymetrycznej  $P4/mnc$  w temperaturze pokojowej do NCS  $P4nc$  podczas ogrzewania i chłodzenia (histereza temperaturowa). Oprócz standardowych metod XRD przeprowadziłem badania technikami DSC oraz zależne od temperatury pomiary SHG metodą proszkową (Kurtz i Perry) w celu potwierdzenia transformacji strukturalnej. Dodatkowo wykonałem obliczenia kwantowo-chemiczne w przybliżeniu DFT dla  $Tl_4HgBr_6$  oraz  $Tl_4CdI_6$ .

#### Prace [A1-A3]

W pracy [A1] główny nacisk został położony na zbadanie temperaturowych zmian struktury krystalograficznej oraz charakteru strukturalnego przejścia fazowego dla monokryształu  $Tl_4HgI_6$  z struktury centrosymetrycznej  $P4/mnc$  do niecentrosymetrycznej  $P4nc$ . Wykorzystane zostały metody dylatometryczne, technika różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz metoda optyczna: fotoindukowana generacja drugiej harmonicznej w zakresie temperatur 300–500 K. Ustaliłem, przy użyciu metody dylatometrycznej (próbka monokrystaliczna), że  $Tl_4HgI_6$  wykazuje zarówno dodatnią, jak i ujemną wartość współczynnika (termicznej) rozszerzalności liniowej. Obszar temperaturowy gwałtownych zmian współczynnika rozszerzalności liniowej (redukcji) jest bardzo mały (tylko 2 – 5 K),

co odpowiada występowaniu transformacji strukturalnej dla monokryształu  $Tl_4HgI_6$  (Rys.3a). Podobny efekt, ale prawie o rząd słabszy zaobserwowałem także w izostrukturalnym  $Tl_4CdI_6$  [H30], Rys. (3b).



Rys. 3, Zależności temperaturowe współczynników rozszerzalności cieplnej dla a)  $Tl_4HgI_6$ , b) histereza termiczna  $Tl_4HgI_6$  c)  $Tl_4CdI_6$  (nieopublikowane)

Należy podkreślić, że w szczególności dla  $Tl_4CdI_6$  problem strukturalnego przejścia fazowego jest w dalszym ciągu dyskusyjny – istnieją prace potwierdzające obserwację przemiany fazowej [ H30, 31, 32], jak i takie, gdzie tego efektu nie zaobserwowano [33].

Dla oceny zachowania się obu kryształów dla temperatur w pobliżu przemiany fazowej wykonaliśmy pomiary fotoindukowanej drugiej harmonicznej metodą przedstawioną w pracy [34], z tą różnicą, że w badaniach kryształów  $Tl_4HgI_6$  oraz  $Tl_4CdI_6$  wykorzystywaliśmy impulsowy laser gazowy na tlenku węgla (CO) o długości fali  $5.5 \mu m$  i jego drugą harmoniczną  $2.75 \mu m$  (w pracy [A1] jest błąd edytorski –zamiast CO jest omyłkowo oznaczenie  $CO_2$ ). Dla  $Tl_4HgI_6$  uzyskałem efekty zgodne z wynikami otrzymanymi przy zastosowaniu stochastycznie modulowanego DSC oraz pomiarami dylatometrycznymi.

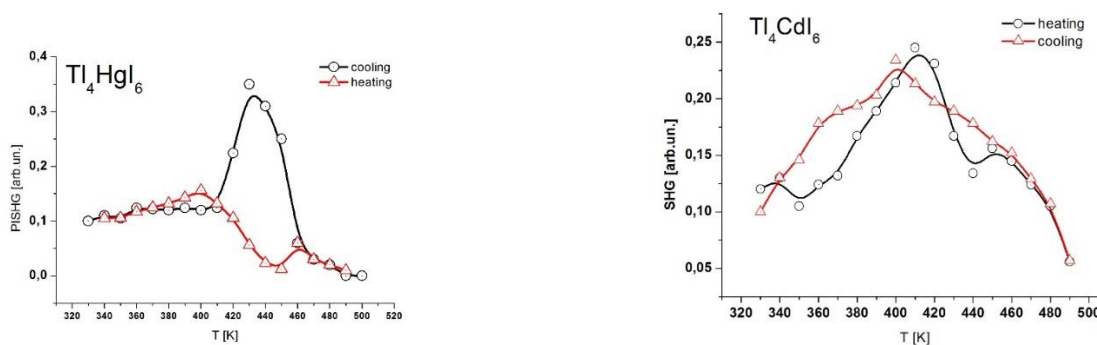


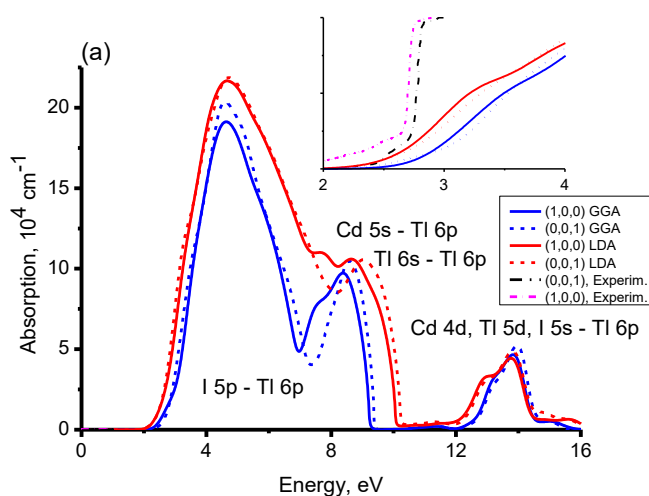
Fig 4. Zależność fotoindukowanej SHG od temperatury dla kryształów a)  $Tl_4HgI_6$  [A1] and b)  $Tl_4CdI_6$ [H31]

Należy podkreślić, że dla  $Tl_4HgI_6$  trzy zastosowane metody wykazały istnienie przejścia fazowego oraz histerezę termiczną, zaś w przypadku  $Tl_4CdI_6$ , gdzie efekt jest dużo słabszy, metoda skaningowej kalorymetrii różnicowej przy wykorzystaniu zaawansowanej metody stochastycznie modulowanego DSC-mimo wielokrotnie powtarzanych prób- nie była w stanie zarejestrować sygnału wskazującego na istnienie przemiany fazowej, dylatomia wskazała anomalię tylko podczas zwiększania temperatury, którą można interpretować jako przejście fazowe, zaś pomiar fotoindukowanej drugiej harmonicznej, wykazał wyraźny wzrost intensywności podczas cykli wzrostu temperatury i chłodzenia, które można interpretować jako strukturalną przemianę fazową z

obserwowaną histerezę termiczną. Zmiany natężenia PISHG w pobliżu punktów krytycznych są ściśle związane z anharmonicznymi oddziaływaniami elektron-fonon odpowiedzialnymi za efekty nieliniowoptyczne [A1]. Ponieważ obserwuje się w dalszym ciągu duże zainteresowanie kryształami  $Tl_4HgI_6$ , głównie ze względu na własności detekcyjne, został skonstruowany diagram fazowy  $HgI_2 - TlI$  [H20] (na bazie 30 stopów o różnym składzie) mając na celu, po pierwsze uzyskać nowe materiały pochodne (roztwór stały) dla zastosowań detekcyjnych, po drugie opracować technologię przemysłową wzrostu kryształów o centymetrowych rozmiarach (uzyskaliśmy monokryształy o średnicy ok 18 mm i długości 80 mm) i po trzecie sprawdzić stabilność mechaniczną powierzchni, higroskopijność uzyskanych kryształów – ważny parametr ze względu na zawartość niebezpiecznych składników takich jak tal i rtęć. Wniosek patentowy dotyczący technologii wzrostu monokryształów  $Tl_4HgI_6$  jest w przygotowaniu. Z wcześniej opublikowanych prac wynikało że  $Tl_4HgI_6$  wykazuje silną anizotropię polaryzowalności. By to potwierdzić wykonałem pomiary fotoindukowanych zmian dwójłomności (laserem  $CO_2$ ) [H20], które wykazały poprawność wcześniejszych przypuszczeń uzyskanych na podstawie analizy struktury elektronowej.

### Praca [A2]

Kontynuacją mojej pracy dotyczącej grupy kryształów  $Tl_4BX_6$  jest artykuł [A2], gdzie prezentuję wyniki obliczeń numerycznych wykonanych metodą funkcjonałów gęstości (DFT) dla kryształu  $Tl_4CdI_6$ . Celem tych badań było nie tylko wyznaczenie parametrów strukturalnych, funkcji optycznych czy też wyjaśnienia źródła obserwowanej przez nas silnej anizotropii. Obliczona zależność współczynnika załamania światła od długości fali została dopasowana do równania Sellmeyera; parametry dopasowania pozwalają na oszacowanie współczynnika załamania światła w szerokim zakresie widmowym od 400 nm do 2000 nm. Porównanie obliczonych i dostępnych wartości eksperymentalnych (dla lasera He-Ne) współczynnika załamania światła oraz dwójłomności dało dobrą zgodność. Liniowe właściwości optyczne wykazują wyraźną anizotropię, co potwierdzają dane doświadczalne. Po raz pierwszy obliczono kompletny zestaw niezależnych składowych stałych sprężystych tensora dla badanego kryształu. Wartości modułów Younga wzdłuż osi krystalograficznych a, b i c potwierdzają również silną anizotropię właściwości elastycznych  $Tl_4CdI_6$ , co jest zgodne z wcześniej opublikowanymi przez mnie wynikami pomiaru współczynnika rozszerzalności cieplnej [H27].



Rys. 5. Obliczone widma absorpcyjne w świetle spolaryzowanym dla  $Tl_4CdI_6$ . Wstawka to eksperymentalne [H27] i obliczone [A2] widma absorpcyjne (w pobliżu krawędzi absorpcji).



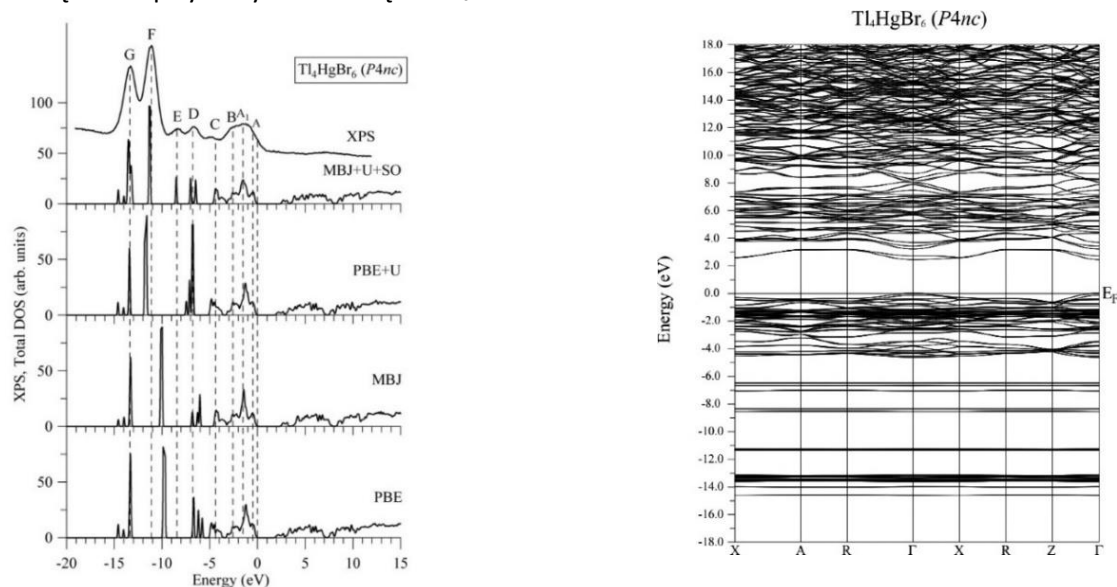
Ciekawym i niespodziewanym rezultatem zakończyły się badania wysokiej jakości kryształu  $Tl_4HgBr_6$ , gdzie zauważyłem pojawienie się bardzo słabego sygnału SHG oraz współczynnika piezoelektrycznego. To skłoniło mnie do wykonania badań strukturalnych, zmierzenia widm XPS, XES, temperaturowej zależności przerwy energetycznej oraz absorpcji dwufotonowej [H27]. Wcześniej zakładano, że w temperaturze pokojowej kryształ  $Tl_4HgBr_6$  ma strukturę centrosymetryczną  $P4mnc$ , co wykluczało możliwość pojawienia się SHG czy też efektu piezoelektrycznego. Stąd praca [A3] jest konsekwencją moich wcześniejszych badań i ustaleń prezentowanych w [H27], powtórnego określenia grupy przestrzennej opisującej  $Tl_4HgBr_6$ , gdzie wykazaliśmy, że struktura krystalograficzna w temperaturze pokojowej jest inna niż wcześniej uważano.

Podobnie, moje ostatnie badania [H19] pokazały, że wysokiej jakości (o minimalnej zawartości defektów)  $Tl_4HgI_6$  krystalizuje w niecentrosymetrycznej grupie przestrzennej  $P4nc$ ; chociaż pierwotnie zakładano że ten kryształ posiada strukturę centrosymetryczną  $P4/mnc$ . Obie struktury opisujące kryształ  $Tl_4BX_6$  bardzo podobnie dopasowują się do dyfraktogramu i nie można ich jednoznacznie rozróżnić wyłącznie na podstawie pomiarów XRPD (rentgenowska dyfrakcja proszkowa). Dlatego w takich przypadkach dodatkowe pomiary np. termogravimetryczne DSC, dielektryczne czy też czułe na zmianę strukturalną (w szczególności CS-NCS) właściwości NLO mogą pozwolić na potwierdzenie występowania lub zmiany struktury niecentrosymetrycznej podczas obserwacji ewentualnego przejścia fazowego. Analogiczna sytuacja występuje w przypadku  $Tl_4HgBr_6$ . Niestety, także w tym przypadku dyfraktogram (XRD) dla  $Tl_4HgBr_6$  jest również dobrze opisany w obu wyżej wymienionych grupach przestrzennych, mianowicie  $P4nc$  i  $P4/mnc$ , dlatego żadna z nich nie może być preferowana opierając się tylko na danych rentgenowskich (technika proszkowa). Dlatego, dodatkowo przeprowadziliśmy badania NLO, których wyniki potwierdzają istnienie niecentrosymetrycznej struktury  $Tl_4HgBr_6$  ze względu na pojawienie się słabego efektu SHG (0,4–0,5 pm / V) i własności piezoelektrycznych (współczynnik piezoelektryczny na poziomie 0,9 pm / V). Przedstawione powyżej dane pozwalają więc stwierdzić, że  $Tl_4HgBr_6$  krystalizuje w niecentrosymetrycznej grupie przestrzennej  $P4nc$  (parametry komórki elementarnej  $a = 8,9539(8)$  i  $c = 8,7884(8)$  Å) i jest izostrukuralny względem związku  $Tl_4HgI_6$ .

Ponieważ wcześniej w naszej grupie badawczej zostały wykonane obliczenia DFT struktury pasmowej dla kryształu  $Tl_4HgBr_6$  przyjmując centrosymetryczną grupę przestrzenną  $P4/mnc$  (no. 128) z stałymi sieciowymi  $a = 8.9539(8)$  Å and  $c = 8.7883(8)$  Å by sprawdzić jaki wpływ na własności elektronowe i funkcje optyczne ma zmiana symetrii, w pracy [A3] wykonałem obliczenia metodą DFT (*Wien2k*) w podejściu MBJ+U+SO (zmodyfikowany potencjał Becke-Johnson + U+ oddziaływanie spin orbita) dla monokryształu  $Tl_4HgBr_6$ , gdzie założyłem istnienie słabej niecentrosymetryczności (grupa przestrzenna  $P4nc$ ).

