

prof. dr hab. Tomasz Grzyb

28 sierpnia 2023 roku

Zakład Ziem Rzadkich, Wydział Chemii

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Recenzja w postępowaniu habilitacyjnym dr Dagmary Stefańskiej

Dr Dagmara Stefańska jest doktorem nauk chemicznych, na podstawie rozprawy obronionej w 2017 roku w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk (INTiBS PAN) we Wrocławiu, zatytułowanej „Synteza oraz właściwości spektroskopowe krzemianów i glinokrzemianów domieszkowanych jonami Eu^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{2+} ”, której promotorem był prof. dr hab. Przemysław Dereń. Niecałe sześć lat wcześniej Habilitantka uzyskała magisterium „Spektroskopowe badania ceramiki na bazie $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ ” wykonane w Zespole Materiałów Luminescencyjnych Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, pod kierownictwem prof. dra hab. Eugeniusza Zycha. Od 2017 dr Stefańska jest zatrudniona jako adiunktka w Oddziale Spektroskopii Optycznej INTiBS PAN.

Dr Stefańska jest współautorką blisko sześćdziesięciu publikacji, z których osiem powstało przed doktoratem. Są wśród nich artykuły w czasopismach uważanych za najlepsze w dziedzinie fizykochemii materiałów, takich jak: *ACS Applied Materials & Interfaces*, *Dalton Transactions*, *The Journal of Physical Chemistry C* czy *Chemistry of Materials*. Prace Habilitantki cytowane były ponad sześćset razy (nie wliczając autocytowań), a indeks Hirscha wynosi 18 (Scopus).

Habilitantka aktywnie współpracuje z różnymi ośrodkami naukowymi w kraju i za granicą. Po doktoracie odbyła krótkie staże m.in. w Uniwersytecie w Gandawie i Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie. Efektami współpracy naukowej jest blisko połowa publikacji dr Stefańskiej.

Wyrażona w liczbach aktywność konferencyjna i wykładowa obejmuje 19 pozycji, licząc jedynie wystąpienia i plakaty zaprezentowane przez Habilitantkę. Dr Stefańska kierowała lub nadal kieruje pięcioma projektami, w tym dwoma z Narodowego Centrum Nauki (Preludium oraz Sonata), jednym z Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (Lider) oraz dwoma grantami finansowanymi przez INTiBS PAN.

Wśród osiągnięć dydaktycznych wymienić należy promotorstwo pomocnicze doktoratów mgr Thi Hong Quan Vu oraz mgra inż. Adama Kabańskiego, promotorstwo pracy magisterskiej inż. Marka Adaszyńskiego oraz mgr inż. Miriam Karpińskiej. Dr Stefańska brała także aktywny udział w licznych wydarzeniach i warsztatach popularyzujących naukę, m.in. podczas Dolnośląskiego Festiwalu

Nauki czy w ramach Warsztatów naukowych „Niskie Łąki”. Na liście osiągnięć organizacyjnych znajdujemy, m.in. uczestnictwo w organizacji sześciu konferencji międzynarodowych.

Nagrody i wyróżnienia za działalność naukową to, m.in. dwa wyróżnienia w konkursie Innowacje na Targach Technicon Innowacje, grant finansowany przez Europejskie Towarzystwo Ceramiczne oraz uzyskane w lipcu 2023 roku stypendium Ministra Edukacji i Nauki dla młodych naukowców.

Ważnym i widocznym w dorobku aspektem działalności dr Stefańskiej jest także współpraca z przemysłem czego efektami są, m.in. badania B+R na zlecenie podmiotów komercyjnych, komercjalizacja luminoforu wytworzonego przez Habilitantkę czy zgłoszone patenty.

Ocena rozprawy habilitacyjnej

Osiągnięcie naukowe habilitantki zatytułowano „Charakterystyka spektroskopowa związków o strukturze typu perowskitu do zastosowania w optoelektronice”. Na rozprawę składa się seria dziesięciu prac opublikowanych w latach 2019-2023 w bardzo dobrych czasopismach (*Journal of Alloys and Compounds*, *Ceramics International*, *Dalton Transactions*, *Molecules*, *Chemistry of Materials*). Dr Stefańska jest pierwszą autorką i jednocześnie autorką korespondencyjną w sześciu z nich. Są to publikacje z ostatnich lat, mimo tego doczekały się już ponad 350 cytowań. Ponieważ prace są wieloautorskie, Habilitantka dołączyła do materiałów rozprawy odpowiednie oświadczenia współautorów.

