

OCENA

osiągnięcia naukowego „Analiza promienistych oraz niepromienistych procesów zachodzących w nano- i mikro- krystalicznych nieorganicznych związkach o strukturze perowskitu” tj. cyklu publikacji stanowiących rozprawę habilitacyjną oraz dorobku naukowo-dydaktycznego dr. Mariusza Stefańskiego w związku z toczącym się postępowaniem habilitacyjnym przed Radą Naukową Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu

Recenzja została wykonana na podstawie Uchwały Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu z dn. 22 marca 2024 r. i zlecenia Przewodniczącego Rady Naukowej INTiBS PAN w sprawie powołania Komisji Habilitacyjnej w postępowaniu w przedmiocie nadania dr Mariuszowi Stefańskiemu stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne). Postawę opinii stanowiły następujące materiały w języku polskim i angielskim: wniosek, autoreferat, wykaz osiągnięć naukowych, kopie publikacji oraz wraz z oświadczeniami współautorów, kopia dyplomu doktorskiego z potwierdzeniem zgodności z oryginałem, potwierdzenia odbycia pobytów naukowych w jednostkach zagranicznych.

Podstawowe informacje na temat wykształcenia i zawodowej aktywności Kandydata

Dr Mariusz Stefański studia ukończył w 2011 r. broniąc pracę magisterską „*Właściwości optyczne i struktura elektronowa jonu Sm^{3+} w monokryształe $KSm(WO_4)_2$* ” wykonaną pod opieką dr. Marcina Sobczyka z Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Od 2013 r. związany jest zawodowo z INTiBS PAN pracując kolejno na stanowiskach asystenta (2013-2018) i adiunkta (od 2018). W 2018 r. obronił pracę doktorską „*Synteza nanokrystalicznych ceranów domieszkowanych jonami lantanowców i zbadanie zjawiska zachodzenia szerokopasmowej anty-stokesowskiej białej emisji*” wykonaną pod opieką prof. dr hab. Wiesława Stręka w Oddziale Spektroskopii Optycznej INTiBS PAN.

Dorobek naukowy deklarowany przez dr. Mariusza Stefańskiego składa się z 49 prac naukowych (w tym 30 po uzyskaniu stopnia doktora). Były one cytowane 544 razy, a uzyskany na ich podstawie indeks Hirscha wynosi 15. Kandydat kierował 3 projektami badawczymi finansowanymi przez NCN i INTiBS PAN. Był wykonawcą w 10 projektach finansowanych przez NCN, NCBiR, Inicjatywę Środkowoeuropejską i umowę między PAN i LMA.

Cykl 9 oryginalnych artykułów naukowych wraz z autoreferatem

Dr Mariusz Stefański zgodnie z art. 219 ust. 1. pkt 2b Ustawy procedurę habilitacyjną oparł na cyklu powiązanych tematycznie artykułów naukowych składających się na osiągnięcie naukowe, których tematyka jest określona tytułem „*Analiza promienistych oraz niepromienistych procesów zachodzących w nano- i mikro- krystalicznych nieorganicznych związkach o strukturze perowskitu*”.

Główny nurt prezentowanych badań dotyczy opisu promienistych oraz niepromienistych procesów zachodzących w związkach o strukturze perowskitu o różnym rozmiarze krystalitów. Szczególny nacisk został położony na właściwości szerokopasmowej emisji powstałej po naświetlaniu próbek skoncentrowaną wiązką promieniowania podczerwonego oraz właściwości luminescencji stokesowskiej i sprawdzenie jak właściwości tego zjawiska zmieniają się wraz ze zmianą średniego rozmiaru krystalitów, dodatku grafenu oraz zmianą struktury matrycy perowskitu. Cykl publikacyjny obejmuje 9 oryginalnych artykułów naukowych, w których to w większości Kandydat występuje jako pierwszy autor i autor korespondencyjny (7 prac). Łączny IF w/w prac w cyklu habilitacyjnym wynosi 55,64, co daje średni wynik 6,18. Zostały one opublikowane w latach 2019-2023 w czasopiśmie z tzw. listy filadelfijskiej, zatem o międzynarodowym zasięgu, uznanej pozycji i znaczącym wskaźniku cytowania. Są to: Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry, 2019 (IF 3,306; 70 pkt MEiN) – 1 praca; Dalton Transactions 2020 (IF 3,224; 140 pkt MEiN), 2023 (IF 4,000; 140 pkt MEiN) – 2 prace; The Journal of Physical Chemistry C, 2023 (IF 3,700; 140 pkt MEiN) – 2 prace; Molecules, 2023 (IF 4,600, 140 pkt MEiN) – 1 praca; Chemical Engineering Journal, 2021 (IF 16,744; 200 pkt MEiN) – 1 praca; Journal of Alloys and Compounds 2022 (IF 6,200; 140 pkt MEiN) – 1 praca oraz Advanced Optical Materials, 2023 (IF 9,000, 140 pkt MEiN) – 1 praca. Wszystkie w/w artykuły naukowe zostały zrecenzowane przez gremium międzynarodowe, w związku z czym ich dobry poziom naukowy został jednoznacznie potwierdzony. Są one wieloautorskie, jednak należy podkreślić, że przedłożone oświadczenia współautorów wyraźnie podkreślają wiodący udział Kandydata w prowadzonych badaniach. Obszar badawczy przedłożonych prac ma charakter interdyscyplinarny i skupia się na poszukiwaniu nowych ścieżek zastosowań dla perowskitów. Są one obiecującymi materiałami o wysokiej sprawności konwersji energii oraz możliwość dostosowania struktury, co czyni je atrakcyjnym wyborem w badaniach nad nowymi technologiami z zakresu elektroniki i magazynowania energii, medycyny, telekomunikacji oraz technologii informacyjnych. Nie dziwi więc, że ten kierunek obrał Kandydat do uzyskania stopnia doktora habilitowanego.

