

Dr hab. Agnieszka Wołoś, prof. UW

Uniwersytet Warszawski

Wydział Fizyki

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

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. Ashutosh Wadge została wykonana w *International Centre for Interfacing Magnetism and Superconductivity with Topological Matter – MagTop* pod kierownictwem Prof. dr. hab. Andrzeja Wiśniewskiego. Wyniki pracy zostały opublikowane w 2022 roku w trzech czasopismach naukowych, *J. Phys.: Condens. Matter*, *Phys. Rev. B* i *J. Phys. Chem. Solids*. Praca dotyczy otrzymywania kryształów TaAs₂ i NbP a następnie badań transportu elektrycznego i powierzchniowej struktury pasmowej z wykorzystaniem techniki ARPES (ang. *angle-resolved photoemission spectroscopy*). TaAs₂ charakteryzuje się ciekawą i nie do końca zbadaną elektronową strukturą pasmową. Bez obecności pola magnetycznego jest to krystaliczny izolator topologiczny chroniony przez symetrię obrotową, po przyłożeniu pola magnetycznego i złamaniu symetrii względem odwrócenia czasu wykazuje obecność punktów Weyla II-typu. Drugi z badanych materiałów, NbP, jest półmetalem Weyla I-typu. Podjęta tematyka jest bardzo aktualna, związana z fundamentalnymi dla fizyki materii skondensowanej odkryciami topologicznej klasyfikacji faz materii (struktur pasmowych). **Podstawowymi osiągnięciami pracy jest wykonanie systematycznej analizy właściwości magnetotransportowych TaAs₂ skorelowanej z obrazowaniem struktury pasmowej.** Mimo że analiza dotyczyła właściwości objętościowych materiału, należy ją uznać za cenny wkład do literatury tematu w kontekście kompleksowego podejścia do zagadnienia. **Drugim z osiągnięć pracy jest zaobserwowanie topologicznego przejścia Lifshitz (zmiany topologii powierzchni Fermiego bez łamania jakiegokolwiek symetrii) poprzez pokrycie powierzchni NbP (zakończoną P) ultracienką warstwą Pb.** Jest to bardzo ciekawy rezultat, wymagający dokładnego zaprojektowania eksperymentu, wytworzenia kryształów NbP i doboru materiału ultracienkiej warstwy modyfikującej powierzchnię.

Rozprawa została napisana w języku angielskim. Składa się z 6 rozdziałów, podzielonych na krótsze podrozdziały oraz ze wstępu zatytułowanego „*Motivation*”, gdzie została omówiona koncepcja

badani. Praca zawiera również bogaty spis literatury, co świadczy o znajomości relewantnego dorobku nauki przez doktoranta. W pracy znajdują się również podziękowania, w szczególności dla członków zespołu.

W Rozdziale 1 przedstawiony został wstęp do tematyki materiałów topologicznych, w szczególności półmetali Weyla. Omówione zostały również właściwości transportu elektrycznego w materiałach topologicznych ze szczególnym uwzględnieniem dużego nienasyconego magnetooporu (ang. *large unsaturated magnetoresistance*), oscylacji Shubnikova-de Haasa (SdH) i anomalii chiralnej (ang. *chiral anomaly*). Rzuca się w oczy hasłowe, powierzchowne podejście do niektórych zagadnień, szczególnie magnetotransportu, bez podjęcia próby wyjaśnienia istoty omawianych zjawisk. Dotyczy to, np. rozdziału 1.4.1 „*large unsaturated magnetoresistance*”. Doktorant ogranicza się do podania haseł i odnośników do literatury, podczas gdy bada zjawiska magnetooporu w dalszej części pracy, zagadnienie jest więc istotne.

