



Lublin, 15 lipca 2023 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Kamila Nowaka
pt. *Dopants, non-stoichiometry and defects versus topologically non-trivial
surface electronic states in Bi₂Se₃ and Bi₂Te₃*

Rozprawa jest efektem badań prowadzonych w Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej oraz w Akademickim Centrum Materiałów i Nanotechnologii AGH w Krakowie. Promotorami mgr. inż. Kamila Nowaka są prof. dr hab. inż. Marek Przybylski oraz prof. dr hab. inż. Krzysztof Wojciechowski. Tematem rozprawy jest zbadanie możliwości manipulacji położeniem poziomu Fermiego w wąskopasmowych półprzewodnikowych kryształach topologicznych - w sensie ich struktury elektronowej - związków Bi₂Se₃ i Bi₂Te₃ poprzez domieszkowanie obcymi atomami (Mg i Fe), w wyniku zachwiania stechiometrii oraz obecności przypowierzchniowych defektów sieci. Kontekstem tych prac był zamiar opracowania technologicznej metody pozwalającej na przesunięcie poziomu energii Fermiego w obszar przerwy energetycznej z topologicznymi stanami powierzchniowymi, co czyniłoby te kryształy użytecznymi do wytwarzania bezstratnych przewodników prądu z kontrolą spinu elektronów.

Rozprawa jest obszerna, liczy 139 stron i jest napisana w języku angielskim. Została podzielona na siedem głównych rozdziałów uzupełnionych wstępem oraz spisem literatury. Opisane w niej badania miały mieszany charakter – eksperymentalny i teoretyczny. Lista wykorzystanych metod i technik pomiarowych jest długa: skaningowa mikroskopia tunelowa (STM, STS), dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów (LEED), spektroskopia elektronów Auger’a (AES), pomiary przewodnictwa elektrycznego i napięcia Halla w szerokim zakresie temperatur, pomiary magnetooporu i efektu Szubnikow’a de Haas’a w bardzo wysokim polu magnetycznym i ultraniskich temperaturach, pomiary napięcia termoelektrycznego, magnetyzacji, dyfrakcji rentgenowskiej a także kątowno-zależnej fotoemisji fotoelektronów (ARPES).

Zasadnicza treść rozprawy zawarta jest w rozdziałach 4, 5 i 6, gdzie kolejno szczegółowo opisywane są badania i wypływające z nich wnioski. Rozdział 4 poświęcony jest próbie modyfikacji struktury elektronowej kryształu Bi₂Se₃ poprzez domieszkowanie 1% Fe albo 2% Mg. Najbardziej przekonujący rezultat domieszkowania można zaobserwować na rysunku 4.6, zawierającym obrazy fotoemisji widm ARPES w temperaturze 12K. Zarówno w próbkach nie

domieszkowanych, jak i w tych z domieszką Fe lub Mg, punkt Diraca jest głęboko pod poziomem Fermiego (od 313 do 373 meV). Dodatkowo, ten wynik został potwierdzony w pomiarach STS (rysunek 4.5). Warto zauważyć, że pomiary STS w takim samym materiale (Bi_2Se_3) ale powierzchniowo domieszkowanym kobaltem (T. Eelbo, M. Sikora, G. Bihlmayer, M. Dobrzański, A. Kozłowski, I. Miotkowski and R. Wiesendanger, *New Journal of Physics*, **15**, 113026 (2013)) pokazały podobne zachowanie - kobalt zachowywał się jak donor, co powodowało przesunięcie punktu Diraca od 50 do 100 meV, zbyt mało by go umieścić w pobliżu poziomu Fermiego. Z kolei badania transportu elektronowego domieszkowanych przez Fe i Mg kryształów Bi_2Se_3 , w szczególności oscylacji Szubnikow'a de Haas'a, pozwoliły wyznaczyć zależność od domieszkowania kilku innych ważnych parametrów struktury elektronowej pasma przewodnictwa, topologii stanów powierzchniowych i rozszerzyły wydatnie zakres badań zakreślonych tezami doktoratu.

