Instytut Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk

Dr hab. Małgorzata Wierzbowska, Prof. IWC PAN

Warszawa, 22.01.2021

Recenzja osiągnięcia naukowego Dr inż. Michała Baranowskiego zatytułowanego: *"Efekty ekscytonowe w nowych materiałach półprzewodnikowych"*, oraz ocena dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego (na podstawie materiału ujętego w autoreferacie).

Rzetelny badacz łączy obserwację natury z opisem teoretycznym. Postęp w dziedzinie fizyki jest tak duży, że być może już nikt nie pracuje jednocześnie nad rozwojem metod doświadczalnych i teoretycznych, a nawet niewielu tylko biegle stosuje oba te filary badań. Tak się złożyło, że Pan Michał Baranowski rozpoczął swoją karierę naukową bardzo dobrze, wielotorowo, a więc od początku rokował na postać wybijającą się w nauce. Po uzyskaniu stopnia magistra-inżyniera na Politechnice Łódzkiej, został doktorantem Profesora Jana Misiewicza na Politechnice Wrocławskiej. Wszedł w dużą grupę młodych naukowców tak dobrze prowadzoną, że należy jego umiejętnościom tam wypracowanym poświęcić nieco miejsca i czasu, gdyż do dziś kontynuuje on tą samą ścieżkę badawczą i używa tych samych metod.

Kandydat otrzymał tytuł doktora nauk fizycznych w roku 2013, broniąc rozprawę pt. "Dynamika nośników w półprzewodnikowych studniach kwantowych na podłożu GaAs, emitujących w zakresie podczerwieni". W latach 2010-2013 opublikował 15 prac w czasopismach naukowych, wygłosił 5 komunikatow ustnych na konferencjach międzynarodowych i zaprezentował 10 plakatów. Artykuły ukazały się w Appl. Phys. Lett. (3), Phys. Rev. B (2), Jpn. J. Appl. Phys. (2), J. Condensed Matter Phys. (3), Semicond. Sci. Technol. (2), Chem. Phys. Lett. (1), Acta Phys. Pol. (2). W większości są to publikacje wielu autorów: trzech (1), czterech (2), pięciu (1), sześciu (2), siedmiu (4), ośmiu (3), dziewięciu (2). Za to aż w dziesięciu pracach z okresu doktoranckiego Habilitant jest pierwszym autorem.

Przyjrzyjmy się umiejętnościom doświadczalnym nabytym w okresie studiów doktoranckich:
– pomiary fotoluminescencji oraz dynamiki fotoluminescencji (zależnej od czasu i temperatury),
– pomiary fotoodbicia, spektroskopia femtosekundowa.
Podsumujmy umiejętności teoretyczne nabyte w okresie studiów doktoranckich:
– analiza danych eksperymentalnych, symulacje dynamiki fotoluminescencji oraz widm mikro-fotoluminescencji i makro-fotoluminescencji,
– opracowanie modelu relaksacji nośników, klasyczne symulacje Monte Carlo dynamiki ekscytonów w modelu hoppingowym,
– programowanie w języku C.

Wnikając głębiej w symulacje komputerowe, zatrzymam się przy publikacji, w której Pan Baranowski jest autorem korespondencyjnym jako doktorant (na 2 lata przed obroną doktoratu). Otóż z pracy *"Model of hopping excitons in GaInNAs: simulations of sharp lines in micro-photoluminescence spectra and their dependence on the excitation power and temperature"* - opublikowanej przez M. Baranowski, M. Latkowska, R. Kudrawiec, J. Misiewicz w J. Phys.: Condens. Matter. **23**, 205804 (2011) - dowiadujemy się, że zmodyfikowano podejście opracowane w Phys. Rev. B **58**, 13081 (1998) przez innego autora o podobnym nazwisku, S. D. Baranovskii et al. Model opisuje rekombinację prmienistą ekscytonów (luminescencję) oraz przeskoki pomiędzy centrami rekombinacji w sieci przestrzennej. Z tymi centrami związany jest potencjał (energia) i gęstość stanów. Symulacje przeprowadza się metodą klasycznego Monte Carlo, które zawiera parametry czasów życia ekscytonów i zakłada periodyczne warunki brzegowe na sieć przestrzenną. Podejście jest ideowo podobne do modelu spinów Isinga lub Heisenberga. Z dopasowania modelowego widma (zależnego od temperatury) do widma luminescencji z pomiaru, można otrzymać promieniste i niepromieniste czasy życia par elektron-dziura, które używa się na starcie symulacji Monte Carlo. Przypomina to dopasowanie widm absorpcji światła do modelu Elliott'a, z którego można otrzymać np. energię wiązania ekscytonu. W modelu stosowanym przez Habilitanta, energia wiązania ekscytonu jest zawarta w opisie rekombinacji niepromienistej, gdzie przyciąganie Kulomba pomiędzy elektronem i dziurą