W pracy [H1] dr Mariusz Stefański podjął się syntezy (w ciele stałym, metodą cytrynianową oraz solwotermalną) niedotowanego Sr_2CeO_4 pod kątem ustalenia czy rozmiar otrzymanych cząsteczek ma wpływ na właściwości szerokopasmowej emisji popartej pomiarami intensywności luminescencji w funkcji gęstości mocy wzbudzenia. Naświetlanie próbek skoncentrowaną wiązką diody laserowej doprowadziło do uzyskania emisji obejmującej zakres spektralny 400-900 nm, przy czym próbki o mniejszym rozmiarze krystalitów kumulowały energię dłużej ze względu na mniejszą przewodność termiczną. Po osiągnięciu progu wzbudzenia, wzrost intensywności był gwałtowny, w porównaniu do

próbek o większym rozmiarze. Sprawdzono również wpływ ciśnienia na intensywność emisji luminescencji. Co istotne, zaproponowano mechanizm szerokopasmowej emisji oparty na tworzeniu wolnych elektronów w paśmie przewodnictwa. Wskazano, że elektrony łączą się z jonami Ce^{4+} i wiążą w klastry jonowe $[Ce^{4+}-Ce^{3+}]$ umożliwiając generację szerokopasmowej luminescencji poprzez przejścia typu przeniesienie ładunku między jonami o różnym stopniu utlenienia.

Praca [H2] dotyczyła zmiany właściwości spektroskopowych kompozytu ceranu strontu z grafenem (dla otrzymanych próbek wykonano pomiary widm wzbudzenia i emisji stokesowskiej, kinetyki luminescencji oraz wydajności kwantowej w funkcji zawartości grafenu w kompozycie). Wykazano, że wpływ grafenu na współrzędne chromatyczne badanych kompozytów jest niewielki, a temperatura barwowa emisji wynosi ok. 2500 K. Zmierzone zależności ciśnieniowe także pokazały progowy charakter zjawiska i odwrotny trend niż dla Sr_2CeO_4 . W tym przypadku, mechanizm odpowiedzialny za generację szerokopasmowej emisji oparty był na zmianie hybrydyzacji atomów węgla po naświetlaniu próbki skoncentrowaną wiązką promieniowania podczerwonego.

Praca [H3] związana była z opisem zmian struktury perowskitu (z warstwowej na trójwymiarową) i wpływu tej zmiany na właściwości szerokopasmowej emisji. Wartość parametru N początkowo rosła wraz ze wzrostem stężenia jonów Nd^{3+} , natomiast współrzędne chromatyczne przesuwały się w stronę koloru żółtego. Temperatura barwowa mieściła się w zakresie 2110-2360 K.

Nowatorską próbę uzyskania szerokopasmowej emisji z pastylki $NdAlO_3$ zanurzonej w metanolu, etanolu, 2-propanolu i 1-butanolu przedstawiono w pracy [H4]. Wartość parametru N zmieniała się w niewielkim zakresie, temperatura barwowa od 2370 K do 2830 K, natomiast próg wzbudzenia przesuwał się w stronę większych mocy (wraz ze wzrostem liczby węgli w łańcuchu alkoholu).

Proszkowe, halogenkowe perowskity o średnim rozmiarze ziarna rzędu mikrometrów opisano w pracach [H5, H6]. Barwa emisji generowanej z bromków znajdowała się w czerwono-pomarańczowym zakresie. Uzyskano także niższe wartości temperatury barwowej i współczynnika CRI, niż w przypadku chlorków (barwa pomarańczowa). Tutaj mechanizm szerokopasmowej luminescencji związany był z obecnością jonów Yb^{3+} i zakładał wielofotonową absorpcję oraz jonizację materiału na skutek pobudzenia go wiązką diody laserowej o dużej gęstości mocy. Dodatkowo wykazano, że związki te oraz $LaAlO_3$, pomimo podobnej struktury, różnią się wielkością przerwy energetycznej.