Wykonane obliczenia [A3] wskazują na znaczącą różnicę między moimi obliczeniami przy wykorzystaniu funkcjonału korelacyjno-wymiennego meta-GGA Becke-Johnson + U + SO i założeniu struktury krystalicznej opisywanej grupą przestrzenną  $P4nc$ , a wcześniejszymi obliczeniami Brika i in. [35] (CASTEP), gdzie zastosowano funkcjonał korelacyjno-wymienny PBE i centrosymetryczną strukturę krystaliczną opisywanej grupą przestrzenną  $P4/mnc$ . Jak łatwo zauważyć, z porównania wyników obu prac, zgodność obliczonego widma absorpcji z danymi eksperymentalnymi i wydaje się lepsza w tym ostatnim przypadku niż dla moich obliczeń. Może to być konsekwencją zastosowania operatora skalowania w ref. [34], którego użyto dla „ręcznego” dopasowania szerokości optycznej przerwy energetycznej. Z drugiej strony, moje obliczenia są w znacznie lepszej zbieżności z eksperymentami XPS i rzeczywistym rozkładem pasm energetycznych, wyznaczeniem wartości

przerwy wzbronionej, niż wcześniejsze obliczenia [35]. Należy jeszcze raz podkreślić, że struktury kryształów opisywane P4nc oraz P4/mnc są bardzo zbliżone i lepsza zgodność obliczeń z eksperymentem może być dodatkowym argumentem za wyborem prawidłowej struktury. Ponadto, zdecydowanie większa zgodność moich obliczeń z eksperymentem (bez stosowania operatora skalowania) mogą być wskazówką dotyczącą wyboru typu podejścia w ramach DFT dla stosowania do obliczeń związków opisywanych formułą  $Tl_4BX_6$ .



Rys 6. Gęstości stanów DOS obliczone dla kryształu  $Tl_4HgBr_6$  w ramach PBE, PBE + U, MBJ i MBJ + U + SO porównano na wspólnej skali energetycznej z widmem pasma walencyjnego XPS.

Dodatkowo, niewielkie różnice w strukturze, jednak możliwe do zaobserwowania w przeprowadzonym eksperymencie numerycznym, wskazujące na istnienie słabej acentryczności mogą mieć kluczowe znaczenie dla przyszłych, bardziej szczegółowych badań metodami chemii kwantowej materiałów. W artykule [A3] zawarta jest także szczegółowa dyskusja dotycząca porównania i analizy rezultatów uzyskanych przy wykorzystaniu innych potencjałów (PBE, PBE +poprawka korelacyjna Hubbarda, MBJ) dla kryształu  $Tl_4HgBr_6$ , by pokazać które podejście jest najbardziej efektywne i jednocześnie zgodne z pomiarami XPS (Rys. 6).

Praca [A3] zawiera także rezultaty obliczeń właściwości optycznych (współczynnik absorpcji, funkcja dielektryczna, widmo strat energii elektronów, współczynnik załamania światła, współczynnik ekstynkcji i dyspersje współczynnika odbicia światła). Na podstawie obliczeń i analizy widm XPS wyjaśniłem, że źródłem obserwowanej słabej acentryczności są zdelokalizowane górne poziomy energetyczne pasma walencyjnego pochodzącego od stanów p atomów Br. Podsumowując: wykonując obliczenia DFT przy założeniu struktury niecentrosymetrycznej P4nc, przy wykorzystaniu zmodyfikowanego potencjału Becke-Johnson + U+ SO dla kryształu  $Tl_4HgBr_6$ , uzyskałem doskonałą zgodność eksperymentem (szerokość przerwy wzbronionej i wcześniej zmierzone [H27] widmo pasma walencyjnego XPS tego związku). Wyniki moich obliczeń w połączeniu z obserwowaną SHG i efektem piezoelektrycznego [H19] są wystarczającym potwierdzeniem słabej niecentrosymetryczności  $Tl_4HgBr_6$ .

## Potrójne kryształy chalcogenkowe

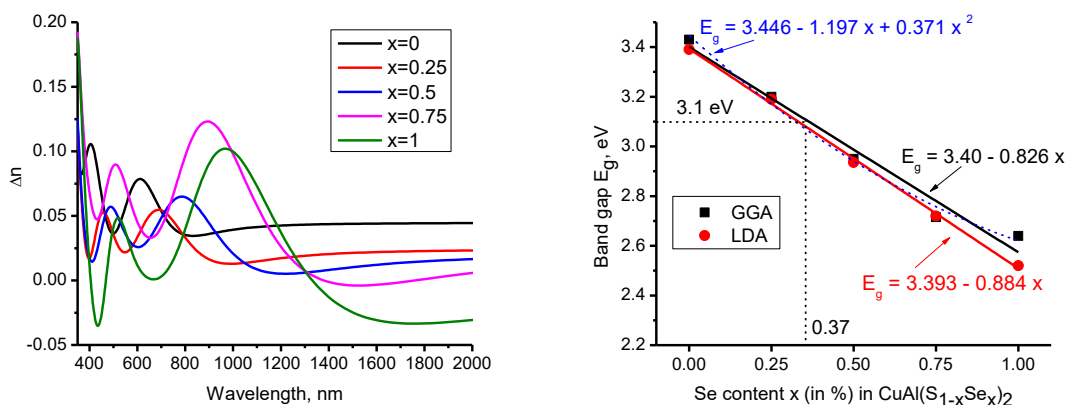
Drugą grupą badanych materiałów były związki zawierające w składzie chemicznym pierwiastki metali przejściowych należących do grup 11 i 12 ( Cu, Ag, Zn, Cd, Hg ), grupy 13 ( bor - półmetal, metale: glin, gal, ind i tal), grupy 14 (półmetale Si i Ge oraz metale Sn i Pb) i chalcogeny - pierwiastki chemiczne grupy 16 ( siarka, selen, tellur). Kryształy chalcogenkowe są najbardziej obiecującymi spośród dużej liczby optoelektronicznych materiałów krystalicznych do wykorzystania w zakresie średniej podczerwieni. Wynika to z faktu, że chalcogenki mają wysokie wartości anharmonizmów fononowych, które sprzyjają fotoindukowanym efektom optycznym.

### Artykuł [A4]

Praca [A4] jest przykładem skutecznego zastosowania metod obliczeniowych w przybliżeniu DFT dla wyznaczenia korelacji pomiędzy zmianami składu chemicznego a własnościami elektronowymi i funkcjami optycznymi materiałów chalcogenkowych. Jako materiał badawczy został wybrany roztwór stały  $CuAl(S_{1-x}Se_x)_2$ , ponieważ po pierwsze jest interesujący dla zastosowań w ogniwach słonecznych, a po drugie, istnieją dane eksperymentalne pozwalające na weryfikację obliczeń. Dodatkowo występuje anizotropia. W artykule przedstawiłem szczegółowe wyniki obliczeń własności strukturalnych, elektronowych i optycznych dla roztworów stałych postaci  $CuAl(S_{1-x}Se_x)_2$  w całym zakresie zmienności stężenia Se - od  $x = 0$  do  $x = 1$ . Obliczenia wykonałem wykorzystując program CASTEP. Efekty korelacyjno-wymienne uwzględniłem stosując funkcjonal PBE w uogólnionym przybliżeniu gradientowym (GGA).

Pokazałem, że obliczone stałe sieciowe, szerokość pasma wzbronionego (przerwa energetyczna) Rys. 7b i anizotropowe współczynniki załamania światła są funkcjami liniowymi w funkcji stężenia Se. Zależności liniowe pomiędzy parametrami strukturalnymi i funkcjami optycznymi a parametrem  $x$  determinującym skład chemiczny ( i dodatkowo przedstawione w postaci numerycznej) pozwalają na szybkie i wiarygodne oszacowanie wszystkich tych wielkości dla dowolnej kompozycji, w pełnym zakresie wartości  $x$  : od 0 do 1. Rezultaty obliczeń zostały porównane z dostępnymi danymi doświadczalnymi (dla kilku stężeń) i wykazują bardzo dobrą zgodność co daje możliwość wiarygodnego wyznaczenia zasadniczych stałych materiałowych (stałe sieciowe, szerokość przerwy energetycznej, współczynnik załamania, dwójłomność) dla dowolnego składu chemicznego roztworów stałych  $CuAl(S_{1-x}Se_x)_2$ , co jest bardzo ważne dla materiałów inżynierskich o wymaganych właściwościach. Zaproponowana w tym artykule metoda modelowania właściwości w zależności od wzajemnego stężenia chalcogenów S-Se, daje lepszą kompatybilność z eksperymentem niż wcześniejsze obliczenia znane z literatury. To pozwala też na rozwiązanie zagadnienia odwrotnego tzn. możliwości określenia jaki powinien być skład chemiczny  $CuAl(S_{1-x}Se_x)_2$ , by otrzymać materiał o pożądanych parametrach optoelektronicznych. Prezentowana metodologia może być łatwo rozszerzona na inne podobne związki.

Analizując zachowanie funkcji optycznych dla różnych zawartości selenu uzyskaliśmy interesujący rezultat dotyczący spektralnej zależności dwójłomności Rys.7a) , gdzie zaobserwowaliśmy, że jej maksimum przesuwają się w kierunku większej długości fali wraz ze wzrostem zawartości Se, co może być wyjaśnione równoczesnym zmniejszaniem się szerokości pasma wzbronionego. Drugim niespodziewanym efektem jest zmiana znaku dwójłomności występująca tylko dla granicznego składu  $CuAlSe_2$  ( $x=1$ ). Ewentualne potwierdzenie eksperymentalne tego efektu będzie możliwe po pozyskaniu odpowiedniej wielkości próbki monokrystalicznej.



Rys. 7 a) Zależność spektralna współczynnika dwójmnośności, b) zależność szerokości przerwy energetycznej od składu chemicznego dla  $\text{CuAl}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ , [A4]

Oprócz **A4**, artykuły [ H37, H33, H29, H28, H22, H21, H11, H1] zawierają rezultaty badań dotyczących wpływu izowalencyjnego postawienia na własności strukturalne, elektronowe i optyczne w kryształach chalcogenkowych.

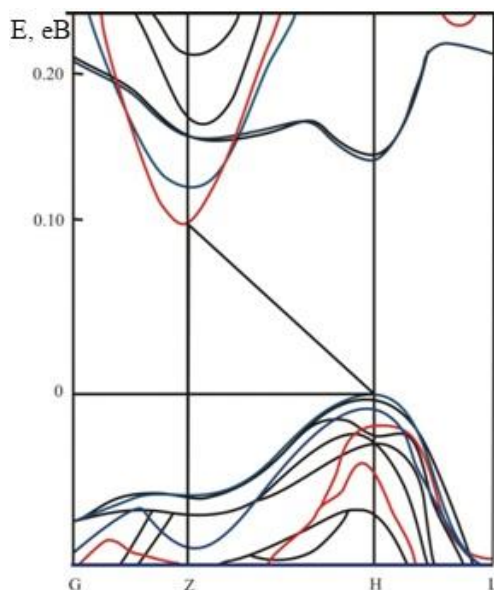
### Praca [A5]

Trójskładnikowe półprzewodniki o strukturze warstwowej, takie jak chalcogenki z metalami lub półmetalami grup 13 i 14 ( $\text{TlGaS}_2$ ,  $\text{TlInS}_2$ ,  $\text{TlGaSe}_2$  i  $\text{TlInSe}_2$ ) zostały już dokładnie zbadane w wielu pracach. Okazały się interesującymi materiałami dla zastosowań jako materiały optoelektroniczne i w ogniwach słonecznych. Możliwości dostosowania ich własności pod kątem potencjalnych zastosowań jest tematem artykułu [A5].

Potwierdzeniem eksperymentalnym wcześniejszych rozważań: czy manipulując składem czteroskładnikowego (formalnie trójskładnikowy tylko z częściowym izowalencyjnym podstawieniem) kryształu chalcogenkowego można wpływać na stałe materiałowe i pośrednio na własności optyczne? - są wyniki moich badań dla  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}(\text{Si,Ge})_x\text{Se}_2$  prezentowane w niniejszej pracy. W artykule [A4] modyfikowałem część anionową ( $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ ), a tutaj rozważam wpływ zmian kationowych. Praca [A5] jest kontynuacją mojego wcześniejszego zainteresowania tą grupą materiałów [H29], gdzie zajmowałem się dwufotonową absorpcją serii mono i nano kryształów chalcogenkowych  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ . W obecnej pracy skupiłem się na własnościach fotonoprzewodnictwa i badaniach jego kinetyki, zależnych zarówno od składu chemicznego jak i temperatury. Dla wyjaśnienia obserwowanych zależności dotyczących wpływu składu chemicznego (zmiany układu kationowego) na własności zostały przeprowadzone symulacje metodą DFT. Ponieważ ważnym aspektem dla związków chalcogenkowych (w szczególności zawierających niebezpieczny tal) jest ich trwałość i higroskopijność zostały przeprowadzone badania XPS, które oprócz zasadniczego celu, jakim było zbadanie struktury elektronowej, potwierdziły niską higroskopijność tych kryształów. Wykorzystując wcześniejsze dane krystalograficzne, wykonałem obliczenia struktury poziomów energetycznych w pobliżu górnej części pasma walencyjnego i dna pasma przewodnictwa w przestrzeni odwrotnej  $k$  metodą dynamiki molekularnej (Rys. 8).

W pracy [A5] okazałem, że nawet niewielkie domieszkowanie Ge prowadzi do gwałtownych zmian w rozkładzie poziomów energetycznych w pobliżu górnej części pasma walencyjnego i dna pasma przewodnictwa. W tym przypadku przerwa energetyczna jest przekształcana pośrednio z prostej znajdującej się w pobliżu punktu H strefy Brillouina na skośną H-Z. Ponadto obserwowana, znacząca

zmiana szerokości pasma wzbronionego badanych związków może być również powiązana z statystycznym podstawieniem atomów Tl, In przez Si lub Ge atomów i wzrost koncentracji defektów (głównie wakanse).



Rys. 8. Struktura pasmowa  $Tl_{1-x}In_{1-x}Ge_xSe_2$ . Niebieska linia odpowiada  $x=0.1$ , czerwona  $x=0.2$ , zaś czarna  $TlInSe_2$ .

Ponieważ szerokość pasma wzbronionego badanych związków jest określona przez strukturę zewnętrznych powłok elektronowych półprzewodnika, które tworzone są przez zdelokalizowane stany p pasma walencyjnego oraz przez stany s- (chalkogenkowe Se -4p) i d-kationowe w paśmie przewodnictwa, zależy ona od zawartości procentowej postawianego Si lub Ge, lokalnej konfiguracji atomów (takich jak struktura krystaliczna, parametry sieci) i natury wiązań chemicznych. Zmieniając skład roztworu stałego i lokalną konfigurację atomów, możliwe jest skuteczne zarządzanie zmianą szerokości pasma wzbronionego związków.

Ponadto, jak łatwo zauważyć, efektywne masy nośników w domieszkowanych kryształach są znacznie mniejsze. Zatem ich mobilność definiująca własności transportu, w tym fotoprzewodnictwo, będzie także zasadniczo inna. Obserwowane przesunięcie widm fotoprzewodnictwa wraz ze wzrostem poziomu domieszkowania w kierunku mniejszych długości fali wskazuje na zmniejszenie się szerokości pasma wzbronionego. Podobną sytuację zaobserwowaliśmy wcześniej dla kryształów  $Tl_{1-x}In_{1-x}Ge_xSe_2$ . Sugeruje się, że wysoka wartość fotoprzewodnictwa związana jest z zlokalizowanymi poziomami akceptorowymi występującymi w częściowo nieuporządkowanych półprzewodnikach. Tak więc wyniki eksperymentalne wykazały, że dzięki częściowemu zastąpieniu atomów indu atomami krzemu można znacząco zmodyfikować widma fotoprzewodnictwa kryształów i zarządzać pozycją maksimum prądu fotoelektrycznego, którego położenie i wartość również silnie zależy od temperatury. W pracy [A5] szczegółowo rozważamy także kinetykę (narastanie i zanik) foto-prądu zarówno w zależności od składu jak i temperatury.

