

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Ashutosh S. Wadge'a zatytułowanej:
*Exploring electronic properties of topological semimetals TaAs₂ and NbP: crystal growth,
electron transport and ARPES studies***

Recenzowana rozprawa została przygotowana w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, w ramach badań prowadzonych w Centrum „MagTop” (pełna nazwa: International Centre for Interfacing Magnetism and Superconductivity with Topological Matter), a promotorem pracy jest prof. dr hab. Andrzej Wiśniewski.

Recenzję przygotowano zgodnie z ostatnimi zaleceniami Rady Doskonałości Naukowej i stąd odbiega ona nieco od zwyczajowych dokumentów tego typu. Zgodnie z zaleceniami Rady recenzja rozprawy doktorskiej powinna zawierać następujące elementy:

- 1) ocenę wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora w określonej dyscyplinie;
- 2) ocenę wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez osobę ubiegającą się o nadanie stopnia doktora;
- 3) ocenę wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

I. W swojej recenzji odniosę się najpierw do zagadnienia, czy rozprawa doktorska mgr. Wadge'a stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

Przedmiotem rozprawy jest zbadanie wybranych właściwości elektronowych półmetali TaAs₂ i NbP wykazujących cechy topologiczne. Badania obejmowały pomiary właściwości transportowych, takich jak oporność elektryczna, efekt Halla i oscylacje Shubnikova-de Haasa, na podstawie których wyznaczono kształt powierzchni Fermiego, oraz określenie struktury elektronowej metodą kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoelektrycznej (ARPES) uzupełnione obliczeniami teoretycznymi. Topologiczne właściwości badanych związków obejmują występowanie w strukturze pasmowej punktów Diraca i Weyla i właśnie zrozumienie konsekwencji występowania tych punktów w odniesieniu do obserwowanych niezwykłych (anomalnych) właściwości elektronowych, w tym przejścia fazowego typu Lifshitz, było jednym z najważniejszych celów recenzowanej pracy.

Ponieważ topologiczne właściwości objętościowych izolatorów i półmetali zależą silnie od stanu powierzchni próbek, w pracy wykorzystującej do badań materiały w postaci monokryształów przeprowadzono modyfikację powierzchni jednego ze związków, NbP, poprzez naniesienie warstwy Pb lub Nb o grubości rzędu pojedynczej mono-warstwy (od 0.8 do 1.9) na powierzchnię kryształu zakończoną atomami Nb lub P. Na skutek tych zabiegów, wymagających opanowania trudnych, wręcz wyrafinowanych technik eksperymentalnych,

uzyskano pewną różnorodność stanów elektronowych topologicznie chronionych lub nie, podlegających topologicznym lub zwykłym przejściom fazowym Lifshitz, które zostały przeanalizowane i powiązane z wybranymi właściwościami badanych kryształów.

Pozwolę sobie teraz wymienić w punktach najważniejsze osiągnięcia pracy, które mogły stanowić motywację do podjęcia badań, i które moim zdaniem są jednocześnie przykładami rozwiązania oryginalnych problemów naukowych. Do takich chciałbym zaliczyć:

- wykazanie topologicznych właściwości związku TaAs₂ poprzez zbadanie wybranych charakterystyk transportowych oraz określenie kształtu powierzchni Fermiego,
- opanowanie metody otrzymywania monokryształów związku NbP o zdefiniowanej co do rodzaju atomów stanowiących powierzchnię, którą dalej można modyfikować *in situ* poprzez naniesienie atomów Pb lub Nb o rozmiarach mono-warstwowych,
- pokazanie możliwości wygenerowania i modyfikacji przejścia fazowego Lifshitz przez naniesienie mono-warstwy metalu ciężkiego (Pb, Nb) na powierzchnię próbki, w zależności od rodzaju atomu stanowiącego końcową/zewnętrzną warstwę tej powierzchni (Nb, P),
- pokazanie, że stosunkowo prosty model, zakładający kulistą powierzchnię Fermiego i wykorzystujący do analizy oscylacji Shubnikova-de Haasa formułę Lifshitz-Kosevicha, pozwala otrzymać dość wiarygodne/realne (w sensie: eksperymentalnie potwierdzone) wartości szeregu parametrów charakteryzujących materiał o złożonej powierzchni Fermiego dodatkowo wykazujący właściwości topologiczne (tu TaAs₂),
- w odniesieniu do badań powierzchni Fermiego metodą ARPES, otrzymanie wyników dobrze zgadzających się z wynikami obliczeń: własnych, w przypadku związku TaAs₂, oraz wziętych z literatury, w odniesieniu do związku NbP.