jest opisane tzw. modelem wodoru dla ekscytonu i zależy ono od mas efektywnych nośników ładunku oraz od stałej dielektrycznej. A więc do opisu wchodzą parametry, które można wyznaczyć ze struktury pasmowej. Ponieważ model zakłada dopasowanie do zmierzonego widma, zawsze dokładnie odwzorowuje to widmo. Natomiast dalsze wnioski zależą od przybliżeń i założeń zastosowanych do opisu centrów promienistych. Tak więc nie zawsze łatwo jest interpretować wyniki. Sprawnie zmodyfikowany model może udowodnić prawie każdą tezę. Czego nie są w stanie zrobić "sztywne" w swych założeniach, ale wolne od parametrów *ad hoc* symulacje komputerowe z pierwszych zasad, takie jak wielociałowy rachunek zaburzeń oparty na hamiltonianie zerowym otrzymanym w metodzie funkcjonałów gęstości.
Wyżej opisany model hoppingowy ekscytonów, który był rozszerzany na różne przypadki w pracy doktorskiej, został również opisany przez Dr Baranowskiego w autoreferacie. Model był zastosowany do analizy zagadnień postawionych przed Habilitantem podczas jego stażu podoktorskiego w Tuluzie - wybranych jako osiągnięcia naukowe mające być podstawą habilitacji - oraz wystąpił w różnych modyfikacjach w paru innych publikacjach zarówno o ekscytonach jak i magnetyzmie.

Duża aktywność naukowa Dr Baranowskiego w okresie doktoranckim została nagrodzona przyznaniem dwóch grantów związanych tematycznie z doktoratem: Iuventus Plus (w latach 2012-2014) pt. *"Dynamika fotoluminescencji w strukturach półprzewodnikowych AIII-BV rozcieńczonych azotem"* oraz NCN Preludium 4 (realizowanym w latach 2013-2015) pt. *"Dynamika spinu oraz efekt filtrowania spinów elektronów w półprzewodnikach AIII-BV rozcieńczonych azotem"*. Zatem układy były te same co w doktoracie, tylko efekty różne: światło (ekscytony) i magnetyzm (spiny).

W późniejszych latach (po doktoracie), Habilitant kierował grantem MNiSW Mobilność Plus (2018-2019) pt. *"Spektroskopia optyczna i manipulacja stanem ekscytonów w monowarstwach dichalkogenków metali przejściowych"*. Czyli włączył do swoich zainteresowań nową grupę materiałów - tym razem z pochodzenia dwuwymiarowych. Habilitant był wykonawcą w innym projekcie: NCN Harmonia 5 (2014-2016) pt. *"Wybrane właściwości nowych związków i heterostruktur półprzewodnikowych przeznaczonych do zastosowań w bateriach słonecznych następnej generacji"*. Zapewne chodzi tu o perowskity chalkogenków ołowiu i cyny, o czym świadczą publikacje Dr Baranowskiego. Obecnie Habilitant jest wykonawcą w grancie NCN Opus 17 otrzymanym przez Panią Profesor Paulinę Płochocką na lata 2020-2023, pt. *"Ekscytony, fonony i polarony w półprzewodnikowych perowskitach i ich pochodnych"*. Również chodzi tu o w/w perowskity chalkogenkowe. Zatem w kręgu zainteresowań Habilitanta, od czasu doktoratu, pojawiły się dwie nowe grupy materiałów: chalkogenki metali przejściowych i perowskity chalkogenkowe (w odróżnieniu od tlenków w tej strukturze, które mają inne właściwości).

Dla ścisłości, należy wspomnieć o innych nagrodach słusznie przyznanych Dr Baranowskiemu:
- stypendium imienia Maxa Borna przyznane przez Prezydenta Miasta Wrocławia (2011),
- stypendium Start przyznane przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej (2014),
- stypendium dla Młodych Wybitnych Naukowców przyznane przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego (2019),
- stypendium zagraniczne: Royal Society International Exchanges Cost Share Award (IEC/R2/170108).

Od roku 2015 do teraz, Dr Baranowski jest adiunktem na Politechnice Wrocławskiej, wykazującym się dużą aktywnością zawodową. Oprócz projektów wysłanych do NCN oraz MNiSW, Habilitant brał udział w przygotowaniu aplikacji grantowych w ramach konkursu Innovative Training Networks. Ponadto, Habilitant jest członkiem Polskiego Towarzystwa Fizycznego oraz dba o rozwój młodszej kadry naukowej. Prowadził zajęcia ze studentami w latach 2013-2016, przed swoim wyjazdem na staż podoktorski, (kilkaset godzin zajęć dydaktycznych) z przedmiotów: ćwiczenia rachunkowe z podstaw fizyki, laboratoria z podstaw fizyki doświadczalnej, programowanie w języku C, wykład z optyki półprzewodników. Jednakże, należy zwrócić uwagę na fakt, że wsród tych zajęć nie ma mechaniki kwantowej, na której oparta jest nowoczesna fizyka. Budzi to szczególne zdziwienie, gdyż podstawowymi zainteresowaniami Habilitanta są efekty ekscytonowe w nowoczesnych materiałach, a więc z natury swej będące efektami kwantowymi.
Dr Baranowski jest promotorem pracy magisterskiej *"Dynamika rekombinacji w dwuwymiarowych perowskitach"* realizowanej obecnie przez Panią Katarzynę Posmyk, oraz pracy inżynierskiej *"Budowa układu do mapowania emisji z nanostruktur półprzewodnikowych"* realizowanej obecnie przez Panią Paulinę Wójcicką.

