Warszawa, 11-02-2021

Prof. dr hab. Tomasz Story

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk

w Warszawie

Recenzja wniosku habilitacyjnego dr. inż. Michała Baranowskiego i jego osiągnięcia naukowego pt. „Efekty ekscytonowe w nowych materiałach półprzewodnikowych ".

Michał Baranowski ukończył w roku 2009 studia na Wydziale Fizyki Technicznej, Informatyki i Matematyki Stosowanej Politechniki Łódzkiej. **Stopień doktora nauk fizycznych** uzyskał w roku 2013 na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej na podstawie rozprawy pt. „Dynamika nośników w półprzewodnikowych studniach kwantowych na podłożu z GaAs, emitujących w zakresie bliskiej podczerwieni" (promotor - prof. dr hab. Jan Misiewicz). Obecnie Michał Baranowski jest zatrudniony na stanowisku adiunkta na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej. Doświadczenie zawodowe dr. inż. M. Baranowskiego obejmuje także długi (2016-2019) podoktorski staż naukowy, który odbył on w Laboratorium Silnych Impulsowych Pól Magnetycznych w Tuluzie w grupie profesor Pauliny Płochockiej oraz dwa krótsze (dwutygodniowe) pobyty badawcze w Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych w Nijmegen i na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej UMK w Toruniu.

Działalność naukowa dr. inż. M. Baranowskiego związana jest z fizyką nowych materiałów półprzewodnikowych o unikatowej dwuwymiarowej strukturze i właściwościach optycznych ważnych dla takich dziedzin jak optoelektronika, spintronika czy fotowoltaika. W swojej działalności doświadczalnej dr inż. M. Baranowski podejmuje problemy o dużej randze naukowej, ważne dla zrozumienia właściwości optycznych nie tylko badanych przez niego kryształów lecz także całych klas nowych materiałów półprzewodnikowych.

Dr inż. Michał Baranowski przedłożył **wniosek habilitacyjny związany z osiągnięciem naukowym pt. „Efekty ekscytonowe w nowych materiałach półprzewodnikowych "** w postaci cyklu 7 powiązanych tematycznie prac, oznaczonych I – VII, opublikowanych w międzynarodowych czasopismach fizyko-chemicznych:

Publikacja I w *2D Materials* (2017), habilitant jest 1-m autorem;

Publikacja II w *Nano Letters* (2017), habilitant jest 1-m autorem;

Publikacja III w *2D Materials* (2019), habilitant jest 2-m autorem a 1-m autorem jest doktorantka Joanna Urban, którą habilitant się opiekował;

Publikacja IV w *Journal of Physical Chemistry C* (2018), habilitant jest 1-m autorem;

Publikacja V w *Nano Letters* (2019), habilitant jest 1-m autorem;

Publikacja VI w *ACS Energy Letters* (2019), habilitant jest 1-m autorem;

Publikacja VII w *Journal of Materials Chemistry C* (2019), habilitant jest ostatnim z 15 autorów oraz współautorem-korespondentem.

W tych publikacjach, w świetle 18 **oświadczeń złożonych przez większość współautorów**, kluczowy udział dr. inż. M. Baranowskiego w sformułowaniu zadań badawczych oraz ich realizacji i interpretacji nie budzi wątpliwości. Prace te zostały opublikowane w latach 2017 – 2019 w bardzo dobrych międzynarodowych czasopismach fizyko-chemicznych, a wyniki uzyskane przez habilitanta stanowią dobrze określony indywidualny wkład do rozwiązania różnych problemów fizycznych związanych ze zrozumieniem podstawowych właściwości optycznych nowych materiałów półprzewodnikowych, a w szczególności specyfiki efektów ekscytonowych w dwuwymiarowych układach dichalkogenków metali przejściowych i materiałów o strukturze perowskitu.

