

Prof. dr hab. Tomasz Story
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
w Warszawie

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Kamila Nowaka
pod tytułem
„Dopants, non-stoichiometry and defects versus topologically nontrivial surface
electronic states in Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 ”**

Rozprawa doktorska mgr. inż. Kamila Nowaka poświęcona jest doświadczalnym badaniom izolatorów topologicznych – kryształów Bi_2Se_3 i Bi_2Te_3 - rodziny materiałów półprzewodnikowych, wykazujących unikatowe właściwości elektronowe związane z topologicznie chronionymi stanami elektronowymi na powierzchni kryształów. Jest to obecnie jeden z najaktywniej badanych na świecie problemów nowoczesnej fizyki materii skondensowanej z licznymi powiązaniem do innych dziedzin fizyki i technologii kryształów. Kluczem do pełnego zbadania właściwości fizycznych izolatorów topologicznych, a także ich praktycznego wykorzystania, jest pełna kontrola położenia poziomu Fermiego w obszarze energii pasm lub w przerwie energetycznej, tak aby transport elektronowy zdominowany był przez topologiczne stany powierzchniowe. Wówczas dopiero możemy doświadczalnie zweryfikować oczekiwane unikatowe właściwości elektronowe izolatorów topologicznych związane z liniową relacją dyspersji energii elektronów (Diraca), helikalnością (sprzężeniem ruchu orbitalnego elektronów z ich spinem), zakazem rozpraszania nośników ładunku do tyłu, czy też topologicznym członem magneto-elektrycznym w równaniach elektrodynamiki.

Warto zauważyć, że tellurek i selenek bizmutu nie są nowymi materiałami półprzewodnikowymi. To dobrze znane od około 70 lat materiały powszechnie stosowane w termoelektrycznych chłodziarkach Peltiera i termoelektrycznych generatorach. Są one, w szczególności, z sukcesami badane w AGH w zespole prof. K. Wojciechowskiego. Wiele wiadomo o metodach wytwarzania tych materiałów, ich diagramach fazowych, dominujących defektach rodzimych (o względnie niskich energiach tworzenia) czy stabilności termicznej w podwyższonych temperaturach. Jednak wymagania stawiane dobrym termoelektrykom (silne domieszkowanie – często powyżej $n, p = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, polikrystaliczność, jednorodność i stabilność chemiczna, elektryczna i strukturalna materiałów w postaci spieków mikro- i nanokrystalicznych) są bardzo odległe od wymagań stawianych izolatorom topologicznym (monokrystaliczność, bardzo niskie koncentracje nośników prądu w objętości kryształów, łatwość uzyskiwania atomowo czystych i gładkich powierzchni krystalicznych).

Tego kręgu zagadnień, na styku technologii półprzewodników, nowoczesnych metod badania struktury krystalicznej i elektronowej powierzchni kryształów oraz wkładu topologicznych stanów powierzchniowych do transportu elektronowego dotyczy rozprawa doktorska mgr. inż. Kamila Nowaka. W swojej pracy doktorskiej Kamil Nowak podejmuje ambitne zadanie badawcze, którego wyróżniającą cechą jest wykonanie wszechstronnych badań powierzchniowej struktury krystalicznej i elektronowej dla szeregu wysokiej jakości kryształów o dobrze zaplanowanych charakterystykach oraz dokonanie wnikliwej analizy wpływu takich procesów technologicznych jak domieszkowanie, odchylenie od stechiometrii czy wygrzewanie na właściwości elektronowe kryształów topologicznych.

Kluczowe dla recenzowanej rozprawy doświadczalne badania struktury elektronowej i struktury krystalicznej powierzchni kryształów a także magneto-transportu elektronowego doktorant wykonał pod kierownictwem promotora prof. dr. hab. inż. Marka Przybylskiego oraz promotora pomocniczego prof. dr. hab. inż. Krzysztofa Wojciechowskiego w różnych jednostkach AGH w Krakowie: na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej, w Akademickim Centrum Materiałów i Nanotechnologii oraz na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki.