Rozdział 2 zatytułowany jest „*Crystal growth and characterization*” i został podzielony na kilka podrozdziałów. Zawiera ciekawy wstęp historyczny i opis szeregu technik otrzymywania kryształów. Zastanawia trochę sens przytaczania opisu tak wielu technik, podczas gdy w doktoracie wykorzystywana jest tylko metoda transportu chemicznego (CVT). Można jednak z powodzeniem potraktować tę część jako odzwierciedlenie zainteresowań doktoranta. W dalszej części rozdziału 2 doktorant opisuje szczegóły otrzymywania i wyniki charakteryzacji metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej, dyfrakcji rentgenowskiej i spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDX) kryształów TaAs₂, NbP oraz wstępne wyniki dotyczące ZrAs₂. Przedstawione wyniki dotyczą pojedynczych, arbitralnie wybranych próbek. W całej pracy brak jest opisu (listy) wytworzonych próbek. Brak jest opisu wysiłków podjętych w celu zoptymalizowania cech otrzymywanych kryształów - dostrojenia parametrów wzrostu w celu otrzymania kryształów o pożądanym cechach. Brak jest chociażby sprecyzowania, jakie cechy próbek są pożądane. Niemniej jednak, otrzymanie kryształów TaAs₂ i NbP przez doktoranta do własnych badań należy uznać za większy sukces tej rozprawy doktorskiej. Szkoda trochę, że doktorant nie podkreśla swojego wkładu w rozwój technik wzrostu kryształów w IF PAN (w całej pracy często używa angielskiego zaimka „we”, który odczytuję jako ukłon w stronę pracy zespołowej). Doktorant zwraca, np. uwagę, że otrzymanie NbP jest swego rodzaju wyzwaniem ze względu na wysoką temperaturę topnienia Nb (2477 °C) i niską temperaturę sublimacji chemicznie aktywnego fosforu. Wymagało to zaprojektowania bezpiecznego i w pełni kontrolowanego układu do wzrostu NbP tak, aby uniknąć nadmiernego ciśnienia i w efekcie eksplozji. Nie jest jednak jasne, jaki był wkład doktoranta w ten projekt? Gdyby miał udział w budowie i/lub projektowaniu układu, byłoby to niewątpliwie duże osiągnięcie. Z lektury doktoratu nie jestem w stanie tego, niestety, ocenić.

Rozdział 3 doktorant poświęca opisowi głównych technik eksperymentalnych i układów pomiarowych. Jest to układ do pomiarów magnetotransportowych w rodzimym Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk i linia URANOS (dawniej UARPES) w Narodowym Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS w Krakowie, gdzie wykonywane były pomiary ARPES.

Rozdziały 1 – 3 prezentują ogólną wiedzę doktoranta i świadczą o znajomości metodologii oraz dorobku nauki w dziedzinie. Główne wyniki doktoratu zawarte są z kolei w rozdziałach 4 i 5. Rozdział 4 zawiera wyniki pomiarów magnetotransportowych i ARPES kryształów TaAs₂. Dane te zostały uzupełnione analizą struktury pasmowej uzyskanej z obliczeń metodą DFT. W pomiarach magnetotransportowych wykazano silną kompensację nośników ładunku elektrycznego, co powiązано z występowaniem silnego nienasyconego magnetooporu (choć warto zauważyć, że zastosowany uproszczony model dwupasmowy nie tłumaczy wartości magnetooporu w wysokich polach magnetycznych). Oszacowano podstawowe parametry nośników prądu elektrycznego w TaAs₂,

koncentrację, ruchliwość i masę efektywną. Zidentyfikowano liczne kieszenie Fermiego nośników ładunku elektrycznego zarówno typu n jak i p , charakteryzujące się eliptycznymi powierzchniami Fermiego. Wyniki magnetotransportowe są w dobrej zgodzie z wynikami badań powierzchniowej struktury pasmowej techniką ARPES, w których również uwidoczniono liczne kieszenie elektronowe i dziurowe. Zidentyfikowano ich położenie w przestrzeni wektora k . Badania ARPES dużo lepiej uwidocznily stany związane z objętością (projekcją na powierzchnię) niż stany powierzchniowe. Te ostatnie nie zostały opisane w rozprawie. W przedstawionym rozdziale należy docenić wieloaspektowe podejście do badania właściwości elektronowych TaAs₂, zastosowanie komplementarnych metod eksperymentalnych i analizy danych, porównanie z obliczeniami DFT. Pozwoliło to uzyskać spójny obraz elektronowej struktury pasmowej i wynikających z niej właściwości transportu elektrycznego. Wyniki te niewątpliwie stanowią wartościowy wkład w rozwój tematyki i będą funkcjonować w literaturze, gdyż opisują podstawowe cechy materiału.