Dotowanym jonami Yb^{3+} perowskitom halogenkowym poświęcono prace [H7-H9]. Odwracalne przemiany fazowe przy 321, 362 i 405 K potwierdzono za pomocą spektroskopii Ramana, a stabilność struktury i brak właściwości higroskopijnych za pomocą analizy FTIR. Wielkość przerwy energetycznej zmniejszała się nieznacznie wraz ze wzrostem stężenia jonów Yb^{3+} . Na podstawie widm emisji $CsPbCl_3:Yb^{3+}$ i $CsPbBr_3:Yb^{3+}$ wykazano, że pasma wolnego (FE) i związanego ekscytonu (BE) dodatkowo przesuwały się w stronę wyższych energii wraz ze wzrostem temperatury. Obliczona energia aktywacji termicznego wygaszenia luminescencji ekscytonu była podobna, zarówno w chlorkach jak i bromkach. Czas życia luminescencji Yb^{3+} wydłużał się wraz ze wzrostem stężenia pierwiastka dotowanego do 10 %, po czym ulegał redukcji. Zaproponowany przez Habilitanta mechanizm transferu energii w $CsPbCl_3:Yb^{3+}$ zakłada obsadzenie pasma przewodnictwa matrycy na skutek absorpcji

promieniowania wzbudzającego i relaksację niepromienistą do poziomu ekscytonu wolnego, skąd część energii emitowana jest obszarem widzialnym na drodze rekombinacji i przejścia do poziomu defektów i luminescencji BE. Pozostałe elektrony powodują jednoczesną emisję w zakresie podczerwonym z poziomów wzbudzonych jonów lantanowca. Proces ten jest uzależniony od temperatury. W przypadku bromków emisje ekscytonu i lantanowca były od siebie niezależne. Niewątpliwym wnioskiem było wykazanie, że materiały te mogą być z powodzeniem wykorzystane do bezkontaktowego pomiaru temperatury w niskim zakresie.

Zestawienie dorobku oraz analiza zebranych artykułów naukowych przekonuje mnie, że Habilitant ma szeroką i ugruntowaną wiedzę dotyczącą materiałów stosowanych do generowania szerokopasmowego światła białego po ich wzbudzeniu w ściśle określonych warunkach. Z łatwością formułuje wnioski ze swoich osiągnięć naukowych, do których można zaliczyć wskazanie wpływu:

(1) metody syntezy i pośrednio średniego rozmiaru ziarna na właściwości spektroskopowe nanokrystalicznego warstwowego perowskitu Sr_2CeO_4 (po wysokoenergetycznym wzbudzeniu ceranu strontu obserwuje się szeroką emisję typu przeniesienia ładunku między metalem, a ligandem w zakresie 400-650 nm),

(2) dodatku grafenu na właściwości spektroskopowe szerokopasmowej emisji generowanej z kompozytu zawierającego nanokrystaliczny warstwowy perowskit Sr_2CeO_4 ,

(3) stężenia Nd(III) na właściwości spektroskopowe szerokopasmowej emisji generowanej z nanokrystalicznego trójwymiarowego perowskitu $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{AlO}_3$. Perowskity tlenkowe typu ABO_3 zawierające kation glinu w pozycji B, ze względu na swoją stabilność strukturalną, termiczną i fizyczną oraz relatywnie prostą syntezę, wydają się być odpowiednie do zastosowania jako matryce, które mogą przyjąć jony lantanowców w celu generacji luminescencji. Co istotne, po raz pierwszy zademonstrowano taką możliwość dla perowskitu NdAlO_3 zanurzonego w alkoholu i wpływ jonu halogenkowego na właściwości spektroskopowe szerokopasmowej emisji generowanej z mikrokrystalicznego trójwymiarowego perowskitu $\text{CsPbX}_3:\text{Yb}^{3+}$.

Kolejnym (4) osiągnięciem jest dokonanie systematycznej analizy strukturalnej i spektroskopowej mikrokrystalicznych perowskitów $\text{CsPbX}_3:\text{Yb}^{3+}$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) przy wzbudzeniu wysokoenergetycznym i uzyskanie potwierdzenia, że naświetlanie próbek z użyciem podczerwonego promieniowania laserowego o charakterze ciągłym prowadzi do generacji fotoprądu niezależnie od badanego materiału. Ponadto, wykazano potencjał wdrożeniowy perowskitów $\text{CsPbX}_3:\text{Yb}^{3+}$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) do zastosowań w detektorach, bezdotykowej termometrii optycznej w niskich temperaturach i fotowoltaice.