Rozprawa składa się z 7 rozdziałów, z których rozdziały 1-2 mają stanowić wstęp do tematyki izolatorów topologicznych, a w rozdziale 3 przedstawione są stosowane w badaniach takich materiałów techniki doświadczalne i metody technologiczne. Oryginalne wyniki badawcze doktoranta, dotyczące charakteryzacji strukturalnej, badań struktury elektronowej oraz pomiarów magneto-transportu elektronowego, przedstawione są w rozdziałach 4-6. Rozdział 7 to podsumowanie rozprawy. Rozprawa zawiera także bibliografię (101 pozycji) i podziękowania doktoranta dla szeregu współpracowników i agencji (częściowo) finansujących wykonane badania.

W rozdziale 1 autor przedstawia problematykę materii topologicznej z rysem historycznym i trafnym podkreśleniem kluczowej roli topologicznej interpretacji całkowitego kwantowego efektu Halla zaproponowanej przez D. Thoulessa.

Rozdział 2 zawiera krótkie, ale użyteczne, omówienie struktury krystalicznej i struktury pasmowej podstawowych izolatorów topologicznych Bi_2Se_3 i Bi_2Te_3 , a także przedstawienie najważniejszych doświadczalnych sposobów identyfikacji stanów topologicznych. Na końcu tego rozdziału doktorant prezentuje, omówiony już wyżej, cel swoich badań.

W rozdziale 3 przedstawione są układy i techniki pomiarowe wykorzystywane przez doktoranta w czasie wykonywania pracy doktorskiej. Przede wszystkim, szczegółowo omówiony jest układ do badań metodą mikroskopii i spektroskopii tunelowej (STM/STS) wraz dodatkową komorą wysokiej próżni umożliwiającą wytwarzanie lub modyfikację badanych materiałów. To podstawowe narzędzie badawcze doktoranta, w którego modernizacji miał on znaczny udział. Pozostałe stosowane techniki badawcze to: dyfrakcja elektronów LEED, spektroskopia elektronów Augera oraz magneto-transport elektronowy w temperaturach sub-kelwinowych. Dodatkowo, doktorant prowadził także na synchrotronie Solaris w Krakowie pomiary metodą kątowno-rozdzielonej spektroskopii fotoelektronów (ARPES). Ten bardzo bogaty zestaw nowoczesnych technik badawczych pozwolił doktorantowi na podjęcie szerokich badań struktury elektronowej, chemicznej i krystalicznej, zarówno powierzchni kryształów (ze stanami topologicznymi) jak i ich objętości.

Podane są także informacje o kryształach wykorzystywanych podczas realizacji niniejszej pracy doktorskiej: kryształy Bi_2Se_3 i Bi_2Te_3 (także domieszkowane) pozyskane w ramach współpracy z dr. Ireneuszem Miotkowskim z Uniwersytetu Purdue (USA) i (ii) kryształy Bi_2Te_3 (ze znacznym odchyleniem od stechiometrii) wytworzone specjalnie dla doktoranta w AGH w zespole prof. K. Wojciechowskiego. Przedstawione widma dyfrakcji promieni X oraz obrazy STM topografii powierzchni tych kryształów pokazują, że doktorant miał do dyspozycji bardzo dobre kryształy o różnorodnych parametrach.

Podana w tym rozdziale na str. 49 informacja „...*STS measurements only sample the electron structure near Γ -point...*” budzi wątpliwości. Do mierzonej wielkości fizycznej, lokalnej gęstości stanów elektronowych dla danej energii E , wkład mogą dawać stany o energii E z całej strefy Brillouina. Istnieją, w szczególności materiały, dla których ekstrema pasm nie znajdują się w punkcie Γ a sygnał STS w obszarze ekstremów pasm jest rejestrowany. Natomiast w materiałach badanych przez doktoranta, rzeczywiście, kluczowe jest otoczenie punktu Γ .