W wskazany powyżej sposób, przez manipulację składem części kationowej, można otrzymywać nowe materiały o wymaganej szerokości pasma dla różnych zastosowań, mobilności nośników i efektywnych mas, co pozwala rozszerzyć granice zastosowania tych związków.

Kolejna praca [A6] również dotyczy badania wpływu modyfikacji składu chemicznego kryształu  $TlGaSe_2$  na jego własności.

## Artykuł [A6]

Ze względu na silnie anizotropową strukturę krystalograficzną, ferroelektryczny półprzewodnik  $\text{TlGaSe}_2$  (struktura warstwowa) posiada wiele interesujących własności: obserwowane w niskich temperaturach przejścia fazowe powiązane z gwałtownymi zmianami własności elektronowych, fazy niewspółmierne, czy też występujące defekty, wpływające na jego właściwości powodują, że jest w dalszym ciągu ważnym obiektem dla badań podstawowych [35], mającym szerokie zastosowanie jako detektor promieniowania począwszy od rentgenowskiego, przez UV do IR. Kryształ ten ma też zastosowanie jako element ogniw słonecznych czy też jako termoelektryk.

Interesującym zarówno z punktu widzenia badań fundamentalnych jak i potencjalnych zastosowań jest sprawdzenie możliwości manipulowania szerokością pasma wzbronionego i jego zależnością od temperatury przez zmianę składu chemicznego. Dotychczas większość wysiłków była skierowana na izo-walencyjne podstawienia za Ga lub Se. Jednak te metody całkowicie zmieniają jego unikalne własności. Celem pracy [A6] było modyfikowanie kryształu potrójnego  $\text{TlGaSe}_2$  przez domieszkowanie (5% mol) metalami przejściowymi z grupy 12 (Zn, Cd, Hg) i zbadanie właściwości przerwy energetycznej.

W pracy [A6] zbadano dyspersję współczynnika absorpcji w zakresie temperatur 100-300 K. W rezultacie wyznaczona szerokość pasma wzbronionego jest mniejsza dla przejść skośnych (w porównaniu do prostego), niezależnie od składu chemicznego poszczególnych próbek. Domieszkowanie  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  prowadzi do niewielkiego spadku wartości zarówno przerwy wzbronionej prostej jak i skośnej (Rys. 9) w kryształach  $\text{TlGaSe}_2$ .

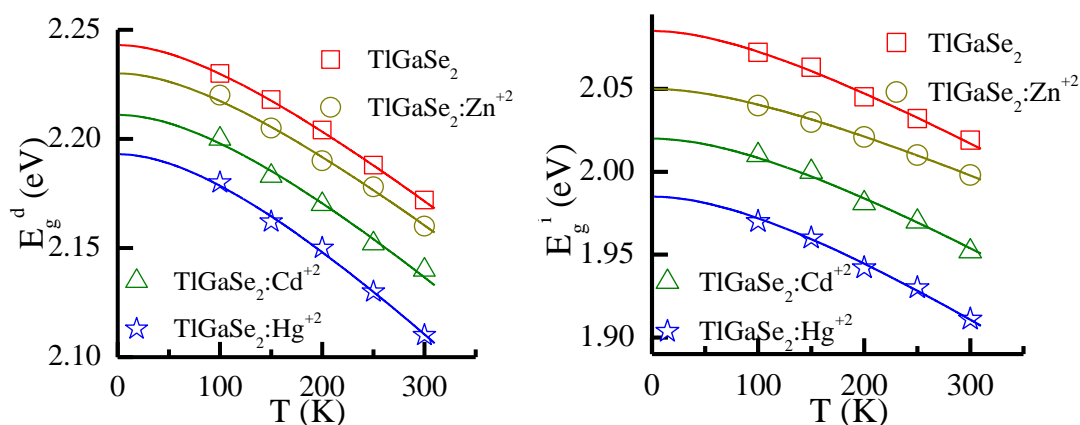


Fig. 9. Zależność temperaturowa przerwy wzbronionej prostej ( $E_g^d$ ) i skośnej ( $E_g^i$ )

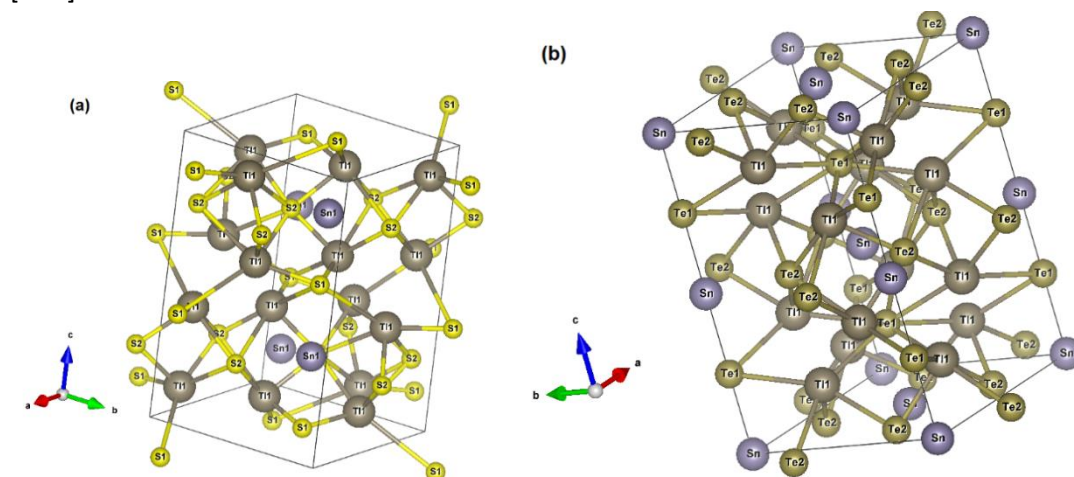
Przeprowadziłem wszechstronne badania by wskazać dominujące procesy, które formują kształt pasma przy krawędzi absorpcji. Wyjaśniłem wpływ niewielkiego braku stechiometrii, defektów własnych oraz domieszkowania. Szczegółowy opis właściwości pasma wzbronionego wraz z zależnościami temperatury ma kluczowe znaczenie dla dalszych badań własności nieliniowo-optycznych, zastosowania jako detektorów i termoelektryczności. Planowane dalsze badania to obliczenia struktury elektronowej, pomiary własności nieliniowo-optycznych, fotoprzewodnictwa oraz termoelektrycznych by określić jak zmiany składu (i szerokości przerwy wzbronionej) wpływają na właściwości domieszkowanego  $\text{TlGaSe}_2$ . Praca [A6] pokazuje, jak wiele

informacji dotyczących struktury, defektów i zachodzących procesów elektronowych można otrzymać badając temperaturowe zmiany współczynnika absorpcji kryształach chalcogenkowych.

### Artykuł [A7]

Wśród związków  $Tl-B^{XIV,XV}-C^{XVI}$  na szczególną uwagę zasługują, ze względu na ich obiecujące właściwości chemiczne, optyczne i półprzewodnikowe, w szczególności parametry optyczne w zakresie widma w podczerwieni chalcogenki zawierające metale Tl i Sn. Związki te oraz oparte na nich roztwory stałe są ważnymi materiałami dla nowoczesnej optoelektroniki w zakresie podczerwieni (IR), diod LED i fotodetektorów (działających w zakresach widmowych średniego i dalekiego podczerwieni), urządzeń fotowoltaicznych. Chalcogenki binarne  $MeX$  i trójskładnikowe  $Tl_4MeX_3$  ( $Me = Sn, Pb$ ;  $X = S, Se, Te$ ) wykazują również dobre właściwości termoelektryczne i charakteryzują się niską składową fononową przewodności cieplnej. Należy również wspomnieć, że monokryształy  $Tl_4SnX_3$  są interesujące dla wielu zastosowań ze względu na ich stosunkowo dobrą (do 80%) transparentność w zakresie widmowym IR.

Badania własności anizotropowych chalcogenkowych kryształów potrójnych są kontynuowane w niniejszej pracy, gdzie opisujemy technologię wzrostu monokryształów  $Tl_4SnTe_3$  i  $Tl_4SnS_3$ , prezentując spektralną zależność współczynnika odbicia oraz szczegółowe obliczenia struktury elektronowej wraz z funkcjami optycznymi. W szczególności, dla wyjaśnienia rezultatów eksperymentów wykonane zostały obliczenia w przybliżeniu funkcjonałów gęstości (DFT). Ponieważ oba kryształy charakteryzują się stosunkowo niewielkimi wartościami przerwy energetycznej, by ocenić rolę efektów ekranowania obliczenia wykonane zostały w przybliżeniu GGA jak i LDA. W obu kryształach zasadniczy wpływ na właściwości optyczne mają kationy Tl, które generują rozkład anionów (Rys. 10), który wymusza współistnienie kowalencyjnych i jonowych wiązań chemicznych [H19].



Rys.10. Struktura kryształów  $Tl_4SnS_3$  (a) i  $Tl_4SnTe_3$  (b).

Należy zauważyć, że oba kryształy (w przeciwieństwie do rozważanych wcześniej izostrukturalnych halidków  $Tl_4BX_6$ ) mają różne symetrie.  $Tl_4SnS_3$  posiada symetrię  $P4/ncc$  zaś  $Tl_4SnTe_3$   $I4/mcm$ . Może to być związane z różnicą promieni jonowych lub/i innym rodzajem obu chalcogenków: tellur to półmetal i w przeciwieństwie do siarki wykazuje zarówno właściwości metali, jak i niemetali. Zbadanie struktury pasmowej i spektralnej zależności funkcji optycznych wykorzystałem dla wyjaśnienia źródła słabej anizotropii w obu kryształach i rozstrzygnięcia: dlaczego zamiana anionów, tj. telluru przez siarkę, zasadniczo zmienia właściwości strukturalne i optyczne.

Jak wiadomo, ruchliwość nośników ładunku w pobliżu krawędzi absorpcji odgrywa główną rolę w użyteczności kryształów dla zastosowań optoelektronicznych. Położenie krawędzi absorpcji jest nie tylko odpowiedzialne za własności optyczne w bliskiej podczerwieni; w szczególności głębokie stany elektronowe ujawniają się w widmach ultrafioletowych (UV). Spektralna zależność anizotropii tych związków jest ściśle związana z anizotropią mobilności nośnika, rozkładem gęstości elektronowej i związaną z nią anizotropią optyczną.

Przeprowadzona analiza struktury elektronowej wskazuje na zasadnicze różnice między rezultatami otrzymanymi metodami DFT/GGA i DFT/LDA, co potwierdza kluczową rolę efektów ekranowania w obu kryształach. Może to być konsekwencją stosunkowo niewielkiej przerwy energetycznej ( $\ll 1$  eV) i znacznego udziału efektów korelacyjno-wymiennych.

W przypadku  $Tl_4SnS_3$  wierzchołek pasma walencyjnego znajduje się w pobliżu punktu G-BZ, a dół pasma przewodnictwa znajduje się w kierunku G-Z strefy Brillouina (BZ). Dlatego też przerwa energetyczna jest typu skośnego, co oznacza udział fononów sieciowych w absorpcji światła. Ten ostatni może mieć istotny wkład w odpowiednie widma optyczne. Ponieważ pasmo wzbronione znajduje się w zakresie widmowym IR, udział fononów w procesach absorpcji światła jest szczególnie ważny dla zjawisk indukowanych IR i może również odgrywać pewną rolę w pojawieniu się acentryczności gęstości ładunku opisaną przez rozkład biegunowy (polarny) tensora trzeciego rzędu podobnie jak fononowe składowe anharmoniczne.

Innym ważnym efektem zaobserwowanym w  $Tl_4SnS_3$  jest wyraźna różnica w dyspersji stanów energetycznych w pobliżu szczytu pasma walencyjnego (dziur) i dna pasma przewodzenia (elektronów). Największą dyspersję obserwuje się w pobliżu kierunku BZ M-G-Z  $Tl_4SnS_3$ , zaś najmniejsze różnice (ze słabszą dyspersją) są widoczne wzdłuż kierunku R-X BZ. Odzwierciedla to anizotropię wiązań chemicznych i rozkładów gęstości elektronów w różnych kierunkach. Ta anizotropia jest ściśle związana z anizotropią krystalograficzną opisaną wcześniej. Ponadto, analiza niskich poziomów energetycznych (do  $\sim 2$  eV), wskazuje, że nie ma żadnych dodatkowych przerw energetycznych między pasmami walencyjnym i przewodnictwa. Takie ukształtowanie stanów energetycznych dodatkowo sprzyja anizotropii gęstości ładunków i funkcji optycznych.

W porównaniu do  $Tl_4SnS_3$ , w kryształach  $Tl_4SnTe_3$  szerokość przerwy energetycznej jest zdecydowanie mniejsza i wynosi 0,027 eV (GGA) i 0,045 eV (LDA). Ogólnie rzecz biorąc, dyspersja jest tutaj silniejsza, co odzwierciedla większą mobilność dziur i elektronów. Przerwa energetyczna jest typu prostego z maksimum pasma walencyjnego i minimum pasma przewodzenia usytuowanym w pobliżu punktu G BZ. Należy podkreślić, w obu kryształach wielkości przerw energetycznych dla niektórych punktów symetrii BZ mogą być znaczące i dochodzić nawet do 2 eV.

Aby jeszcze lepiej zrozumieć istotę źródła anizotropii, jej wpływu na funkcje optyczne oraz wyjaśnić zależność spektralną współczynnika odbicia wykonałem również obliczenia gęstości elektronowej stanów energetycznych (DOS) oraz rozkład gęstości ładunku w przestrzeni między atomami dla obu badanych kryształów.

W rezultacie obliczone zależności spektralne współczynników odbicia dla obu kryształów w stosunku do wyników eksperymentalnych mają bardzo zbliżony kształt, jednak w zależnościach eksperymentalnych obserwuje się większe przesunięcie w skali energii pomiędzy widmami dla  $Tl_4SnTe_3$  i  $Tl_4SnS_3$ . Różnice te mogą odzwierciedlać większą polaryzowalność anionów Te w odniesieniu do S i większą liczbę efektywnych fononów uczestniczących w rozszerzeniu widmowym przez oddziaływanie elektron-fonon, szczególnie w pobliżu krawędzi pochłonięcia.



Wyniki pracy [A7] pokazują, że dalsze poszukiwania nowych związków, efektywnych dla zastosowań w zakresie spektralnym bliskiej i dalekiej podczerwieni, powinny być ukierunkowane na manipulację hybrydyzacją wiązań chemicznych (określanej przez wzajemną relację jonowość-kowalencję), która z kolei wpływa na dyspersję górnego pasma walencyjnego i dolnych poziomów pasma przewodnictwa.

