

Prof. dr hab. Stefan Lis  
Department of Rare Earths

Poznań, 28.06.2022

### Recenzja

**rozprawy doktorskiej mgr. Mykhaila Chaiki pt. „Investigation of the laser-stimulated white emission phenomenon in  $Y_3Al_5O_{12}$  materials doped with chromium and rare earth ions”** wykonanej w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu

**Promotor: prof. dr hab. Wiesław Stręk**

**Promotor pomocniczy: dr Robert Tomala**

Rozprawa doktorska przygotowana przez mgr. Mykhaila Chaikę o przedstawionym wyżej tytule skupia się na zsyntetyzowaniu i zbadaniu mechanizmu odpowiedzialnego za generowanie emisji białej indukowanej laserem (LIWE), w dwóch grupach materiałów, opartych o granat itrowo-glinowy  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG), tzn.: nanoproszkach domieszkowanych jonem iterbu Yb:YAG oraz przezroczystej ceramice domieszkowanej jonami chromu Cr:YAG. Rozprawa została przedstawiona w formie tematycznie spójnej serii 6 artykułów współautorskich publikowanych w prestiżowych czasopismach naukowych, takich jak: Optical Materials (2 artykuły), Journal of Luminescence (2 artykuły) oraz Journal of Alloys and Compounds oraz Scientific Reports. Są to prestiżowe czasopisma naukowe z bazy JCR oraz wysoko punktowane na liście Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Publikacje reprezentują wysoki naukowy poziom oraz charakteryzują się wysokim współczynnikiem wpływu (IF). Należy podkreślić, że mgr Mykhail Chaika we wszystkich tych pracach jest pierwszym współautorem oraz autorem do korespondencji, co wskazuje na Jego dominującą rolę w stworzeniu tych publikacji.

Badania nad laserowo indukowaną białą emisją (LIWE) generowaną pod wpływem wzbudzenia laserowego w bliskiej podczerwieni (NIR) - zjawiskiem fotoluminescencji antystokesowskiej, była w ostatnich dziesięcioleciach przedmiotem wielu prac badawczych. LIWE została skutecznie zbadana w różnych optycznie aktywnych materiałach, takich jak: kropki kwantowe (QD), luminofory domieszkowane jonami ziem rzadkich (RE) i metali

przejściowych (TM), a także w roztworach barwników organicznych, etc. Badania prowadzono również jako emisję upkonwersyjną. Warto zaznaczyć, że LIWE w odróżnieniu od emisji upkonwersji w luminoforach domieszkowanych RE, która zapewnia jedynie stosunkowo wąski zakres emisji, jest szeroko-zakresowa i obejmuje cały obszar widzialny (Vis) i NIR, charakteryzując się intensywną emisją. Ponadto, LIWE ze względu na podobną charakterystyką do promieniowania słonecznego, może być z powodzeniem stosowana do celów oświetleniowych, n. w pomieszczeniach mieszkalnych.

Efektywna i jasna LIWE może być generowana w matrycach złożonych z tlenków metali, bez konieczności użycia jonów aktywujących. Niedomieszkowane granaty  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG),  $Gd_3Ga_5O_{12}$  (GGG), i inne tlenki  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Y_2Si_2O_7$ ,  $Al_2O_3$ , etc. Są materiałami zdolnymi do generowania światła białego. Przykładowo, generowana w niedomieszkowanych nanoproszkach YAG i GGG,  $Y_2O_3$  i  $\gamma-Al_2O_3$  emisja światła białego obejmuje zakres 450-900 nm, co jest wynikiem ogrzewania próbek pod wpływem wzbudzenia laserowego.

Doktorant podjął nowatorskie badania, które logicznie zaplanował oraz skutecznie zrealizował. Prace badawcze polegały na: (i) zsyntetyzowaniu jednofazowych nanokrystalitów YAG domieszkowanych jonami Yb oraz przezroczystej ceramiki YAG domieszkowanej jonami Cr, (ii) zbadaniu wpływu mocy wzbudzenia, ciśnienia i temperatury na indukowaną laserowo białą emisję, oraz (iii) wyjaśnieniu mechanizmu odpowiedzialnego za indukowaną laserowo białą emisję obserwowaną dla tych materiałów (nanokrystaliczny YAG domieszkowany Yb oraz przezroczysta ceramika YAG domieszkowana Cr).