W październiku 2016 roku nastąpił wyjazd na staż podoktorski do Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych w Tuluzie, który trwał do końca 2019 roku. Pracując pod okiem Pani Profesor Pauliny Płochockiej, Habilitant wykazywał dużą aktywność dla społeczności naukowej, pomagając organizować spotkanie *International Conference of High Magnetic Fields in Semiconductors Physics 2018.* Opiekował się też doktorantką, Mgr Joanną Urban. Prawdopodobnie wprowadził ją w szczegóły swojego modelowania. Jeśli chodzi o pomiary fotoluminescencji w silnych polach magnetycznych to sytuacja mogła być odwrotna, gdyż wcześniej przy swoich pomiarach fotoluminescencji nie używał silnych magnesów działających impulsowo.

Po uzyskaniu stopnia doktora powstało 31 publikacji Habilitanta. Niestety nie ma żadnej pracy monoautorskiej, są za to dwie prace z jednym współautorem (Misiewicz, Płochocka), a w większości tych publikacji jest bardzo wielu autorów. Można je podzielić na dwie grupy: (1) dotyczące grantów na temat półprzedników III-V z azotem, oraz (2) na tematy związane ze stażem w Tuluzie, o dichalkogenkach i perowskitach. Statystyki są zebrane w poniższej tabeli.

temat	czasopismo (impakt) liczba prac	liczba autorów, w pracach	[1]	*	rola Habilitanta (liczba prac)
stopy studnie kwantowe III-V oraz II-VI razem 13 prac	Nanoscale Res. Lett. (3.2) 1 Appl. Phys. Mater. Sci. Process (1.8) 1 Phys. Stat. Solidi B (1.5) 1 J. Appl. Phys. (2.3) 3 J. Phys. - Appl. Phys. (2.8) 1 Semicond. Sci. Technol. (2.7) 2 Sci. Rep. (4.1) 2 Jpn. J. Appl. Phys. (1.5) 1 ACS Photonics (6.9) 1	2a, 1p 3a, 1p 4a, 2p 5a, 2p 6a, 1p 7a, 3p 9a, 1p 10a, 2p	6	5	pomiary fotolum. (10) analiza danych (7) symulacje/model (5) manuskrypt (10)
białka	J. Phys. Chem. B (2.9) 1	5a, 1p			pomiary fotolum. (1)
dichalkogenki metali przejściowych, hBN, czarny fosfor razem 10 prac	2D Mater. (7.3) 2 Nanoscale (7) 1 ACS Nano (13.9) 1 Nano Lett. (12.3) 4 Appl. Phys. Lett. (3.5) 1 Nanotechnology (3.4) 1	6a, 1p 7a, 1p 8a, 1p 10a, 1p 11a, 1p 12a, 4p 13a, 1p	2	1	pomiary fotolum. (2) pomiary Raman (2) analiza danych (5) model/symulacje (2) manuskrypt (9)
perowskity razem 7 prac	J. Phys. Chem. C (4.3) 1 J. Mater. Chem. C (6.6) 1 ACS Energy Lett. (16.3) 2 Adv. Opt. Mater (7.4) 1 Nano Lett. (12.3) 1 Adv. Energy Mater. (24.9) 1	2a, 1p 8a, 1p 9a, 2p 13a, 1p 15a, 1p 16a, 1p	4	2	pomiary optyczne (2) pomiar magn. (2) analiza danych (3) model (3) model magn. (2) manuskrypt (6)
[1] = Habilitant jest pierwszym autorem, * = Habilitant jest autorem korespondencyjnym					