### Kryształy poczwórne: Artykuły [A8, A9, A10, A11, A12]

Jak pokazują wyniki prac A4-A6 Rozszerzenie ilości komponentów w kryształach chalcogenkowych daje zdecydowanie większe możliwości dokonywania modyfikacji składu i tym samym wpływania na własności optyczne, nieliniowoptyczne oraz fotoprzewodnictwo [37]. Jest wiele przykładów [38-40], potwierdzających tezę, że zwiększenie ilości składników zdecydowanie polepsza oczekiwane własności kryształów chalcogenkowych. W moich artykułach prezentowane są informacje dotyczące syntezy, struktury oraz rezultaty pomiarów optycznych czteroskładnikowych kryształów chalcogenkowych Ag-(Ga-In)-(S-Ge) – (S-Se) [A11] w tym nowo syntezowane typu 2-2-1-6  $Ag_2Ga_2SiSe_6$  [A8] oraz  $Ag_2Ga_2SiS_6$  [A9]. Podstawowe informacje o badanych kryształach zawiera Tab.1. Kryształy  $Ag_2Ga_2SiSe_6$  oraz  $Ag_2Ga_2SiS_6$  zostały zsyntezowane przez nas po raz pierwszy i ich strukturalne dane są umieszczone w bazie CSD pod numerami 431487 oraz 431488. W pracach [A8, A9, A10, A11, A12] po pierwsze zbadałem jak:

- zwiększenie ilości składników ( w relacji do poprzednich prac gdzie liczba wynosiła 3),
- zmiana składu – „matrycy”, w której są umieszczone są chalcogenki
- zamiana Siarki na Selen

wpływają na własności fizyczne nowych kryształów w szczególności fotoprzewodnictwo i własności optyczne, w tym efekty nieliniowoptyczne.

Tab1. Podstawowe dane strukturalne oraz szerokość przerwy energetycznej badanych kryształów

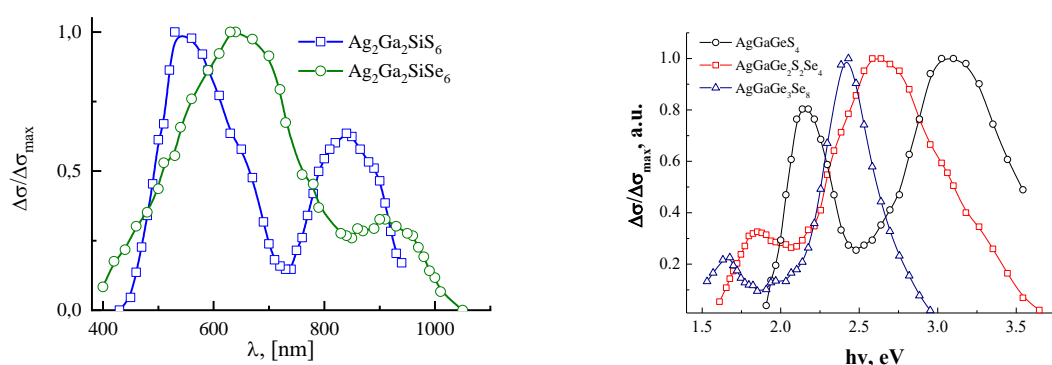
Kryształ	Grupa symetrii	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$E_g, \text{eV}$	$\beta \cdot 10^{-4}$ eV/K
$AgGaGeS_4$	Fdd2	12,4108	23,7787	7,1353	2,83	-8,5
$Ag_2Ga_2SiSe_6$	I-42d	5,9021	5,9021	10,4112	1,96	-8,5
$Ag_2Ga_2SiS_6$	I-42d	5,7165	5,7165	9,8024	2,35	-4,0
$PbGa_2GeS_6$	Fdd2	45,199(2)	7,2838	11,6019(4)	2,37	
$PbGa_2GeSe_6$	Fdd2	47.135(16)	7.578(3)	12.161(4)	2,17	
$AgGaGe_3Se_8$	Fdd2	12,4423	23,820	7,1403	2,18	-8,5
$Ag_2In_2SiSe_6$	Cc	12,6683	7,4565 $\beta = 109,286$	12,6133	1,68	-4,0
$Ag_2In_2SiS_6$	Cc	12,1379	7,1681, $\beta = 109,252$	12,1171	2,00	-5,5
$Ag_2In_2GeSe_6$	Cc	12,692	7,492 $\beta = 109,50$	12,644	1,55	-3,5
$Ag_2In_2GeS_6$	Cc	12,2089	7,2115 $\beta = 109,508$	12,1978	1,96	-4,0
$AgCd_2GaS_4$	Pmn2 <sub>1</sub>	8,1549	6,8989	6,5932	2,15	

$$\beta = \frac{E_g(T_1) - E_g(T_2)}{T_2 - T_1}$$

Ponieważ w kwestii wzrostu kryształów mój wkład ograniczył się do wskazania potencjalnych kierunków poszukiwań i rozważenie możliwości syntezy nowych czteroskładnikowych – rozszerzających/modyfikujących własności  $\text{AgGa}(\text{Se-S})_2$  (znanych nieliniowoptycznych) kryształów, dlatego pomijam w rozważaniach część technologiczną. Jest ona szczegółowo przedstawiona w moich publikacjach A6-A12 oraz artykułach umieszczonych na liście H.

### Fotoprzewodnictwo i fotoindukowana piezoelektryczność

Przeprowadziłem badanie rozkładu widmowego fotoprzewodnictwa dla powyższych kryształów. Oprócz wskazanych prac, rezultaty badań fotoprzewodnictwa kryształów poczwórnych zawierają także artykuły [H30, H33, H35, H36] Przykładowe zależności są prezentowane na Rys. 11.



Rys11. Zależność spektralna fotoprzewodnictwa a) [A8,A9], b) [A11]

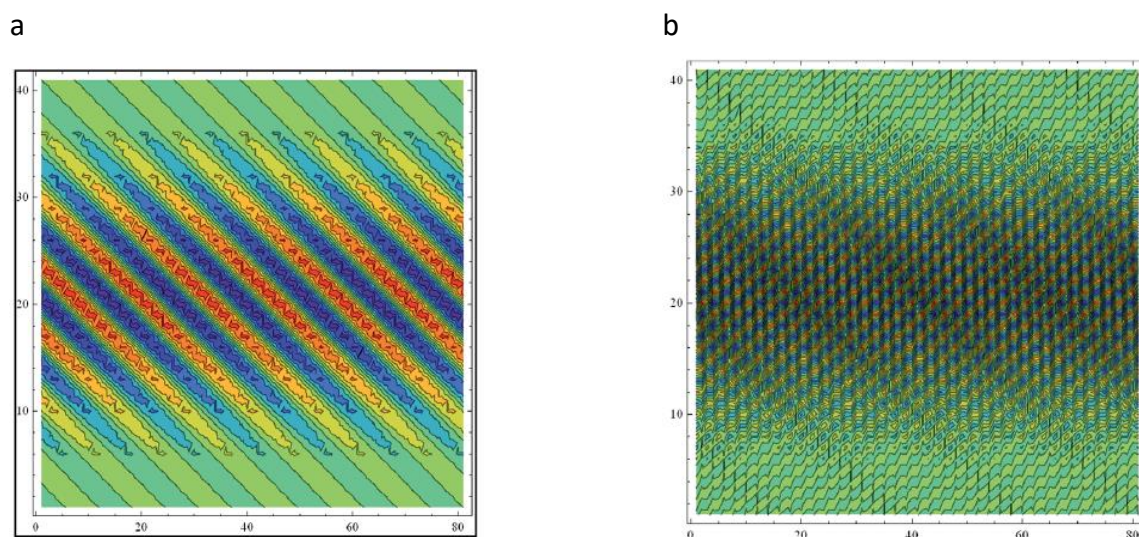
Cechą charakterystyczną rozkładów widmowych fotoprzewodnictwa dla wszystkich badanych kryształów jest obecność dwóch maksimum fotoprzewodnictwa [A8- A12]. Pierwsze maksimum leży w obszarze pasma absorpcyjnego i odpowiada energii, która dobrze pokrywa się z szerokością pasma wzbronionego. Drugie maksimum jest efektem wzbudzenia elektronów światłem z pasma walencyjnego do częściowo wypełnionych poziomów energetycznych (pułapkowych) leżących wewnątrz przerwy energetycznej, po czym następuje termiczna jonizacja do pasma przewodnictwa. Wraz ze obniżaniem temperatury (i odpowiednio, spadkiem prawdopodobieństwa termicznej jonizacji elektronów), zmniejsza się intensywność maksimum fotoprzewodnictwa domieszkowego. Dla materiałów chalcogenkowych  $\text{AgIn}(\text{Ga})\text{S}(\text{Se}) - \text{Si}(\text{Ge})\text{S}(\text{Se})$  [A11] w wysokich temperaturach obserwujemy termiczne zmniejszenie światłoczułości, które jest związane ze wzrostem wydajności procesu rekombinacji przez defekty (na których następuje szybka rekombinacja). Położenie spektralnego maksimum fotoprzewodnictwa „defektowego” określa energię jonizacji centrów akceptorowych, która jest bezpośrednio związana z wartością energii aktywacji przewodności ciemnej dla badanych związków.

Aby w pełni określić możliwości wykorzystania nowo syntetyzowanych materiałów w optoelektronice niewystarczająca jest znajomość szerokości pasma wzbronionego, ale także niezbędne są informacje o strukturze energetycznej poziomów mających swe źródło w defektach czy domieszkach, spektralnej zależności fotoprzewodnictwa i właściwym dla każdego materiału, czasie relaksacji foto prądu zarówno po włączeniu jak i po ustaniu naświetlenia. Jedną z metod uzyskiwania tych ważnych informacji jest badanie kinetyki relaksacji fotoprzewodnictwa. Problem badawczy związany z relaksacją fotoprzewodnictwa wynika z potrzeby zbadania przyczyn niestabilnego działania urządzeń fotelektronicznych.

W pracach [A12, A11, H5, A10, H21, A5] przeprowadziłem badanie kinetyki relaksacji fotoprzewodnictwa na różnych poziomach wzbudzenia i różnych temperaturach w celu zidentyfikowania cech i poznania mechanizmu zależności procesów rekombinacji od składu kryształu. W szczególności w pracy [A10] wszechstronnie przebadany wcześniej, w zakresie własności nieliniowo optycznych, kryształ  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ , został zsyntezowany z zamierzonym poziomem nie stechiometryczności (trzy próbki o różnym stopniu nieuporządkowania). Zbadaliśmy jak nieuporządkowanie oraz temperatura wpływają na narastanie i zanik fotoprzewodnictwa. Został zaproponowany model, który pokazuje bardzo dobrą zgodność z eksperymentem [A10].

## Zastosowania

W pracy A8 pokazałem możliwość utworzenia indukowanej laserem siatki w kryształach  $\text{Ag}_2\text{Ga}_2\text{SiSe}_6$ . Zjawisko jest efektem interferencji dwóch spójnych fal przechodzących przez anizotropowy kryształ. Powstałe w wyniku tego laserowe sieci przestrzenne mają dwa ważne parametry, a mianowicie głębokość i okres modulacji przestrzennej. Rejestracji dokonywałem za pomocą kamery CCD. Po 1 minucie takiego przetwarzania pojawił się interferogram Rys.12a:



Rys.12 Kształt siatek stymulowanych optycznie o gęstości  $0.5 \text{ GW/cm}^2$ , a) po czasie 1 min, b) po 2-3 min naświetlania kryształów  $\text{Ag}_2\text{Ga}_2\text{SiSe}_6$ .

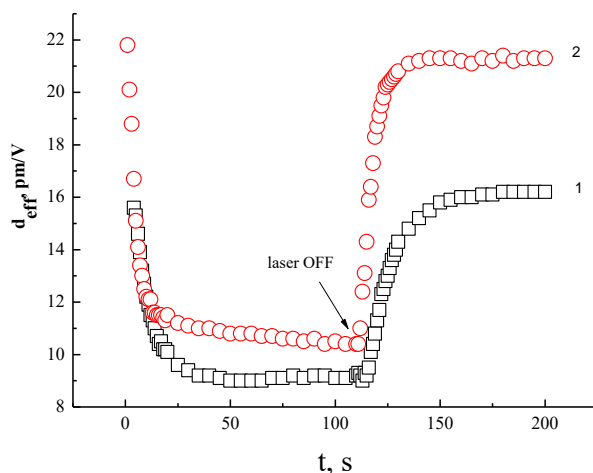
Periodyczny sygnał obserwowałem w bardzo wąskim zakresie kątów  $20\text{-}21^\circ$ , względem powierzchni próbki. Ponadto obrazy są wyraźnie widoczne (ostre) tylko przy pewnych ustalonych stosunkach intensywności pomiędzy wiązkami fundamentalnej i SHG, które zmieniałem w proporcjach od 4: 1 do 6: 1. Po 2-3 minutach proces był nasycony i obserwowano wyższe częstotliwości zmian przestrzennymi (Rys. 12 b).

Obserwowany efekt (odwracalny, ustaje po kilku sekundach od zaprzestania naświetlania) jest spowodowany współistnieniem podatności drugiego i trzeciego rzędu w  $\text{Ag}_2\text{Ga}_2\text{SiSe}_6$ . Dobre fotoprzewodnictwo aktywowane optycznie nośniki ładunku (Rys. 10a) sprzyja tworzeniu się siatek, podobnie jak poziomy pułapkowe (pochodzące od defektów) wewnątrz przerwy wzbronionej. Obserwowane zjawisko pozwala zaproponować  $\text{Ag}_2\text{Ga}_2\text{SiSe}_6$  jako obiecujące materiały dla dynamicznego zapisu obrazu holograficznego.

Aby zrozumieć pochodzenie obserwowanych efektów optycznych i fotoindukowanych,  $\text{Ag}_2\text{Ga}_2\text{SiSe}_6$  wykonałem proste obliczenia kwantowo-chemiczne w przybliżeniu DFT (potencjał hybrydowy B3LYP)

dla głównych bloków strukturalnych (klastrów). Polczyłem, że momenty dipolowe klastrów Si-Se<sub>4</sub> są równe około 9,8 D zaś Ga-Se<sub>4</sub> - 7,8 D. Więc są prawie 5 razy wyższe w stosunku do innych klastrów, włączając w to także zawierające srebro. Z tego powodu poszukiwanie materiałów o jeszcze lepszych właściwościach optycznych powinna koncentrować się na optymalizacji ilości, ułożenia i łączenia segmentów typu Ga(Si)-Se<sub>4</sub>. Dodatkowo Ga(Si)-Se<sub>4</sub> mają wyższą polaryzację, która sprzyja zmianom ich własności podczas napromieniowania.

Potwierdzeniem powyższego jest eksperyment opisany w [A11], gdzie pokazałem, że właściwości piezoelektryczne Ag-Ga-Ge-(S-Se) zmieniają się ok 50-80% w zależności od składu chemicznego pod wpływem promieniowania fotoindukowanego o długości fali w pobliżu krawędzi absorpcji.



