

**Prof. dr hab. Tadeusz Suski**  
**Instytut Wysokich Ciśnień**  
**Polskiej Akademii Nauk**

**Ocena Rozprawy Doktorskiej mgr Dawida Śnieżka**  
**„Transport kwantowy w nano-strukturach wykonanych z trójwymiarowego**  
**krystalicznego izolatora topologicznego SnTe”,**

**1. Wstęp.**

Tematyka Rozprawy Doktorskiej mgr Dawida Śnieżka „Transport kwantowy w nano-strukturach wykonanych z trójwymiarowego krystalicznego izolatora topologicznego SnTe”, należy do jednej z kilku najintensywniej eksploatowanych w obszarze współczesnej fizyki półprzewodników. Nieustająca fascynacja odkrywanymi nowymi efektami fizycznymi z obszaru izolatorów topologicznych trwa od ponad 20 lat. Instytut Fizyki PAN ma w tym wyścigu wybitne osiągnięcia. W ostatnim dziesięcioleciu polegały one na uzyskaniu pozycji jednego z czołowych liderów w obszarze struktur kwantowych półprzewodników IV-VI. Dotyczy to głównie heterostruktur zawierających SnTe i SnSeTe.

Początkowe obszary badań izolatorów topologicznych prowadzone w wielu ośrodkach światowych dotyczyły półprzewodników charakteryzujących się w transporcie ładunku silnymi oddziaływaniami spin-orbita (np.  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  czy studni kwantowych HgTe/HgCdTe). W materiałach tych niezmienniczość względem odwrócenia w czasie jest czynnikiem decydującym o strukturze pasmowej i ich topologicznym charakterze.

W roku 2011 Liang Fu ze współpracownikami [Phys. Rev. B **88**, 241303 (2013)] przewidzieli teoretycznie istnienie nowej klasy izolatorów topologicznych, w których rolę silnego oddziaływania spin-orbita pełni odpowiednia symetria kryształu. Przyjęła się ich nazwa topologiczne izolatory krystaliczne (ang. Topological Crystalline Insulators (TCI)). W konsekwencji w tego rodzaju materiale tworzą się bezprzerwowe stany powierzchniowe chronione przez krystaliczną symetrię lustrzaną. Półprzewodniki IV-VI, w tym SnTe należą do tej grupy topologicznych izolatorów krystalicznych. Wieloletnie doświadczenie fizyków zgromadzonych wokół prof. Tomasza Storego w badaniach tej rodziny materiałów przynosi do dzisiaj nowe, często zaskakujące wyniki. Wykazanie unikatowych własności struktury pasmowej  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  za pomocą kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoelektronów, wsparte obliczeniami z pierwszych zasad (Nat. Mater. **11**, 1023 (2012)) doprowadziły do eksperymentalnego potwierdzenia istnienia krystalicznego izolatora topologicznego IV-VI. W tym samym momencie opublikowano również pracę donoszącą o eksperymentalnym potwierdzeniu istnienia TCI w monokryształach  $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$  (S.-Y Xu, et al. Nat. Commun. **3**, 1192 (2012)).

Zdarzenia te zainspirowały wielu naukowców z czołowych ośrodków badawczych do intensywnego włączenia się w tę tematykę. Zagadnienia związane z krystalicznymi izolatorami topologicznymi zaczęła badać coraz większa grupa naukowców z Instytutu Fizyki PAN, stosując różne półprzewodniki, w tym z grupy IV-VI, ich niskowymiarowe struktury oraz odmienne metody pomiarowe lub opisy teoretyczne. Ostatnie lata przyniosły duże zainteresowanie określeniem wzajemnego udziału w transporcie ładunku stanów objętościowych oraz topologicznych dwuwymiarowych stanów powierzchniowych. Wyniki opisane w recenzowanej Rozprawie należą do tego obszaru badań.