Analiza dorobku stanowiącego osiągnięcie naukowe oraz pozostały materiał w postaci oświadczeń współautorów pozwala jednoznacznie wytypować zadania realizowane i koordynowane przez Kandydata wskazując na autorskie osiągnięcia. Przedstawione wyniki stanowią element nowości i moim zdaniem wnoszą istotny wkład w rozwój wiedzy na temat temperaturowo-zależnych właściwości luminescencyjnych materiałów dotowanych jonami lantanowców.

W mojej opinii należy podkreślić właściwy dobór metod badawczych, szeroki zakres wykonanych pomiarów, obszerny zbiór uzyskanych wyników badań oraz merytoryczną i rzetelną dyskusję.

Przedstawione osiągnięcie Habilitanta ma charakter użyteczny i wpisuje się w trend poszukiwań nowych efektywnych materiałów wykazujących możliwości generowania szerokopasmowego światła białego w materiałach umożliwiających ich wzbudzenie w ściśle określonych warunkach.

Co równie istotne, dr Mariusz Stefański rozwój naukowy i doskonalenie warsztatu badawczego realizował m.in. poprzez uczestnictwo w stażach krótkoterminowych w ośrodkach zagranicznych w Zakładzie Fizyki Związków Molekularnych, Centrum Nauk Fizycznych i Technologii w Wilnie na Litwie oraz Laboratorium Opto-funkcjonalnych Transparentnych Ceramiek, Instytutu Ceramiki w Szanghaju w Chinach. Ponadto, był wykonawcą w 3 międzynarodowych projektach badawczych: polsko-chińskim SCAPOL i SHENG finansowanych przez NCBiR i NCN oraz polsko-litewskim projekcie finansowanym w ramach porozumienia PAN-LMA. Współpracuje z krajowymi i zagranicznymi ośrodkami naukowymi. Są to Zhejiang University w Hangzhou, Chongqing University of Post and Telecommunications, Chińska Akademia Nauk w Chinach, Uniwersytet w São Paulo w Brazylii, Centrum Nauk Fizycznych i Technologii z Wilna na Litwie, a także Uniwersytet Wrocławski i Politechnika Wrocławska. Kandydat posiada nie tylko niezbędną wiedzę i umiejętności do prowadzenia samodzielnej i twórczej pracy naukowej, ale jest także pracownikiem naukowym cechującym się umiejętnością zdobywania środków finansowych na prowadzenie badań oraz nawiązywania współpracy z krajowymi i zagranicznymi jednostkami naukowo-badawczymi. Aktywnie uczestniczy w ocenie prac naukowych innych badaczy (wykonał 53 recenzji), bierze udział w licznych konferencjach. Jest Autorem 1 patentu nr 227690 oraz posiadaczem 3 nagród i wyróżnień. Moim zdaniem, aktywność ta również odpowiada wymaganiom stawianym kandydatom do uzyskania stopnia naukowego doktora habilitowanego.

Ocena działalności dydaktycznej, organizacyjnej i popularyzującej naukę

W odniesieniu do działalności dydaktycznej, organizacyjnej i popularyzującej naukę z dostarczonych materiałów wynika, że był promotorem 1 pracy inżynierskiej poświęconej tematyce syntezy GaN dotowanego Yb^{3+} i zjawiska szerokopasmowej anty-stokesowskiej emisji światła białego, 2 prac magisterskich związanych z charakterystyką strukturalną i spektroskopową mikrometrycznego dotowanego CsPbCl_3 . Ponadto, sprawował opiekę nad praktykantami w INTiBS PAN. Był współorganizatorem ważnych i cenionych konferencji naukowych jako członek aż 9 komitetów organizacyjnych.

Wniosek końcowy

Po zapoznaniu się z dokumentacją dotyczącą dorobku dr. Mariusza Stefańskiego można stwierdzić, że jest On rozpoznawalnym specjalistą w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne. W okresie od uzyskania stopnia doktora znacząco zwiększył swój dorobek naukowy. Osiągnięcie naukowe pt. „*Analiza promienistych oraz niepromienistych procesów zachodzących w nano- i mikro- krystalicznych nieorganicznych związkach o strukturze perowskitu*” wnosi istotny wkład do w/w dyscypliny. Ponadto, posiada On kwalifikacje do samodzielnej pracy naukowo-badawczej i dydaktycznej - spełnia zatem wymagania stawiane kandydatom do stopnia

naukowego doktora habilitowanego zgodnie z wymogami Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (art. 219 ust. 1 pkt. 1-3).

Stwierdzam, że dr. Mariusz Stefański zasługuje na uzyskanie stopnia doktora habilitowanego i wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu o nadanie stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauki ścisłe i przyrodnicze, w dyscyplinie nauki chemiczne.

Lublin, 22.05.2024