Zjawiska w półmetalach topologicznych wykazujących obecność punktów Diraca i Weyla są ciągle stosunkowo słabo zbadane, między innymi z uwagi na złożoność procesów sterujących tymi zjawiskami i konieczność stosowania wyrafinowanych metod pomiarowych oraz wysokiej jakości materiałów, często koniecznie w postaci monokryształów. Z tego punktu widzenia, doktorant podjął się ambitnego zadania, co prawda realizowanego w środowisku naukowym zatrudniającym wybitnych specjalistów w tematyce zagadnień topologicznych, a zatem mógł liczyć na pomoc specjalistów. I pomoc taką otrzymał, jak to wynika z dwustronicowych podziękowań pod 30 osobom. W oparciu o wyniki zawarte w rozprawie, jestem przekonany, że stanowią one rozwiązanie kilku oryginalnych problemów naukowych, chociażby tych wymienionych w poprzednim akapicie. Potwierdzają to trzy publikacje z udziałem doktoranta w bardzo dobrych czasopismach naukowych, *Physical Review B*, *Journal of Physics: Condensed Matter*, czy *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, gdzie w dwóch publikacjach doktorant jest wśród współautorów na pierwszym miejscu. Wyniki badań doktorant prezentował również na konferencjach i szkołach międzynarodowych w Polsce (5 prezentacji) i za granicą (2 prezentacje), w formie ustnej (2 prezentacje) i plakatowej (5 prezentacji). Zarówno z tego faktu, jak i z zawartego w rozprawie opisu wynika, że rola doktoranta w realizacji omawianych badań była wiodąca.

II. Czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora?

Również na to pytanie z przekonaniem mogę udzielić pozytywnej odpowiedzi. Autor rozprawy zwięźle i czytelnie przedstawił zagadnienia związane z prowadzonymi badaniami, cytując obficie literaturę tematu. Wykazał się ogólną wiedzą nt. materiałów topologicznych, ze szczególnym uwzględnieniem półmetali Diraca i Weyla, ich nietrywialnej struktury elektronowej i powierzchni Fermiego z charakterystycznymi łukami. Przedstawił metody pomiaru i analizy oporu elektrycznego i magnetooporu, w tym oscylacji Scubnikova-de Haasa, oraz omówił wpływ na te wyniki niejednorodnego rozkładu prądu pomiarowego wynikającego z niewłaściwej geometrii kontaktów i tzw. anomalii chiralnej związanej z punktami Weyla. W rozdziale poświęconym syntezie monokryształów doktorant scharakteryzował najważniejsze techniki, w tym metody używane w swojej pracy. Omówił podstawy techniki ARPES i szczegółowo przedstawił zaawansowane sposoby przygotowania próbek pod kątem planowanych pomiarów. Należy stwierdzić, że prezentowana przez doktoranta wiedza świadczy o dobrej znajomości tematów związanych z prowadzonymi badaniami i wystarcza do zrozumienia przedstawionych wyników. Tym niemniej, poproszę go o uzupełnienie niektórych zagadnień, by przekonać się o pełnych kompetencjach w zakresie uprawianej tematyki.