Rozprawa mgr. Dawida Śnieżka reprezentuje wysoki poziom naukowy. Ma w decydującym stopniu charakter doświadczalny. Wykorzystuje głównie wyniki pomiarów magnetotransportowych w dwu- i jedno-wymiarowych strukturach, odpowiednio heterostrukturach PbTe/SnTe i studniach kwantowych CdTe/SnTe/CdTe. Ich interpretacja prowadzona w ramach analizy magnetoprzewodnictwa i widma ruchliwości nośników wsparta jest obliczeniami numerycznymi. Choć prawdopodobnie obliczenia te stanowią w jakimś stopniu wkład współpracowników mgr Dawida Śnieżka to przedstawienie ich wyników w Rozprawie wskazuje na bardzo dobre zrozumienie i umiejętność ich wykorzystania w interpretacji przeprowadzonych przez Doktoranta pomiarów.

Można tu mówić o pionierskim w znacznym stopniu pomysśle zastosowania analizy widm ruchliwości do wykazania obecności zarówno stanów objętościowych jak i topologicznych stanów powierzchniowych (2D) w procesach transportu ładunku w badanych strukturach półprzewodników IV-VI.

Opanowanie trudnych technik pomiarowych w niskich i bardzo niskich temperaturach (subkelwinowych) oraz w wysokich polach magnetycznych należy do liczących się zasług Doktoranta. Należy do nich również przyswojenie trudnej sztuki przygotowanie do pomiarów magnetotransportu wysokiej jakości próbek studni kwantowych i drutów kwantowych (między innymi poprzez zastosowanie elektronolitografii), umożliwiającego uzyskanie cennych wyników na próbkach o wymiarach mikronowych a nawet submikronowych.

Ważnym aspektem uzyskanych rezultatów jest podjęcie prób pokonania trudności eksperymentalnych wynikających z obecności w SnTe bardzo wysokiej koncentracji nośników dziurowych (nawet  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Wpływa to na znaczną głębokość położenia poziomu Fermiego w pasmie walencyjnym i poprzez ten fakt preferowanie objętościowego transportu dziurowego. Zastosowanie struktur nanoskopowych pozwoliło zredukować wpływ tego ograniczenia.

## **2. Organizacja Rozprawy.**

Rozprawa jest zorganizowana w następujący sposób: Rozdziały 1-3 stanowią wprowadzenie do podjętych badań oraz ich motywację. Pojawiają się ogólne opisy efektów transportu klasycznego i kwantowego w nanostrukturach.

półprzewodnikowych. Rozdział 4 wprowadza opis SnTe jako izolatora topologicznego, w którym transport ładunku zachodzi z udziałem objętościowych i topologicznych stanów energetycznych. W Rozdziale 5 znajduje się charakterystyka metod badawczych stosowanych przez Doktoranta w trakcie realizacji jego pracy doktorskiej. Zawartość dalszych Rozdziałów to opis przeprowadzonych pomiarów oraz ich wyników.

### 3. Uzyskane Wyniki.

#### 3.1. Heterostrukтуры PbTe/SnTe.

Przechodząc do opisu uzyskanych rezultatów zawartych w Rozdziałach 6 i 7, należy stwierdzić ważne dla interpretacji magnetotransportu w heterostrukturach PbTe/SnTe podejście polegające na wykorzystaniu efektów modyfikacji mechanizmów transportu nośników ładunku poprzez zastosowanie dwóch obszarów pola magnetycznego (niskiego i wysokiego), zmienności temperatury oraz różnych grubości warstwy SnTe (5, 10, 20 nm) przy zachowaniu tej samej grubości warstw PbTe.

Pozwoliło to uzyskać:

1) cenne informacje na temat charakteru transportu kwantowego i widma ruchliwości nośników w obszarze niskich pól magnetycznych. Obserwowano korekcje kwantowe do przewodnictwa, interpretowane jako wskazujące na udział stanów topologicznych na międzypowierzchni rozdzielającej oba półprzewodniki: SnTe i PbTe. Dla próbki z warstwą SnTe o grubości 5 nm przeprowadzona analiza wskazuje na udział w efektach transportu stanów posiadających przerwę energetyczną. Jednak w przypadku heterostruktur z warstwą SnTe 10 i 20 nm efekty koherencji fazowej mogą być w pełni wytłumaczone zakładając zaangażowanie nośników związanych z bezprzerwowymi stożkami Diraca.