Krąg zagadnień fizycznych związanych z osiągnięciem naukowym habilitanta jest omówiony w 30-stronicowym autoreferacie, w którym przypomniana jest zasadnicza rola efektów ekscytonowych we właściwościach optycznych półprzewodników i przedstawione są zagadnienia fizyczne podjęte w poszczególnych pracach składających się na osiągnięcie naukowe habilitanta. Krótko przedstawione są także poszczególne klasy nowych materiałów półprzewodnikowych (dichalkogenków W i Mo oraz perowskitów). To dobrze napisane i łatwe w przyswojeniu wprowadzenie do tematyki badawczej habilitanta. Autor deklaruje w we wstępie do autoreferatu, że za swój główny cel uznaje zrozumienie jak ekscytony zachowują się w tych nowych materiałach półprzewodnikowych z uwzględnieniem efektów obniżonej wymiarowości przestrzennej i uwięzienia dielektrycznego a także bardzo dużej energii wiązania ekscytonów.

Prace oznaczone I – III dotyczą efektów ekscytonowych w dwuwymiarowych materiałach półprzewodnikowych z rodziny dichalkogenków metali przejściowych TMD: diselenków i disiarczków molibdenu ($MoSe_2$, MoS_2) i wolframu (WSe_2, WS_2) oraz disiarczku renu (ReS_2).

Publikacja I jest jednym za najważniejszych, dostrzeżonych przez środowisko międzynarodowe (51 cytowań), osiągnięć badawczych habilitanta. Opracował on model fizyczny kinetyki rekombinacji i polaryzacji fotoluminescencji w kluczowych półprzewodnikowych materiałach rodziny dichalkogenków metali przejściowych wskazując, że uzyskanie spodziewanego wysokiego stopnia polaryzacji fotoluminescencji w zasadniczy sposób zależy od układu energetycznego spinowo-orbitalanie rozszczepionych pasm elektronowych i charakteru podstawowego stanu ekscytonowego (optycznie ciemny lub jasny) z uwzględnieniem procesów depolaryzacji w wyniku rozpraszania wewnątrz- i międzydolinowego. Wykazano, nieoczekiwaną, kluczową rolę ciemnych ekscytonów (stan podstawowy w dichalkogenkach wolframu, w których obserwowana polaryzacja optyczna jest wysoka) w utrzymaniu odpowiedniego rezerwuaru ekscytonów jasnych pomimo

obecności depolaryzacyjnych procesów rozpraszania między-dolinowego. Poza analizą dotychczasowych wyników doświadczalnych habilitant w pracy I z sukcesem weryfikuje ten model w pomiarach stopnia polaryzacji fotoluminescencji w monowarstwach $MoSe_2$.

W pracy II podjęta została udana próba doświadczalnej weryfikacji idei wykorzystania półprzewodnikowych heterostruktur II-go rodzaju (zbudowanych z różnych materiałów z rodziny dichalkogenków metali przejściowych) do generacji ekscytonów miedzywarstwowych, w których uwięzienie przestrzenne elektronu i dziury formujących ekscyton zachodzi w różnych (sąsiednich) warstwach. W takich układach oczekuje się relatywnie długich czasów relaksacji elektronów co ma kluczowe znaczenie dla osłabienia procesów depolaryzacji dolinowej i uzyskania aplikacyjnie ważnej możliwości kontroli polaryzacji światła. W odróżnieniu od ówczesnej literatury przedmiotu, dotyczącej głównie dwuwarstw typu $MoSe_2/WSe_2$, w pracy habilitanta pokazano, że trójwarstwa $MoS_2/MoSe_2/MoS_2$ ze wspólnym kationem wykazuje właściwości optyczne oczekiwane dla międzywarstwowych wzbudzeń ekscytonowych. W pomiarach fotoluminescencji takich układów warstwowych zaobserwowano także i wyjaśniono efekt wzajemnej relacji polaryzacji promieniowania emitowanego przy rekombinacji ekscytonów międzywarstwowych i pobudzania optycznego.