Rozdział 5 opisuje wyniki badań struktury elektronowej NbP o powierzchni czystej bądź udekorowanej Pb lub Nb. Badany był wpływ tych pierwiastków na pasma powierzchniowe widoczne w technice ARPES. Koncepcja eksperymentu jest ciekawa, wpisująca się w obecne trendy badawcze dążące do zrozumienia złożonej natury topologicznie trywialnych i nietrywialnych stanów powierzchniowych i rzeczywistej ochrony topologicznej. W pracy pokazano, że odmienna struktura pasmowa jest widoczna na powierzchni (0 0 1) zakończonej P a inna na zakończonej Nb. Na powierzchni zakończonej P zidentyfikowano zarówno nietrywialne (w kształcie łyżeczki – powierzchniowe łuki Fermiego charakterystyczne dla metali Weyla) jak i trywialne (w kształcie muszki – wynikające z obecności zerwanych wiązań) stany powierzchniowe, podczas gdy na powierzchni zakończonej Nb te charakterystyczne kształty były nieobecne. Powierzchnia zakończona Nb charakteryzowała się z kolei obecnością kolistych kieszeni elektronowych i dziurowych i powierzchniowych łuków Fermiego powiązanych z punktami Weyla. Najciekawsze wyniki zaobserwowano po nałożeniu jednej monowarstwy Pb na powierzchnię zakończoną P. Zanikły wtedy trywialne topologiczne stany w kształcie muszki, w związku z wysyceniem zerwanych wiązań. Powierzchniowe łuki Fermiego, z kolei przesunęły się od jednej pary punktów Weyla do sąsiedniej, na granicy strefy Brillouina, tworząc kształt ósemki. Zjawisko to powiązано z topologicznym przejściem Lifshitz’a. W rozprawie ewidentnie brakuje głębszego wytłumaczenia natury tego przejścia. Pokrycie Pb powierzchni zakończonej Nb z kolei w niewielki tylko sposób wpłynęło na stany powierzchniowe – powierzchniowe łuki Fermiego pozostały niezmienione, natomiast pojawiły się dodatkowe dziurowe kieszenie, przypisane trywialnym pasmom monowarstwy Pb. Zmiany te zostały określone mianem zwykłego przejścia Lifshitz’a. Następnie naparowano 0.8 monowarstwy Nb na powierzchnię zakończoną P i 1.3 monowarstwy Nb na powierzchnię zakończoną Nb. Wpływ Nb na powierzchnię zakończoną P jest podobny jak obserwowano w przypadku Pb, lecz dużo słabszy, co określono jako punkt krytyczny topologicznego przejścia Lifshitz’a. Z kolei naparowanie Nb na powierzchnię zakończoną Nb spowodowało rozmycie widm ARPES, co przypisano zniekształceniu sieci, możliwym defektom lub klasterom Nb. Wyniki opisane w tym rozdziale odnoszą się do najbardziej intrygujących zjawisk, które dostarczają materiały topologiczne: istnienia topologicznie chronionych stanów powierzchniowych oraz możliwości ich kontroli i modyfikacji. Wyniki przedstawione w tym rozdziale są bardzo aktualne, wpisują się w najnowsze trendy badań mających na celu określenie potencjału sterowania, a co za tym idzie również wykorzystania tych niezwykle ciekawych cech materiałów topologicznych.

