

Prof. dr hab. Marek Berkowski

Instytut Fizyki PAN

Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

Ocena osiągnięcia naukowego dr. Mariusza Stefańskiego pt. „Analiza promienistych oraz niepromienistych procesów zachodzących w nano- i mikro- krystalicznych nieorganicznych związkach o strukturze perowskitu” będącego podstawą ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie Nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne, zgodnie z wymaganiami określonymi w ustawie „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” z dnia 20 lipca 2018 r.

Dane ogólne:

Pan dr Mariusz Stefański urodził się 23 marca 1987 r. w Zgorzelcu. Studia wyższe ukończył na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego w 2011 r. obroną pracy dyplomowej pt.: „Właściwości optyczne i struktura elektronowa jonu  $\text{Sm}^{3+}$  w monokrystalu  $\text{KSm}(\text{WO}_4)_2$ ” uzyskując tytuł magistra chemii. Od czerwca 2013 r. pracował w Oddziale Spektroskopii Optycznej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN. Początkowo na umowę zlecenie, przy realizacji zadań badawczych w granice „Nowe wydajne luminofory do oświetleni i koncentratorów słonecznych”, a od 1.10. 2013 r. na etacie asystenta. Stopień doktora nauk chemicznych uzyskał 16 marca 2018 r. po obronie rozprawy doktorskiej pt.: Synteza nanokrystalicznych ceranów domieszkowanych jonami lantanowców i zbadanie zjawiska zachodzenia szerokopasmowej anty-stokesowskiej białej emisji”. Po uzyskaniu stopnia doktora pracował dalej w Oddziale Spektroskopii Optycznej INTiBS PAN, a od 1.08. 2018 r. na etacie adiunkta.

Ocena osiągnięć naukowo-badawczych Habilitanta

Osiągnięcie naukowe stanowi 9 publikacji w renomowanych międzynarodowych czasopismach, a średni IF na jedną publikację wynosi 6.18. W siedmiu z nich habilitant jest pierwszym autorem. Pierwsza [H1] dotyczy badań nanokrystalicznego proszku  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  a kolejna [H2] kompozytu tego materiału z komercyjnym grafenem płytkowym. Publikacja [H3] związana jest z badaniami indukowanej laserem białej emisji w nanokrystalicznym  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{AlO}_3$  a praca [H4] z badaniami szerokopasmowej białej emisji w nanokrystalicznym  $\text{NdAlO}_3$  w alkoholu. Kolejne pięć publikacji [H5 do H9] związane są z badaniami mikrometrycznych proszków  $\text{CsPbCl}_3$  [H5] i  $\text{CsPbBr}_3$  [H6] oraz  $\text{CsPbCl}_3$  domieszkowanych jonami  $\text{Yb}^{3+}$  [H7, H8] i  $\text{CsPbBr}_3$ :  $\text{Yb}^{3+}$  [H9].

Celem badań była analiza promienistych i niepromienistych procesów w nano- i mikrokrystalicznych związkach o strukturze perowskitu. W pracy [H1] badano jak różne metody syntezy nanokrystalicznego ceranu  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  oddziałują na właściwości szerokopasmowej emisji. Próbkę otrzymane trzema metodami: reakcją w ciele stałym, metodą cytrynianową i solwotermalną różniły się średnim rozmiarem ziarna. Wykonano pomiary widm emisji w funkcji gęstości mocy oraz ciśnienia otaczającego próbkę. Stwierdzono, że zmniejszenie średniego rozmiaru ziarna prowadzi do korzystnego ze względów aplikacyjnych