Publikacja III dotyczy disiarczku renu ReS_2, materiału o niższej, niż najlepiej zbadane związki molibdenu lub wolframu, symetrii krystalicznej w płaszczyźnie warstwy i anizotropowych właściwościach optycznych i elektrycznych. Doświadczalne pokazano, że przerwa energetyczna w ReS_2 ma charakter skośny w szerokim zakresie grubości od monowarstwy do układu 8 warstw. Zaproponowano odpowiedni model rekombinacji w tych materiałach i wskazano na unikatowy reżim fizyczny gdy ultra-krótki (pojedyncze pikosekundy) czas rekombinacji promienistej ekscytonów jest porównywalny z czasem rekombinacji wewnątrz-pasmowej. Obserwuje się wówczas tzw. gorącą emisję ekscytonową zarówno z dna pasma (skośna) jak i z wyższych pasm (przejścia proste).

Publikacje oznaczone IV - VII poświęcone są różnym grupom materiałów półprzewodnikowych o strukturze perowskitu.

W pracy IV autorzy doświadczalnie pokazują jak nieporządek statyczny (podstawieniowy roztwór stały) i dynamiczny (indukowane temperaturą silne drgania kationów organicznych, dystorsje oktaedrów, zmiany strukturalne) wpływają na właściwości optyczne stopu perowskitowego 3-kationowego i 2-anionowego $(Cs,MA,FA)Pb(I,Br)_3$, gdzie MA i FA to kationy organiczne. Prowadząc pomiary i analizę fotoluminescencji w funkcji temperatury i mocy pobudzania (także czasowo-zależną) autorzy wskazują na kluczową rolę stanów elektronowych tzw. ogona gęstości stanów i zależności temperaturowych dynamiki efektów ekscytonowych związanych z obsadzaniem tych stanów. W dyskusji omówione są różne modele fizyczne tych efektów oraz znaczenie charakterystycznych cech perowskitów związanych z bardzo niskim energiami drgań sieci krystalicznej i ich sprzężeniem z nośnikami ładunku (efekty polaronowe). Praca ta jest ważnym przyczynkiem do zrozumienia dlaczego relatywnie niestabilna struktura przestrzenna półprzewodników perowskitowych nie prowadzi do pogorszenia właściwości optycznych kluczowych dla pracy ogniw słonecznych, wykorzystujących perowskity jako obszar aktywny.

Publikacja V poświęcona jest doświadczalnej weryfikacji oczekiwanych efektów rozszczepienia subtelnego stanów elektronowych jasnych i ciemnych ekscytonów w półprzewodnikach perowskitowych o różnej (zakres temperatur) symetrii krystalicznej, np. od kubicznej, poprzez tetragonalną do rombowej w monokryształach $MAPbBr_3$. Pełne zrozumienie roli oddziaływań spinowo-orbitalnych, rozszczepień wymiennych i wpływu pola krystalicznego o niskiej symetrii jest kluczowe dla ewentualnych wyrafinowanych zastosowaniach tych materiałów w optycznych układach do komunikacji kwantowej. Pomiary fotoluminescencji i odbicia w funkcji pola magnetycznego wykonano dla wysokiej jakości monokryształów $MAPbBr_3$ i doświadczalnie pokazano efekt ok. 200 μeV rozszczepienia subtelnego stanów jasnego ekscytonu. W pomiarach magneto-optycznych wyznaczono ważne parametry ekscytonu: zredukowaną masę efektywną, g-czynnik i przesunięcie diamagnetyczne. W dyskusji omówiono także różne reżimy fizyczne realizowane przy pomiarach silnopolowych w reżimie kwantyzacji Landaua i w badanich słabopolowych, a także rolę postulowanego w literaturze przedmiotu wpływu efektu Rashby (objętościowego lub powierzchniowego).

Publikacje VI i VII dotyczą klasy pochodnych perowskitów: dwuwymiarowych układów tzw. perowskitów Ruddlesdena – Poppera $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2PbI_4$ (praca VI) i perowskitów podwójnych $Cs_2AgBiBr_6$. Badania tego typu złożonych układów perowskitowych dają nadzieję na pokonanie jednej z głównych przeszkód w szybkim rozwoju optoelektroniki perowskitowej, tj. dużej wrażliwości tych materiałów na warunki atmosferyczne i zbyt krótkie czas życia ogniw słonecznych i innych przyrządów.