Wyniki badań swojej pracy doktorskiej mgr Mykhail Chaika podzielił na dwie części. Pierwsza część zawiera wyniki uzyskane dla materiałów Yb:YAG, które opisał w rozdziale 4.1, natomiast w części drugiej zamieścił wyniki badań dla przezroczystej ceramiki Cr:YAG i przedstawił w rozdziale 4.2.

W pierwszej części Doktorant omówił ceramikę Yb:YAG zsyntetyzowaną metodami reakcji w stanie stałym oraz nanoproszki Yb z domieszką Yb zsyntetyzowane metodą Pechiniego. Aby lepiej zrozumieć mechanizm LIWE, jako domieszkę wybraliśmy jon  $Yb^{3+}$  ze względu na jego silną absorpcję w pobliżu 980 nm. Ponieważ tlenki wykazują dużą stabilność, jako matrycę Doktorant wybrał granat  $Y_3Al_5O_{12}$ , który z jonami Yb może tworzyć roztwory stałe typu  $(Yb_xY_{1-x})_3Al_5O_{12}$  o  $x = 0,01-1$ .

Wyniki badań mgr Mykhail Chaika zamieścił w dwóch artykułach:

1. **Chaika, M.**, Vovk, O., Mancardi, G., Tomala, R., & Strek, W. (2020). Dynamics of Yb<sup>2+</sup> to Yb<sup>3+</sup> ion valence transformations in Yb:YAG ceramics used for high-power lasers. *Optical Materials*, 101, 109774, oraz
2. **Chaika, M.**, Tomala, R., & Strek, W. (2021). Laser induced broadband Vis and NIR emission from Yb: YAG nanopowders. *Journal of Alloys and Compounds*, 865, 158957.

W drugiej części swojej rozprawy Doktorant omawia monokryształy Cr:YAG, które wytworzył metodą kierunkowego krzepnięcia oraz przezroczystą ceramikę Cr:YAG wytworzona metodą reakcji w stanie stałym. Otrzymane próbki są przezroczyste, co umożliwia lepsze zrozumienie oddziaływania wiązki laserowej z badaną matrycą. Porównanie wyników uzyskanych w obydwóch materiałach pozwala poszerzyć dotychczasową wiedzę na temat mechanizmu odpowiedzialnego za generowanie LIWE.

Wyniki tej części rozprawy mgr. Mykhail Chaika zestawił w formie czterech artykułów:

1. **Chaika, M.**, Tomala, R., Vovk, O., Nizhankovskyi, S., Mancardi, G., & Strek, W. (2020). Upconversion luminescence in Cr<sup>3+</sup>:YAG single crystal under infrared excitation. *Journal of Luminescence*, 226, 117467;
2. **Chaika, M.**, Strek, W. (2021). Laser induced broad band white emission from transparent Cr<sup>4+</sup>:YAG ceramics: origin of broadband emission. *Journal of Luminescence*, 233, 117935;
- Chaika, M. A.**, Tomala, R., Strek, W. (2021). Infrared laser stimulated broadband white emission of transparent Cr:YAG ceramics obtained by solid state reaction sintering. *Optical Materials*, 111, 110673;
4. **Chaika, M. A.**, Tomala, R., Strek, W. (2021) Surface related laser induced white emission of Cr:YAG ceramics. *Scientific reports*, (subsection 4.2.4).

Główny cel pracy doktorskiej mgr. M. Chaiki polegał na zbadaniu i wyjaśnieniu mechanizmu odpowiedzialnego za generowanie indukowanej laserowo białej emisji, w wspomnianych wcześniej materiałach: nanoproszkach Yb:YAG oraz przezroczystej ceramice typu Cr:YAG. Badania Doktoranta wykonane w ramach niniejszej dostarczyły wielu interesujących wyników, które wzbogacają obecny stan wiedzy na temat zjawisk LIWE. Przedstawione w wnioski końcowe wskazują jednoznacznie na pomyślne zrealizowanie

głównych celów pracy. Z lektury opracowania wynika, że Doktorant potrafi zaplanować, przeprowadzić określone badania naukowe oraz podjąć wielowątkową dyskusję naukową w konfrontacji z wynikami badań innych autorów.