zwiększenia parametru  $N$ , związane jest jednak ze zmniejszeniem parametru  $p_0$ , co technologicznie jest trudniejsze do osiągnięcia. W pracy [H2] badano kompozyt ceranu strontu o średniej wielkości ziarna z płatkami grafenowymi. Wykonano pomiary widm wzbudzenia i emisji stokesowskiej, kineyki luminescencji oraz jej wydajności kwantowej w funkcji zawartości grafenu w kompozycie. Stwierdzono, że zwiększenie koncentracji grafenu powoduje obniżenie intensywności emisji stokesowskiej i zmniejszenie parametru  $N$  przy jednoczesnym wzroście parametru  $p_0$ . Tak więc konieczny jest kompromis pomiędzy relatywnie wysokim parametrem  $N$  i niezbyt niskim parametrem  $p_0$  przy potencjalnym zastosowaniu tej technologii. W pracy [H3] badano nanokrystaliczny  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{AlO}_3$  otrzymany metodą Pechni'ego. Zmierzono widma wzbudzenia i emisji materiału w funkcji stężenia domieszki Nd. Najwyższą intensywność emisji uzyskano dla próbek zawierających najmniejszą zawartość domieszki. Zbadano również właściwości emisji w wyniku naświetlania pastylki ze sprasowanego nanokrystalicznego  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{AlO}_3$  skoncentrowaną wiązką diody laserowej. Stwierdzono, że wzrost stężenia jonów w matrycy aluminatu lantanu prowadzi do zmniejszenia intensywności emisji stokesowskiej i zwiększenia parametrów  $N$  i  $p_0$ . Tak więc z wdrożeniowego punktu widzenia, zastosowanie wysokiego stężenia domieszki pozwoli na uzyskanie najlepszych parametrów emisji szerokopasmowej. W pracy [H4] zademonstrowano, że szerokopasmowa emisja może być generowana skoncentrowaną wiązką podczerwonego promieniowania laserowego z nanokrystalicznej próbki  $\text{NdAlO}_3$  zanurzonej w alkoholu. Wykonano pomiary intensywności emisji w funkcji gęstości mocy wzbudzenia. W publikacji [H5] zbadano wpływ jonów Cl na własności spektroskopowe szerokopasmowej luminescencji generowanej z mikrometrycznych proszków perowskitów halogenkowych  $\text{CsPbCl}_3$  domieszkowanych jonami  $\text{Yb}^{3+}$ , a w pracy [H6] wpływ jonów Br na własności spektroskopowe  $\text{CsPbBr}_3:\text{Yb}^{3+}$ . Mikrometryczne proszki otrzymano metodą reakcji w ciele stałym. Badania rentgenowskie potwierdziły czystość fazową otrzymanych materiałów. Proszki przed pomiarami uformowano w pastylki przy użyciu prasy wysokociśnieniowej. Habilitant opracował metodę syntezy próbek i wykonał pomiary widm emisji anty-stokesowskiej w funkcji gęstości mocy i ciśnienia. Na przykładzie  $\text{CsPbCl}_3:\text{Yb}^{3+}$  udokumentowano, że szerokopasmowa emisja jest stabilna w czasie, niezależnie od użytej gęstości mocy wzbudzenia. Wykazano, że najwyższe intensywności emisji mają miejsce w próżni. Oba badane materiały wykazywały efekt fotoprzewodnictwa, bardzo silny w przypadku  $\text{CsPbCl}_3:\text{Yb}^{3+}$ . Obie prace wskazują na nieznaczny wpływ jonu halogenkowego na własności spektroskopowe szerokopasmowej emisji generowanej z perowskitu  $\text{CsPbX}_3:\text{Yb}^{3+}$ . W publikacji [H7] zbadano właściwości spektroskopowe nieorganicznego mikrometrycznego perowskitu  $\text{CsPbCl}_3:9\%\text{Yb}^{3+}$  otrzymanego metodą reakcji w ciele stałym. Analiza XRD wykazała czystość fazową, mikrokrystality są dobrze uformowane, mają nieregularny kształt i jednorodny rozkład elementów. Analiza termiczna ujawniła odwracalne przejście fazowe pierwszego rzędu przy 321 K, co potwierdziły badania Ramanowskie. Struktura materiału jest stabilna i próbka nie wykazuje właściwości higroskopijnych po dłuższym okresie czasu. Badania spektroskopowe rozpoczęto od zarejestrowania widm absorpcyjnych. Na krawędzi absorpcji zidentyfikowano pasmo ekscytynu, charakterystyczne dla perowskitów halogenkowych, a także przejścia typowe dla jonów  $\text{Yb}^{3+}$  w zakresie podczerwieni. Na podstawie widm absorpcji wyznaczono przerwę energetyczną, która wynosiła 2.93 eV.