Jak już wspominałam wcześniej, wyniki pracy są ciekawe i istotne dla podjętej tematyki. W mojej ocenie w przedłożonej rozprawie rzuca się jednak w oczy brak informacji o tym, jak zróżnicowane były otrzymane próbki i na ile można było parametrami wzrostu sterować ich właściwościami? Przydałby się również głębszy opis kluczowych zjawisk obserwowanych w przeprowadzonych

badaniach i bardziej syntetyczne podsumowania poszczególnych części pracy. Muszę też skomentować i prosić o wyjaśnienie kilku kwestii, które zebrane są poniżej:

1. W rozdziale 1.4.3 „*Chiral anomaly*” doktorant uczula na zjawisko ang. „*current jetting*”, które w wyniku niejednorodnego wstrzykiwania prądu elektrycznego do materiałów o dużej anizotropii przewodnictwa i wysokiej ruchliwości może prowadzić do powstania negatywnego magnetooporu. Czy doktorant spotkał się z tym zjawiskiem podczas prac nad doktoratem i badania własnych próbek? Nie jest to nigdzie dalej opisane w tekście rozprawy.
2. W rozdziale 1.4.2 „*Shubnikov-de Haas oscillations*” doktorant pisze, że na amplitudę oscylacji SdH wpływają temperatura, masa efektywna nośników prądu elektrycznego i czas rozpraszania τ a następnie podaje formułę 1.9 opisującą amplitudę oscylacji, w której czas rozpraszania τ nie występuje. Dlaczego czas rozpraszania τ został zaniebdany przy opisie amplitudy oscylacji? Jak zmieniłyby się wartości masy efektywnej wyznaczone w rozdziale 4.1 „*Low-temperatures electron transport*” na stronie 60, gdyby uwzględnić τ ? Kolejne pytanie do tego rozdziału, to dlaczego zrezygnowano z oszacowania koncentracji nośników z częstości oscylacji SdH i czy doktorant próbował wyznaczyć fazę Berry’ego z oscylacji SdH?
3. Doktorant w kilku miejscach rozprawy (na stronie 51 i 52), podkreśla możliwość istnienia zależności elektronowej struktury pasmowej TaAs₂ od temperatury. Czy doktorant wykonywał pomiary struktury pasmowej techniką ARPES w różnych temperaturach? Czy zauważył jakieś różnice w widmach?
4. Na stronie 51 w rozdziale 4. „*Tantalum di-arsenide: TaAs₂*” doktorant dyskutuje parametr *RRR* (ang. *residual resistivity ratio*) podkreślając, że im wyższy parametr *RRR* tym lepsza jakość próbki, mniej zanieczyszczeń i defektów. Z kolei na stronie 28 doktorant wskazuje na dwie metody otrzymywania TaAs₂ – proces jednoetapowy i dwuetapowy. Czy doktorant badał parametr *RRR* próbek z obu procesów? Które podejście skutkuje wyższym *RRR*? Czy da się podwyższyć parametr *RRR* zmieniając parametry wzrostu? W jakim zakresie?
5. Na stronie 52 w rozdziale 4. „*Tantalum di-arsenide: TaAs₂*” doktorant opisuje rysunek 4.2 zależności podłużnej oporności od temperatury z wyraźnie zaznaczonym plateau poniżej ok. 28 K. Doktorant pisze: „*This behavior is thought to be a result of the balance between the density of states and the mobility of the carriers in the material. The interplay between the material’s topological properties, such as the Berry curvature, and the magnetic field is believed to play a role in this balance.*” Czy doktorant mógłby rozwinąć tę myśl? Z czego to plateau tak naprawdę wynika? Powyższe stwierdzenie wydaje się być ogólnie słuszne dla dowolnej zależności oporności od temperatury.
6. Rysunek 4.4 na stronie 54 pokazuje podłużny i poprzeczny magnetoopór zmierzony w zakresie od 0 do 10 T, podczas gdy modelowanie w modelu dwupasmowym, którego wyniki zostały przedstawione na rysunku 4.5, zostało wykonane do 4 T. Czy doktorant mógłby skomentować, dlaczego pominięto wyższy zakres pól magnetycznych w tym modelowaniu?
7. W Rozdziale 4.1 „*Low-temperatures electron transport*” doktorant zastosował 3 podejścia (efekt Halla opisany modelem dwupasmowym, analizę spektrum ruchliwości i analizę oscylacji SdH) w celu wyznaczenia parametrów nośników prądu elektrycznego w TaAs₂, koncentracji, ruchliwości i masy efektywnej. W rozdziale tym brakuje podsumowania otrzymanych wyników, porównania otrzymanych parametrów, dyskusji podobieństw, różnic oraz dyskusji ograniczeń zastosowanych metod (z uwzględnieniem pytania nr 2).
8. Dlaczego do modyfikacji powierzchni NbP wybrano właśnie Nb i Pb? Dlaczego Pb ma większy wpływ na powierzchnię niż Nb?