Jak widać powyżej, Dr Baranowski nie był pozostawiony z problemem naukowym sam na sam. Promotor pracy doktorskiej, Prof. Misiewicz, jest współautorem 7 prac po doktoracie. Obecny przełozony Habilitanta, Prof. Kudrawiec z Politechniki Wrocławskiej, jest współautorem 14 publikacji. Mentorka z Tuluzy, Prof. Paulina Płochocka, jest współautorką 17 publikacji. Doktorantka z grupy w Tuluzie, Mgr. Joanna Urban, jest współautorką 8 publikacji. Z upływem lat, rola Dr Baranowskiego w publikacjach zmieniała się z osoby przeprowadzającej pomiary fotoluminescencji i analizę danych doświadczalnych oraz modelowanie komputerowe na osobę częściej dyskutującą wyniki i przygotowującą manuskrypty. Pomiary widma Ramana były przeprowadzane przez Habilitanta tylko 2 razy. Charakterystyczne jest, że pracując w Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych przez ponad 3 lata, Habilitant tylko w dwóch publikacjach wykonał pomiary z polem magnetycznym. Dr. Baranowski kilka razy korzystał ze struktur pasmowych obliczonych przez swoich współautorów metodą funkcjonalów gęstości, nigdy nie przeprowadził obliczeń z pierwszych zasad samodzielnie, ani nie brał w nich udziału.

Dla ścisłości podam statystyke wystąpień konferencyjnych Habilitanta w latach 2014-2020: 1 referat zaproszony na temat perowskitów, 5 komunikatów ustnych (wszystkie na temat perowskitów), 5 plakatów

konferencyjnych (1 na temat modelu hoppingowego, 1 na temat studni III-V, 1 na temat dichalkogenków, 2 na temat perowskitów).

Zwykle w latach przedhabilitacyjnych młody naukowiec rozwija metody badawcze oraz stopniowo zdobywa niezależność, udowadniając swoje umiejętności w jakimś wybranym temacie lub kilku. W wiodących ośrodkach naukowych na świecie, tematy podejmowane przez młodych doktorów na etapie kariery naukowej przed założeniem własnej grupy badawczej bardzo różnią się od rozprawy doktorskiej. Jest to czas poszerzania horyzontow i zdobywania wysokich kwalifikacji pod okiem doświadczonych specjalistów. Dzieje się tak gdy młody badacz ma to szczęście, że ktoś po jego doktoracie nadal interesuje się postępem jego kariery – a tak było w przypadku Dr Baranowskiego; interesowali się nim Prof. Misiewicz, Prof. Kudrawiec, Prof. Walukiewicz, Prof. Płochocka. Dlatego w pierwszej części okresu podoktorskiego młodzi naukowcy uczą się nowych technik doświadczalnych lub metod teoretycznych – rozwijają narzędzia pracy. Ten okres jest mało wydajny publikacyjnie, ale skutkuje uzyskaniem silnych fundamentów do przyszłej samodzielnej działalności naukowej. Dopiero w drugiej części okresu podoktorskiego kandydaci przynoszą swoim mentorom manuskrypty do oceny. A przed habilitacją prezentują swoją niezależność poprzez samodzielne publikacje na inne wybrane przez siebie tematy. W ten sposób dowodzą gotowości do utworzenia i prowadzenia grupy młodszych naukowców, doktorantów i magistrantów. Dowodzą tego, że będą w stanie samodzielnie rozwiązywać nowe problemy i podejmować nieoczekiwane wyzwania, które stawia postęp technologiczny. Ten etap jest konieczny, gdyż po habilitacji badacz zwykle szybko lub nawet automatycznie uzyskuje tytuł profesora instytutu (dawniej to był tytuł profesora nadzwyczajnego). Niestety w przypadku Dr Baranowskiego etap rozwoju metod badawczych oraz samodzielnego publikowania został pominięty.

Natomiast rolę recenzenta w czasopismach naukowych Habilitant podjął odważnie, oceniając manuskrypty nadesłane do: Applied Physics Letters, Journal of Physical Chemistry Letters, ACS Energy Letters, Physica Status Solidi (RRL), Physica Status Solidi A, Physica Status Solidi B, Journal of Materials Science.

Dr Baranowski jest dobrym literaturoznawcą na poziomie popularnonaukowym. Działalność popularyzatorska przychodzi mu łatwo, czego dowodzi udział w programie *Fakty o Poranku* nadawanym w TVP Wroclaw (29 listopad 2019), gdzie opowiadał o półprzewodnikach perowskitowych. I to należy chwalić, gdyż takie wystąpienia zachęcają młodzież do wyboru kariery naukowej. Szeroka znajomość literatury i umiejętność prostego przedstawiania tematu sprawdza się przy pisaniu artykułów przeglądowych (M. Baranowski and P. Płochocka, *Excitons in Metal-Halide Perowskites*, Adv. Energy Mater. 1903659, 2020), jak rownież przy ubieganiu się o granty naukowe. Czego dowodza w/w sukcesy nagrodzonych projektow w MNiSW Mobilnosc Plus, NCN Preludium oraz Iuventus Plus. Szczególnie na początku drogi naukowej, ocena projektów oparta jest na aktywności młodego badacza i jego parametrach bibliometrycznych (ilości publikacji w dobrych czasopismach). Niemniej, silne fundamenty specjalistyczne dochodzą do głosu później, gdy w projektach NCBiR, NCN Opus czy Maestro oraz ERC oceniane będą jego faktyczne osiągnięcia naukowe, tzn. autorskie rozwiązywanie trudnych problemów.

