



Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk

Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań
tel. 61 8695 100, 234, faks 61 8684 524
www.ifmpan.poznan.pl

Poznań, 25 sierpnia 2023 r.

prof. dr hab. Tomasz Toliński
Instytut Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu

Recenzja pracy doktorskiej

pt. „Exploring electronic properties of topological semimetals TaAs₂ and NbP: crystal growth, electron transport and ARPES studies”

wykonanej przez mgr. Ashutosh S. Wadge

Praca doktorska mgr. Ashutosh Wadge została wykonana w Międzynarodowym Centrum Sprzężenia Magnetyzmu i Nadprzewodnictwa z Materią Topologiczną – MagTop, działającym w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. Promotorem pracy jest prof. dr hab. Andrzej Wiśniewski.

Izolatory topologiczne z chronionymi odpowiednią symetrią przewodzącymi stanami powierzchniowymi lub krawędziowymi, topologiczne półmetale (w znaczeniu „semimetals”) i ciągle rosnąca gama innych materiałów topologicznych cieszą się rosnącym zainteresowaniem ze względu na szereg potencjalnych zastosowań w nowoczesnej elektronice, spintronice, a w zasadzie w dziedzinie określanej już mianem topotroniki. Badania realizowane przez Doktoranta wpisują się bardzo dobrze w ten trend, są więc niewątpliwie ważne i aktualne. Jego rozprawa doktorska dotyczy dwóch różnych półmetali topologicznych, TaAs₂ i NbP.

Rozprawa została przygotowana w języku angielskim i w moim odbiorze w sposób poprawny zarówno pod względem gramatyki, jak i stylu. W szczególności wstęp teoretyczny czyta się dobrze, natomiast rozdziały dotyczące badań własnych są odrobinę mniej staranne - tylko te nieliczne usterki, które mogą mieć znaczenie merytoryczne zostaną wskazane w dalszej części recenzji. Ogółem praca doktorska liczy 117 stron i składa się z wymaganego przepisami streszczenia, jak również spisu rysunków, tabel, sześciu zasadniczych rozdziałów, uzupełnień i bibliografii.

Podstawę rozprawy stanowią trzy publikacje: w *J. Phys.: Condens. Matter* dotycząca związku TaAs₂, w *Phys. Rev. B* na temat układu NbP - w obu przypadkach Doktorant jest pierwszym autorem, oraz w *J. Phys. Chem. Solids* dotycząca TaAs₂, gdzie mgr Ashutosh Wadge jest czwartym spośród siedmiu autorów. Uzyskane wyniki były również upowszechniane przez Doktoranta w formie wykładu na konferencji JEMS 2022 oraz pięciu

posterach na innych konferencjach. Tak zaawansowane badania eksperymentalne mają oczywiście charakter zespołowy, niemniej ciekawe jest w których aspektach zrealizowanych badań Doktorant wyspecjalizował się szczególnie głęboko?

Jeszcze przed rozpoczęciem zasadniczej części dysertacji mgr Ashutosh Wadge obszernie i klarownie przedstawił motywy, które skłoniły go do podjęcia badań w temacie rozprawy. Dla TaAs₂ zamiarem Doktoranta było zastosowanie metody kątowo-rozdzielczej spektroskopii fotoelektronów (ARPES) wspartej obliczeniami DFT w celu pełniejszej identyfikacji kieszeni elektronowych i dziurowych w przestrzeni momentów pędu oraz analiza widma ruchliwości nośników w oparciu o pomiary transportowe. Z kolei dla kryształów NbP Doktorant zaplanował poszerzenie wcześniejszych, znanych z literatury badań metodą ARPES dla kryształu zakończonego powierzchnią wypełnioną atomami P lub Nb o przypadek, kiedy na taką powierzchnię jest nanoszona dodatkowa warstwa ciężkich atomów, w tym przypadku Pb i Nb. Ze względu na sprzężenie spinowo-orbitalne (SO) można spodziewać się istotnego wpływu takich dodatkowych warstw na własności topologiczne półmetal Weyla, co zostało potwierdzone w dalszych badaniach Doktoranta.