Jeśli chodzi o stronę techniczną pracy, to posiada ona przyjemną oprawę graficzną, niestety styl, w jakim została napisana, jest nieskładny i chaotyczny. Podam przykład: w rozdziale 4.1 doktorant

opisuje oporność próbki TaAs₂ zmierzoną w funkcji temperatury bez przyłożonego pola magnetycznego. W podpisie pod rysunkiem 4.1 czytamy, że w niskich temperaturach zależność ta jest opisana kwadratowym prawem potęgowym, co wskazuje na oddziaływania elektron-elektron a w wysokich temperaturach wykazuje zależność liniową ze względu na oddziaływania elektron-fonon. Taka liniowa zależność oporności od temperatury jest rzeczywiście charakterystyczna dla metali. Jednak gdy przechodzimy do tekstu głównego, w akapicie opisującym rys. 4.1. doktorant opisuje już tylko reżim niskich temperatur, a o reżimie wysokich temperatur pisze tylko jedno zdanie: "At higher temperatures it shows linear behavior with slight bending as shown in Figure 4.1 which may occur due to temperature-dependent bands in the electronic structure". Nie jest jasne, dlaczego dyskusja reżimu wysokich temperatur i oddziaływania elektron-fonon została pominięta, skoro wcześniej poświęcono parę zdań na opisanie reżimu niskich temperatur i oddziaływania elektron-elektron i tak też skonstruowano podpis pod rysunkiem? Brak tu spójności wypowiedzi. Nie jest jasne, co autor chciał przekazać w tym akapicie?

Inny przykład, na str. 28 w rozdziale 2.3.1 doktorant opisuje sposób otrzymywania kryształów TaAs₂ do badań w doktoracie. Odwołuje się do wcześniej opisanych dwóch metod wzrostu kryształów, metody jednostopniowej i metody dwustopniowej. Pisze, że na początku wykorzystano metodę jednostopniową i obszernie opisuje parametry i szczegóły wzrostu. Akapit kończy stwierdzeniem, że otrzymano w ten sposób zarówno TaAs₂ i TaAs. Następnie bezpośrednio pod tym akapitem pojawia się punkt 1. „Synthesis of polycrystalline TaAs₂” i punkt 2. „Single crystal growth of TaAs₂”. Czytelnik może się oczywiście domyślić, że skoro na początku wykorzystano metodę jednostopniową, to później być może wykorzystano również metodę dwustopniową a punkty 1. i 2. mogą odnosić się do dwóch etapów wzrostu. Niemniej, w tym miejscu zabrakło wyjaśnienia, czego dotyczą podpunkty 1. i 2. ? Tego typu przykładów można by podać dużo więcej. W pracy znajdują się również błędy w konstrukcji pojedynczych zdań, np. na stronie 22 czytamy: „The rate of cooling depends on [...] the rate of cooling”. Na stronie 27, czytamy: „During the reaction of iodine with solid precursor form gaseous iodides with four types of reactions which determines the transport of volatile derivatives and given as follows:”. I znowu, nie są to odosobnione przykłady. Literówki, błędy gramatyczne, błędy stylistyczne w konstrukcji całych wypowiedzi (często bezpośrednio po sobie następują zdania niepowiązane lub bardzo słabo powiązane logicznie) sprawiają, że pracę czyta się bardzo trudno. Z obowiązku recenzentki podaję również oczywiste błędy redakcyjne, które zauważyłam.