W przypadku osiagnięć naukowych przedstawionych w autoreferacie, Habilitant prezentuje się o wiele słabiej niż w statystykach publikacyjnych. Cykl stanowiący osiągnięcie naukowe zawiera 7 publikacji, z czego 3 opisują zjawiska w dichalkogenkach metali przejściowych a 4 dotyczą perowskitów. Habilitant przynajmniej na początku, przy opisie dichalkogenków, nadal chętnie stosował semiempiryczny model hoppingowy ekscytonów w klasycznym podejściu Monte Carlo. Jest to podejście, które wyćwiczył w rozprawie doktorskiej. Sprawne stosowanie tego samego modelu przez wiele lat może prowadzić do wyciągania zbyt daleko idących wniosków (spekulacji naukowych). Habilitant zauważył ograniczenia tego modelu w przypadku perowskitów.

Bezkrytyczne zaufanie do modelu pokazuje osiągnięcie prezentowane na liście jako nr III, pt. *"Non equilibrium anisotropic excitons in atomically thin ReS_2"*, opublikowane 2 listopada 2018 w 2D Materials, a opisane w autoreferacie w podrozdziale 2.3 pt. *"Natura przerwy w ReS_2"*. Na podstawie pomiarów fotoluminescencji w temperaturze 10 K w próbkach ReS_2 o różnej grubości od monowarstw do 8 warstw oraz modelowania tych widm, Dr Baranowski wyprowadził wniosek, że fundamentalna przerwa energetyczna w wielowarstwowym oraz monowarstwowym dichalkogenku renu jest skośna. Było to w sprzeczności ze strukturą pasmową otrzymaną rachunkowo metodą funkcjonałów gęstości oraz porównaniem literaturowym z wynikami otrzymanymi metodą GW. Tymczasem praca opublikowana rok

wcześniej, 18 września 2017 przez J.L. Webb et al. w Phys. Rev. B, **96**, 115205 pt. *"Electronic band structure of ReS_2 by high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy"* wskazuje na przerwę prostą w objetościowym (ang. bulk) ReS_2 w punkcie Z strefy Brillouina i nieco większą przerwę w punkcie Γ; w zgodności z wynikami obliczeń DFT i GW. Ten sam wniosek podaje D. Biswas et al. w publikacji Phys. Rev. B **96**, 085205 (2017). Co więcej, Habilitant cytuje powyższą publikację J.L. Webb et al. w omawianej pracy w 2D Materials (w poz. 44), ale odczytuje wnioski autorów odwrotnie. Ponadto Habilitant argumentuje, że metody *ab initio* takie jak DFT oraz GW nie zawierają oddziaływań par elektron-dziura, a więc nie odwzorowują prawidłowo widm optycznych. Pominął jednak methodę Bethe-Salpeter, która te oddziaływania zawiera.