Jak już wspomniałem wyżej zasadnicza część dysertacji składa się z sześciu rozdziałów. **Rozdział 1** to wstęp, w którym mgr Ashutosh Wadge przedstawia zwięzły ale reprezentatywny przegląd materiałów topologicznych i definiuje podstawowe pojęcia i wielkości istotne później w jego własnych badaniach. Jest to dobrze dobrany zakres zagadnień, wsparty czytelnymi i pomocnymi grafikami. Niewielki niedosyt pozostawia brak wprowadzenia bardziej elementarnych pojęć, takich jak fazy Berry'ego, strumień Berry'ego, rodzaje indeksów topologicznych, topologiczne przejścia fazowe, itp. Takie kompendium byłoby niewątpliwie pomocne dla czytelników spoza tej tematyki.

Prawidłowość lub nieprawidłowość kilku oznaczeń i formuł w **Rozdziale 1** wymaga wyjaśnienia przez Doktoranta:

- Czy wektor definiujący na stronie 7 położenie punktów Weyla jest poprawnie oznaczony jako k_x ?
- Na stronie 11 podane zostały płaszczyzny lustrzane dla TaAs, prawdopodobnie prawidłowe oznaczenia to M_x i M_y .
- Czy wspomniane na stronie 12 obliczenia pasmowe wskazujące liczbę punktów Weyla uwzględniają sprzężenie SO?
- Czy we wzorze 1.5 na składową tensora przewodnictwa w liczniku nie powinien występować znak minus?
- Odniesienie do Rys. 1.7 na stronie 17 dotyczy w rzeczywistości Rys. 1.9.

Rozdział 2 pracy doktorskiej został poświęcony kuchni związanej z syntezą monokryształów. W kolejnych podpunktach Doktorant przejrzyście i wyczerpująco przedstawił podstawowe metody hodowli monokryształów, a następnie opisał szczegóły dotyczące syntezy i charakteryzacji strukturalnej związków będących przedmiotem jego badań, tzn. TaAs₂ i NbP. Przejście na stronie 29 od omawiania metody syntezy jednostopniowej do dwustopniowej nie zostało zasygnalizowane zdaniem wstępnym, co może stanowić pewne utrudnienie dla czytającego. Poza tym jednak opis przez Doktoranta zagadnień technologicznych oceniam jako znakomity materiał szkoleniowy dla osób podejmujących hodowlę podobnych monokryształów.

Dość powierzchowny wydaje się opis pomiarów metodą dyfrakcji rentgenowskiej dla TaAs₂. Na Rys. 2.11 tylko niektóre refleksy zostały opisane, więc pojawia się pytanie czy przeprowadzono pełną analizę widma proszkowego XRD i czy widoczne były refleksy od obcych faz? Na tym samym rysunku pokazano widma EDX, które ujawniają znaczącą zawartość węgla. Czy wbudowuje się on w strukturę i ma wpływ na otrzymane wyniki?

W pkt. 2.3.3 mgr Ashutosh Wadge omawia syntezę i badania strukturalne dla związku ZrAs₂. Podane zostały czynności technologiczne dotyczące Zr, natomiast Doktorant pominął fakt, że w syntezie potrzebny jest również As. Przede wszystkim jednak wątpliwości budzi celowość zaistnienia kryształu ZrAs₂ w rozprawie. Układ ten nie jest zasadniczym przedmiotem badań, w ramach tej pracy doktorskiej i wyniki dla niego nie są szerzej prezentowane. Na stronie 33 zamiast „Figure 14” powinno pojawić się „Figure 2.14”.

Wykorzystane w badaniach techniki eksperymentalne Doktorant opisał w **Rozdziale 3**. W pkt. 3.1.2 na Rys. 3.3 zaprezentowane zostało zdjęcie ilustrujące mocowanie elektrod dla pomiarów transportu elektrycznego. Ponieważ w dalszej części rozprawy prezentowane są wyniki oporu właściwego mam wątpliwości na ile możliwe było wyznaczenie przekroju poprzecznego dla uwidocznionego kształtu próbki. Przy omawianiu metody ARPES na stronie 41 niefortunne jest użycie tego samego symbolu dla pracy wyjścia i dla kąta kilka linii dalej. Ponadto definicje kątów w tekście nie są zgodne z Rys. 3.4. Te drobne uwagi nie zmieniają faktu, że rozdział ten został bardzo dobrze opracowany, rysunki i zdjęcia są czytelne i pomocne, a opisy zwarte i rzeczowe.

