

6 lipca 2023, Kraków



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Dr hab. Benedykt R. Jany
Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej
Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
ul. Łojasiewicza 11
30-348 Kraków
e-mail: benedykt.jany@uj.edu.pl
Tel: +48 12 664 4761

Wydział

Fizyki

Astronomii

i Informatyki

Stosowanej

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Kamila Nowaka pt. “Dopants, non-stoichiometry and defects versus topologically non-trivial surface electronic states in Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 ”

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr. inż. Kamila Nowaka jest pracą eksperymentalną, gdzie promotorem pracy jest prof. dr hab. inż. Marek Przybylski oraz prof. dr hab. inż. Krzysztof Wojciechowski z Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. Rozprawa doktorska została wykonana w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej z wykorzystaniem infrastruktury Akademickiego Centrum Materiałów i Nanotechnologii AGH.

W rozprawie autor podejmuje tematykę badania izolatorów topologicznych na podstawie dwóch związków Bi_2Se_3 oraz Bi_2Te_3 w kontekście badania wpływu domieszek (Mg, Fe) oraz niestechiometryczności próbki na własności struktury elektronowej materiału. Autor ponadto podejmuje dodatkowy temat, w mojej ocenie bardzo trudny, związany z wpływem różnych defektów na własności elektronowe. Rozprawa liczy 138 stron i składa się z siedmiu rozdziałów które są poprzedzone wprowadzeniem, streszczeniem w języku angielskim oraz polskim. Na końcu pracy znajduje się bibliografia zawierająca 101 pozycji. Rozprawa napisana jest w języku angielskim.

W rozdziale 1 w sposób ogólny opisana została materia topologiczna z punktu fizyki ciała stałego ze szczególnym uwzględnieniem opisu teoretycznego. W rozdziale 2 autor definiuje izolatory topologiczne poprzez ich strukturę elektronową w szczególności specyficzną dla nich liniową relację dyspersji. Zdefiniowane zostają tutaj także związki Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , ich krystalografia oraz struktura elektronowa. Pod koniec rozdziału w sekcji 2.3 zdefiniowane zostają cele pracy. Rozdział 3 rozprawy poświęcony jest użytym technikom

ul. prof. Stanisława

Łojasiewicza 11

PL 30-348 Kraków

tel. +48(12) 664-48-90

fax +48(12) 664-49-05

e-mail:

wydzial.fais@uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział

Fizyki

Astronomii

i Informatyki

Stosowanej

eksperymentalnym. Opisany zostaje użyty układ eksperymentalny UHV, w którego projektowaniu oraz budowie doktorant brał czynny udział, co zasługuje na uwagę. Następnie opisane zostają użyte techniki pomiarowe takie jak mikroskopia STM (Scanning tunnelling microscopy), spektroskopia STS (Scanning tunnelling spectroscopy) oraz AES (Auger electron spectroscopy), dyfrakcja LEED (Low-energy electron diffraction), technika ARPES (Angle-resolved photoemission spectroscopy) oraz pomiary transportu elektronowego w temperaturach sub-Kelwinowych. Na uwagę tutaj zasługuje także fakt przygotowania przez doktoranta oprogramowania do kontroli spektrometru AES. Widać duże zaangażowanie doktoranta w pracę eksperymentalną. Chciałbym nadmienić, że to nie wszystkie użyte techniki pomiarowe w pracy tylko te główne. W rozprawie użyto ponadto pomiarów XRD (X-ray diffraction), spektroskopii XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) oraz SIMS (Secondary ion mass spectroscopy) a także mikroskopii STM (Scanning Thermoelectric Microscopy). Pozytywne wrażenie sprawia mnogość użytych przez autora technik pomiarowych, które w większości musiał poznać oraz opanować. Metody badawcze i techniki pomiarowe zostały bardzo dobrze dobrane. W rozprawie widać także ogrom pracy eksperymentalnej włożonej przez doktoranta. Na koniec rozdziału opisana zostaje synteza i preparatyka użytych próbek próbek do badań. Próbki pochodziły z dwóch źródeł z Purdue University z USA oraz z WIMiC AGH. Następnie w rozdziale 4 opisane są wyniki z domieszkowania próbki Bi_2Se_3 atomami Mg i Fe. W podrozdziałach opisano wyniki poszczególnych pomiarów. Rozdział 5 opisuje wyniki dla próbki Bi_2Te_3 o zmiennej stechiometrii. W podrozdziałach opisano wyniki poszczególnych pomiarów. Następnie rozdział 6 poświęcony jest oddziaływaniu na strukturę elektronową Bi_2Se_3 oraz Bi_2Te_3 poprzez defekty, tutaj podobnie w podrozdziałach opisano wyniki poszczególnych pomiarów które są konfrontowane z obliczeniami DFT. Ostatnim rozdziałem pracy jest rozdział 7 zawierający podsumowanie wyników.