Cel badań swojej rozprawy zrealizował z użyciem szeregu fizykochemicznych metod analitycznych, w tym dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopii optycznej i spektroskopii elektronowej. Doktorant zbadał wpływ mocy wzbudzenia, ciśnienia otoczenia i temperatury matrycy na charakterystykę LIWE. Na podstawie wyników uzyskanych w serii artykułów przedstawionych w pracy Doktorant zaproponował model procesu LIWE. Naświetlanie powierzchni próbki skupioną wiązką laserową prowadzi do jonizacji z jednoczesną emisją fotonów i wolnych fotoelektronów. Emisja wolnych elektronów poprzedzona jest procesem jonizacji absorpcyjnej wielofotonowej (N-fotonowej). Proces jonizacji jest bardziej złożony, ponieważ oprócz absorpcji wielofotonowej istotną rolę odgrywa jonizacja lawinowa.

Mgr Mykhail Chaika uzyskał interesujących wyników mających elementy nowości naukowej, do których należy zaliczyć:

1. Wykazanie, że proces LIWE związany jest z pojawieniem się jonów  $\text{Yb}^{2+}$ . Zmiana stopnia utlenienia  $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  jest ograniczona przez dyfuzję tlenu w objętości ceramiki, z obliczoną energią aktywacji (2,6 eV).
2. Zbadanie LIWE występującej na powierzchni przezroczystej ceramiki Cr:YAG i nie wnika do wnętrza objętości. Generowanie LIWE następuje w punktach wejściowych i wyjściowych wiązki laserowej bez emisji w masie próbki.
3. Zaproponowanie opisu LIWE na podstawie modelu oddziaływania wiązki laserowej z powierzchnią próbki w wyniku procesu absorpcji wielofotonowej dla jonów w różnym stopniu utlenienia  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$ , z jednoczesną emisją fotonów i fotoelektronów swobodnych. Ponieważ elektrony nie mogą wnikać do wnętrza próbki, proces jonizacji może zachodzić tylko poza próbką.
4. Wykazanie, że jony  $\text{Cr}^{3+}$  w matrycy YAG są zdolne do pochłaniania światła NIR, gdy temperatura gospodarza przekracza wartość progową  $T_0$  oraz zbadanie zależności temperaturowej intensywności LIWE w przezroczystej ceramice Cr:YAG. Wzrost temperatury powyżej  $T_0$  prowadzi do wzrostu intensywności emisji do  $T_{\max}$ , natomiast dalszy wzrost do spadku intensywności emisji.

5. Wyjaśnienie procesu IVCT *Intervalence Charge Transfer*, zaangażowanego w emisję białego światła, związanego z przeniesieniem elektronu (udział donora i akceptora, tzn. jonów metali o więcej niż jednym dostępnym stopniu utlenienia  $\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$  lub  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$ ).

Chciałbym również z uznaniem wskazać, na bogaty już i znaczący dorobek naukowy Kandydata do stopnia doktora. Obejmuje on, oprócz wspomnianych wcześniej, sześciu artykułów ogłoszonych w czasopismach o wysokiej naukowej randze, również współautorstwo 23 innych publikacji naukowych, w przeważającej większości ogłoszonych w bardzo dobrych i dobrych czasopismach naukowych, które nie wchodzą w Jego zakres rozprawy. Aktualnie mgr Mykhail Chaika w swoim dorobku wykazuje 30 publikacji, w większości ogłoszonych w bardzo dobrych czasopismach naukowych (indeks  $H=10$ , liczba cytowań 120 bez autocytowań). Ponadto, Doktorant ma w swoim dorobku 8 komunikatów naukowych, w tym dwa ustne, prezentowanych podczas międzynarodowych konferencji. Dla pełnego scharakteryzowania sylwetki naukowej Doktoranta należy podkreślić Jego aktywność w pozyskiwaniu środków na prowadzone badania, jako kierownika grantu Preludium NCN.

Reasumując, z uznaniem stwierdzam, że recenzowaną pracę doktorską mgr. Mykhaila Chaiki oceniam jako bardzo dobrą i informuję Wysoką Radę Instytutu NTiBS PAN we Wrocławiu, że spełnia ona wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim (określone w art. 13 ust. 1 z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, oraz rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.01.2018 r.) i wnoszę o dopuszczenie mgr. Mykhaila Chaikę do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Recenzowana rozprawa prezentuje **wysoki naukowy poziom, jest poparta dojrzałą i merytoryczną dyskusją wyników oraz sygnalizowaną wcześniej nowatorską tematyką podjętych badań**. Wskazane zalety ocenianej rozprawy doktorskiej, poparte bogatym dorobkiem naukowym Doktoranta, upoważniają mnie do sformułowania wniosku do Wysokiej Rady Instytutu, o **wyróżnienie tej rozprawy**.