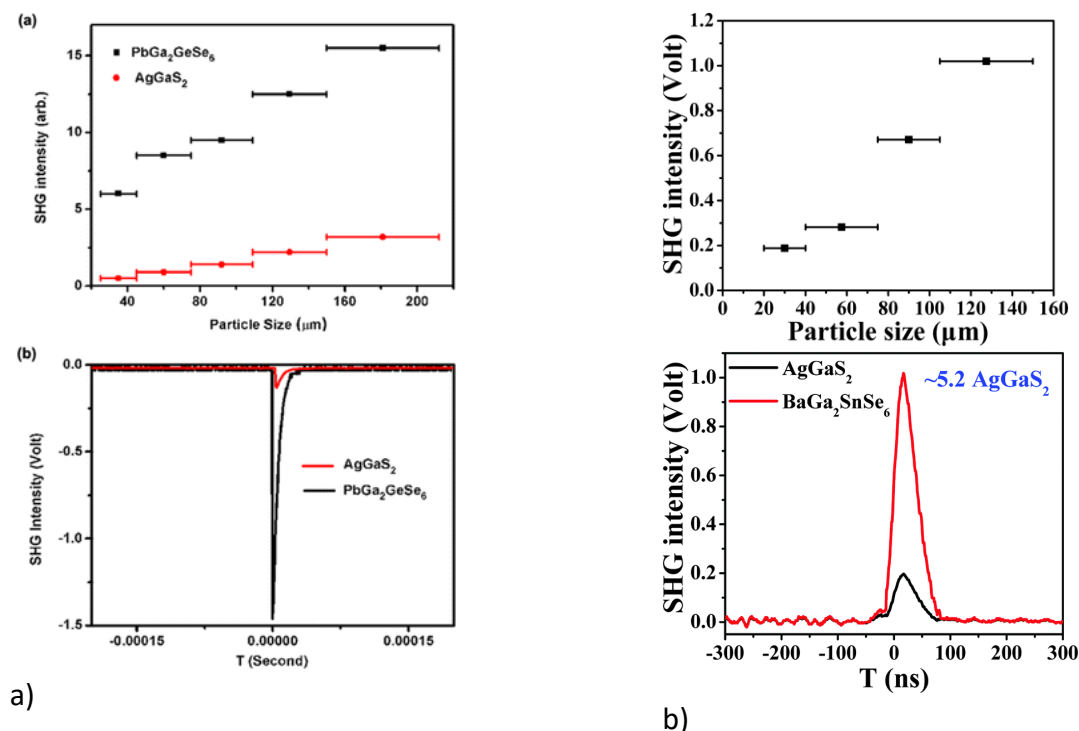
Rys.13. Zależność współczynnika  $d_{\text{eff}}$  od oświetleniu laserem 532 nm (laser włączony przy  $t = 0$  s, wyłączony przy  $t = 100$  s, dla kryształów  $\text{AgGaGe}_2\text{S}_2\text{Se}_4$  (1) i  $\text{AgGaGe}_{2.2}\text{S}_{1.6}\text{Se}_{4.8}$  (2).

Wielokrotne powtarzanie eksperymentu nie wykazało nieodwracalnych zmian właściwości kryształu. W rezultacie efekt ten można wykorzystać do tworzenia piezoelektrycznych urządzeń sterowanych laserem.

### Właściwości nieliniowo-optyczne

Opierając się na doświadczeniach w poszukiwaniu kryształów posiadających dobre właściwości nieliniowo-optyczne, zaobserwowałem, że szczególnie efektywne, oprócz zwiększenia ilości tetraedrów zawierających chalcogen jako aktywnych nieliniowo-optycznie bloków (segmentów) jest korzystnym wprowadzenie do kryształu jonów o wysokiej, efektywnej polaryzowalności. Wcześniej w pracach [H32] (39 cytowań), [H25], [H16] zsyntezowaliśmy i badaliśmy kryształy chalcogenkowe oraz halogenowe zawierające jony ołowiu. Okazało się, że wprowadzenie jonów ołowiu zdecydowanie zwiększa ich właściwości nieliniowo optyczne, ponieważ jony Pb mają znaczącą polaryzację elektronową. Jak pokazuje doświadczenie, włączanie do składu kryształu jonów o łatwej polaryzowanych okazuje się bardzo skutecznym podejściem w celu polepszania zarówno nieliniowych efektów optycznych drugiego rzędu, jak i efektów trzeciego rzędu. Nie tylko ołów posiada właściwości stymulujące efekty nieliniowo-optyczne. Odwołując się do mojej wcześniejszej pracy [H32], w kryształ  $\text{Ag}_{0.5}\text{Pb}_{1.75}\text{GeS}_4$ , zawierający zarówno jony ołowiu jak i srebra okazał się bardzo efektywnym generatorem SHG dla lasera CO<sub>2</sub>, zaś propozycja 2% podstawienia srebra miedzią w  $\text{Ag}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}\text{GaGe}_3\text{Se}_8$  [H37] pokazała, że w różny sposób można uzyskać doskonały materiał nieliniowo-optyczny zmieniając system kationowy. Oba przykłady i wiele dostępnych danych

literaturowych wskazuje także na srebro jako rekomendowany składnik kryształów chalcogenkowych dla zastosowań nieliniowoptycznych. W [H10] badaliśmy własności strukturalne oraz optyczne nowo zsyntezowanego monokryształu  $\text{PbGa}_2\text{GeSe}_6$  wykorzystując zarówno obliczenia kwantowo-chemiczne w przybliżeniu DFT jak i bezpośredni pomiar SHG i THG. Dodatkowo mierzyliśmy intensywność generowania drugiej i trzeciej harmonicznej w związkach  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ ,  $\text{PbGa}_2\text{SiSe}_6$ ,  $\text{PbGa}_2\text{SiS}_6$  [H10]. W tych eksperymentach dla oceny bezwzględnych wartości parametrów nieliniowoptycznych jako materiał odniesienia wykorzystywaliśmy kryształ  $\text{BiB}_3\text{O}_6$ . Wyniki eksperymentalne prezentowane w pracy [H10] pokazują, że kryształ  $\text{PbGa}_2\text{GeSe}_6$  może efektywnie generować drugą i trzecią harmoniczną i, w przeciwieństwie do  $\text{BiB}_3\text{O}_6$ , w także lasera  $\text{CO}_2$  (9-12  $\mu\text{m}$ ). Należy zauważyć, że intensywność SHG w kryształ  $\text{PbGa}_2\text{GeSe}_6$  jest znacznie wyższa niż SHG w komercyjnym kryształ  $\text{AgGaS}_2$ . Podobnie w pracy [39] explicite pokazano, że własności nieliniowoptyczne poczwórnych kryształów  $\text{PbGa}_2\text{MSe}_6$  ( $M = \text{Si}, \text{Ge}$ ) zdecydowanie przewyższają osiągnięte przez kryształy potrójne. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że intensywność SHG dla  $\text{PbGa}_2\text{GeSe}_6$  jest około 12 i 5 razy większa niż dla komercyjnego  $\text{AgGaS}_2$  (Rys 14a) przy wielkościach cząstek odpowiednio 25-45 i 150-210 mikronów.



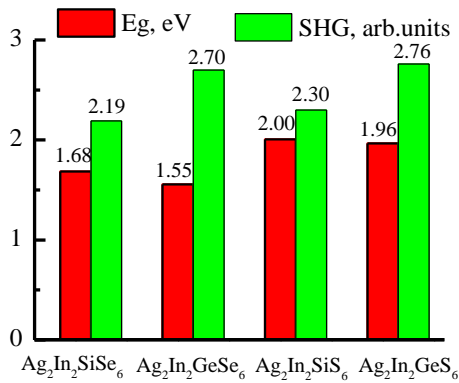
Rys.14 Porównanie intensywności SHG dla a)  $\text{PbGa}_2\text{GeSe}_6$  [39] i b)  $\text{BaGa}_2\text{SnSe}_6$  [41] z komercyjnym  $\text{AgGaS}_2$ .

Autorzy pracy [39] obliczyli statyczne momenty współczynników optycznych. Stwierdzono, że polaryzacja tetraedru  $[\text{PbSe}_4]$  jest znacznie większa niż tetraedrów  $[\text{GaSe}_4]$ ,  $[\text{SiSe}_4]$  i  $[\text{GeSe}_4]$ . W związku z tym wyjaśniono, tetraedr  $[\text{PbSe}_4]$  jest podatny bardziej na nieliniową odpowiedź optyczną niż oktaedry  $[\text{SiSe}_4]$  i  $[\text{GeSe}_4]$ . Obliczone podstawowe składowe tensora SHG dla związków  $\text{PbGa}_2\text{SiSe}_6$  i  $\text{PbGa}_2\text{GeSe}_6$  wynoszą odpowiednio  $d_{31} = 224,7$  i  $d_{12} = 222,1$  pm / V. Dla potrójnego kryształu  $\text{AgGaS}_2$  obliczona  $d_{36}$  wynosi tylko 21,2 ppm / V.

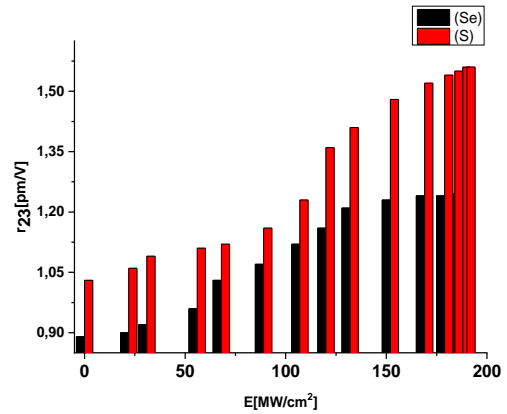
Uzyskane przez nas wyniki [H11, A12] wskazują na możliwości wykorzystania nowo zsyntetyzowanych kryształów  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ ,  $\text{PbGa}_2\text{SiSe}_6$ ,  $\text{PbGa}_2\text{SiS}_6$  jako nieliniowych kryształów

optycznych. Należy podkreślić, że wykorzystanie tych związków jako wydajnych przetworników częstotliwości jest możliwe wyłącznie gdy mamy do dyspozycji monokryształy. Stosowana powszechnie metoda proszkowa daje jedynie możliwość oszacowania i porównania wartości nieliniowych właściwości optycznych, ale bez syntezy monokryształów wyniki te nie mają znaczącego zastosowania praktycznego.

W pracy [A12], pokazałem, że intensywność SHG wzrasta wraz ze spadkiem szerokości pasma wzbronionego zarówno dla  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$  (1,68 eV),  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  (1,55 eV), jak i  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  (2,0 eV),  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$  (1,96 eV), który to efekt jest charakterystyczny dla wielokładnikowych kryształów chalcogenkowych (Rys.15).



Rys.15. Zestawienie intensywności SHG i szerokości przerwy energetycznej [A11]



Rys 16. Zestawienie wartości współczynnika EOE od mocy lasera indukującego

Intensywność SHG jest determinowana głównie przez liniową hiperpolaryzację mikroskopową  $\beta_{ijk}$ , która jest opisana równaniem:

$$\beta_{ijk} \cong \vec{\mu}_i \vec{\mu}_j \Delta \vec{\mu}_k / E_g^3$$

W związku z tym mikroskopowa nieliniowa podatność optyczna powinna być odwrotnie proporcjonalna do sześcienu szerokości pasma wzbronionego. Jeśli jednak weźmiemy pod uwagę wkład fononów, w szczególności podsystemu fononów anharmonicznych, a także rezonansów energetycznych własnych defektów, rola części fononowej może być bardziej dominująca. W rezultacie nawet niższa szerokość pasma wzbronionego może prowadzić do zmniejszenia intensywności SHG i odwrotnie. W konsekwencji wartość  $\beta_{ijk}$ , nie jest odwrotnie proporcjonalna do szerokości pasma wzbronionego, ale także w znacznym stopniu zależy od rezonansów fononowych. Różnica wektorowa między momentem dipolowym dla stanów wzbudzonych i podstawowych:

$\Delta \vec{\mu}_{k,l} = \vec{\mu}_{k,l}^{(ex)} - \vec{\mu}_{k,l}^{(gr)}$  jest bardzo czułym czynnikiem zależnym od sumarycznego wkładu podsystemów elektronowych i fononowych.

Porównując jednak związki selenku i siarczku, wraz ze wzrostem szerokości przerwy energetycznej, następuje pewien wzrost intensywności generowania drugiej harmonicznej (Rys. 15). Ta niezwykła zależność jest konsekwencją udziału podsystemu fononowego. Zmniejszenie szerokości pasma

proceeds to a larger phonon contribution. Due to the shift of phonon resonance frequencies, hyperpolarization increases even at a larger bandwidth of the phonon band.

Analyzing parameters describing nonlinear optical effects of the third order for the length of the waves corresponding to the laser CO<sub>2</sub>, we predict the possibility of a wide application of the studied crystals as materials for nonlinear optical transformation of laser light in the spectral range of the near-infrared, which is crucial for the construction of lidar systems for gas detection.

Taking into account that the effects of the second order, described by polar tensors of the third order, with the exception of SHG, include also the linear electrooptic effect and the magnitudes of these effects are proportional, the study of the linear electrooptic effect was conducted in order to verify the hypothesis. For this purpose, the photoinduced linear electrooptic effect was measured for the wavelength of 3390 nm. The dependence of the linear electrooptic effect of the samples on the density of the powder and the orientation of the powder on a polymer substrate (alcohol polyvinyl) is shown in Fig. 16. It was shown that the values of the linear electrooptic coefficients are equal to 4.35 pm/V for Ag<sub>2</sub>In<sub>2</sub>GeS<sub>6</sub> and 4.21 pm/V for Ag<sub>2</sub>In<sub>2</sub>GeSe<sub>6</sub>. The obtained values are in agreement with the SHG dependencies, confirming the fundamental role of the phonon subsystem in the observed effects.

## 5. Wnioski

1. Photoinduced second harmonic generation dependent on temperature is an effective tool for the study of structural phase transitions in crystals containing halogen ions. In some cases, it is more sensitive (more sensitive) than methods based on dilatometric measurements, but also even advanced thermogravimetric (modulated DSC). In the case of very similar structures P4/mnc and P4nc, where on the basis of the analysis of the diffractogram it is not possible to unambiguously determine the structure – methods of nonlinear optical may have a decisive role.
2. As shown in the works (H30, **A1**, **A2**, H27, **A3**, H19), the compounds Tl<sub>4</sub>BX<sub>6</sub> fundamentally in room temperature possess NCS P4nc, but in the case of a higher degree of defecting they show a reversible transformation from the centrosymmetric P4/mnc (in room temperature) to NCS P4nc during heating and cooling (observed hysteresis temperature). This explains the negative result of the search for structural transition in high quality crystals Tl<sub>4</sub>CdI<sub>6</sub> [33] and my earlier works [**A1**, H31].
3. Analysis of the results of my calculations of quantum-chemical in particular for the crystal Tl<sub>4</sub>HgBr<sub>6</sub> in the approximation of DFT using the modified Becke-Johnson + U + SO and the results of XPS measurements confirm, that the source of the observed weak acentricity are delocalized upper valence bands originating from the p orbitals of Bromine.
4. XPS studies confirmed the stability of the crystal structure of the compounds Tl<sub>4</sub>BX<sub>6</sub>, and a small hysteresis, which is a big advantage for applications as detectors.
5. XPS measurements are an effective tool for the verification of DFT calculations (density of states).
6. It was shown, that by changing the composition of the solid solution and the local configuration of atoms, it is possible to manage the width of the phonon band, with the properties of nonlinear optical, photoconductivity and as a consequence to obtain new materials with

wymaganą przerwę energetyczną i własnościami. Modyfikacji można dokonywać zarówno części kationowej jak i anionowej.

7. Metody obliczeń kwantowo-chemicznych w przybliżeniu DFT, w zastosowaniu dla określenia struktury elektronowej, własności nieliniowo-optycznych kryształów chalcogenkowych jak i halidków, dają dużą zgodność z eksperymentem i mogą stymulować badania dla weryfikacji wyników numerycznych (np. przewidywana zmiana znaku wsp. dwójtomności [A7]).
8. Podsystem fononowy znacząco wpływa na wartość podatności optycznej drugiego rzędu. Jest to ważna wskazówka dla dalszego poszukiwania materiałów chalcogenkowych o zwiększonych nieliniowych właściwościach optycznych i większej transparencji.
9. Poczwórne kryształy chalcogenkowe [A7-A12] są bardziej efektywnymi materiałami nieliniowo-optycznymi dla wykorzystania w średnim zakresie IR niż potrójne. Jest to konsekwencją wzrostu ilości aktywnych bloków nieliniowo-optycznych (tetraedrów chalcogenkowych). Wynika to z faktu, że jony chalcogenkowe silnie wpływają na anharmonizmy fononowe, co też przyczynia się do większej podatności na efekty fotoindukowane.
10. Wprowadzenie wysoko polaryzowalnych kationów do struktury krystalograficznej zwiększa nieliniowe podatności optyczne zarówno drugiego, jak i trzeciego rzędu.
11. Pokazałem, na przykładzie izostrukuralnych kryształów [A12]  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ ,  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  i  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ ,  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$ , że przy rosnącej szerokości pasma wzbronionego, występuje tendencja do zwiększania wydajności generowania drugiej harmonicznej. Uważam to spostrzeżenie jako wskazanie kierunku dalszego poszukiwania wydajnych nieliniowo optycznie materiałów chalcogenkowych w mikrometrowym zakresie spektralnym.

