

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 Dągmary Stefańskiej

Dr Dągmara 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  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ”, 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 czasopiśmie 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 mgr 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  $\text{Eu}^{3+}$  oraz kompensacji ładunku na mechanizm transferu energii w podwójnym perowskicie  $\text{Ba}_2\text{MgWO}_6$ , oraz na ocenie możliwości detekcji temperatury poprzez domieszkowanie matrycy  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$  jonami metali przejściowych  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  oraz  $\text{Mn}^{4+}$ . 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  $[\text{A}] = \text{DMA}^+$ ,  $\text{EA}^+$ ,  $\text{MHy}^+$ ,  $\text{FA}^+$ ,  $\text{Pyr}^+$  oraz  $\text{IM}^+$ , oraz na właściwości luminescencyjne wybranych halogenków ołowiu zawierających kation  $\text{AZ}^+$  lub  $\text{MHy}^+$ .

Związki krystalizujące w strukturze perowskitu stanowią obiekty intensywnych badań w obszarze chemii i fizyki ciała stałego. Już od odkrycia pierwszego perowskitu - tytanianu wapnia  $\text{CaTiO}_3$  w 1839 roku - materiały te przyciągają uwagę naukowców. Obecnie, termin „perowskit” odnosi się do związków o strukturze zbliżonej do  $\text{CaTiO}_3$ , o ogólnym wzorze  $\text{ABX}_3$ , 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 ( $\Delta$ ) 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.