W zbadanej przez habilitanta w pracy VI rodzinie perowskitów Ruddlesdena – Poppera metodami syntezy chemicznej można wytworzyć, w sposób kontrolowany, układy kilku warstw oktaedrów (jako studni kwantowych I-go rodzaju) z dużymi organicznymi kationami jako hydrofobowymi barierami elektronowymi. Autorzy podejmują ważny problem wpływu indukowanych temperaturą zmian symetrii tych układów na ich strukturę pasmową i właściwości optyczne. Pokazano, w szczególności, że na podstawie pomiarów i analizy transmisji w ultra-silnych impulsowych polach magnetycznych (do 67 T) można wyznaczyć rozszczepienie Zeemana i przesunięcie diamagnetyczne i wykazać znaczną (30 %) zmianę zredukowanej masy efektywnej ekscytonu pomiędzy wysoko- i nisko-temperaturową (z silną dystorsją oktaedrów) fazą tych materiałów.

W układach podwójnych perowskitów $Cs_2AgBiBr_6$ badanych w pracy VII jony Pb^{2+} są naprzemiennie podstawione jonami Ag^{+} i Bi^{3+} z zachowaniem neutralności elektrycznej. Doświadczalnie zbadano widmo fotoluminescencji, wzbudzania fotoluminescencji, efektu fotoakustycznego i efektu Ramana wskazując, że natura podstawowych właściwości optycznych tych materiałów związana jest z silnym sprzężeniem elektron-sieć i wzbudzeniami centrów barwnych znanych z kryształów jonowych. To duże zamierzenie doświadczalne jest wsparte obliczeniami DFT struktury elektronowej i krystalicznej. Należy wnosić, że habilitant, jako ostatni z 15 autorów i współautor – korespodent, był tu także osobą prowadzącą cały projekt badawczy.

Do najważniejszy osiągnięć naukowych Michała Baranowskiego zaliczam:

1. Opracowanie modelu fizycznego kinetyki rekombinacji ekscytonowej w dichalkogenkach Mo i W oraz wyjaśnienie przyczyn dużych różnic w obserwowanym stopniu polaryzacji fotoluminescencji jako konsekwencji różnego układu stanów spinowych pasm (odpowiadających jasnym lub ciemnym ekscytonom) a także dokonanie doświadczalnej weryfikacji tego modelu w pomiarach fotoluminescencj $MoSe_2$.

2. Zaobserwowanie i wykonanie analizy właściwości optycznych, w tym kinetyki i stopnia polaryzacji fotoluminescencji, związanych z ekscytonami międzywarstwowymi w trójwarstwie $MoS_2/MoSe_2/MoS_2$.

3. Doświadczalne pokazanie, że przerwa energetyczna w anizotropowym perowskicie ReS_2 ma charakter skośny w całym zakresie grubości, od monowarstwy do układu 8-warstwowego i wskazanie kluczowej roli nierównowagowych wzbudzeń elektronowych związanych z ultra-szybką rekombinacją promienistą w tych materiałach.

4. Dokonanie analizy roli statycznego i dynamicznego nieporządku krystalicznego i chemicznego w materiałach perowskitowych i określenie wpływu ogona gęstości stanów elektronowych na właściwości optyczne tych materiałów.

5. Doświadczalna obserwacja i analiza efektów rozszczepienia subtelnego stanów elektronowych jasnych i ciemnych ekscytonów w półprzewodnikach perowskitowych o różnej symetrii krystalicznej w monokryształach $MAPbBr_3$.

6. Zbadanie natury podstawowych właściwości optycznych pochodnych perowskitów: układów podwójnych $Cs_2AgBiBr_6$, w których jony Pb^{2+} są naprzemiennie podstawione jonami Ag+ i Bi3+ (rola sprzężenie elektron-sieć) a także dwuwymiarowych układów tzw. perowskitów Ruddlesdena – Poppera $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2PbI_4$.