Rozdział 5 rozprawy zawiera opis badań kryształu topologicznego $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3+x}$ z $x = 0, 0.0173, 0.0225, 0.035, 0.07$ i 0.14 . Doktorant wykorzystał tutaj wskazówkę zawartą w publikacji [75] o możliwości kontroli położenia poziomu Fermiego poprzez zmianę stechiometrii. Uważam za wysoce słuszne sprawdzenie metodami dyfrakcji rentgenowskiej struktury krystalograficznej próbek. Ten pomiar potwierdził monokrystaliczną naturę próbki a kolejne objętościowe badania (XRF) potwierdziły istnienie w nich zakładanych odchyień x stechiometrii. Doktorant nie poprzestał na stwierdzeniu przydatności kryształów do dalszych badań ale przeprowadził szczegółową analizę związanych z tym zmian struktury atomowej powierzchni. Zidentyfikował dwa typy defektów: podstawienie atomu Bi w miejsce atomu Te, co prowadzi do wytworzenia domieszki typu „n” oraz w postaci wakansu Te, co z kolei wprowadza nośnik typu „p”. Jego pomiary STM wykazały niezbieżnie (rysunek 5.3), że poprzez zmianę stechiometrii x można kontrolować wzajemny stosunek defektów i koncentrację nośników a przez to położenie poziomu Fermiego. Ten mechanizm kontroli E_F został potwierdzony prostym ale przekonującym eksperymentem pomiaru temperaturowej zależności oporu elektrycznego a także napięcia Halla. Pomiary wykonano na próbkach z odchyleniami stechiometrii aż do $x = 0.14$, co ilustrują rysunki 5.5 i 5.6.

Z punktu widzenia celów doktoratu jest to ważny ale nie rozstrzygający wynik – pozostaje do udowodnienia, że zachwianie stechiometrii pozostawia topologiczne stany powierzchniowe (TSS) nietkniętymi. Wynik pomiarów STS przedstawiony na rysunku 5.11 wydają się ten fakt potwierdzać. Normalizowane krzywe dI/dV próbek z różną wartością x posiadają charakterystyczny, aczkolwiek mniej wyraźnie zaznaczony kształt, jak dla próbki Bi_2Se_3 na rysunku 4.5, gdzie istnienie TSS potwierdzono równocześnie w eksperymencie ARPES. Dodatkowych argumentów na istnienie topologicznie nietrywialnych stanów topologicznych na powierzchni próbki (ze szczególną wartością x) dostarczyły wyniki pomiarów oscylacji SdH i ich wnikliwa analiza zawarta w rozdziale 5.3.2.

Co prawda można zapytać, dlaczego omawiane teraz pomiary nie zostały uzupełnione widmami ARPES, które w sposób bezpośredni określić ewolucję struktury elektronowej – wraz z zachowaniem stanów TSS, podobnie jak w przypadku próbki Bi_2Se_3 – jednak wobec wielkiej różnorodności i liczby pomiarów byłoby to, być może, zbyt wysokim wymaganiem recenzenta. Ten fragment badań uważam za najważniejszy, spełniający oczekiwania definiowane w tezie doktoratu.

Rozdział 6 zawiera opis badań, których celem było ustalenie czy przesunięcie poziomu Fermiego może być wywołane w kontrolowany sposób np. poprzez oddziaływanie na naturalnie występujących defektów związanych z różnicami warunków ich krystalizacji (kryształy pochodziły z różnych źródeł) a także wytwarzanych (bądź indukowanych) poprzez wygrzewanie kryształów. Wcześniej Doktorant zidentyfikował widoczne w obrazach topograficznych STM defekty na powierzchni Bi_2Te_3 (wymienia je i charakteryzuje w tabeli 5.2). Podobny typ defektów Doktorant obserwował na powierzchni Bi_2Se_3 . Jego badania nie ograniczyły się do analizy oczywistych na obrazach defektów lokalizowanych wprost na powierzchni ale też defektów ulokowanych głębiej, w kolejnych warstwach (aż do szóstej atomowej warstwy). Lokalizacja defektu była możliwa dzięki symulowanym obrazom topografii powierzchni tworzonych za pomocą metod obliczeniowych DFT i porównaniu ich z realnymi topograficznymi obrazami STM. Ten fragment doktoratu uważam za jeden z najciekawszych z naukowego punktu widzenia. Jest znakomitym uzupełnieniem treści zawartych w rozdziale 4 a w szczególności tych z rozdziału 5.