## 6. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

### Przed doktoratem

Po rozpoczęciu pracy w 1983 w IF WSP Częstochowie początkowo zajmowałem się chemią kwantową pod opieką ówczesnego kierownika Zakładu Fizyki Teoretycznej (ZFT). Przez pierwsze dwa lata pracy modyfikowałem program (Fortran) pozwalający na obliczenia relatywistyczną metodą Hartree-Focka, związaną z podejściem Cowana i Griffina z 1976 w implementacji na komputer IS (Riad). U uruchomiłem program i wstępne obliczone (dla modelowych atomów) korekty relatywistyczne dla energii całkowitej i orbitalnej, energie wzbudzenia, struktura subtelna i siły oscylatorów były bardzo zbliżone do odpowiednich wartości uzyskanych za pomocą metody Driaca-Focka. Jednak po zmianie pracy przez kierownika oraz braku dostępu do komputera nie mogłem kontynuować pracy naukowej w tym kierunku. Chciałem powrócić do zajmowania się nadprzewodnictwem wysokotemperaturowym jako kontynuację tematyki związana z moją pracą magisterską na UMK dotyczącej badań odkrytego wcześniej stanu nadprzewodzącego w temperaturze pokojowej w częściowo amorficznym węglu (artykuł prof. Antonowicza, *Nature* 247, s.358–360 (1974)). Ponieważ trudno było przekonać potencjalnych promotorów do tego „egzotycznego” tematu zająłem się problemem współistnienia nadprzewodnictwa i magnetyzmu. Wspólnie z współpracownikami z ZFT opublikowaliśmy kilka artykułów (prace 129-137, Zał.4) , na podstawie których napisałem pracę doktorską. Na eksperymentalne potwierdzenie swoich tez (współistnienie nadprzewodnictwa i ferromagnetyzmu) musiałem poczekać ok. 20 lat.



## Po doktoracie

### **Optyka nieliniowa**

Od 1997 roku moja działalność była związana z optyką nieliniową oraz jej wykorzystaniem do badania własności materiałów w tym przejść fazowych. Moje działania w tym zakresie zostały przedstawione w części wstępnej autoreferatu.

### **Badania własności optycznych, luminescencji i dielektrycznych szkielek i ceramiek (tlenki)**

Od 2009 roku prowadzę współpracę naukową z grupą kierowaną przez profesora N.Veeraiah (<http://orcid.org/0000-0002-9032-904X>) z Wydziału Fizyki Acharya Nagarjuna University, A.P., Indie. Nasze wspólne badania dotyczą własności optycznych, nieliniowo optycznych oraz dielektrycznych szkielek i ceramiek. Zajmujemy się optymalizacją procesów luminescencji, efektów up i down konwersji przez modyfikowanie składu i struktury matrycy oraz domieszkowania.

W ostatnim czasie nasze wspólne działania badawcze są także skierowane na poszukiwanie luminescencyjnych materiałów o emisji w podczerwieni 3-5  $\mu\text{m}$ , ponieważ w współpracującej nami grupie prof. A.Suchockiego w IF PAN jest możliwe badanie luminescencji w tym zakresie spektralnym. Modyfikowanie struktury matrycy jako hosta dla centrów luminescencji często polega na jej przekształcenie materiał ceramiczny, który często składa się niecentrosymetrycznych nanokrystalitów. To daje możliwości sprawdzenia ich ewentualnej przydatności (pod warunkiem zachowanej przezroczystości) jako materiały dla optyki nieliniowej. W przeciwieństwie do kryształów, proces wytwarzania ceramiek jest zdecydowanie tańszy. Ponadto ceramiki mają zdecydowanie lepsze własności mechaniczne i często większą trwałość odporność na warunki zewnętrzne. Druga tematyka realizowana wspólnie z prof. N.Veeraiah to synteza i badania własności dielektrycznych szkielek i ceramiek jako elektrolitów i izolatorów. Sporadycznie, perspektywiczne ceramiki dla potencjalnych biomedycznych zastosowań, badane są pod tym kątem- w szczególności ich trwałość pod wpływem czynników symulujących in środowisko przeznaczenia oraz bioaktywność [45]. Wg. Bazy WoS wynikiem naszej współpracy są 32 prace, w tym publikowane w czołowych czasopismach z dziedziny [43-46]. Zagadnienia luminescencji są również tematyką mojej współpracy z prof. Wei-Ren Liu (Taiwan, mam wspólny projekt bilateralny dotyczący luminoforów dla diod W-LED) oraz prof. M.G.Brikiem, gdzie nasze działania dotyczą poszukiwania silnej luminescencji w zakresie spektralnym pomarańcz- czerwien dla poprawy charakterystyki emisyjnej diod w kierunku uzyskania lepszej zgodności z światłem słonecznym, ponieważ w ostatnich latach napotkano kilka problemów w rozwoju technologii diod świecących białym światłem (LED) o ciepłej barwie. Większość nowoczesnych białych diod LED opiera się na superpozycji światła niebieskiej diody LED i żółtego luminoforu. Niestety taka kombinacja wytwarza "zimne" białe światło ze względu na brak emitowanego światła czerwonego o odpowiednim natężeniu i rozkładzie spektralnym. Dlatego w wiodących laboratoriach na całym świecie prowadzone są intensywne poszukiwania efektywnego luminoforu emitującego czerwony kolor. Rezultatem mojej działalności w tym zakresie jest kilka artykułów (WoS) także ukaże się artykuł przeglądowy w Optical Materials (2019) – nie uwzględniony w spisie publikacji. Na kontynuację badań złożyliśmy projekt do NCN (OPUS).

### **Badania własności luminescencyjnych szkielek i kryształów chalcogenkowych i halidkowych**

Zakres dobrej spektralnej przezroczystości dla szkielek, ceramiek i kryształów chalcogenkowych i halidkowych (od ok. 500 nm do kilkudziesięciu mikrometrów) jest nieosiągalny dla materiałów

zawierających tlen. Ponadto te materiały, o niskiej energii układu fononowego są predystynowane dla wykorzystania jako elementy aktywne np. dla laserów operujących w zakresie średniej podczerwieni. Dlatego szkła, ceramiki i kryształy chalcogenkowe są formalnie znakomitymi matrycami dla luminescencji długofalowej. Jednak osadzenie jonów ziem rzadkich w strukturach chalcogenkowych nie jest łatwym przedsięwzięciem eksperymentalnym. We współpracy z grupami zajmującymi się syntezą przeprowadzamy próby przygotowania materiałów dla luminescencji w zakresie spektralnym do ok. 5.5  $\mu\text{m}$ .

Materiały halogenkowe zawierające ziemie rzadkie i wykazujące luminescencję długofalową (i zbudowane na ich bazie lasery półprzewodnikowe) mogą być alternatywą dla np. kłopotliwych w eksploatacji laserów  $\text{CO}_2$  operujących poprzez efekty nieliniowo optyczne SHG, THG w tym zakresie spektralnym. Z grupą przez dr V.Halyan z Instytutu Fizyki uniwersytetu w Łucku udało się nam zsyntezować [H23] w szkło chalcogenkowe  $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$ , zbadać i wyjaśnić proces luminescencji a także zaproponować jego wykorzystanie jako sensor temperatury. Wg. Bazy Web of Science wynikiem naszej współpracy jest 5 prac.

### Badania własności kryształów metodą elipsometrii spektralnej.

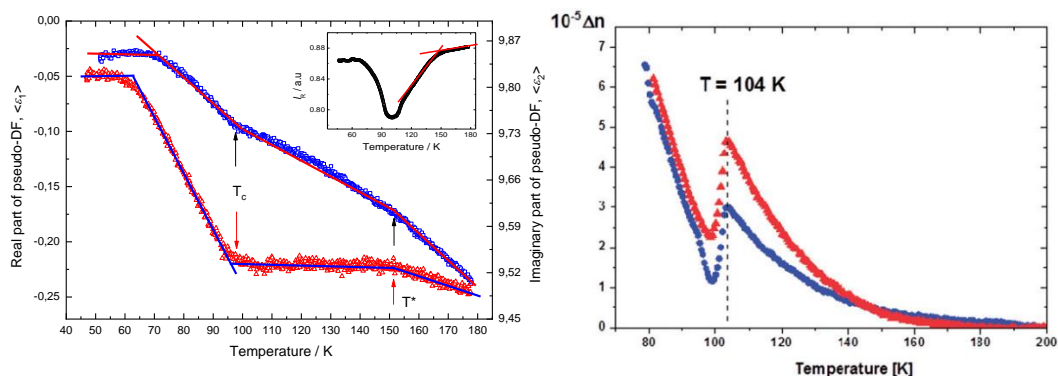
Jedną z bardzo skutecznych metod optycznych wykorzystywanych do badania własności powierzchni, cienkich warstw oraz struktur warstwowych jest elipsometria spektralna. Metoda ma wiele zalet (np. bezkontaktowa, badania nieniszczące) w szczególności gdy dodatkowo pomiary można wykonywać je w szerokim zakresie temperaturowym.

W ramach 7 projektów uzyskanych w konkursach EU FP7/2007-2013 (w jednym byłem kierownikiem, w pozostałych głównym wykonawcą) badałem własności ziem rzadkich umieszczonych w matrycach kryształów tlenkowych, kryształów, cienkich warstw oraz heterostruktur. Wykorzystywany elipsometr, wykorzystujący promieniowanie, synchrotronowe był unikalnym w skali światowej urządzeniem (prototyp) pracującym w zakresie spektralnym do 30eV (problem z polaryzacją) i temperaturach od ciekłego helu do kilkuset K. Oprócz problemów technicznych (niskie temperatura, ultra wysoka próżnia) wiele dodatkowej pracy poświęciliśmy na akwizycję i obróbkę danych. Jednak możliwości tego urządzenia były nie uzyskania w elipsometrach laboratoryjnych. Z ciekawszych wyników mogę przytoczyć wyniki pracy [46], Tab.2, gdzie wyznaczaliśmy energie przejść międzypasmowych dla  $\text{SrTiO}_3$  w zakresie energetycznym i czułością nieosiągalną przez inne techniki pomiarowe.

Transition	This work	VUV				
		Ellipsometry <sup>a</sup>	spectroscopy <sup>a</sup>	VEELS <sup>a</sup>	LDFT <sup>a</sup>	Reflectance <sup>b</sup>
A1	4.21	4.2	4.2	...	...	4.0
A2	4.73	4.9	4.8	5.0	5.1	4.86
A3	5.29	5.4	5.3	...	...	5.5
A4	6.24	6.3	6.3	6.4	6.7	6.52
B1	8.83	...	9.1	...	...	9.2
B2	10.33	...	9.9	9.7	9.7	10.2
C	11.99	...	11.9	11.8	11.8	12.0
D1	12.9	...	12.9	12.7	...	13.0 – 13.8
D2	13.75	...	13.7	13.2	13.1	13.0 – 13.8
E1	16.4	...	16.4	16.1	16.7	16.4
E1*	17.1	...	...	...	...	...
E2	19.6	...	19.7	18.7	20.0	19.6
E3	21.2	...	21.7	21.7	...	...
E4**	22.8	...	...	...	...	...
E4*	23.4	...	...	...	...	...
E4	24.2	...	24.2	23.6	...	...

Tab.2 Energie przejść międzypasmowych dla monokryształu dla  $\text{SrTiO}_3$  [46].

Drugim przykładem możliwości elipsometru wykorzystującego promieniowanie synchrotronie była detekcja powierzchniowej przemiany fazowej na monokrystalicznym substracie  $\text{SrTiO}_3$  pokrytym ultracienką warstwą  $\text{PbTiO}_3$  – na rysunku 14a pokazujemy skokowe zmiany funkcji dielektrycznych związanych z „objętościową” i powierzchniową (prekursor) przemianami fazowymi. Obok dla porównania podajemy rezultat pomiarów zmiany dwójłomności [47]



Rys.14. Temperaturowe zmiany funkcji dielektrycznych [48] i dwójłomności dla kryształu  $\text{SrTiO}_3$  [47].

Po zakończeniu projektu i wycofaniu elipsometru z eksploatacji na synchrotronie kontynuujemy prace w tej dziedzinie wykorzystując wysokiej jakości elipsometr zlokalizowany na Uniwersytecie w Lipsku. Wg. Bazy Web of Science wynikiem moich prac w tej dziedzinie jest 14 artykułów. W tym roku otrzymałem kolejny projekt „Polonium” *Modyfikowanie własności optycznych ultracienkich warstw ferroelektrycznych*, wraz grupą z Uniwersytetu w Amiens, kierowaną przez prof. N. Lemee. W projekcie będziemy kontynuować badania rozpoczęte podczas prac w EU FP7/2007-2013, gdzie prof. N.Lemee dostarczała wysokiej jakości cienkie warstwy i próbki wielowarstwowe.

