

Warszawa, 27.06.2022 r.

Prof. dr hab. inż. Michał Malinowski  
Zakład Optoelektroniki IMiO  
Wydział Elektroniki i Technik Informatycznych PW

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Mykhaila Chaiki zatytułowanej:  
„Investigation of the laser-stimulated white emission phenomenon in  $Y_3Al_5O_{12}$  materials  
doped with chromium and rare earth ions”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska magistra Mykhailo Chaiki powstała pod kierownictwem naukowym prof. dr hab. Wiesława Stręka w Oddziale Spektroskopii Optycznej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu. Promotorem pomocniczym w przewodzie doktorskim jest dr Robert Tomala.

Praca obejmuje zbadanie efektu generacji indukowanej laserowo, szerokopasmowej emisji w zakresie widzialnym w domieszkowanych jonami chromu i iterbu granatach itrowo glinowych.

Tematyka badań nad zjawiskiem laserowo indukowanej białej emisji, (ang. Laser Induced White Emission LIWE), została zainicjowana przez Wanga i Tannera w 2010 r. Zaobserwowano, że umieszczenie tlenku lantanowca w ściśle określonych warunkach przy wzbudzeniu próbki silnym promieniowaniem podczerwonym powoduje generowanie intensywnej szerokopasmowej białej emisji. Mimo istotnego wzrostu zainteresowania tym procesem w ostatnich latach, jego mechanizm fizyczny nie jest do końca wyjaśniony i istnieje kilka sprzecznych hipotez oraz modeli emisji typu LIWE. Tak więc kontynuowanie badań nad zjawiskiem LIWE przez mgra Mykhaila Chaikę uważam za bardzo aktualne, ciekawe z naukowego punktu widzenia oraz za mające duże znaczenie praktyczne gdyż wpisuje się w ogólnoświatowe poszukiwania nowych, wydajnych luminoforów światła białego o charakterystyce zbliżonej do światła słonecznego.

Cele i zadania pracy oraz zakres zaplanowanych badań zostały jasno przedstawione we wstępie. Praca ma charakter eksperymentalny z mocno zaakcentowaną analizą zjawisk podstawowych. Głównym celem rozprawy jest poznanie i opisanie mechanizmu odpowiedzialnego za generację laserowo wzbudzonej białej emisji (LIWE), która może zostać wykorzystana na potrzeby sztucznego oświetlenia. Praca obejmuje przeprowadzenie badań właściwości LIWE w granatach itrowo glinowych ( $Y_3Al_5O_{12}$  YAG) domieszkowanych jonami Cr i Yb, w szczególności obejmuje pomiary widm optycznych, zależności emisji od temperatury i ciśnienia oraz dynamikę procesu LIWE. Doceniam wartościowy i rozległy materiał doświadczalny zgromadzony podczas realizacji zadań badawczych oraz dojrzałą dyskusję uzyskanych wyników. Obecne w literaturze publikacje związane ze zjawiskiem LIWE, w większości dotyczą możliwości generowania anty-Stokesowskiej białej emisji z nanomateriałów, dlatego badania ceramiek pod kątem LIWE

stanowią istotny element nowości. Rozprawa przyczynia się do głębszego zrozumienia zjawiska LIWE, proponowany jest model wyjaśniający obserwowane zjawiska w granatach itrowo glinowych domieszkowanych jonami Yb i Cr, co powinno otworzyć drogę do kontrolowania właściwości LIWE oraz, ostatecznie poszerzyć możliwości jego praktycznego wykorzystania w źródłach światła.

Cele szczegółowe rozprawy obejmują:

- syntezę nanokryształów Yb:YAG oraz wytworzenie przezroczystej ceramiki Yb, Cr:YAG,
- zbadanie wpływu mocy pobudzenia, ciśnienia i temperatury na zjawisko LIWE w nanokryształach Yb:YAG oraz w przezroczystej ceramice Yb, Cr:YAG,
- określenie mechanizmu odpowiedzialnego za LIWE w nanokryształach Yb:YAG oraz w przezroczystej ceramice Yb, Cr:YAG.

Recenzowana rozprawa doktorska jest oparta na cyklu sześciu publikacji, ogłoszonych w latach 2020-2021 w renomowanych czasopismach naukowych o stosunkowo wysokim współczynniku wpływu (IF od 3.599 do 5.316). Są to współautorskie artykuły naukowe opublikowane w: Journal of Alloys and Compounds, Optical Materials, Journal of Luminescence oraz Scientific Reports. Należy zwrócić uwagę, że we wszystkich wymienionych pracach Pan M. Chaika jest pierwszym i korespondencyjnym autorem. Dlatego nie mam wątpliwości, że udział doktoranta w przeprowadzeniu badań oraz opracowaniu przedstawionych publikacji był wiodący.