Pod względem formalnym rozprawę oceniam bardzo dobrze. Rozdziały 1 i 2 zawierają dobrze opisaną ewolucję eksperymentów, zjawisk i teorii prowadzących do odkrycia topologicznych izolatorów. Opisana jest struktura atomowa i elektronowa badanych kryształów. Ważnym fragmentem rozprawy jest rozdział 2.2.3. gdzie autor omawia różne techniki pomiarowe i szczegółowo uzasadnia ich przydatność podczas realizacji naukowych zadań doktoratu. Równie klarownie definiuje w rozdziale 2.3 cele doktoratu. W rozdziale 3 przedstawił wystarczająco szczegółową dawkę detali metod pomiarowych, aparatury i warunków pomiaru. Autor szeroko odnosi się do literatury przedmiotu i cytuje 101 publikacji.

Ocena merytoryczna rozprawy jest wysoka. Efekty badań opisanych w rozprawie są trwałym wkładem w fizykę powiązań szczegółów budowy atomowej półprzewodnikowych związków Bi_2Se_3 i Bi_2Te_3 z ich strukturą elektronową i z ich właściwościami magnetoelektrycznymi. W szczególności doceniam związaną z tym wnikliwą i na wysokim poziomie znawstwa fizyki analizę wyników pomiarów. Doceniam u Doktoranta także swobodę poruszania się w różnych obszarach fizyki ciała stałego, co nie jest powszechne. Mam wrażenie, że praca naukowa sprawia mgr inż. Kamilowi Nowakowi oczywistą przyjemność.

Zadaniem recenzenta jest całościowe spojrzenie na recenzowane dzieło i dlatego wymienię również elementy rozprawy, których zabrakło albo też zostały przedstawione niekompletnie. Pierwsza uwaga dotyczy zakresu własnego aktywnego udziału w realizacji różnych, bardzo licznych prac badawczych. Z tekstu rozprawy można odczytać, że część prac pomiarowych, w szczególności z wykorzystaniem mikroskopu STM, AES i LEED, Doktorant wykonywał osobiście. Inne prace eksperymentalne były prowadzone we współpracy z zewnętrznymi laboratoriami i w tych przypadkach rola Doktoranta nie jest wyraźnie zaznaczona. Część próbek, w postaci monokryształów Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 , pochodziła z Purdue University w USA natomiast inne, te ze zmienioną stechiometrią, były wytwarzane przez zespół prof. K. Wojciechowskiego w Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki (WIMiC) AGH.

Doktorant deklaruje współudział w wykonywaniu obliczeń struktury elektronowej przy zastosowaniu metody numerycznej DFT. Na str. 85 jako współpracownika Doktorant wymienia dra hab. inż. Bartłomieja Wiendlocha z AGH a na str. 124 wskazuje - jako współpracownika w obliczeniach – dra inż. Michała Jurczyszyna, przywołując jednocześnie na str. 103 Jego publikację (oznaczoną jako [22] w rozprawie), współautorem której sam nie jest. Byłoby lepiej, gdyby rola Doktoranta w wykonywaniu różnorodnych prac była wyraźnie zaznaczona.