Dorobek publikacyjny M. Baranowskiego jest już bardzo duży, zarówno pod względem ilości publikacji jak i rangi czasopism, w których prace te się ukazały. Obejmuje on ponad 50 prac poświęconych głównie doświadczalnym badaniom właściwości optycznych półprzewodników rodziny III-V (okres pracy doktorskiej) oraz dichalkogenków metali przejściowych i półprzewodników perowskitowych (okres habilitacyjny). 31 z tych artykułów powstało po uzyskaniu przez M. Baranowskiego stopnia doktora. W dorobku habilitanta są już publikacje bardzo dobrze cytowane, np. praca w czasopiśmie *Nano Letters* z roku 2017 ma już ponad 50 cytowań. Sumaryczna liczba **cytowań prac doktora M. Baranowskiego to ponad 500**, a indeks Hirscha habilitanta wynosi 13. Zwraca uwagę trwała i wysoka aktywność publikacyjna habilitanta, który w roku 2020 opublikował kolejne 10 prac, w tym, wspólnie z Pauliną Płochocką, pracę przeglądową w czasopiśmie *Edvanced Energy Materials*. W ostatnim okresie habilitant zdecydowanie preferuje rodzinę prestiżowych czasopism fizyko-chemicznych. Należy uznać, że niewątpliwie ma on bardzo dobry i ciągle dynamicznie powiększany dorobek publikacyjny.

W dokumentacji nie znalazłem informacji o **aktywności patentowej** habilitanta.

Lista prezentacji konferencyjnych jest znacząca i obejmuje 26 pozycji: 1 referat zaproszony w Tuluzie, 9 referatów ustnych oraz 22 plakaty konferencyjne.

Aktywność dydaktyczna i popularyzatorska habilitanta związana jest z jego pracą na Politechnice Wrocławskiej i poza ćwiczeniami rachunkowymi i laboratoriami fizycznymi obejmuje także wykład z optyki półprzewodników. Na Politechnice Wrocławskiej habilitant pełni funkcję promotora w jednej pracy magisterskiej i jednej pracy inżynierskiej. W ośrodku w Tuluzie M. Baranowski sprawował natomiast bezpośrednią opiekę nad doktorantką Joanną Urban. Do jego działań popularyzatorskich można zaliczyć udział w programie telewizyjnym dotyczącym półprzewodników perowskitowych. Ten niezbyt bogaty dorobek dydaktyczno-popularyzatorski habilitanta wynika zapewne z jego długotrwałego wyjazdu na staż zagraniczny.

Dr inż. M. Baranowski kierował już trzema **projektami badawczymi** w programach Iuventus Plus, Preludium i Mobilność Plus oraz był wykonawcą w dwóch innych projektach badawczych NCN (OPUS i Harmonia). To wyróżniający się dorobek w zakresie pozyskiwania środków na badania.

Wniosek końcowy

Omówione powyżej osiągnięcia naukowe habilitanta stanowią jego ważny, indywidualny wkład do rozwiązania szeregu kluczowych problemów fizyki nowych, aktywnie badanych na świecie, materiałów półprzewodnikowych (dichalkogenków metali przejściowych i perowskitów) o unikatowych właściwościach optycznych. Na wysoką ocenę zasługuje także pozostała aktywność naukowa Michała Baranowskiego i jego duża skuteczność w konkursowym pozyskiwaniu środków na badania.

W związku z tym stwierdzam, że osiągnięcie naukowe pt. „Efekty ekscytonowe w nowych materiałach półprzewodnikowych" a także pozostały dorobek i aktywność naukowa dr. inż. Michała Baranowskiego spełnia odnośne wymagania Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 20 lipca 2018 r. i wnioskuję o nadanie Panu Michałowi Baranowskiemu stopnia doktora habilitowanego nauk fizycznych.

Duża ranga naukowa podjętych i zrealizowanych zadań badawczych, liczne publikacji w bardzo prestiżowych czasopismach oraz bogate doświadczenie w pracy doświadczalnej, także za granicą, pozwalają uznać to osiągnięcie i dorobek badawczy za wyróżniające.

Tomasz Story