Formalną stronę pracy (układ pracy oraz piśmiennictwo) oceniam wysoko. Układ pracy jest dobrze dobrany, praca jest spójna. Praca jest napisana w języku angielskim w sposób przejrzysty i zrozumiały. Prace dobrze mi się czytało. Niemniej jednak poniżej chciałbym przytoczyć, z racji mojej funkcji, pewne drobne uwagi dotyczące formalnej strony pracy oraz piśmiennictwa, które znalazłem:

- Zauważyłem brak rozdziału "Introduction" w spisie na stronie 11.
- Na stronie 16 pojawia się niewyjaśniony skrót "DC", można się domyślić, że autorowi chodzi o "Dirac Cone"
- Na stronie 19 w równaniu 1.11 pojawia się "n" które nie jest zdefiniowane, zgodnie z użytą notacją powinno być " n_q "
- Na stronie 20 w zdaniu "This allows to plot the bad structure...", powinno być "band structure"

ul. prof. Stanisława

Łojasiewicza 11

PL 30-348 Kraków

tel. +48(12) 664-48-90

fax +48(12) 664-49-05

e-mail:

wydzial.fais@uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział

Fizyki

Astronomii

i Informatyki

Stosowanej

- Na stronie 31 pojawia się niewyjaśniony skrót “DP”, można się domyślić, że autorowi chodzi o “Dirac Point”
- Autor używa skrótu QCM na quartz microbalance np. na stronie 38, jest to poprawne, natomiast chciałbym nadmienić, iż często w literaturze używa się także skrótu QMB
- Literówka na stronie 42 w pierwszym zdaniu “constanc” oraz “constanh”, powinno być “constant”
- Nie znalazłem w tekście odnośnika do rysunku 3.4
- Na stronie 55 w podpisie rysunku 3.13 jest zamieniony opis technik LEED, STM niezgodnie z rysunkiem
- Na stronie 56 pojawia się skrót TSS który zdefiniowany jest dopiero na stronie 61
- Na rysunku 4.11 brak legendy użytych kolorów linii, z opisu można się domyślić który to związek
- Na stronie 90 i 91 zamiast odnośnika w tekście do Fig. 5.15a, Fig. 5.15b, Fig. 5.15c, powinno być Fig. 5.14a, Fig. 5.14b, Fig. 5.14c
- Zauważyłem, że rysunki: 3.15, 5.18c, 6.23 są trochę słabszej jakości

Wymienione powyżej drobne uwagi i uchybienia autora nie mają żadnego wpływu na moją wysoką ocenę formalnej strony pracy oraz zastosowanego piśmiennictwa.

Głównym celem pracy autora, jak to zostało zdefiniowane w rozdziale 2.3, jest znalezienie optymalnej metody oddziaływania na strukturę elektronową wybranych izolatorów topologicznych tak aby móc kontrolować położenie poziomu Fermiego względem pasma walencyjnego oraz pasma przewodnictwa (BVB, BCB) i metalicznych stanów elektronowych powierzchni. Jest to bardzo ważne i ciekawe zagadnienie z punktu praktycznego zastosowania izolatorów topologicznych do przyszłych aplikacji je wykorzystujących, gdyż często niepożądanym czynnikiem ograniczającym jest właśnie dominujące przewodnictwo objętościowe. Kontrola m.i. poziomu Fermiego w strukturze elektronowej mogłaby te ograniczenia zniwelować. W pracy zaproponowane są trzy metody oddziaływania na strukturę elektronową (poziom Fermiego). Pierwszą użytą metodą jest domieszkowanie kryształów Bi_2Se_3 atomami magnezu (Mg) oraz atomami żelaza (Fe) natomiast druga metoda polega na zmianie stechiometrii kryształu Bi_2Te_3 poprzez odpowiednią syntezę próbek o zmiennej stechiometrii. Użycie niewielkich stężeń domieszek $\sim 1\%$ jest ciekawym podejściem do tematu zaproponowanym przez doktoranta, ponieważ w literaturze zwykle spotyka się duże stężenia. Podobnie jest w przypadku syntezy kryształów niestechiometrycznych, nie za wiele prac opisuje tego typu próbki w sposób kompletny i systematyczny. Trzecim ciekawym i zarazem w mojej ocenie trudnym podejściem do kontroli poziomu Fermiego jest wykorzystanie natywnych defektów punktowym w materiale, które do

ul. prof. Stanisława

Łojasiewicza 11

PL 30-348 Kraków

tel. +48(12) 664-48-90

fax +48(12) 664-49-05

e-mail:

wydzial.fais@uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział

Fizyki

Astronomii

i Informatyki

Stosowanej

pewnego stopnia można kontrolować poprzez wygrzewanie próbki (segregacja defektów, kontrola rozkładu defektów).