## Podsumowanie bibliometryczne

Ponizej prezentuje zestawienie bibliometryczne moich dokonań naukowych przygotowane w oparciu o bazę Web of Science, na dzień 25 kwietnia 2019:

Całkowita liczba publikacji: **146**

- Całkowita liczba cytowań: **1276** (w tym bez autocytaowań: **1108**)
- Indeks Hirscha: **18**
- Sumaryczny impact factor: **263,88**

## Literatura:

1. P. Dziawa, B. J. Kowalski, K. Dybko, R. Buczko, A. Szczerbakow, M. Szot, E. Łusakowska, T. Balasubramanian, B. M. Wojek, M. H. Berntsen, O. Tjernberg & T. Story *Topological crystalline insulator states in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$* , Nature Materials, 11, (2012) 1023–1027

2. Mercuri G. Kanatzidis, Discovery-Synthesis, Design, and Prediction of Chalcogenide Phases, *Inorg. Chem.* 2017, 56, 3158–3173
3. N. Bloembergen, R. K. Chang, S. S. Jha, and C. H. Lee, *Phys. Rev.* **174** (1968) 813
4. K. Nouneh R. Viennois I. V. Kityk F. Terki S. Charar S. Benet S. Paschen, *Photoinduced second harmonic generation of LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> near spin fluctuated critical points*, *phys. Stat.sol. (b)* 241, 2004, 3069-3080
5. V. Kityk, **M. Piasecki**, R. V. Luticiv, J. Kasperczyk: *Nonlinear optical investigations of domains in Hg-Ba-Ca-Cu-O crystals*. *Ferroelectrics* 01/1997; 191(1-4):153-158
6. V. Kityk, M. Matusiewicz, J. Kasperczyk, **M. Piasecki**: *Influence of domains on nonlinear optical properties of solids*. *Ferroelectrics* 01/1997; 191(1):147-152
7. **M. Piasecki**, I.V. Kityk, P. Bragiel, K. Ozga, V. Kapustianyk, B. Sahraoui: *Non-linear optical monitoring of melting processes in (TEA)-CoCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> ferroelectric nanocrystallites incorporated into polymer matrices*. *Chemical Physics Letters* 2006; 433(1):136-139
8. G. Lach, L. Laskowski, I. V. Kityk, V. Kapustianyk, V. Rudyk, S. Tkaczyk, J. Swiatek, **M. Piasecki**, Ya. Shchur: *Dielectric relaxation of (N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CoCl<sub>2</sub>B<sub>2</sub> nanocrystals incorporated into the PMMA matrix*. *Journal of Non-Crystalline Solids* 12/2007; 353(47):4353
9. P. Bragiel, **M. Piasecki**, I. Kityk: *Optical and thermal tools for the phase transitions detection in the guanidine compounds*. *Journal of Physics Conference Series* 08/2007; 79(1):2044-;
10. **M. Piasecki**, P. Bragiel, S. Tkaczyk, I.V. Kityk, J. Ebothe, V. Kapustianyk, M. Partyka, V. Rudyk, K. Nouneh, A.H. Reshak: *Temperature anomalies of DEA-CuCl<sub>4</sub> and TEA-CoCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>/PMMA nanocomposites*. *Materials Letters* 05/2008; 62(14):2084–2087
11. K.Ozga, **M. Piasecki**, S. Tkaczyk, B. Kapustianyk, P. Bragiel, A.H. Reshak, M.G. Brik, I.V. Kityk: *Specific features of absorption and DSC for the DEA-CuCl<sub>4</sub> nanoparticles incorporated into the PMMA polymer matrices*. *Physica B Condensed Matter* 08/2008; 403(17):2561-2566.
12. V. Kapustianyk, M. Partyka, V. Rudyk, **M. Piasecki**, M.G. Brik, S. Tkaczyk, K. Ozga, K. Plucinski, S. Romanyshyn, I.V. Kityk: *Spectroscopic studies of the size effects in the absorption spectra of (NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 2CuCl<sub>4</sub> nanocrystals incorporated into the PMMA photopolymer matrix*. *Journal of Alloys and Compounds* 03/2010; 493(1):26-30
13. **M. Piasecki**, I. V. Kityk, P. Bragiel, L.R.P. Kassab, D. M. da Silva: *DSC and non-linear optical monitoring of the glass transitions in GeO<sub>2</sub>-PbO doped by erbium*. *Materials Letters* 06/2007; 61(14-15-61):2943-2946.
14. L R P Kassab, R de A Pinto, R A Kobayashi, **M Piasecki**, P Bragiel, I V Kityk: *Photoinduced non-linear optics of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DOPED TeO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>-PbO glasses*. *Journal of Physics D Applied Physics* 03/2007; 40(6):1642.
15. Iwan V Kityk, Pinto, RD, Kobayashi, RA, **Piasecki, M**, Bragiel, P, Kityk, IV: *Photoinduced second-order optical susceptibilities of Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped TeO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>-PbO glasses*. *Optics Communications* 01/2007; 274(2):461-465
16. L.R.P. Kassab, W. G. Hora, **M. Piasecki**, P. Bragiel, I. V. Kityk: *Enhancement of second-order optical susceptibilities of Er doped germanate glasses*. *Optics Communications* 01/2007; 269:148-151
17. V T Adamiv, J Ebothe, **M Piasecki**, Ya V Burak, I M Teslyuk, K J Plucinski, Ali H Reshak, I V Kityk: *"Triggering" effect of second harmonic generation in centrosymmetric a-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystals*. *Optical Materials*, 2009; 31, 685–687
18. K Ozga, T Kawaharamura, A Ali Umar, M Oyama, K Nouneh, A Slezak, S Fujita, **M Piasecki**, A.H. Reshak, I V Kityk: *Second order optical effects in Au nanoparticle-deposited ZnO nanocrystallite films*. *Nanotechnology* 05/2008; 19(18):185709
19. V. Krishnakumar, G. Eazhilarasi, R. Nagalakshmi, **M. Piasecki**, I. V. Kityk, P. Bragiel: *Field-induced non-linear optical features of p-aminoazobenzene crystals*. *The European Physical Journal Applied Physics* 05/2008; 42(03):263 - 267
20. V. Krishnakumar, S. Kalyanaraman, **M. Piasecki**, I. V. Kityk, P. Bragiel: *Photoinduced second harmonic generation studies on Tris(thiourea)copper(I) perchlorate Cu(SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(ClO<sub>4</sub>)*. *Journal of Raman Spectroscopy* 10/2008; 39(10):1450 - 1454.

21. Iwan V Kityk, Krishnakumar, V, Nagalakshmi, R, Ozga, K, Piasecki M,: *3-nitroaniline and 3-nitrophenol - A novel nonlinear optical material*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 02/2009; 11(2):123-133,
22. V. Krishnakumar, R. Nagalakshmi, S. Manohar, **M. Piasecki**, I. V. Kityk, P. Brągiel: *Parametrical optical effects in the 1:1 complex of resorcinol and urea—a non-linear optical crystal*. Physica B Condensed Matter 02/2010; 405(3):839-842
23. V. Krishnakumar, R. Nagalakshmi, S. Manohar, K. Ozga, B. Claudet, **M. Piasecki**, I. V. Kityk, L. Kocsis, J. Pisarek: *Elastooptical Spectra of Novel L-Lysine Monohydrochloride Dehydrate Single Crystals*. International Journal of Modern Physics B 02/2010; 24(05):629-645
24. Iwan V Kityk, Brągiel, P., **Piasecki, M.**, Sahraoui, B., Hudhomme, P., Gorgues: *Phase transition in C60-2-thioxo-1,3-dithiole cycloadduct*. Phase Transitions 01/2001; 74:347.
25. V.Nazabal, I.V.Kityk, Second harmonic generation in chalcogenide glasses, in Chalcogenide Glasses, Preparation, Properties and Applications, 2014, Pages 509-561, <https://doi.org/10.1533/9780857093561.2.509>
26. In Chung and Mercuri G. Kanatzidis, *Metal Chalcogenides: A Rich Source of Nonlinear Optical Materials* dx.doi.org/10.1021/cm401737s Chem. Mater. 2014, 26, 849–869;
27. Fei Liang, Lei Kang, Zheshuai Lin and Yicheng Wu, *Mid-Infrared Nonlinear Optical Materials Based on Metal Chalcogenides: Structure–Property Relationship*, Cryst. Growth Des. 2017, 17, 2254–2289
28. Pifu Gong, Fei Liang , Lei Kang, Xingguo Chen, Jingui Qin, Yicheng Wud, Zheshuai Lin, *Recent advances and future perspectives on infrared nonlinear optical metal halides*, Coordination Chemistry Reviews 380 (2019) 83–102
29. Man-Man Chen Huai-Guo Xue Sheng-Ping Guo, *Multinary metal chalcogenides with tetrahedral structures for second-order nonlinear optical, photocatalytic, and photovoltaic applications* 368, 2018, 115-133,
30. Bart J. Kooi, Beatriz Noheda, *Ferroelectric chalcogenides—materials at the edge*, Science 2016, 353, 6296, pp. 221-222, DOI: 10.1126/science.aaf9081
31. Yang Yu , Li-Dong Wang , Wei-Li Li, Yu-Long Qiao , Yu Zhao, Yu Feng, Tian-Dong Zhang , Rui-Xuan Song , Wei-Dong Fei, Room temperature ferroelectricity in donor-acceptor co-doped TiO<sub>2</sub> ceramics using doping-engineering, Acta Materialia 150, 2018, 173-181
32. Franiv, V., Czapla, Z., Dacko, S., Franiv, A., & Kushnir, O. (2018). Structural Transformations in Tl<sub>4</sub>HgI<sub>6</sub> and Tl<sub>4</sub>CdI<sub>6</sub> Crystals as Evidenced by Dielectric Properties and Conductivity. *Ukrainian Journal of Physics*, 59(11), 1078.
33. Sreejith M. Nair, Yahya A., Rafiuddin, Afaq Ahmad, Ionic conductivity and dielectric constant of Tl<sub>4</sub>CdI<sub>6</sub>, Solid State Ionics 86-88 (1996) 137-139;
34. Wang, S., Liu, Z., Peters, J. A., Sebastian, M., Nguyen, S. L., Malliakas, C. D., ... Kanatzidis, M. G. (2014). Crystal growth of Tl<sub>4</sub>CdI<sub>6</sub>: A wide band gap semiconductor for hard radiation detection. *Crystal Growth and Design*, 14(5), 2401-2410.
35. Photoinduced non-linear optics of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped TeO<sub>2</sub>–GeO<sub>2</sub>–PbO glasses J. Phys. D: Appl. Phys. **40** (2007) 1642–1645
36. M. G. Brik, I. V. Kityk, A. O. Fedorchuk, V. A. Franiv and O. V. Parasyuk, *J. Mater. Chem. C*, 2014,2, 2779-2785
37. Mir Hasan Yu.Seyidov, Rauf A.Suleymanov, Yasin Şale Defects forming the optical absorption edge in TlGaSe<sub>2</sub> layered crystal, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 96–97, 2016, 17-21
38. Kui Wu, Shilie Pan, A review on structure-performance relationship toward the optimal design of infrared nonlinear optical materials with balanced performances, Coordination Chemistry Reviews **377**, 2018, 191-208

39. Zhong-Zhen Luo, Chen-Sheng Lin, Hong-Hua Cui, Wei-Long Zhang, Hao Zhang, Hong Chen, Zhang-Zhen He, and Wen-Dan Cheng, *PbGa<sub>2</sub>MSe<sub>6</sub> (M = Si, Ge): Two Exceptional Infrared Nonlinear Optical Crystals*, *Chemistry of Materials* **2015** 27 (3), 914-922
40. Dajiang Mei, Shiyang Zhang, Fei Liang, Sangen Zhao, Jianqiao Jiang, Junbo Zhong, Zheshuai Lin, and Yuandong Wu, *LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>: A Chalcogenide with Good Infrared Nonlinear Optical Performance and Low Melting Point*, *Inorganic Chemistry* 2017 56 (21), 13267-13273
41. Garrett C. Wessler, Tong Zhu, Jon-Paul Sun, Alexis Harrell, William P. Huhn, Volker Blum, and David B. Mitzi, *Band Gap Tailoring and Structure-Composition Relationship within the Alloyed Semiconductor Cu<sub>2</sub>BaGe<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>4</sub>*, *Chemistry of Materials* 2018 30 (18), 6566-6574
42. Xiaoshuang Li, Chao Li, Pifu Gong, Zheshuai Lin, Jiyong Yao and Yicheng Wu, *BaGa<sub>2</sub>SnSe<sub>6</sub>: a new phase-matchable IR nonlinear optical material with strong second harmonic generation response*, *J. Mater. Chem. C*, 2015,3, 10998-11004
43. J. Ashok, M.Kostrzewa, M. Srinivasa Reddy, V. Ravi Kumar, N. Venkatramiah, M. Piasecki and N. Veeraiah, *Structural and physical characteristics of Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped sodium antimonate glasses, Part-I*, *Journal of the American Ceramic Society* - 102 (4) 2019, 1628-1641 (MS-Q1) Impact factor: 2.956, (45pkt) <https://doi.org/10.1111/jace.16013>
44. Tirumalasetti Kalpana, Bhaskar Sanyal, Yerramreddy Gandhi, Gnanamutta Sahay Baskaran, Piotr Bragieli, Michal Piasecki and Nalluri Veeraiah, *Thermoluminescence features of alumina mixed borophosphate glasses with Tb<sup>3+</sup> ions for dosimetric applications*, *International Journal of Applied Glass Science*, 8,(2) (2017) , 188-195, IF: 1.92, (40 pkt.) (MS -Q1) <https://doi.org/10.1111/ijag.12223>
45. G Jagan Mohini, G Sahaya Baskaran, V Ravi Kumar, M Piasecki, N Veeraiah: *Bioactivity studies on TiO<sub>2</sub>-bearing Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses*. *Materials Science and Engineering: C* , 2015; 57:240-248. doi:10.1016/j.msec.2015.07.048 IF= : 3.420 (30 pkt.) (MS -Q1)
46. Padamati Naresh, Goli Naga Raju, Yerramreddy Gandhi, **Michal Piasecki**, Nalluri Veeraiah: *Insulating and Other Physical Properties of CoO-Doped Zinc Oxyfluoride-Borate Glass-Ceramics*. *Journal of the American Ceramic Society* 02/2015; 98(2). DOI:10.1111/jace.13301, Impact Factor: 2.787 (45pkt.) (MS -Q1)
47. K. Dorywalski, B. Andriyevsky, **M. Piasecki**, N. Lemee, A. Patryn, C. Cobet, N. Esser: *Ultraviolet vacuum ultraviolet optical functions for SrTiO<sub>3</sub> and NdGaO<sub>3</sub> crystals determined by spectroscopic ellipsometry*. *Journal of Applied Physics* 07/2013; 114(4). DOI:10.1063/1.4816624 IF= 2.185
48. K. Roleder, A. Bussmann-Holder, M. Górny, K. Szot & A.M. Glazer , *Precursor dynamics to the structural instability in SrTiO<sub>3</sub>* , *Phase Transitions: A Multinational Journal*, (2012), 85:11, 939-948
49. Krzysztof Dorywalski, Bohdan Andriyevsky, **Michal Piasecki**, Iwan Kityk, Christoph Cobet, Norbert Esser, Aleksy Patryn: *Structural phase transitions in ferroelectric crystals and thin films studied by VUV spectroscopic ellipsometry with synchrotron radiation*. *Phase Transitions* 09/2013; 86(9). DOI:10.1080/01411594.2012.745540,
- H1. A.M.El-Naggar, A.A.Albassam, O. Parasyuk, I.V. Kityk, G.Myronchuk, O. Zamuruyeva, Yu.Kot, D. Myronchuk, R. Wojnarowska-Nowak, S. Prokhorenko, **M. Piasecki\***, *Optical and non-linear optical properties of the solid solutions AgGaGe<sub>3(1-x)Si<sub>3x</sub>Se<sub>8</sub></sub>*, *Optik- International Journal for Light and Electron Optics*, 2018, **168**, 397–402 Impact Factor: **1.191** (20 pkt) <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.04.095>
- H2. I.E. Barchii, V. A. Tovt, **M. Piasecki**, A. A. Fedorchuk, A. M. Solomon, and A. I. Pogodin, *Physicochemical Interaction in the TlInSe<sub>2</sub>-TlInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> System* *Russian Journal of Inorganic Chemistry* Impact 2018, **63**, No. 4, pp. 537–542. IF = 0.787 (15 pkt)
- H3. I.V. Kityk, K. Ozga, V. Halyan , I.A. Ivashchenko and **M. Piasecki**, *(Ga<sub>55</sub>In<sub>45</sub>)<sub>2</sub>S<sub>300</sub> Nanocrystallites as Novel Materials for Nonlinear Optical Detection of Gamma Radiation*, *MRS Advances* 2018 <https://doi.org/10.1557/adv.2018.337>
- H4. I.V. Kityk, V.V. Halyan, V.O. Yukhymchuk, V.V. Strelchuk, I.A. Ivashchenko, Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, I.D. Olekseyuk, A.G. Kevshyn, **M. Piasecki\***, *NIR and visible luminescence features of Erbium doped Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-*