Głównym celem osiągnięcia naukowego przedstawionego w pracach H1-H10 było zbadanie mechanizmów procesów luminescencyjnych w nowych materiałach o strukturze perowskitu oraz zrozumienie wpływu temperatury na intensywność luminescencji oraz procesy transferu energii między matrycą a jonami domieszek. W szczególności, badania skupiły się na analizie wpływu domieszkowania jonami Eu^{3+} oraz kompensacji ładunku na mechanizm transferu energii w podwójnym perowskicie Ba_2MgWO_6 , oraz na ocenie możliwości detekcji temperatury poprzez domieszkowanie matrycy $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ jonami metali przejściowych V^{5+} , Cr^{3+} oraz Mn^{4+} . W kontekście hybrydowych perowskitów, badania miały na celu zrozumienie wpływu rodzaju i rozmiaru kationu organicznego na właściwości luminescencyjne związków podfosforynowych $[\text{A}]\text{Mn}(\text{H}_2\text{POO})_3$, gdzie $[\text{A}] = \text{DMA}^+$, EA^+ , MHy^+ , FA^+ , Pyr^+ oraz IM^+ , oraz na właściwości luminescencyjne wybranych halogenków ołowiu zawierających kation AZ^+ lub MHy^+ .

Związki krystalizujące w strukturze perowskitu stanowią obiekty intensywnych badań w obszarze chemii i fizyki ciała stałego. Już od odkrycia pierwszego perowskitu - tytanianu wapnia CaTiO_3 w 1839 roku - materiały te przyciągają uwagę naukowców. Obecnie, termin „perowskit” odnosi się do związków o strukturze zbliżonej do CaTiO_3 , o ogólnym wzorze ABX_3 , gdzie A i B reprezentują kationy metali o zróżnicowanych promieniach jonowych, a X oznacza anion, najczęściej tlenkowy.

Badania nad tymi związkami prowadzone są ze względu na ich niezwykle właściwości fizyczne, w tym ferroelektryczność, multiferroiczność oraz właściwości dielektryczne, magnetyczne i luminescencyjne. Ostatnie lata przyniosły również duże zainteresowanie podwójnymi perowskitami,

w których częściowe podstawienie kationów B w strukturze prowadzi do powstania materiałów o wyjątkowych właściwościach luminescencyjnych i elektronicznych. Grupa podwójnych perowskitów, reprezentowana przez związki $A_2B'B''X_6$, otwiera drzwi do różnorodnych kombinacji kationów o różnych stopniach utlenienia, takich jak kationy metali alkalicznych, przejściowych i lantanowców.

Znaczącą rolę w badaniach nad perowskitami odgrywają także hybrydowe układy organiczno–nieorganiczne, których struktura jest wynikiem zastąpienia kationu A lub anionu X organicznym ligandem, otwierając drogę do materiałów wielofunkcyjnych z unikalnymi właściwościami. W szczególności, trójwymiarowe halogenki ołowiu wykazują obiecujące właściwości optoelektroniczne i nieliniowe, w tym $MAPbI_3$, który stał się obiektem intensywnych badań w kontekście fotowoltaiki. Rozwój tych materiałów inspirowanie poszukiwanie nowych analogów z doskonałymi właściwościami optoelektronicznymi.

W pracach H1-H2 Habilitantka przedstawiła wyniki badań nad wpływem domieszkowania jonami Eu^{3+} i kompensacji ich ładunku na mechanizm transferu energii w matrycy wolframianowej Ba_2MgWO_6 . Podwójny perowskit Ba_2MgWO_6 (BMW) z domieszką jonów Eu^{3+} został zsyntetyzowany przez metodę mechanochemiczną, redukując liczbę procesów wygrzewania przy niższej temperaturze, co zmniejsza koszty i zużycie energii. Mechanochemiczne metody syntezy materiałów luminescencyjnych to dość nowe sposoby ich otrzymywania. Opracowanie metody syntezy opisane w pracach H1 i H2 można uznać za istotny wkład w dziedzinę chemii materiałów. Z przedstawionych danych badawczych i ich opisu wynika, że jon Eu^{3+} w BMW może wchodzić zarówno w pozycję jonu Ba^{2+} jak i jonu Mg^{2+} , preferując jednak pozycję Mg^{2+} o wysokiej symetrii oktaedrycznej z efektywnym transferem energii. Analizy strukturalne i spektroskopowe wykazały współistnienie emisji grupy WO_6 i jonów Eu^{3+} tylko dla próbek z 0,1% domieszką Eu^{3+} . Przy większych stężeniach dochodzi do efektywnego transferu energii pomiędzy grupą WO_6 a jonami Eu^{3+} .