W publikacji [H8] badano wpływ zmian koncentracji domieszki jonów  $\text{Yb}^{3+}$  na właściwości strukturalne i optyczne mikrometrycznego perowskitu  $\text{CsPbCl}_3$ . Przeprowadzone badania pokazały, że można wprowadzić do matrycy chlorkowej do 20% domieszki, bez zaburzenia jej struktury krystalograficznej. Stwierdzono wywołane domieszkowaniem zmniejszenie parametrów komórki elementarnej. Przy stężeniu domieszki powyżej 10% zaobserwowano zacieranie się granic między ziarnami i agregowanie krystalitów, mogące prowadzić do defektów strukturalnych i mające wpływ na wyniki spektroskopowe. Stwierdzono także, że wielkość przerwy energetycznej zmniejsza się nieznacznie ze wzrostem stężenia jonów  $\text{Yb}^{3+}$ . Pokazano, że wraz ze wzrostem zawartości jonów lantanowca wzrasta intensywność pasm ekscytonu i  $\text{Yb}^{3+}$  osiągając najwyższe wartości dla 10% domieszki. Powyżej tego stężenia wartości emisji ulegają obniżeniu. W publikacji [H9] przeprowadzono charakteryzację strukturalną i optyczną materiału  $\text{CsPbBr}_3:10\%\text{Yb}^{3+}$ . Badania rentgenowskie potwierdziły czystość fazową mikrokrystalicznego materiału, a analiza termiczna potwierdzona badaniami Ramanowskimi ujawniła odwracalne przejścia fazowe w temperaturach 362 K i 405 K. Przerwa energetyczna określona na podstawie widm absorpcji wynosiła około 2.2 eV. Pomiaru temperatury  $\text{CsPbBr}_3:\text{Yb}^{3+}$  wykazały podobnie jak dla chlorków, że najwyższe intensywności emisji zarówno ekscytonu jak i jonów  $\text{Yb}^{3+}$  występują w niskich temperaturach. W przypadku bromków wzrost temperatury prowadził do obniżania intensywności emisji ekscytonu, jednak luminescencja osiągnęła maksimum w 210 K, potem nastąpiło stopniowe jej wygaszanie i kolejny wzrost powyżej 300 K. Sugeruje to, że emisje ekscytonu i lantanowca są od siebie niezależne w tej matrycy, a poziomy wzbudzenia  $\text{Yb}^{3+}$  są obsadzone przez niepromienisty transfer energii z pasma przewodnictwa. W pracy pokazano potencjał wdrożeniowy mikrokrystalicznego perowskitu  $\text{CsPbBr}_3:\text{Yb}^{3+}$ . Wykazuje on spontaniczną emisję w świetle widzialnym i podczerwieni aż do temperatury pokojowej i może być wykorzystany do bezkontaktowego pomiaru temperatury w zakresie niskich temperatur. Ponadto cienka warstwa  $\text{CsPbBr}_3:\text{Yb}^{3+}$  osadzona na komercyjnym ogniwie słonecznym zwiększa sprawność takiego ogniwa o 4.9% w porównaniu do próbki referencyjnej bez tej warstwy.

Zrealizowane przez Habilitanta badania przedstawione w załączonym cyklu prac obejmowały analizę promienistych i niepromienistych procesów zachodzących w nano- i mikro- krystalicznych nieorganicznych związkach o strukturze perowskitu. Stanowią one znaczny wkład w rozwój dyscypliny nauki chemicznej. Wykazano, że w nanokrystalicznych perowskitach warstwowych właściwości szerokopasmowej emisji można regulować metodą syntezy materiału i poprzez średni rozmiar ziarna, a także przez ilość grafenu w kompozytach na bazie tych materiałów. Na przykładzie perowskitów o strukturze trójwymiarowej pokazano jak zmiana koncentracji domieszki wpływa na właściwości spektroskopowe. Stwierdzono, że wszystkie badane materiały generowały prąd indukowany skoncentrowaną wiązką diody laserowej, a także wykazywały emisję pokrywającą cały widzialny zakres spektralny. Przeprowadzono również szczegółową charakterystykę strukturalną i spektroskopową mikrometrycznych próbek halogenkowych zsyntezowanych w formie proszku. Wykazano potencjał wdrożeniowy tych materiałów jako bezdotykowe termometry optyczne, detektory i jako dodatkowe warstwy zwiększające sprawność komercyjnych ogniw słonecznych.

Ocena dorobku dydaktycznego i popularyzatorskiego oraz współpracy międzynarodowej.

Pan dr Stefański brał czynny udział w 50 międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych, w tym po uzyskaniu stopnia doktora w 24, podczas których wygłosił 7 wykładów zaproszonych, 3 wykłady kluczowe (keynote) i 11 wystąpień ustnych. Brał czynny udział w komitetach organizacyjnych i naukowych konferencji krajowych i międzynarodowych. Podczas 8 międzynarodowej konferencji ESTE 2023 pełnił funkcję sekretarza naukowego konferencji.