W rozdziale 4 przedstawione są wyniki autora dotyczące badań kryształów Bi_2Se_3 , w których zmianę położenia poziomu Fermiego zamierzano osiągnąć poprzez domieszkowanie Mg ($\text{Bi}_{1,96}\text{Mg}_{0,04}\text{Se}_3$) albo Fe ($\text{Bi}_{1,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_3$) na relatywnie niskim poziomie 1-2 % at. podsieci kationów. Nie oczekiwano więc zasadniczych zmian przerwy energetycznej tych materiałów, natomiast oczekiwano (poziom domieszkowania 10^{20} cm^{-3}) dużych zmian koncentracji nośników ładunku i położenia poziomu Fermiego. W przypadku magnetycznej domieszki Fe ważnym jest także aspekt potencjalnego łamania symetrii odwrócenia czasu i braku ochrony topologicznej stanów powierzchniowych. Zrealizowano, prezentowany w poprzednim rozdziale, pełny zakres badań doświadczalnych, uzupełniony o pomiary spektroskopii rentgenowskiej (XAS) i pomiary namagnesowania. Wyniki dla materiałów domieszkowanych porównano z referencyjnym (intencjonalnie niedomieszkowanym) kryształem Bi_2Se_3 . Zaobserwowano szereg defektów o symetrii trójkątnej ale próby ich mikroskopowej identyfikacji pozostawiono do rozdziału 6. Pomiary STS, ARPES i efektu Halla pokazały, że wszystkie materiały są typu n z istotnymi zmianami dla kryształów domieszkowanych Fe i brakiem takich zmian dla kryształów z Mg. Szczególnie wyraźnie widać to na bardzo dobrej jakości widmach ARPES uzyskanych przez doktoranta dla trzech zbadanych kryształów. Topologiczne stany elektronowe o liniowej dyspersji energii zaobserwowano w pomiarach ARPES, STS i magneto-transportu. Zaobserwowany efekt kwantowych oscylacji Shubnikowa - de Haasa, wykazujący charakterystyczną zależność kątową, zinterpretowano jako wkład dwuwymiarowych stanów topologicznych. Przedstawiono także wyniki pomiarów namagnesowania potwierdzające obecność w kryształach magnetycznych jonów Fe.

Obserwowane zmiany wydają się być mniejsze niż można było oczekiwać dlatego kluczowe znaczenia ma ustalenie czy wszystkie atomy domieszki obsadzają pozycje kationowe i gdzie w strukturze pasmowej Bi_2Se_3 ulokowane są elektronowe stany domieszkowe i defektowe? Bardzo użyteczna byłaby obserwacja zmian parametrów strukturalnych i elektrycznych w funkcji koncentracji domieszki.

Omówione procedury domieszkowania dotyczą domieszkowania objętości kryształów, które są już materiałami silnie domieszkowanymi (defekty rodzime) na typ n . Sądzę, że układ pomiarowy STM/STS wraz z komorą preparacyjną znakomicie nadaje się do wykonania innego procesu tzw. domieszkowania powierzchniowego (osadzanie jonów metali na powierzchni kryształów topologicznych w warunkach wysokiej próżni)? Przesunięcie krawędzi pasm względem punktu Diraca i poziomu Fermiego dotyczy wówczas raczej tylko obszaru przypowierzchniowego, ale to właśnie jest ten najważniejszy obszar?

Rozdział 5 poświęcony jest technologicznej i doświadczalnej realizacji oryginalnego pomysłu autora (i jego współpracowników) modyfikacji właściwości elektrycznych tellurku bizmutu poprzez kontrolowaną zmianę stechiometrii tego związku. W specjalnie wyhodowanych w AGH kryształach $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3+x}$ ($x=0 - 0.14$) mamy zmieniany w szerokim zakresie niedobór kationów Bi i nadmiar anionów Te. Wiele półprzewodników wąskoprzerwowych może być wytwarzanych z pewnym odchyleniem od stechiometrii w postaci jednofazowych, stabilnych monokryształów o kontrolowanych parametrach fizycznych. Badania metodą dyfrakcji promieni X i analiza morfologii powierzchni metodą STM potwierdziły dobrą jakość krystaliczną, ale pokazały także bardzo dużą koncentrację różnorodnych defektów krystalicznych, częściowo kontrolowanych poziomem niestechiometrii. Wyznaczono także swoisty diagram fazowy (rys. 5.7), pokazujący zależność koncentracji i typu nośników ładunku od odchylenia od stechiometrii, ze zmianą typu przewodnictwa dla ok. $x=0.02$. Analizując ten diagram doktorant wskazuje na kluczowe defekty donorowe i akceptorowe i możliwość ich kontroli przez zmianę stechiometrii kryształów,