Przykładem błędnej interpretacji wyników modelu jest osiągnięcie nr I, pt. *"Dark excitons and the elusive valey polarization in transition metal dichalcogenides"*, opisanego w referacie w podrozdziale 2.1 pt. *"Wyjaśnienie różnego stopnia polaryzacji fotoluminescencji w dichalkogenkach metali przejściowych"*. Ze względu na błędy logiczne prowadzące do niewłaściwych wniosków należy poświęcić tej pracy trochę uwagi. W dichalkogenkach występuje silne sprzężenie spin-orbita dla stanów okołoprzerwowych, dwóch stanów na górze pasma walencyjnego i dwóch na dole pasma przewodnictwa. W związku ze spinem tych stanów, polaryzacja światła w punktach o wysokiej symetrii w strefie Brilluina, K oraz K' (tzw. dolinach), jest różna. Jednak zmierzony stopień tej polaryzacji jest znacznie niższy niż można się tego spodziewać. W w/w pracy chodzi o wyjaśnienie zjawiska depolaryzacji dolinowej, która doświadczalnie jest największa w przypadku WSe_2 oraz WS_2, mała w MoS_2, a $MoTe_2$ jest metalem. W przypadku $MoSe_2$ dane literaturowe na temat polaryzacji mają duży rozrzut (patrz rys. 2a w w/w publikacji Habilitanta). Rozszczepienie stanów okołoprzerwowych na skutek sprzężenia spin-orbita jest duże w $MoTe_2$ (ujemny znak) i WS_2 (dodatni znak) oraz WSe_2 (dodatni znak), znaczne w $MoSe_2$ (ujemny znak). Natomiast dla MoS_2 dane literaturowe podają niskie wartości i różne znaki tego rozszczepienia (patrz rys. 2b w publikacji). Dla ujemnego rozszczepienia pasm, stany jasne tzn. promieniste (gdzie elektron i dziura mają ten sam spin) leżą poniżej stanów ciemnych tzn. niepromienistych (gdzie elektron i dziura mają różne spiny). Habilitant koreluje niższe położenie stanów ciemnych w WS_2 i WSe_2 z wyższą polaryzacją dolinową niż w molibdenkach i dopasowuje swój model. Argumentuje, że stany ciemne działają jak "rezerwuar" elektronów i hamują wymianę międzydolinową. Podejmuje jeszcze temat mechanizmu fononowego dla rozpraszania międzydolinowego, wnioskując, że nie ma on znaczenia. W abstrakcie publikacji dowiadujemy się, że w $MoSe_2$ oddziaływanie wymienne w parach elektron-dziura przeważa nad mechanizmem emisji dwóch fononow akustycznych dla rozpraszania międzydolinowego, zapostulowanego w dwóch innych pracach. Mechanizm fononowy jest analizowany przez Habilitanta w sposób identyczny jak w cytowanych pracach, a więc zakłada on zależność polaryzacji światła wprost od energii fononów a nie od sprzężenia elektron-fonon. Właśnie to jest niewłaściwe. Wnioski są wyprowadzone na podstawie rozbieżności pomiędzy błędnym modelem z fononami a zmierzoną polaryzacją światła. Założone równanie (6) w w/w pracy jest błędne; we wszystkich trzech pracach (w/w oraz poz. [30] i [33]). Porównanie z powyższym modelem nie powinno mieć wogóle miejsca, ponieważ zawiera on zbyt wiele parametrów dopasowania. Błędne jest też zwrócenie uwagi na znak a nie na wielkość rozszczepienia spin-orbita. Gdyż w rzeczywistości ważna jest nie kolejność stanów jasnych i ciemnych tylko energetyczna odległość między nimi, dla silniejszego rezonansu ze sprzężeniem elektron-fonon.
Dr Baranowski zwraca też uwagę na fakt, że w/w publikacja jest wysoko cytowana, ale nie przedstawia statystyk ilu autorów się z nim zgadza, ilu nie zgadza, a w ilu pracach zawarte są zdania neutralne wskazujące jedynie na fakt podjęcia tematu depolaryzacji. Ten ostatni przypadek zachodzi w pracy Z. Wang et al. pt. *"Intravalley Spin-Flip Relaxation Dynamics in Single-Layer WS_2"* opublikowanej w Nano Lett. **18**(11) 2018 (DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b02774), gdzie autorzy bez dyskusji z pracą Habilitanta podają własny odmienny mechanizm depolaryzacji międzydolinowej w WS_2 oraz porównują ten materiał z MoS_2. W pracy tej, doświadczenia z dwukolorowa polaryzacyjną spektroskopią impulsową były porównywane z czasowo-zależnymi rachunkami *ab initio*, włączając efekty ekscytonowe na poziomie rachunku zaburzeń. Ich wnioski są tylko częściowo podobne do wniosków Habilitanta; mianowicie, że oddziaływania wewnątrzdolinowe mają większe znaczenie w depolaryzacji niż międzydolinowe. Natomiast różnic w proponowanym mechanizmie depolaryzacji jest więcej. Wpływ efektów fononowych jest brany przez tych autorów w sposób właściwy, tzn. poprzez mechanizm rozpraszania oparty na sprzężeniu elektron-fonon. Taki mechanizm rozpraszania ideowo jest tożsamy z mechanizmem wymiennym w parach Coopera w nadprzewodnikach. W odniesieniu do dichalkogenków, sprzężenie elektron-fonon ma większe znaczenie dla rozpraszania na dolinie niż dla tego międzydolinowego. Natomiast różnica między efektami polaryzacji w WS_2 i MoS_2 nie wynika z niższego położenia stanów ciemnych w WS_2, a na bezwzględnej wartości rozszczepienia stanów okołoprzerwowych wskutek sprzężenia spin-orbita (słabszego w MS_2). To

rozszczepienie stanów w jest porównywalne (rezonansowe) ze sprzężeniem elektron-fonon w MoS_2. Biorą w nim udział drgania o małych pędach, w pobliżu punktu Γ w widmie fononów. Zmierzone czasy relaksacji wewnątrzdolinowej dla MoS_2 są znacznie krótsze niż dla WS_2. Jest jeszcze jedna różnica w argumentacji efektów międzydolinowych pomiędzy tymi autorami a Habilitantem: W swoim osiągnięciu, Dr Baranowski wskazuje na brak możliwości rozpraszania międzydolinowego w WS_2, gdyż najniższe stany są ciemne i oddziaływania wymienne między stanami o różnych spinach w dolinach K i K' są wzbronione. Tymczasem w pracy Z. Wang et al. zmierzono doświadczalnie również czasy wymiany miedzydolinowej pomiędzy stanami o tych samych spinach - najniższym w paśmie przewodnictwa w dolinie K oraz drugim w paśmie przewodnictwa w dolinie K'. Okazuje się, że te czasy relaksacji międzydolinowej są też bardzo krótkie, ale ze względu na brak zmiany spinu nie zmniejszają polaryzacji światła. Powyższe detale umykają analizie przeprowadzonej przez Habilitanta, gdyż jego model jest zbyt heurystyczny. Model nie zawiera również sprzężenia elektron-fonon.