Uwagi związane z tym aspektem recenzji:

- podczas obrony chciałbym poprosić doktoranta o wyjaśnienie różnicy pomiędzy zwykłym a topologicznym przejściem Lifshitz'a, których to pojęć w pracy używa i nawet je ilustruje, ale bez odpowiedniego komentarza (patrz Rys. 6.1),
- kompensacja elektronowo-dziurowa rozważana jest jako prawdopodobna przyczyna skrajnie dużego i pozbawionego saturacji poprzecznego magnetooporu obserwowanego w półmetalach Weyla; proszę o wyjaśnienie tego zjawiska,
- poproszę również o wytłumaczenie na czym polegałaby anomalia w transporcie elektronów związana z chiralnością punktów Weyla; oszczędny opis zjawiska przedstawiony w pracy nie przekonuje mnie, że doktorant dobrze rozumie to zagadnienie, co może być kluczowe dla właściwej interpretacji niektórych wyników.

III. Ocena wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez osobę ubiegającą się o nadanie stopnia doktora.

Na to pytanie, także udzielam pozytywnej odpowiedzi. Doktorant poprawnie zaprojektował i przeprowadził eksperymenty, które doprowadziły do uzyskania istotnych nowych wyników i przyczyniły się do znaczącego poszerzenia wiedzy w zakresie badań półmetali topologicznych. Opanował metodę gazowego transportu chemicznego hodowli monokryształów i otrzymał kryształy związków TaAs₂, ZrAs₂ i NbP o rozmiarach wystarczających do planowanych badań. Wykonał kontakty prądowo-napięciowe na tych kryształach i opanował technikę pomiarów transportowych, m.in. oporności podłużnej i oporności Halla, przy użyciu niekomercyjnego systemu pomiarowego z rotatorem. Opanował

technikę wykonania próbek do badań z użyciem spektroskopii ARPES, w tym metodę pozwalającą *in situ* otrzymywać powierzchnię zakończoną atomami Nb lub P oraz metodę nanoszenia na nią monowarstwy innych atomów (tu Nb i Pb). Wydaje się też, że dobrze zrozumiał i przeanalizował wyniki pomiarów magnetooporu, w tym oscylacji Shubnikova-de Haasa, oraz nauczył się szczegółowej interpretacji wyników otrzymanych przy użyciu spektroskopii ARPES. Nie wiem jaka była rola doktoranta w obliczeniach struktury pasmowej związku TaAs₂, ale znając jego bezpośrednie zaangażowanie w pozostałe etapy pracy doktorskiej, mogę założyć, że i tutaj wykazał się pewną dociekliwością, która pozwoliła mu na zrozumienie metody i otrzymanych wyników. Dodatkowym argumentem świadczącym o dojrzałości naukowej doktoranta jest też jego pierwsza pozycja na liście współautorów w dwóch z trzech opublikowanych pracach oraz zwięzłe i jasne przedstawienie najważniejszych osiągnięć w streszczeniu i podsumowaniu omawianej dysertacji.

Uwagi dotyczące eksperymentu: w trakcie obrony chciałbym jeszcze poprosić doktoranta o przedyskutowanie następujących kwestii:

- w jaki sposób określono stopień jednorodności rozptywu prądu w próbce i stąd wiarygodność wyników pomiarów transportowych związanych z chiralnością badanych materiałów,
- w jaki sposób w pomiarach efektu Halla kompensowano sygnał związany z asymetrią kontaktów napięciowych (patrz Rys. 3.3); dla jakich konkretnie częstotliwości prądu pomiarowego prowadzono badania, ponieważ sformułowanie „acoustic frequency” jest chyba niewystarczające z uwagi na możliwy efekt naskórkowy zaburzający wyniki pomiarów; jaki był opór kontaktów, co w badaniach transportowych może mieć znaczenie z uwagi na nie punktowy charakter tych kontaktów,
- na Rys. 4.1 oraz na stronie 51, dla próbki TaAs₂ podano stosunek oporów $\rho_{300}/\rho_{1.6} = 3.65$, a jak wynika z Rys. 4.1, stosunek ten wynosi $\rho_{300}/\rho_{1.6} \approx 3.1$; skąd ta nieścisłość?
- na str. 53 mamy zdanie „The MR does not show much deviation up to 20 K and significantly reduces to 48 % at 300 K (see Figure 4.4 (b))”, tymczasem jak wynika z Rys. 4.4(b), MR redukuje się do wartości 25 %; skąd ta nieścisłość?