Pan dr Stefański był w 2024 r. promotorem dwóch prac magisterskich i jednej pracy inżynierskiej, a w 2023 r. opiekunem praktykantki. Habilitant był edytorem wydania specjalnego w czasopiśmie Optical Materials: X – ESTE 2023, był także autorem 53 recenzji w czasopismach międzynarodowych.

Habilitant uczestniczył czynnie w realizacji projektów finansowanych w drodze konkursów krajowych i zagranicznych. Brał udział w 5 projektach już zrealizowanych, w tym w jednym NCN PRELUDIUM 11 pełnił funkcję kierownika projektu, a w pozostałych wykonawcy. W 7 aktualnie realizowanych projektach pełni funkcję kierownika projektu NCN SONATA 17, a w pozostałych wykonawcy. W związku z realizacją projektu NCN SONATA 17 odbył staż naukowy w Laboratorium Opto-funkcjonalnych Transparentnych Ceramiki, w Instytucie Ceramiki w Szanghaju, Chińskiej Akademii Nauk w Chinach. W trakcie pobytu 17-30.09.2023 wygłosił wykład zaproszony. Staż naukowy w Zakładzie Fizyki Związków Molekularnych, Centrum Nauk Fizycznych i Technologii, Wilno, Litwa w okresie 17-26.06.2023 był związany z realizacją wspólnego polsko-litewskiego projektu.

Pan dr Stefański otrzymał szereg nagród takich jak: Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla wybitnych młodych naukowców w 2019 r., Medal Wrocławskiego Oddziału PAN za dotychczasowe osiągnięcia naukowe w 2018 r., a także był Laureatem stypendium Europejskiego Towarzystwa Ceramicznego dla młodych naukowców wraz z możliwością zaprezentowania swoich badań na konferencji IWAC07 we wrześniu 2016 r. w Limoges, Francja.

W latach 2018-2019 był kierownikiem grantu INTiBS PAN dotyczącego badania właściwości szerokopasmowej anti-stokesowskiej białej emisji generowanej z nanokrystalicznego ceranu  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  domieszkowanego grafenem. Jest także współautorem patentu z 2018 r. dotyczącego regulacji barwy światła emitowanego w układach zawierających co najmniej jedną matrycę z elementem aktywnym optycznie w postaci ceranu strontowego domieszkowanego jonami ziem rzadkich.

Habilitant jest autorem 49 publikacji w czasopismach międzynarodowych, w tym 30 po uzyskaniu stopnia doktora. Jego Indeks Hirscha wynosi 15, a liczba cytowań 638 w tym bez autocytowań 544. Jest także współautorem patentu nr 227690 z 2018 r. „Sposób regulacji barwy światła emitowanego w układach zawierających co najmniej jedną matrycę z elementem aktywnym optycznie w postaci ceranu strontowego domieszkowanego jonami ziem rzadkich”.

W swojej konkluzji stwierdzam, że osiągnięcia naukowe Pana dr. Stefański spełnia kryteria określone w ustawie „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” z dnia 20 lipca 2018 r.” konieczne do uzyskania stopnia naukowego doktora habilitowanego nauk chemicznych. Publikacje Jego autorstwa bądź współautorstwa weszły do szerokiego obiegu naukowego budując pozycję naukową ich autora wykraczającą daleko poza lokalne środowisko naukowe. Habilitant jest w pełni dojrzałym samodzielnym badaczem, który potrafi wybierać ciekawą tematykę, formułować problemy i zadania a także kierować zespołami badawczymi. Wnioskuje o nadanie dr Stefańskiemu stopnia naukowego doktora habilitowanego.

Niezależnie od wysokiej oceny prac tworzących osiągnięcie naukowe bardzo dobrze oceniam aktywność dr. Stefańskiego związaną z udziałem w konferencjach naukowych, a także jego opiekę nad młodą kadrą naukową: promotor prac magisterskich i pracy inżynierskiej. Jego wysoką aktywność naukową i organizacyjną potwierdza zarówno bardzo bogata działalność jako recenzenta publikacji w czasopiśmie międzynarodowych jak też niezwykle czynna współpraca w realizacji projektów realizowanych w drodze konkursów krajowych i zagranicznych. Między innymi dlatego też uważam, że rozprawa dr Stefańskiego zasługuje na wyróżnienie.

Marek Berkowski

Warszawa dnia 23.05.2024 r.