Wyniki dla domieszkowania kryształów Bi_2Se_3 pokazały, że domieszki zarówno Mg jak i Fe lokują się w pozycjach atomów Bi w sieci krystalicznej. Modyfikują one także strukturę elektronową materiałów jak to pokazały wyniki ARPES (rys. 4.6 oraz tabela 4.2), Punkt Diraca (DP) przesuwają się względem poziomu Fermiego. Mimo tego topologiczne stany powierzchniowe (TSS), o liniowej relacji dyspersji, okazały się wyjątkowo odporne na wprowadzone domieszki co m.i. pokazały wyniki STS (rys. 4.5), gdzie ewidentnie widać liniową zależność. Jest to wyjątkowo ciekawy i zaskakujący wynik szczególnie dla domieszki magnetycznej atomami Fe. Domieszki magnetyczne tego typu mogą silnie zaburzyć a nawet zniszczyć strukturę topologicznych stanów powierzchniowych (TSS).

Pomiary próbek Bi_2Te_3 o zmiennej stechiometrii wykazały gładką zmianę zależności charakteru przewodnictwa z dziurowego (p-type) na elektronowy (n-type) (koncentracji nośników) od zawartości Te (rys. 5.7). Widoczny efekt, jak pokazały dalsze badania, związany jest ze gładką zmianą położenia poziomu Fermiego. Liniowy charakter dyspersji dla stanów powierzchniowych (TSS) jest obecny dla każdej koncentracji (rys. 5.11). Badania nad układem całościowo, w zwarty, elegancki sposób, podsumowuje w mojej ocenie rysunek 5.16. Na rysunku przedstawiona jest zależność częstotliwości SdH od koncentracji nośników (zawartości Te), częstotliwości od stanów powierzchniowych (TSS) jak i objętościowych (BCV, BVB) zostały odseparowane za pomocą wcześniejszej analizy Landau Fan Diagram. Kontrola struktury elektronowej (poziomu Fermiego), główny cel pracy został niewątpliwie osiągnięty z sukcesem.

Podjęta próba kontroli rozkładu defektów poprzez wygrzewanie próbki Bi_2Te_3 pokazała, że mamy do czynienia z procesem dyfuzji aktywowanym termicznie (rys. 6.12) do którego można dopasować zależność Arrhenius-a. Natomiast samo wygrzewanie nie prowadzi do znaczących zmian rozkładu defektów ani do zmian w strukturze elektronowej (rys. 6.22). Za ciekawe natomiast uważam formowanie się nowej fazy na powierzchni kryształów powyżej temperatury 560K. Jak pokazały pomiary nowa faza powstała na powierzchni ma symetrię heksagonalną oraz jest bogata w atomy Bi (rys. 6.10). Jest ona także nierównomiernie rozłożona na powierzchni, co pokazały m.i. trudne pomiary STM w wysokiej temperaturze 580K (rys. 6.14) wymagające dużego opanowania techniki STM przez Doktoranta. Na uwagę tutaj zasługuje także fakt, iż mimo częściowego pokrycia próbki nową fazą na powierzchni, charakter przewodnictwa pozostaje taki sam. W szczególności topologiczne stany powierzchniowe (TSS) są ciągle obecne w wygrzanej próbce wykazując tym samym dużą odporność na wygrzewanie.

Merytoryczną część pracy oceniam także wysoko. Za ciekawe i pożyteczne w pracy uważam połączenie technik globalnych charakterystyki próbek takich jak

ul. prof. Stanisława

Łojasiewicza 11

PL 30-348 Kraków

tel. +48(12) 664-48-90

fax +48(12) 664-49-05

e-mail:

wydzial.fais@uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

ARPES czy pomiary transportu elektronowego (dający całościowy obraz próbki) z technikami lokalnymi STM/STS (śledzącymi lokalne zmiany). Dodatkowo wyniki są konfrontowane z obliczeniami DFT. Dzięki temu z badań wyłania się całościowy obraz badanych układów w różnej skali. W pracy podoba mi się także systematyczne i kompletne podejście do charakterystyki próbek.

Wydział

Podczas recenzji pracy nasunęło mi się kilka pytań związanych z częścią merytoryczną rozprawy, które chciałbym sformułować poniżej.