- ✓ Rysunek 1.4 na stronie 9 pochodzi z ref. [45] a nie jak podano z ref. [43].
- ✓ Rysunki: 1.8. ze strony 16, 2.12 ze strony 32 nie są opisane w tekście (brak odnośnika w tekście).
- ✓ Rysunek 1.7. na stronie 16 nie jest opisany w tekście głównym, z kolei odnośnik do rysunku 1.7 ze strony 17 dotyczy faktycznie rysunku 1.9.
- ✓ Odnośnik ze strony 59 do rysunku 4.8 (b) dotyczy faktycznie rysunku 4.7 (b).
- ✓ Brak jest numeru przy niektórych równaniach. Stosuje się co prawda czasami konwencję, że numerowane są tylko te formuły, do których dalej w tekście znajduje się odwołanie. Doktorant jednak nie stosuje się również do tej konwencji.
- ✓ Wiele rysunków (szczególnie z wynikami ARPES) ma za małą czcionkę, co sprawia że są one mało czytelne.
- ✓ Brak referencji do wzorów 4.2 i 4.3. Może doktorant sam je wyprowadził?
- ✓ Brak wyjaśnienia symbolu $S(\mu)$ użytego we wzorach 4.4 i 4.5. Brak opisu metody MSA (ang. *mobility spectrum analysis*) we wstępie.
- ✓ Na stronie 56 jest pomyłony symbol n_e z n_h .
- ✓ Na stronie 26 pojawiają się niezdefiniowane symbole $X(s)$, $T(g)$, $XT(g)$, $X(g)$, $M(s)$, $I(g)$.
- ✓ Zdarza się, że jednostki są napisane czcionką pochyłą zamiast prostą.

Pomimo krytycznych uwag, dotyczących głównie stylu opisanie wyników, pozytywnie oceniam pracę doktoranta. Doktorant podjął się bardzo ciekawego i ambitnego zagadnienia badawczego. Po odkryciu „niespodzianek w strukturze pasmowej”, których dostarczają materiały topologiczne, jasnym się stało, że wymagają one dogłębnego zbadania i konfrontacji z przewidywaniami teoretycznymi. Doktorant podjął się tego zadania zaczynając od wytworzenia własnych próbek, co jest wyróżniającą cechą tej rozprawy. Bardzo pozytywnie oceniam to podejście, gdyż bazując na losowych próbkach dostarczanych z zewnątrz, często nie daje się osiągnąć zamierzonych rezultatów. Docenić należy równowagę pomiędzy wysiłkiem włożonym w otrzymanie kryształów a wykonaniem badań magnetotransportowych i ARPES. Doktorant umiejętnie skorzystał z aparatury dostępnej w zarówno w rodzimej jednostce, jak i Narodowym Centrum promieniowania Synchrotronowego SOLARIS. Efektywnie przeanalizował i zobrazował dane eksperymentalne i opublikował wyniki w czasopiśmie naukowych. Należy podkreślić, że to eksperymentalne właśnie podejście stanowi istotny wkład rozprawy w badania struktury pasmowej półmetali Weyla. Cała dziedzina materiałów topologicznych wydaje się być zdominowana przez rozważania teoretyczne, które prowadzą do spektakularnych wniosków. Na badaczach specjalizujących się w metodach doświadczalnych ciąży obowiązek pokazania zjawisk rzeczywiście występujących w naturze, co stanowi spore wyzwanie. Dlatego też należy docenić podejście wybrane przez doktoranta, które pozwoliło mu uzyskać oryginalne i wartościowe wyniki.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. Ashutosh Wadge, pt. *„Exploring electronic properties of topological semimetals TaAs₂ and NbP: crystal growth, electron transport and ARPES studies”* spełnia wymagania Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie do jej publicznej obrony.



Dr hab. Agnieszka Wołoś, prof. UW