Rozdział 4 dysertacji rozpoczyna prezentację uzyskanych przez Doktoranta wyników pomiarów wraz z ich analizą i interpretacją i dotyczy monokryształów TaAs₂. W pierwszej kolejności omówiona została temperaturowa zależność oporu właściwego. W celu dopasowania zależności $\rho(T)$ Doktorant zastosował model Blocha-Grüneisena, a właściwie jego graniczne przybliżenia. Należy więc spodziewać się liniowej zależności w wysokich temperaturach i zależności typu T^5 w niskich temperaturach. Widoczne jest jednak odchylenie od zależności liniowej, co Doktorant przypisuje efektom pasmowym, natomiast poniżej 150 K otrzymał zależność T^2 , którą przypisuje oddziaływaniu elektron-elektron. Takie oddziaływanie odgrywa jednak zwykle rolę w bardzo niskich temperaturach, kiedy wkład fononowy traci na znaczeniu. Jak więc wyjaśnić dominację wykładnika 2 w tak szerokim zakresie temperatur? Przy czym zauważyć należy, że jakość dopasowania nie jest zbyt dobra, zapewne należy uwzględnić sumę kilku przyczynków. Pewnym wyjaśnieniem może być fakt, że w badanym kryształach obecne są nie tylko nośniki elektronowe, ale i dziurowe, a oddziaływanie elektron-dziura może zachowywać zależność T^2 do wyższych temperatur [Maldague *et al.*, *prb* 19, 6172 (1979)]. Pomocne byłoby również odniesienie do temperatury Debye’a, którą Doktorant mógłby oszacować stosując pełną formułę Blocha-Grüneisena w analizie wyników.

W dalszej części rozprawy mgr Ashutosh Wadge opisuje wyniki pomiarów magnetooporu. Nie zawsze jednoznacznie wskazuje, czy odnosi się do magnetooporu z polem magnetycznym prostopadłym do próbki, czy podłużnego (longitudinal magnetoresistance - LMR), czyli geometrii w której pole magnetyczne wraz z prądem elektrycznym skierowane są wzdłuż kierunku osi *b*. Przykładowo w podpisie Rys. 4.4 jest mowa o LMR, ale w dyskusji na str. 52 jest mowa o sytuacji, kiedy pole jest równoległe do kierunku $[\bar{2}01]$. W związku z tymi wątpliwościami potwierdzenia wymaga również, czy rysunek 4.7a na pewno dotyczy LMR? Niejasna jest również dyskusja zmiany znaku efektu Halla na Rys. 4.4.

W kontekście pomiarów transportowych bardzo interesująca jest analiza wyników w oparciu o model dwupasmowy, a zwłaszcza analiza widma ruchliwości nośników (MSA – mobility spectrum analysis). Pozwoliło to Doktorantowi wnioskować o obecności w niskich temperaturach dwóch różnych kanałów elektronowych i dwóch dziurowych, co w połączeniu z eksperymentami ARPES ma niebagatelne znaczenie dla interpretacji własności monokryształu TaAs₂. Doktorant podaje, że kod obliczeniowy został przygotowany w języku FORTRAN, nie podaje jednak, czy sam jest autorem kodu lub wyjaśniającej to referencji.

Imponująca jest poczyniona przez Doktoranta obserwacja oscylacji Shubnikova-de Haasa (SdH). Analiza tych wyników nie budzi zastrzeżeń poza kilkoma kwestiami technicznymi. Na str. 59 jest mowa o Rys. 4.8b, ale takiego rysunku autor nie zamieścił. Podobna uwaga dotyczy odniesienia do Rys. 4.10c na stronie 61.

Kolejnym elementem dopełniającym budowany przez Doktoranta obraz właściwości związku TaAs₂ są wyniki obliczeń struktury elektronowej i pomiarów metodą ARPES. Ważną obserwacją była konieczność przesunięcia poziomu Fermiego w celu uzyskania dobrej zgodności między teorią i eksperymentem. Możliwe było również przypisanie charakterystycznych częstości uzyskanych z oscylacji SdH odpowiednim powierzchniom Fermiego.

W **Rozdziale 5** mgr Ashutosh Wadge opisał wyniki badań uzyskane dla NbP, czyli drugiego ze związków stanowiących podstawę jego pracy doktorskiej. O ile badania nad TaAs₂ miały charakter komplementarny, bazowały na kilku uzupełniających się metodach pomiarowych oraz obliczeniach teoretycznych, to w przypadku kryształu NbP Doktorant ogranicza się do techniki ARPES, a uzyskane wyniki porównuje z podobnymi, znanymi z literatury, badaniami eksperymentalnymi i teoretycznymi. Głównym celem była obserwacja wpływu na właściwości badanego związku cienkiej warstwy Pb lub Nb naniesionej na kryształ NbP. Zgodnie z oczekiwaniem modyfikacja stanów powierzchniowych była znacząca. Szczególnie interesujący okazał się przypadek Pb naniesionego na kryształ NbP zakończony powierzchnią fosforu ze względu na pojawienie się topologicznego przejścia Lifshitz'a. Identyfikacja i dyskusja różnych typów powierzchni Fermiego, punktów Weyla, powierzchniowych łuków Fermiego itp., świadczą o dobrym zrozumieniu przez Doktoranta metody ARPES i dostarczanych przez nią informacji.