- La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids 498 (2018) 380–385, Impact Factor: **2.448**, (30pkt.)  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.03.024>
- H5. G. L. Myronchuk, G. Lakshminarayana, I.V. Kityk, A.O. Fedorchuk, R.O. Vlokh, V.R. Kozher, O.V. Parasyuk, **M. Piasecki**, AgGaGeS<sub>4</sub> crystal as promising optoelectronic material, Chalcogenide Letters, 2018, **15**, 151 – 156, **Impact Factor: 0.732**, (20pkt), [http://www.chalcogen.ro/151\\_MyronchukGL.pdf](http://www.chalcogen.ro/151_MyronchukGL.pdf)
- H6. O.Y. Khyzhun, A.O. Fedorchuk, I.V. Kityk, **M. Piasecki**, M.Yu. Mozolyuk, L.V. Piskach, O.V. Parasyuk, A.M. ElNaggar, A.A. Albassam, P.Karasinski, *Electronic structure and laser induced piezoelectricity of a new quaternary compound TlInGe<sub>3</sub>S<sub>8</sub>*, Materials Chemistry and Physics, **204**, 2018, 336-344, **Impact Factor: 2.084**, (35 pkt.) <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.054>
- H7. A.I. Kashuba, **M. Piasecki**, A.V. Bovgyra, V.Yo. Stadnyk, P. Demchenko, A. Fedorchuk, A.V. Franiv, B. Andriyevsky, *Specific features of content dependences for energy gap in In<sub>x</sub>Tl<sub>1-x</sub> solid state crystalline alloys*, Acta Phys. Pol. A, 133(1), 2018, 68-75 DOI:[10.12693/APhysPolA.133.68](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.68) **Impact Factor: 0,52**, (15 pkt.), <http://przyrbwn.icm.edu.pl/APP/PDF/133/app133z1p13.pdf>
- H8. O.Y. Khyzhun, V.S. Babizhetskyy, I.V. Kityk, G.L. Myronchuk, J.Jędryka, G.Lakshminarayana, V.O. Levytskyy, O.V. Tsisar, L.V. Piskach, O.V. Parasyuk, A.M.El Naggar, A.A.Albassam, **M. Piasecki\***, "Thallium indium germanium sulphide (TlInGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>) as efficient materials for laser nonlinear optical operation", Journal of Alloys and Compounds, **735** (2018) 1694-1702, **Impact Factor: (IF 3.779)**, (35pkt) <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.257>
- H9. Iwan Kityk, Oleg Parasyuk, Anatolij Fedorchuk, A.El-Naggar, A. Albassam, **Michal Piasecki\***, Oleg Khyzhun, I Veremchuk, *PbGa<sub>6</sub>Te<sub>10</sub> crystals for IR laser operated piezoelectricity*, Materials Research Bulletin, **100**, 2018, Pages 131–137 **Impact Factor: 2.435**, (35 pkt.)  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540817312916>
- H10. A.O. Fedorchuk, O.V. Parasyuk, O. Cherniushok, B. Andriyevsky, G.L. Myronchuk, O.Y. Khyzhun, G. Lakshminarayana, J. Jedryka, I.V. Kityk, A.M. ElNaggar, A.A. Albassam and **M. Piasecki\***, *PbGa<sub>2</sub>GeS<sub>6</sub> crystal as a novel nonlinear optical material: Band structure aspects*, Journal of Alloys and Compounds, **740**, 2018, Pages 294-304, **IF: (IF 3.779)**, (35pkt) <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.353>
- H11. Valeria Tovt, Igor Barchiy, Michal Piasecki, Iwan Kityk, Anatolii Fedorchuk, *Investigations of the TlInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>–In<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>)<sub>3</sub> System and its Optical Properties*, Hungarian Journal of Industry and Chemistry, **45** (2), 2018, 13–18 <https://doi.org/10.1515/hjic-2017-0014>
- H12. O.V. Parasyuk, V.S. Babizhetskyy, O.Y. Khyzhun, V.O. Levytskyy, I.V. Kityk\*, G.L. Myronchuk, O.V. Tsisar, L.V. Piskach, J.Jedryka A.Maciag, **M. Piasecki\***, *Novel quaternary TlGaSn<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> single crystal as promising material for operated infrared nonlinear optical application*, Crystals **2017**, 7(11), 341; doi:10.3390/cryst7110341, **Impact Factor: 1.566**, (20pkt), <http://www.mdpi.com/2073-4352/7/11/341>
- H13. A.S. Krymus, I.V. Kityk, P. Demchenko, O.V. Parasyuk, G.L. Myronchuk, O.Y. Khyzhun, **M. Piasecki\***, *AgGaSiSe<sub>4</sub>: growth, crystal and band electronic structure, optoelectronics and piezoelectric properties*, Materials Research Bulletin, 2017, **95**, 177-184, Impact Factor: **2.435**, (35 pkt.)  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540817311625>
- H14. I.V. Kityk, V.O. Yukhymchuk, A. Fedorchuk, V.V. Halyan, I.A. Ivashchenko, I.D. Oleksiyuk, M.A. Skoryk, G. Lakshminarayana, A.M. El-Naggar, A.A.Albassam, O.O. Lebed, M.Piasecki\*, *Laser stimulated piezo-optics of γ-irradiated (Ga<sub>55</sub>In<sub>45</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>0</sub> and (Ga<sub>54.59</sub>In<sub>44.66</sub>Er<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>0</sub> single crystals*, Journal of Alloys and Compounds, (2017) 722, 265–271, Impact Factor: 3.014, (35pkt) <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838817320595>
- H15. I.V.Kityk, V.V. Halyan, A.H. Kevshyn, I.A. Ivashchenko, I.D. Olekseyuk, O.O. Lebed, G. Lakshminarayana, M. Piasecki, *(Ga<sub>54.59</sub>In<sub>44.66</sub>Er<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>0</sub> single crystal - novel material for detection of γ-radiation by photoinduced nonlinear optical method*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, **28**, 14097-14102, IF=1.798, (25pkt),

- <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-017-7262-2>
- H16. S.I. Levkovets, O.Y. Khyzhun, G.L. Myronchuk, P.M. Fochuk, **M. Piasecki**, I.V. Kityk, A.O. Fedorchuk, L.V. Piskach, O.V. Parasyuk *Synthesis, electronic structure and optical properties of  $PbBr_{1.2}I_{0.8}$* , Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 2017, 218, 13–20, IF: **1.561**, (25 pkt.) , <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2017.05.006>
- H17. G. L. Myronchuk, G. Lakshminarayana, I.V. Kityk A.S. Krymus, O.V. Parasyuk, M.Ya.Rudysh, P.A. Shchepanskyi, **M. Piasecki**, *Optical absorption, piezoelectric effect and second harmonic generation studies of single crystal  $AgGaGe_3Se_{7.6}Te_{0.4}$  solid solution*, Appl. Phys. A (2017) 123: 175, <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs00339-017-0823-7> IF=1,44, (30pkt)
- H18. Li Lia, Y.-J. Wang, D.-X. Liu, C.-G. Ma, M.G. Brik, A. Suchocki, **M. Piasecki**, A.H. Reshak *Comparative first-principles calculations of the electronic, optical, elastic and thermodynamic properties of  $XCaF_3$  ( $X = K, Rb, Cs$ ) cubic perovskites*, Materials Chemistry and Physics 2017, **188**, 39–48, Impact Factor: **2.101**, (35pkt) <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.12.033>
- H19. O.V. Parasyuk , O.Y. Khyzhun , **M. Piasecki** , I.V. Kityk , G. Lakshminarayana, I. Luzhnyi , P.M. Fochuk , A.O. Fedorchuk , S.I. Levkovets , O.M. Yurchenko, L.V. Piskach, *Synthesis, structural, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies and IR induced anisotropy of  $Tl_4HgI_6$  single crystals*, Materials Chemistry and Physics (2017) 187, 156–163, IF: **2.101**, (35pkt) <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.11.061>
- H20. **M. Piasecki** , M. G. Brik, I. V. Kityk , I. E. Barchiy, A. M. Al-Naggar , A. A. Albassam,  *$Tl_4YX_3$  ( $Y=Sn, Pb; X=S, Te$ ) single crystals as promised multi-functional optoelectronic materials*, 2017 Proceedings of the Conference on Lasers and Electro-Optics Europe & European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC), IEEE Xplore Digital Library DOI: [10.1109/CLEOE-EQEC.2017.8086669](https://doi.org/10.1109/CLEOE-EQEC.2017.8086669)
- H21. A.S.Krymus, G.L.Myronchuk, O.V.Parasyuk, I.V.Kityk, **M.Piasecki**, *Influence the cationic substitution in  $AgGaGe_3Se_3$  on the electro-optical, IR optical and nonlinear properties*, Funct. Mater. 2017; 24 (4): 521-526, <https://doi.org/10.15407/fm24.04.521>
- H22. Galyna Myronchuk, Oleg Parasyuk, Ludmila Piskach, Nasser Saleh Alzayed, Serhii Prokhorenko, **Michal Piasecki**, Iwan Kityk, *Two-photon absorption of  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  nanocrystallites*, EPJ Web of Conferences 133, 03001 (2017), [http://www.epj-conferences.org/articles/epiconf/pdf/2017/02/epiconf\\_icsenob2017\\_03001.pdf](http://www.epj-conferences.org/articles/epiconf/pdf/2017/02/epiconf_icsenob2017_03001.pdf)
- H23. V.V. Halyan, I.V. Kityk, A.H. Kevshyn, I.A. Ivashchenko, G. Lakshminarayana, M.V. Shevchuk, A. Fedorchuk and **M. Piasecki\***, *“Effect of temperature on structure and the luminescence properties of  $Ag_{0.05}Ga_{0.05}Ge_{0.95}S_2-Er_2S_3$  glasses ”* Journal of Luminescence, **2017**, 181, 315–320, Impact Factor: **2.693**, (35pkt) <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.09.022>
- H24. O.Y. Khyzhun, **M. Piasecki**, I.V. Kityk, I. Luzhnyi, A.O. Fedorchuk, P.M. Fochuk, S.I. Levkovets, M.V. Karpets, O.V. Parasyuk,  *$Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$ : Single crystal growth, electronic structure and piezoelectric properties*, Journal of Solid State Chemistry, 242 (2016) 193–198. doi:10.1016/j.jssc.2016.07.012, IF: **2.265** , (30pkt)
- H25. O.Y. Khyzhun , P.M. Fochuk , I.V. Kityk , **M. Piasecki** , S.I. Levkovets , A.O. Fedorchuk , O.V. Parasyuk : *Single crystal growth and electronic structure of  $TlPbI_3$* . Materials Chemistry and Physics 172 (2016) 165-172, DOI:10.1016/j.matchemphys.2016.01.058, IF= **2.101** (35 pkt) <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.01.058>
- H26. B. Andriyevsky, V. Kurlyak, V. Stadnyk, M. Romanyuk, V. Stakhura, **M. Piasecki**: *Electronic band structure and related properties of  $Rb_2ZnCl_4$  crystals at different hydrostatic pressures*. Computational Materials Science, 2016, **111**, 257-262, doi:10.1016/j.commatsci.2015.09.047 IF= **2.086** (30pkt) <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092702561500628X?via%3Dihub>
- H27. O.Y. Khyzhun, I.V. Kityk, **M. Piasecki**, A.O. Fedorchuk, S.I. Levkovets, P.M. Fochuk, G.L. Myronchuk, O.V. Parasyuk: *Growth, structure and optical properties of  $Tl_4HgBr_6$  single crystals*, Physica B: Condensed Matter, 2015, **479**: 134-142, doi:10.1016/j.physb.2015.10.008 IF=**1.348** (20pkt.) <https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.10.008>



- H28. V Parasyuk, E M Kadykalo, L P Marushko, G Myronchuk, A.O. Fedorchuk, A Wojciechowski, **M Piasecki**, M Mzyk, W Kuznik: *IR laser induced spectra in novel crystals CdTe-CuInTe<sub>2</sub>*. Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy 12/2013; 116C:446-450. DOI:10.1016/j.saa.2013.07.042, IF= 2.129, (25pkt)
- H29. G.E. Davydyuk, **M Piasecki**, O.V. Parasyuk, G.L. Myronchuk, A O Fedorchuk, S.P. Danylchuk, L.V. Piskach, M Yu, Mozolyuk, N Alzayed, I.V. Kityk: *Two-photon absorption of Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x=0, 0.1, 0.2, 0.25) single crystalline alloys and their nanocrystallites*. Optical Materials 2013; 35:2514–2518. DOI:10.1016/j.optmat.2013.07.012 IF=2,075 <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.07.012>
- H30. Franiv, O.S. Kushnir, I.S. Girnyk, V. Franiv, I. Kityk, **M. Piasecki**, K.J. Plucinski: *Growth, crystal structure, thermal properties and optical anisotropy of Tl<sub>4</sub>CdI<sub>6</sub> single crystals*. Ukrainian Journal of Physical Optics 2013; 14(1):6-. DOI:10.3116/16091833/14/1/6/2013 IF=0,88 [http://www.ifo.lviv.ua/journal/2013/2013\\_1\\_14\\_02.html](http://www.ifo.lviv.ua/journal/2013/2013_1_14_02.html)
- H31. M.Piasecki, Light Induced Effects in Chalcogenide Glasses, Glass-Ceramics and Crystals, Trans. Ind. Ceram. Soc. 71(4), (2012) 211-2014,
- H32. Y. Kogut, O.Y. Khyzhun, O. V. Parasyuk, A.H. Reshak, G. Lakshminarayana, I.V Kityk, **M. Piasecki**: *Electronic spectral parameters and IR nonlinear optical features of novel Ag<sub>0.5</sub>Pb<sub>1.75</sub>GeS<sub>4</sub> crystal*. Journal of Crystal Growth 2012; 354(1):142–146, IF= 1,552 <http://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.06.019>
- H33. G. Lakshminarayana, **M. Piasecki**, G. E. Davydyuk, G. L. Myronchuk, O. V. Yakymchuk, O. V. Parasyuk, I. V. Kityk: *Photovoltaic, photoelectric and optical spectra of novel Ag<sub>x</sub>GaxGe<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> (0.167 ≤ x ≤ 0.333) quaternary single crystals*. Materials Chemistry and Physics 08/2012; 135(s 2–3):837–841. <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.05.067> , IF= 2,072
- H34. Bai Xue, Virginie Nazabal, **Michał Piasecki**, Laurent Calvez, Artur Wojciechowski, P. Rakus, P. Czaja, I.V. Kityk: *Photo-Induced Effects in GeS<sub>2</sub> Glass and Glass–Ceramics Stimulated by Green and IR Lasers*. Materials Letters , 2012; 73:14–16. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.12.089>, IF= 2,224
- H35. Ali Hussain Reshak, S Auluck, **M Piasecki**, G L Myronchuk, O Parasyuk, I V Kityk, H Kamarudin: *Absorption and photoconductivity spectra of Ag<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> crystal: Experiment and theory*. Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2012; 93:274-9. <http://doi.org/10.1016/j.saa.2012.03.044> , IF= 1, 977
- H36. M Chmiel, **M Piasecki**, G Myronchuk, G Lakshminarayana, Ali H Reshak, O G Parasyuk, Yu Kogut, I V Kityk: *Optical and photoconductivity spectra of novel Ag<sub>2</sub>In<sub>2</sub>SiS<sub>6</sub> and Ag<sub>2</sub>In<sub>2</sub>GeS<sub>6</sub> chalcogenide crystals*. Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy 02/2012; 91:48-50, <http://doi.org/10.1016/j.saa.2012.01.053> , IF= 1, 977
- H37. 11A.O. Fedorchuk, G.P. Gorgut, O.V. Parasyuk, G. Lakshminarayana, I.V. Kityk, **M. Piasecki**: *IR operated novel Ag<sub>0.98</sub>Cu<sub>0.02</sub>GaGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> single crystals*. Journal of Physics and Chemistry of Solids 11/2011; 72(11):1354-1357. <http://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.08.008> , IF= 1,632
- H38. I. Kolin'ko, O. V. Bovgyra, **M. Piasecki**: *Optical constants of indium bromide*. Low Temperature Physics 02/2001; 27(2):153-157. , <http://doi.org/10.1063/1.1353711>, IF= 0,786

Michał Piasecki