Badania struktury elektronowej powierzchni wykonane metodą STS (wsparte obliczeniami metodą DFT kryształów z różnymi defektami) pokazały płynne przejście od położenia w pasmie walencyjnym, poprzez przerwę energetyczną do pasma przewodnictwa. Dokonana analiza częstości i fazy oscylacji Shubnikowa – de Haasa pozwoliła na zidentyfikowanie wkładu związanego z przewodnictwem objętości kryształów i jego powierzchni. Podsumowaniem tych badań jest diagram fazowy (rys. 5.16) pokazujący częstości oscylacji Shubnikowa – de Haasa w funkcji koncentracji nośników (i odchylenia od stechiometrii) w kluczowym obszarze struktury pasmowej. Autor dyskutuje także istnienie zawsze dwóch częstości i brak reżimu fizycznego, w którym obserwowany byłby tylko kanał przewodnictwa związany ze stanami topologicznymi na powierzchni kryształu. Wykonano także skaningowe pomiary siły termoelektrycznej obrazujące jednorodność koncentracji nośników ładunku. Nie zostały natomiast pokazane widma ARPES tych materiałów.

Rozdział ten zawiera wiele wartościowych wyników badawczych wskazujących na możliwość kontroli parametrów elektrycznych przez odchylenie od składu stechiometrycznego. Zasadne wydaje się pytanie o porównanie tych materiałów do materiałów dwu-kationowych i dwu-anionowych, typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_{3-y}\text{Te}_y$, wykazujących rekordowo wysokie oporności elektryczne i reżim fizyczny z dominacją transportu elektronowego po topologicznych stanach powierzchniowych?

W rozdziale 6 autor podejmuje ważne zagadnienie wpływu wygrzewania na dyfuzję kluczowych defektów strukturalnych i właściwości elektronowe izolatorów topologicznych, w szczególności ochronę topologiczną stanów powierzchniowych. Najważniejsze defekty rodzime przypomniane są na początku rozdziału, ze szczególnym uwzględnieniem defektów typu Bi_{Se} czy Bi_{Te} . Omówione są także topograficzne obrazy STM z charakterystyczną trójkątną symetrią różnych defektów, położenie defektów w podstawowej pięcio-warstwie Bi_2Se_3 lub Bi_2Te_3 , lokalna gęstość stanów elektronowych związanych z defektami i analiza widm STS z wyznaczeniem położenia maksimum gęstości stanów defektowych.

Doświadczalnie (dyfrakcja LEED, spektroskopia Augera, topografia STM) pokazano, że wygrzewanie ma niewielki wpływ na parametry tych izolatorów topologicznych do temperatury ok. 470 K, po czym na powierzchni obserwowana jest zmiana proporcji kation – anion, a powyżej 580 K pojawia się nowa krystaliczna faza powierzchniowa, której natury nie ustalono. Analizując w funkcji czasu i temperatury obrazy STM defektów doktorant zaobserwował, że liczba defektów doznających przeskoku jest opisana prawem Arrheniusa z energią aktywacji 0,83 eV. Szczegółowo zbadano obrazy topografii wysokiej rozdzielczości i spektroskopii STS w różnych miejscach na powierzchni, wykazując istnienie stopni atomowych o wysokości mniejszej niż pięcio-warstwa. Zbadano także wpływ wygrzewania na właściwości elektryczne pokazując dobrą stabilność globalnego transportu ładunku i magneto-transportu po stanach topologicznych przy zmianach topografii powierzchni (typ p i nietrywialna faza Berry’ego oscylacji kwantowych dla wszystkich wygrzanych kryształów Bi_2Te_3). Na końcu tego obszernego rozdziału doktorant omawia próby identyfikacji zaobserwowanej nowej fazy powierzchniowej nawiązując współpracę z zespołem teoretyków do analizy struktury elektronowej powierzchni izolatorów topologicznych z nietypowym układem wierzchnich warstw, np. z dwu-warstwą Bi czy dodatkową warstwą Te. Choć nie zakończona pełnym sukcesem, jest to bardzo ciekawa i ważna dyskusja istotnego problemu materiałowego. Do długiej listy rozważanych przez doktoranta pomysłów można dołączyć jeszcze inne tellurki (np. heksagonalny BiTe)?