Zamieszczone w rozprawie publikacje, stanowiące przedmiot rozprawy doktorskiej mgra Mykhailo Chaiki, zostały poprzedzone 66 stronicowym, napisanym w języku angielskim, referatem obejmującym: przedstawienie celu pracy, wprowadzenie, opis syntezy materiałów i technik pomiarowych, główne wyniki badań, kilkustronicowe podsumowanie oraz obszerną (liczącą 128 pozycji) bibliografię. Wybór przedstawionego materiału wskazuje na dobrą znajomość Autora podstaw teoretycznych i praktycznych analizowanych w pracy zagadnień obejmując syntezę materiałów, pomiary spektroskopowe, komplementarność stosowanych technik oraz analizę teoretyczną. Całość referatu bardzo dobrze wprowadza czytelnika w istotę zagadnień przedstawionych i dyskutowanych w załączonych publikacjach.

Przedstawione w rozprawie wyniki można podzielić na dwie części: pierwsza obejmuje badania granatu itrowo-glinowego (YAG) domieszkowanego jonami Yb, druga - domieszkowanego jonami Cr.

Wyniki badań granatu itrowo-glinowego domieszkowanego jonami Yb przedstawiono w dwóch artykułach nr 1 i nr 2 (4.1.1 i 4.1.2). Pierwszym etapem badań było otrzymanie nanoproszków Yb:YAG zmodyfikowaną metodą Pechiniego, a następnie wytworzenie przezroczystych ceramik. Praca nr 1, opublikowana w 2020 r. w Optical Materials, przedstawia zagadnienie kontrolowania wartościowości jonów Yb w ceramice YAG. Monitorowano, poprzez analizę widm absorpcyjnych, koncentrację jonów Yb<sup>2+</sup> w próbkach w trakcie wygrzewania w atmosferze utleniającej. Autor bardzo szczegółowo i

wnikliwie analizuje skomplikowane procesy prowadzące do zmiany wartościowości jonów Yb, wskazując na różnice między procesami zachodzącymi w ceramice, a zachodzącymi w monokryształach YAG. Dla wyjaśnienia utleniania  $\text{Yb}^{2+}$  w ceramice Yb:YAG zaproponowano geometryczny model dyfuzyjny Jandera. Wykazano, że zmiana wartościowości  $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  jest wynikiem samo dyfuzji tlenu poprzez granice ziaren. Zaproponowano, że przeładowanie dwuwartościowych jonów  $\text{Yb}^{2+}$  do stanu trójwartościowego  $\text{Yb}^{3+}$  jest wynikiem powstawania wakancji tlenowych oraz „antysitów” kompensujących ładunek. Tworzące się pary jonowe  $\text{Yb}^{2+} - \text{Yb}^{3+}$  umożliwiają wystąpienie przejść z między-walencyjnym przeniesieniem ładunki między jonami będącymi w różnym stopniu utlenienia (ang. intervalence charge transfer IVCT), które jest wskazane przez Autora jako główny mechanizm generowania LIWE w Yb:YAG. Wydajność procesu zależy więc od koncentracji par  $\text{Yb}^{2+} - \text{Yb}^{3+}$ , która zależy od koncentracji jonów  $\text{Yb}^{2+}$  związanej ostatecznie z koncentracją czterowartościowych centrów/domieszek i defektów strukturalnych (antysitów). Wydaje się więc ciekawym kontynuowanie badań w materiałach iterbowych zawierających intencjonalne domieszki jonów czterowartościowych takich jak np.  $\text{Si}^{4+}$  lub  $\text{Zr}^{4+}$ .

Pracę nr 2, opublikowaną w 2021 r. w Journal of Alloys and Compounds, poświęcono badaniom białej, anty-Stokesowskiej emisji w nanoproszkach  $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Zaobserwowano, że w trakcie eksperymentów LIWE nanoproszki Yb:YAG zmieniały kolor na ciemno-niebieski co interpretowano powstawaniem jonów  $\text{Yb}^{2+}$ . Pobudzenie w próżni prowadziło do białej szerokopasmowej emisji (wskazane byłoby uzupełnienie Rys.22 o wartości natężenia światła pobudzającego, wyjaśnienie długości fali pobudzania, na Rys.22 jest  $\lambda = 975$  nm natomiast w tekście jest 980 nm oraz wskazanie wzajemnych natężeń na osiach natężenia emisji). Zaobserwowano progowy charakter zjawiska, jego silnie nieliniową zależność od mocy pobudzania oraz różnice w dynamice włączania i wyłączania (czy oś pozioma na Rys.23 nie powinna mieć wymiaru czasu?). Ważnym wynikiem tej części pracy jest wykrycie zjawiska „time threshold” wskazującego, że obok takich czynników jak odpowiednia moc pobudzania laserowego oraz próżnia, dla zaistnienia LIWE spełnione muszą być dodatkowo inne strukturalno/ładunkowe warunki.

Wyniki badań kryształów i przezroczystej ceramiki YAG domieszkowanej jonami Cr przedstawiono w czterech kolejnych artykułach nr 3 - 6 (4.2.1 – 4.2.4).