Inna moja uwaga dotyczy sposobu obliczeń i interpretacji wyników pomiarów STS. Ponieważ pomiary tunelowania stanowią ważną część badań a Doktorant był w nie najbardziej zaangażowany, warto je dokładniej przeanalizować. Wiadomo, że interpretacja pomiarów spektroskopowych (STS) w przypadku półprzewodnika nastrożona jest na trudności i wiąże się to z bardzo małą gęstością stanów elektronowych w obszarze energii przerwy energetycznej. W zakresie polaryzacji złącza tunelowego odpowiadającej tej energii prąd tunelowy (w pobliżu zerowej polaryzacji) szybko maleje do zera. W praktyce mierzony prąd zawiera nieokreśloną składową szumu albo/i resztkowego prądu. Prezentowane w rozprawie pochodne normalizowane są wyrażone wzorem z czynnikiem $1/I_T$, (gdzie I_T oznacza prąd tunelowy) co zazwyczaj prowadzi do błędnego wyniku w postaci rozbieżnych dodatnich lub ujemnych wartości w obszarze napięć polaryzacji gdzie prąd tunelowy jest bliski zera. Jednym ze sposobów uniknięcia tej niedogodności jest intencjonalne, matematyczne rozmycie konduktancji (I/V), tak aby pochodna normalizowana była dobrze określona w każdym zakresie napięcia polaryzacji V . Doktorant twierdzi, że w tym celu rozmywał napięcie V w zakresie 1.2 V powołując się na pracę Feenstry [48], w której jest jednak mowa o rozmyciu konduktancji a nie napięcia.

Ponadto, w większości przypadków prezentowanych krzywych STS poziom Fermiego jest poza przerwą energetyczną a pomiar jest prowadzony w pokojowej temperaturze, co oznacza, że nie mamy do czynienia z sytuacją zerowej konduktancji i procedura rozmycia (I_T/V) nie powinna być potrzebna. Swoją drogą szkoda, że nie zamieszczono dodatkowo surowych krzywych logarytmu prądu tunelowania w funkcji polaryzacji złącza, gdyż taka forma przedstawienia pozwala na określenie granicy czułości wyznaczonej przez szumy układu pomiaru prądu i w wielu

przypadkach umożliwi bezpośrednio wyznaczenie krawędzi pasm w pobliżu przerwy energetycznej.

Podczas czytania rozprawy zauważyłem kilka drobnych uchybień edytorskich, wśród nich są następujące:

1. w podpisach rysunków 3.12 i 3.13 zamieniono opisy (d) z opisami (e) - i odwrotnie,
2. obrazy w rysunku 4.4. (jak i w innych obrazach topograficznych STM, np. rys.5.3.) nie zamieszczono map kolorów skali wysokości,
3. na rysunku 4.5 (i w pozostałych rysunkach normalizowanych pochodnych prądu tunelowego) nie zaznaczono skali pochodnej – położenie minimum pochodnych względem zera osi y jest miarą poprawności przyjętego rozmycia konduktancji.
4. rysunek 4.6 – zamiast ogólnego oznaczenia $k_{||}$ warto podać kierunek symetrii strefy Brillouine'a,
5. rysunek 5.1, jest mało czytelny,
6. rysunek 5.14. jest omawiany w tekście jako rysunek 5.15,
7. rysunek 6.1. i 6.2. (b) i (c) przedstawiają różne obrazy ale mają taki sam opis.

Te niewielkie uchybienia edytorskie nie mają wpływu na moją ogólną ocenę rozprawy.

Podsumowanie.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Kamila Nowaka pod tytułem *Dopants, non-stoichiometry and defects versus topologically non-trivial surface electronic states in Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3* zawiera oryginalne wyniki badawcze w sporej części przedstawione we wcześniej opublikowanym artykule w wysoko klasyfikowanym czasopiśmie *Materials*. Forma rozprawy, kompletność opisu zjawisk fizycznych i umiejętność wykorzystania zalet szeregu stosowanych metod badawczych a także zdolność krytycznej oceny wyników własnych pomiarów, bez wątplenia zaświadcza o Jego dużych zdolnościach prowadzenia badań na wysokim naukowym poziomie. Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Kamila Nowaka spełnia warunki stawiane przez Ustawę prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, Dz. U. 2018 poz.1668 art.187 i wnioskuje o dopuszczenie Doktoranta do publicznej obrony rozprawy.



Prof. dr hab. Mieczysław Jałochowski