W pracy zdarzają się oczywiście literówki i inne błędy, ale ogólnie jest ona dobrze napisana i zredagowana. Być może w niektórych fragmentach jest zbyt skondensowana, ale wtedy doskonałym uzupełnieniem stają się publikacje doktoranta i tak też należałoby tę rozprawę czytać. Z obowiązku recenzenta wymienię te błędy które, jak się wydaje, powstały na skutek pisania w pośpiechu, co ostatnio, w związku z nowymi przepisami, dość często się zdarza:

- drobne uchybienia: w tekście pracy brakuje odwołań (*explicite*) do rysunków 1.7 i 1.8; na str. 17 występuje błąd w numeracji rysunków: zamiast odwołania do Rys. 1.7 powinno być odwołanie do Rys. 1.9; na str. 26, p (ii), zamiast „sold” powinno być „solid”; na str. 33 zamiast odwołania do Rys. 14 powinno być odwołanie do Rys. 2.14; na str. 35 wymieniając zawartość amputy zapomniano o As; dalej, na tej samej stronie, w zdaniu zaczynającym się

„The investigate” brakuje fragmentu tekstu; na str. 70, w rozdz. 5.2, zamiast odwołania do Rys. 5.5 powinno być odwołanie do Rys. 5.4,

- inne błędy: w podpisie pod Rys. 1.4, zamiast odwołania do bibliografii [43] powinno być odwołanie do [45]; na stronie 59, zdanie „We have plotted the data from 1.6 K to 20 K as frequency vs FFT amplitude (see Figure 4.8 (b)).” powinno brzmieć „We have plotted the data from 1.6 K to 20 K as FFT amplitude vs frequency (see Figure 4.7 (b)).”; w podpisie pod Rys. A.3, zamiast „P-terminated NbP” powinno być „Nb-terminated NbP”.

I jeszcze uwaga ogólna dotycząca sposobu prezentacji wyników: niektóre rysunki są słabo czytelne (np. Rysunki 4.13, 5.5, 5.7, 5.9, A1, A2, A3) lub w ogóle nieczytelne (Rys. 2.11, Rys. 2.14(c), Rys. 3.5). Jest to trudne do zaakceptowania, ponieważ w odniesieniu do większości tych rysunków, powiększenie formatu nie wymagałoby zmiany ich organizacji. Doktorant powinien pamiętać, że naczelnym celem rysunków jest przekazanie informacji i ułatwienie zrozumienia treści, co przez problemy z odczytaniem może być znacznie utrudnione.

Szczerze uchybienia i niedogodności, jak te wymienione, nie występują w pracy zbyt często i oczywiście nie ujmują niczego z jej merytorycznego poziomu, który oceniam bardzo wysoko.

W podsumowaniu stwierdzam, że zgodnie z wymaganiami przepisów ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* oraz zaleceniami Rady Doskonałości Naukowej, oceniam pozytywnie wszystkie aspekty pracy doktorskiej mgr. Ashutosh Wadge’a i wnioskuję o dopuszczenie go do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę otrzymane i opublikowane wyniki, wieloaspektowość realizowanego celu naukowego, wysoki poziom szeroko zakrojonych badań i zaangażowanie doktoranta w ich prowadzenie, **wnioskuję o wyróżnienie rozprawy.**


Krzysztof Rogacki