Badania stabilności temperaturowej emisji wykazały, że szerokopasmowa luminescencja jest generowana zarówno przez regularne jak i nieregularne grupy WO_6 , z nieregularnymi grupami i jonami Eu^{3+} wykazującymi większą stabilność. Badania nad wykorzystaniem otrzymanych materiałów jako termometrów luminescencyjnych wykazały, że wpływ temperatury na emisję w $Ba_2MgWO_6:Eu^{3+}$ pozwolił na wyznaczenie czułości termometru, uzyskując najwyższą czułość w zakresie temperatur 80–160 K dla próbki z 0,1% Eu^{3+} . Przedstawiona wartość $1,5\%K^{-1}$ w temp. 120 K świadczy o dobrej czułości termometru, konkurencyjnej dla innych materiałów, jak np. tych domieszkowanych jonami Er^{3+} . W pracy H2 przedstawiono dane wskazujące na to, iż kompensacja ładunku poprzez dodatek jonów Li^+ i K^+ wpłynęła na emisję i charakter grupy WO_6 (regularny i nieregularny) oraz jonów Eu^{3+} , wskazując na zależność między rodzajem domieszki a właściwościami emisyjnymi struktury $Ba_2MgWO_6:Eu^{3+}$.

Kolejne dwie przedstawione publikacje, tj., H3 i H4 dotyczyły wpływu domieszkowania podwójnego perowskitu La_2MgTiO_6 jonami metali przejściowych (V^{5+} , Cr^{3+} , Mn^{4+}) na detekcję temperatury za pomocą luminescencji. W przypadku domieszkowania jonami V^{5+} , wykazano, że jony

te występują w stopniach utlenienia +5 i +3, z V^{3+} pełniącym rolę kompensatora ładunku. Stężenie jonów V^{5+} wpływa na położenie i kształt pasma emisji, które przesuwają się w stronę dłuższych długości fal. Zastosowanie kombinacji emisji matrycy, jonów V^{5+} oraz Cr^{3+} umożliwiło zdefiniowanie parametru termometrycznego (Δ) oraz względnej czułości (S_r), które to parametry pozwoliły na określenie czułości termometru luminescencyjnego. Przy optymalnych stężeniach jonów V^{5+} i Cr^{3+} uzyskano wysoką czułość w zakresie niskich temperatur – najwyższą dla La_2MgTiO_6 : 0,05% V^{5+} , 0,1% Cr^{3+} , wynoszącą $1,96\%K^{-1}$ w temp. 165 K. Kontynuacja badań przedstawiona w pracy H4 obejmowała również domieszkowanie jonami Mn^{4+} i Cr^{3+} . Badania potwierdziły efektywność termometrów luminescencyjnych opartych na La_2MgTiO_6 : Mn^{4+} , Cr^{3+} , a zmienność składu chemicznego oraz stężenia jonów optycznie czynnych pozwalały na regulację ich względnej czułości w różnych zakresach temperatur, poprzez uwzględnienie kombinacji luminescencji matrycy jak i jonów domieszki.

Publikacje H5-H10 dotyczą nieco odmiennej grupy perowskitów, tj. struktur organiczno-nieorganicznych. W pracy H5 Habilitantka przedstawiła wyniki badań nad wpływem kationu organicznego na właściwości luminescencyjne hybrydowego perowskitu $[A]Mn(H_2POO)_3$, ([A] j.w.). Praca ta skupia się na analizie właściwości fotoluminescencyjnych sześciu podfosforynów manganu z różnymi kationami organicznymi, gdzie stwierdzono, że rodzaj kationu wpływa na parametry strukturalne (takie jak tolerancja Goldschmidta, odkształcenie oktaedru) oraz optyczne (przesunięcie pasma emisji, przerwa energetyczna) badanych materiałów. Przedstawiony w rozprawie Rysunek 10 doskonale graficznie podsumowuje te badania, wskazując na korelację między różnymi parametrami strukturalnymi i optycznymi dla związków $[A]Mn(H_2POO)_3$. Odkrycia te mają znaczenie dla projektowania materiałów optoelektronicznych opartych na tym rodzaju perowskitów.