Fizyki

Astronomii

i Informatyki

Stosowanej

- Ciekawe byłoby porównanie przedstawionych obliczeń DFT struktury elektronowej dla Bi_2Se_3 oraz Bi_2Te_3 rys. 2.3 oraz rys. 2.4 z eksperymentalnie wyznaczoną strukturą elektronową, aby oszacować zgodność obliczeń. Czy na podstawie zebranych danych oraz obliczeń coś można by było powiedzieć na temat tej zgodności?
- W sekcji 3.1 autor podaje, że grzanie oporowe dostępne jest w zakresie temperatur 40-700K. Zastanawia mnie, dlaczego ten zakres nie jest do 1000C, jest to pewien "standard" przy grzaniu oporowym w próżni.
- Do pomiarów użyto próbek pochodzących z dwóch źródeł z USA oraz z AGH. Czy można było coś powiedzieć na temat jakości obu typów próbek (porównanie tej samej próbki USA versus AGH) tzn. Czy próbki z USA i z AGH są takie same? Taka informacja jest ciekawa, ponieważ w badaniach pozwala kontrolować efekty systematyczne związane z samą próbką.
- Autor pisze, że do pomiarów próbki zostały odpowiednio przycięte. Jaka metoda została użyta do przycięcia próbek?
- W rozdziale 4.3 autor pisze, że krawędzie pasm (BCB, BVB) nie przesuwają się po dodaniu domieszki. Jest to prawdziwe dla krawędzi pasma przewodnictwa BCB natomiast dla krawędzi pasma walencyjnego BVB efekt przesunięcia krawędzi jest znaczący, przynajmniej tak pokazuje rysunek 4.5?
- Dla lepszego zrozumienia wyników magneto transportu (np. Rys. 4.7) można by było zamieścić prosty schemat układu pomiarowego, aby jednoznacznie zrozumieć geometrie pomiarową (np. w którym dokładnie kierunku mierzone jest ρ_{xy}). Trochę mi tej informacji brakowało.
- Autor do opisu defektów używa gęstości objętościowej (ilość defektów na jednostkę objętości) np. Rys. 5.4. Natomiast bardzo ciekawym parametrem do opisu jest gęstość powierzchniowa (ilość defektów na jednostkę powierzchni) i związany z nią promień dyfuzji (odwrotnie proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego z gęstości) mówiący o nukleacji. Ponadto gęstość powierzchniową (promień dyfuzji) bardzo często stosuje się przy analizie Arrheniusa, autor użył tutaj ilości defektów rys. 6.12. Zastanawia mnie, czy próbowano taką gęstość powierzchniową i promień dyfuzji oszacować i analizować?

ul. prof. Stanisława

Łojasiewicza 11

PL 30-348 Kraków

tel. +48(12) 664-48-90

fax +48(12) 664-49-05

e-mail:

wydzial.fais@uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

- Na rysunkach 5.9 oraz 5.10 przedstawione zostały rozkłady poszczególnych defektów obliczone na podstawie uzyskanych danych, głównie pomiarów STM. W jaki sposób obliczono rozkłady tych defektów i jakie były założenia użytego modelu rozkładu defektów?

Wydział

Fizyki

Astronomii

i Informatyki

Stosowanej

Podsumowując, rozprawa doktorska zawiera oryginalne wyniki rozwiązujące postawiony problem naukowy, czyli kontrole struktury elektronowej (poziomu Fermiego) dla wybranych izolatorów topologicznych Bi_2Se_3 oraz Bi_2Te_3 . Materiał eksperymentalny zawarty w pracy jest różnorodny i bardzo bogaty. Na szczególną uwagę zasługuje duże zaangażowanie Doktoranta w badania naukowe widoczne w pracy m.i. w budowę układu badawczego UHV czy też przygotowanie oprogramowania do kontroli i zbierania danych AES. Dodatkowym plusem jest także mnogość użytych technik pomiarowych. To wszystko wymagało od autora nie tylko dużego opanowania strony eksperymentalnej, ale także strony teoretycznej. Po lekturze pracy niewątpliwie można stwierdzić, iż autor posiada wszelką niezbędną wiedzę teoretyczną do stopnia doktora oraz zdolności do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Kamila Nowaka oraz jego osiągnięcia spełniają wszystkie wymagania stawiane kandydatom do stopnia doktora przez art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku, prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz.U. z 2021r. Poz. 478 z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

6 lipca 2023, Kraków

Benedykt R. Jany

Dr hab. Benedykt R. Jany

ul. prof. Stanisława

Łojasiewicza 11

PL 30-348 Kraków

tel. +48(12) 664-48-90

fax +48(12) 664-49-05

e-mail:

wydzial.fais@uj.edu.pl