Dla warstwy Nb osadzonej podobnie jak w przypadku warstwy Pb stwierdzono, że układ jest jedynie na granicy topologicznego przejścia Lifshitz'a. Czy można wskazać modyfikację, która doprowadzi do pełnego przejścia Lifshitz'a? Warto zauważyć, że grubości warstw Pb i Nb były różne, jakie znaczenie może mieć grubość nanoszonej warstwy i jaki jest typ wzrostu tych warstw? Na stronie 70 odwołania do Rys. 5.5e i 5.5f dotyczą w rzeczywistości Rys. 5.4.

Pracę doktorską finalizuje **Rozdział 6**, w którym Doktorant zebrał główne wnioski wynikające ze zrealizowanych badań półmetali TaAs₂ i NbP.

Przedstawione w recenzji uwagi, postawione pytania i wskazane niedociągnięcia nie umniejszają mojej bardzo pozytywnej oceny rozprawy doktorskiej mgr. Ashutosh Wadge. Jej realizacja wymagała opanowania niezbędnych podstaw teoretycznych, a materiały topologiczne bazują na zagadnieniach trudnych pojęciowo. Przed Doktorantem stało również wyzwanie technologiczne - konieczność syntezy wysokiej jakości monokryształów, jak i wyzwanie związane z charakterystyką próbek, a w szczególności detekcja stanów

powierzchniowych. Uważam, że Doktorant sprostał tym wyzwaniom w stopniu bardzo dobrym. W mojej ocenie najważniejsze osiągnięcia Doktoranta to:

1. Synteza dobrej jakości monokryształów TaAs₂ i spójna interpretacja ich właściwości w oparciu o pomiary transportowe, ARPES i obliczenia struktury elektronowej. Szczególnie cenna była w mojej subiektywnej ocenie analiza widma ruchliwości nośników. Niezwykle wartościowe są oczywiście unikatowe obserwacje dostępne dzięki tak zaawansowanej technice jak ARPES, w tym identyfikacja trywialnych i nietrywialnych powierzchniowych stanów topologicznych.
2. Wykazanie na przykładzie monokryształu NbP, że naniesienie na powierzchnię pierwiastków wnoszących duże wartości sprzężenia SO znacząco modyfikuje strukturę elektronową, obserwacja topologicznego przejścia Lifshitz'a oraz zaprezentowanie możliwości manipulowania powierzchniowymi łukami Fermiego.

Upowszechnianie uzyskanych przez Doktoranta wyników nie budzi zastrzeżeń, na aktywność w tym zakresie składają się już wspomniane trzy publikacje i kilka prezentacji konferencyjnych, w tym wykłady.

Tytuł każdego rozdziału został okraszony cytatem z sentencji wygłoszonych przez klasyków fizyki, co może świadczyć o zakresie zainteresowań Doktoranta wykraczającym poza ścisłą tematykę rozprawy doktorskiej. Między innymi **Rozdział 4** rozpoczyna się cytatem „God made the bulk; the surface was invented by the devil”. Pytam więc Doktoranta, kto wynalazł krawędzie?

Podsumowując swoją recenzję stwierdzam, że praca doktorska mgr. Ashutosh Wadge dotyczy niezwykle ważnych, aktualnych i fascynujących z naukowego punktu widzenia zagadnień. Zrealizowane badania są na wysokim poziomie zarówno ze względu na stronę technologiczną, charakterystykę właściwości monokryształów, jak i analizę teoretyczną otrzymanych rezultatów. Te wyniki oraz dorobek publikacyjny i pozostała aktywność naukowa Doktoranta nie pozostawiają wątpliwości, że rozprawa doktorska Pana mgr. Ashutosh Wadge spełnia warunki określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.). W związku z powyższym, wnoszę o dopuszczenie mgr. Ashutosh Wadge do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

T. Tokaj