Właściwości luminescencyjne hybrydowych organiczno–nieorganicznych halogenków ołowiu zawierających kation azyrydyniowy zostały przedstawione w publikacji H6. Najważniejsze wnioski i osiągnięcia jakie można odczytać z tekstu to odkrycie trójwymiarowych perowskitów halogenku ołowiu o doskonałych właściwościach optoelektronicznych, przydatnych w fotowoltaice i oświetleniu. Praca skupiła się na analizie luminescencji $AZPbX_3$ (gdzie $X = Cl^-, Br^-, I^-$) z cyklicznym kationem azyrydyniowym, wykazując, że przerwa energetyczna zależy od składu próbki, a najniższą przerwę wykazuje struktura $AZPbI_3$. Również porównanie z innymi analogicznymi związkami perowskitowymi wskazuje, że perowskity typu $AZPbX_3$ mają unikalne właściwości optyczne i potencjał w dziedzinie optoelektroniki i ogniw słonecznych.

Prace [H7-H10] dotyczą nowych hybrydowych organiczno–nieorganicznych halogenków ołowiu zawierających protonowaną metylohydrazynę, z wyjątkowym naciskiem na właściwości optyczne oraz ich zmiany w funkcji temperatury. Badania te są interdyscyplinarne, obejmując badania strukturalne, dielektryczne, piezoelektryczne oraz analizę właściwości optycznych. Zbadano dwie grupy materiałów: dwuwymiarowe MHy_2PbX_4 (gdzie $X = Br^-, I^-$) oraz trójwymiarowe $MHyPbX_3$ (gdzie $X = Cl^-, Br^-$). Analiza widm absorpcji pozwoliła na wyznaczenie wielkości przerwy energetycznej, a wyniki potwierdziły,

że wielkość przerwy wzbronionej zależy od długości wiązań Pb-X i deformacji struktury oktaedrycznej PbX_6 . Otrzymane wyniki dla $MHyPbBr_3$ oraz $MHyPbCl_3$ wykazały większe przerwy energetyczne w porównaniu do znanych analogów $MAPbBr_3$ i $FAPbBr_3$ (bromkowych) oraz $MAPbCl_3$ i $FAPbCl_3$ (chlorkowych). Wykazano, że zniekształcenie struktury oktaedrów PbX_6 wpływa na wielkość przerwy energetycznej. Przerwa energetyczna dla MHy_2PbI_4 wynosiła 2,20 eV, co było niższe niż w przypadku innych perowskitów warstwowych i zostało przypisane małemu zniekształceniu struktury warstwowej tego materiału. Badania charakterystyki optycznej w szerokim zakresie temperatur (80-300 K) wykazały różnice w pasmach emisji dla różnych materiałów. Emisja ta jest związana z ekscytonami oraz defektami strukturalnymi i jest istotna w kontekście potencjalnych zastosowań tych materiałów w dziedzinie optoelektroniki.

Po przeanalizowaniu dziesięciu publikacji oraz lekturze osiągnięć naukowych przedstawionych w autoreferacie, jestem pod wrażeniem wiedzy, pracowitości, ciekawości naukowej, dogłębności analizy oraz, moim zdaniem, samodzielności naukowej Habilitantki. Dr Stefańska jest ekspertką w swojej dziedzinie, a jak widać po dorobku publikacyjnym, po Jej pomoc sięgają naukowcy z całego świata.

Podsumowując, Pani dr Dagmara Stefańska jest już badaczką o dobrze zdefiniowanym i udokumentowanym profilu naukowym, czego dowodem jest choćby liczba cytowań prac wchodzących w zakres rozprawy. Nie mam najmniejszej wątpliwości, że rozprawa habilitacyjna dr Dagmary Stefańskiej spełnia zwyczajowe i ustawowe wymagania stawiane kandydatom do uzyskania tytułu naukowego doktora habilitowanego (art. 221 ust. 4 i 5 ustawy z dn. 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz 85. Z późn. zm.)). Stawiam wniosek o dopuszczenie dr Dagmary Stefańskiej do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

Tomasz Gmur