W pracy nr 3 (4.2.1), opublikowanej w 2021 r. w Journal of Luminescence, opisano wzbudzenie anty-Stokesowskiej czerwonej emisji w YAG:Cr w wyniku nierezonansowego pobudzenia promieniowaniem podczerwonym. Szerokopasmowa emisja o maximum w pobliżu 710 nm została przyporządkowana przejściu  ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$  jonów  $\text{Cr}^{3+}$ . Badania przeprowadzone w funkcji temperatury próbki pozwoliły przedstawić hipotezę równoczesnej absorpcji dwóch fotonów prowadzącej do obsadzenia poziomu  ${}^4\text{T}_2$  jonów  $\text{Cr}^{3+}$ . Ten wynik jest istotny z punktu widzenia pobudzenia zjawiska LIWE w ceramice YAG:Cr w której mogą występować jony Cr na różnym stopniu utlenienia. (Czy możliwe jest określenie wydajności albo przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową?). W kolejnej pracy nr 4 (4.2.2), opublikowanej w 2021 r. w Journal of Luminescence,

przedstawiono wyniki wzbudzania promieniowaniem podczerwonym o długości fali 1064 nm szerokopasmowej białej emisji LIWE w ceramikach YAG:Cr<sup>4+</sup>. Zjawisko obserwowano wyłącznie na powierzchni próbki. Badania spektroskopowe prowadzono w zależności od ciśnienia, tężenia pobudzania oraz w różnych punktach próbki. Analizowano również dynamikę LIWE. Zaobserwowano, iż zjawisko wykazywało charakter progowy, powyżej 0.7 W oraz silnie nieliniowy. Jako główny mechanizm generowania LIWE w Cr:YAG wskazano zjawisko przeniesienia ładunku między jonami będącymi w różnym stopniu utlenienia (IVCT) z udziałem defektów powierzchniowych.

Badania nad wzbudzaniem szerokopasmowej białej emisji LIWE w przezroczystych ceramikach YAG:Cr kontynuowano w pracach 5 i 6 (4.2.3 i 4.2.4), opublikowanych w 2021 r. odpowiednio w *Optical Materials* i *Scientific Reports*. Prace zawierają ciekawe i oryginalne wyniki badań LIWE w funkcji temperatury próbki, wykazano, że najwyższe natężenie LIWE występuje przy temperaturze ok. 300 °C. Zaobserwowano samoogniskowanie wiązki pobudzającej na skutek nieliniowości współczynnika załamania, potwierdzono powierzchniowy charakter zjawiska oraz wykazano znaczenie stanu powierzchni próbki na generację LIWE.

Jak wynika z treści obu publikacji (5 i 6) próbki ceramik YAG:Cr były syntezowane w obecności jonów wapnia, proszę o szersze wyjaśnienie jaka jest rola jonów Ca oraz na jakiej podstawie przyjęto ich koncentrację.

Uważam, że praca zawiera szereg ciekawych i oryginalnych wyników, które wraz z ich interpretacją, wnoszą istotnych wkład w wyjaśnienie mechanizmów generacji szerokopasmowej białej emisji. W świetle przedstawionych w rozprawie wyników i analiz można stwierdzić, że cele pracy, a szczególnie cel podstawowy polegający na wyjaśnieniu mechanizmów LIWE w granatach itrowo glinowych domieszkowanych jonami Yb i Cr, zostały zrealizowane. Jako najważniejsze osiągnięcia przedstawione w rozprawie należy wskazać:

- szczegółowe zbadanie i wyjaśnienie mechanizmu oraz kinetyki transformacji wartościowości jonów iterbu,  $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$ , w ceramikach Yb:YAG,
- zbadanie kinetyki procesu LIWE oraz zaobserwowanie zjawiska „time threshold” w nanoproszkach Yb:YAG,
- wskazanie dwu fotonowej absorpcji prowadzącej do obsadzenia poziomu  $^4T_2$  jonów Cr<sup>3+</sup> w wyniku pobudzania promieniowaniem podczerwonym,
- wykazanie powierzchniowego charakteru zjawiska LIWE w ceramikach YAG:Cr,
- wykazanie, że głównym mechanizmem generowania LIWE w nanomateriałach i ceramikach dielektrycznych domieszkowanych jonami Yb i Cr są międzywalencyjne przejścia promieniste z przeniesieniem ładunku między jonami będącymi w różnym stopniu utlenienia (intervalence charge transfer IVCT).

Na zakończenie, chciałbym zwrócić uwagę, że cały dotychczasowy dorobek naukowy Pana Mykhaila Chaiki jest bogaty i znaczący, obejmuje łącznie 29 artykułów,

opublikowanych w renomowanych czasopismach z Listy JCR o wysokim współczynniku wpływu. Prace te były 221rotnie (Scopus 26.06.2022) cytowane, a odpowiadający indeks Hirscha wynosi  $H = 10$ . Dorobek naukowy doktoranta wzbogaca 8 prac konferencyjnych oraz kierowanie projektem NCN Preludium 18.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgra Mykhaila Chaiki spełnia wymagania niezbędne dla uzyskania stopnia doktora (art.13 ustawy z dnia 14.03.2003 r. oraz rozporządzenie MNiSW z dnia 30.01.2018 r.) i wnioskuję o dopuszczenie mgra Mykhaila Chaiki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Kalinin', is written on a white rectangular background.