Osiągnięcie nr II, pt. *"Probing the inter-layer exciton physics in a $MoS_2/MoSe_2/MoS_2$ van der Waals heterostructure"* jest opisane w autoreferacie w podrozdziale 2.2, pt. *"Właściwości międzywarstwowego ekscytonu w heterostrukturze $MoS_2/MoSe_2/MoS_2$"*. Praca jest czysto doświadczalna, a jej głównym komunikatem jest pokazanie, że w heterostrukturze innej niż $MoSe_2/WSe_2$ można zaobserwować ekscyton międzywarstwowy. Ponadto, znaleziono intrygujący efekt polegający na odwróceniu polaryzacji emisji międzywarstwowej w stosunku do polaryzacji światła wzbudzającego. Prace udało się opublikować w czasopiśmie o wysokim impakcie (12.3). Pomiary polaryzacji były przeprowadzone starannie, z udziałem Habilitanta oraz 5 osób wspomagających, pod nadzorem Kierownika Zakładu. Dr Baranowski jest pierwszym autorem i ma 11 współautorów, włączając Kierownika Zakładu, Prof. Paulinę Płochocką, która jest autorem korespondencyjnym. W dyskusji wyników Habilitantowi pomagało 7 osób oraz Mentorka. Niestety w tej pracy nie udało się wyjaśnić w/w zjawiska. Niedosyt budzi fakt, że nie próbowano modelowania ani nawet pokazania struktury pasmowej. W tej sytuacji wydaje się naturalnym, aby podjąć próbę opisania widma optycznego (sił oscylatora dla przejść optycznych) przy pomocy rachunku zaburzeń i przeanalizować symetrię funkcji falowych oraz policzyć czasy życia ekscytonów.

Temat podjęty w osiągnięciu nr IV, pt. *"Static and Dynamic Disorder in Triple-Cation Hybrid Perovskites"*, opisanym w autoreferacie w podrozdziale 3.1 pt. *"Wływ nieporządku na widmo emisji w perowskitach"*, dotyczy bardzo złożonego problemu fizycznego, gdyż wiele efektów strukturalnych miękkich kryształów nakłada się z efektami kwantowymi. Badane związki występują w trzech strukturach krystalicznych: ortorombicznej, tetragonalnej i kubicznej. Temperatura przejść fazowych oraz kolejność struktur zależą głównie od wyboru kationu A w tych związkach (formula ABX_3). Ponadto, symetria przestrzenna podsieci nieorganicznej BX_3 oraz niedopasowanie promienia jonowego elementu A powodują brak stabilności strukturalnej. Nieporządek przestrzenny zmienia się dynamicznie stawiając bardzo wysokie wymagania teoretykom pragnącym opisać strukturę elektronową, a tym bardziej ekscytonową. Wydaje się konieczne wyjście poza przybliżenie Borna-Oppenheimera, zakładające dekonwolucję jądrowych i elektronowych funkcji falowych. W w/w publikacji przeprowadzono pomiary fotoluminescencji zależnej od temperatury dla związku $Cs_{0.05}(MA_{0.17}FA_{0.83})_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$ oraz podjęto próbę opisu w/w zjawisk przy pomocy modelu hoppingowego ekscytonów. Próbę jakby z góry skazaną na niepowodzenie, gdyż model zakłada nieruchome położenia centrów optycznych. Habilitant szczerze wyznaje ograniczenia tego modelu w autoreferacie. Poza problemami dynamicznej zmiany struktury z pewnością wystąpiły także problemy z defektami punktowymi. Publikacja pozostawia otwarte pytania na temat natury formowania polaronu oraz wzrostu przesunięcia Stokesa z temperaturą.

Triumf kunsztu specjalisty od dokładnych pomiarów przejawia się w osiągnięciu nr V, pt. *"Giant Fine Structure Splitting of the Bright Exciton in a Bulk $MAPbBr_3$ Single Crystal"*, opisanym w podrozdziale 3.2 autoreferatu pt. *"Struktura subtelna ekscytonu w $MAPbBr_3$"*. W pracy otrzymano rozszczepienie krystaliczne stanów ekscytonu jasnego w objętościowej próbce perowskitu w strukturze ortorombicznej. Przesunięcie widm jest bardzo subtelne, 200 μeV, wymagające pewnej metody "quasi-dekonwolucji" prawie zupełnie nałożonych na siebie krzywych. Niemniej, sukces ten dał podstawy do dalszego badania struktury subtelnej ekscytonu w nanokryształach perowskitowych. Zmierzono także rozszczepienie w polu magnetycznym i uzyskano nowy parametr masy zredukowanej do modelu k·p. Przejawiły się nowe umiejętności Habilitanta zdobyte w Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych. Praca opublikowana w Nano Letters została podpisana przez 16 osób, z czego 4 pracowały nad pomiarami, 2 obliczały strukturę subtelną ekscytonu, 1 wytworzyła kryształ.