Rozdział 7 stanowi długie (5-stronicowe) podsumowanie rozprawy w odniesieniu do każdego z rozdziałów 3-6 z wnioskami końcowymi o przyszłości tej tematyki badawczej.

Rozprawę, napisaną w języku angielskim, czyta się dobrze, choć nie jest wolna od nieprecyzyjnych sformułowań czy przeoczeń. Praca ma czytelny i logiczny układ i (w większości) przejrzyste i przemyślane rysunki. Zauważyłem jednak kilkanaście potknięć redakcyjnych, np.: str. 20 „*bad structure*”; str. 32 “*band gap is fulfilled by surface states*” lepiej “*filled*”; str. 34 niepoprawna pisownia nazwiska: „, Shubnikov” nie „,Schubnikov”; str. 61 niejasne frazy „*STS spectrum is proportional to.*”; “*STS signal runs linearly.*”; str. 74 rys. 5.1 mało czytelny rysunek; str. 120 „...*positive slope of ρ_{xx}* ”, powinno być ρ_{xy} .

Niezależnie od powyższych uwag merytorycznych i edytorskich, należy stwierdzić, że mgr inż. Kamil Nowak zrealizował projekt badawczy stanowiący oryginalne rozwiązanie problemu naukowego dotyczącego: (i) opracowania metod sterowania parametrami elektronowymi najważniejszych izolatorów topologicznych Bi_2Se_3 i Bi_2Te_3 poprzez domieszkowanie lub kontrolę odchylenia od stechiometrii lub wygrzewanie (dyfuzja krystalicznych defektów rodzimych), a także (ii) doświadczalnej weryfikacji właściwości elektronowych powierzchni tych materiałów w kluczowym reżimie fizycznym z istotną rolą powierzchniowych stanów topologicznych Diraca.

Doktorant wykazał się także wymaganą wiedzą ogólną z fizyki oraz dużą samodzielnością w prowadzeniu prac doświadczalnych, modernizacji kluczowego układu pomiarowego (spektrometru STM/STS) i analizie wyników badawczych, także w bezpośredniej współpracy z teoretykami (w zakresie obliczeń struktury elektronowej metodami teorii funkcjonału gęstości).

Osiągnięcia badawcze przedstawione w rozprawie mgr inż. K. Nowaka obejmują:

- Wykonanie wszechstronnych pomiarów właściwości strukturalnych i elektronowych kryształów Bi_2Se_3 domieszkowanych Mg albo Fe i zbadanie powierzchniowych stanów topologicznych w kryształach silnie domieszkowanych, a także wyznaczenie ich kluczowych parametrów elektronowych.
- Doświadczalne pokazanie, że w kryształach $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3+x}$ o składzie niestechiometrycznym można kontrolować położenie poziomu Fermiego w obszarze obu pasm lub przerwy, osiągając w ten sposób jeden z celów pracy doktorskiej.
- Zrealizowanie dużego programu zaawansowanych badań doświadczalnych wpływu wygrzewania na procesy dyfuzji defektów i transport elektronowy na powierzchni izolatorów topologicznych o różnej morfologii oraz pokazanie charakterystycznej dla materiałów topologicznych odporności na nieporządek.
- Podjęcie, we współpracy z zespołem teoretyków, ważnego zadania opracowania mikroskopowego modelu wkładu różnych defektów do gęstości stanów elektronowych izolatorów topologicznych i kontroli położenia poziomu Fermiego.

Należy odnotować, że mgr inż. Kamil Nowak ma w swoim dorobku publikacyjnym dwie prace oryginalne opublikowane w latach 2020-2022 w czasopiśmie międzynarodowym. Doktorant jest pierwszym autorem pracy w *Materials* z roku 2022, której tematyka jest bezpośrednio związana z rozdziałem 4 rozprawy doktorskiej.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Kamila Nowaka pt. „*Dopants, non-stoichiometry and defects versus topologically nontrivial surface electronic states in Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3* ” bardzo dobrze spełnia odnośne wymagania Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 20 lipca 2018 r. stawiane pracom doktorskim z fizyki i wnoszę o dopuszczenie do jej publicznej obrony.

Towuła Skon