Drugie zastosowanie metody dokładnego wyznaczania drobnego przesunięcia widm jest zaprezentowane w osiągnięciu nr VI, pt. *"Phase-Transition-Induced Carrier Mass Enhancement in 2D Ruddlesden-Popper Perovskites"*, opisane w autoreferacie w podrozdziale 4.1 pt. *"Zmiana masy efektywnej nośników w dwuwymiarowych perowskitach w wyniku przejścia fazowego"*. W tej pracy wykonano pomiary widm transmisji i odbicia światła z udziałem pola magnetycznego i przy zmiennej temperaturze. Z widm udało się określić masy efektywne. Jednocześnie wykonano pomiary XRD, z których określono kąty nachylenia oktaedrów $PbBr_6$ w różnych temperaturach. Dane geometryczne zostały wykorzystane do symulacji *ab initio* struktur pasmowych, z których wyznaczono masy efektywne elektronów i dziur. W publikacji brało udział 13 autorów. Habilitant jest pierwszym autorem, a jego rola polegała na pomiarach transmisji światła w funkcji pola magnetycznego, wyznaczeniu rozszczepienia Zeemana i przesunięcia diamagnetycznego oraz współczynnika g Landego. Habilitant starannie okreslił przesunięcia widm i omówił zaobserwowane repliki fononowe w manuskrypcie. Swój udział w pomiarach widma transmisji miała jeszcze jedna osoba, a inna osoba zmierzyła widmo odbicia, trzy osoby zajmowały się obliczeniami *ab initio*, a jedna zmierzyła i opracowała widmo XRD, cztery osoby tylko i wyłącznie dyskutowały wyniki i redagowały manuskrypt pod okiem Kierownika Zakładu.

Ostatnie osiągnięcie Habilitanta, nr VII, referowane w autoprezentacji w podrozdziale 4.2 pt. *"Natura emisji w podwójnym perowskicie $Cs_2AgBiBr_6$"*, zostało opublikowane pt. *"Revealing the Nature of Photolumnescence Emission in the Metal-Halide Double Perovskite $Cs_2AgBiBr_6$"* jako praca 15 autorów. Celem podjęcia tematu było zrozumienie natury emisji, która okazała się być zlokalizowana na centrum kolorowym - czyli nie była typu pasmo-pasmo. Jak przyznaje Habilitant w w/w podrozdziale, cytuję: "Kwestią otwartą pozostaje natura centrum kolorowego, która może być wewnętrzna lub zewnętrzna, czyli związana z samopułapkującym się ekscytonem lub permanentnym defektem w strukturze krystalicznej silnie sprzężonym z drganiami sieci". Czyli wiemy tylko, że przerwa fundamentalna w tym materiale jest skośna, a nie wiemy tak na prawdę co tam świeci. Z obliczeń *ab initio* methodą Bethe-Salpeter taka analiza byłaby dostępna. Rola Habilitanta polegała na dopasowaniu modelu Franca-Condona do widm absorpcji i emisji, oraz sformułowaniu koncepcji i czuwaniu nad wszystkim, a za te czynności został drugim autorem do korespondencji.

Podsumowując: Warsztat umiejętności doświadczalnych Dr Baranowskiego nie poszerzył się znacząco od czasu obrony pracy doktorskiej, natomiast warsztat teoretyczny pozostał ten sam. Symulacje komputerowe oparte na klasycznym modelu semiempirycznym prowadzą czasem do błędnych wnioskow w przypadku nowoczesnych materiałów. Habilitant nie podjął próby zrozumienia metod z pierwszych zasad, które opisują ekscytony i fonony na poziomie wielociałowego rachunku zaburzeń. Jednak należy przyznac, że Habilitant jest w pewnych obszarach pracowity – mam na myśli wnikanie w naturę zjawisk na poziomie fenomenologicznym – i rokuje dużą nadzieję na zostanie specjalistą w dziedzinie, jeśli zmieni swoje nastawienie do poszerzenia wiedzy i umiejętności z zakresu metod mechaniki kwantowej. Brak podjęcia niezależnego tematu i samodzielnej próby publikowania dyskwalifikuje Habilitanta z możliwości uzyskania wyższego stopnia naukowego.

Na podstawie autoreferatu, publikacji i oświadczeń współautorów, stwierdzam, że na dzień dzisiejszy, nie przedstawiono wystarczającego materiału dowodowego w celu nadania stopnia doktora habilitowanego Panu Dr Michałowi Baranowskiemu.

Małgorzata Kierzkowska