Różnice w zachowaniu próbek PbTe/SnTe o różnej grubości warstwy SnTe tłumaczone są obecnością istotnych naprężeń niedopasowania w strukturze o najwęższym kanale przewodzenia. W próbkach z cieńszymi warstwami SnTe naprężenia te relaksują. Wytłumaczenie to należy uznać za logiczne. Chociaż do problemu naprężeń powrócę w dalszej części Recenzji.

2) Magnetotransport w wyższych polach magnetycznych został opisany w ramach analizy widma ruchliwości. Obserwowano dwie grupy podwójnych pików, odpowiadających nośnikom o różnym charakterze. Pierwsza grupa jest związana z nośnikami objętościowymi. W przypadku drugiej grupy pików stwierdzono, że ich pochodzenie nie może być skojarzone z konwencjonalnym transportem dwuwymiarowym.

Zasugerowano, że drugi typ pików obserwowanych w obszarze wyższych ruchliwości, to znaczy piki n-typu (oznaczone  $n_1$ ) i p-typu ( $p_1$ ), a dokładniej elektrono- i dziuro-podobne, należy przypisać stanom topologicznym obecnym na granicy SnTe i PbTe obserwowanym we wszystkich heterozłączach. Stany te pochodzą od wklęsłych i wypukłych części powierzchni energetycznych stanów topologicznych a nie od

istnienia dwóch kwazicząstek obdarzonych ładunkiem dodatnim i ujemnym. Powyższa interpretacja została wsparta przeprowadzonymi obliczeniami numerycznymi składowych tensora przewodnictwa dla bezprzerwowych stożków (100) Diraca.

**Uważam, że jest to najważniejszy wynik uzyskany przez Doktoranta.**

Wyniki opisane powyżej zostały opublikowane w obszernej pracy: D. Śnieżek et al. w prestiżowym czasopiśmie Phys. Rev. B **107**, 045103 (2023).

### 3.2. Studnie kwantowe CdTe/SnTe/CdTe.

W kolejnej części Rozprawy (Rozdziały 7 i 8) wątek, dotyczący określenia natury stanów energetycznych charakteryzujących SnTe jako materiał promujący efekty topologiczne został rozbudowany. Doktorant starał się odpowiedzieć na pytanie o możliwą rolę obniżenia wymiaru badanych obiektów topologicznych z dwóch do jednego,  $2D \rightarrow 1D$ . W tym celu wybrano struktury studni kwantowej SnTe, z barierami CdTe. Efektywne opanowanie przez Doktoranta technik przygotowania jednowymiarowych drutów kwantowych o szerokościach mikronowych i submikronowych stało się kluczem do przeprowadzenia trudnych eksperymentów i ich skomplikowanej interpretacji.

Do badań (pomiarów elektryczne) przygotowano dwa rodzaje próbek: A B. Obie wykorzystywały studnię kwantową o grubości 20 nm. Próbka A (B) miała szerokość „po litografii” 1,6  $\mu\text{m}$  (1  $\mu\text{m}$ ), długość 15  $\mu\text{m}$  (16  $\mu\text{m}$ ). Po końcowym etapie przygotowań, polegającym na trawieniu chemicznym, szerokość próbki A to 0,95, próbki B to 0,55  $\mu\text{m}$ . A więc uzyskano rzeczywiście próbki submikronowe. Pomiarów transportu kwantowego odbywały się w zakresie temperatur od 0,24 K do 1,5 K. Podaję opisy badanych obiektów i parametry dotyczące zakresu pomiarów by podkreślić bardzo wymagające warunki przeprowadzonych w tej części badań. Korzystano jedynie z części przygotowanych sond napięciowych i prądowych eliminując wykazujące opory z obszaru megaohmów.

Stwierdzono, że niskotemperaturowe własności elektryczne badanych nanostruktur różniły się istotnie od własności odpowiednich próbek makroskopowych. Ze względu na zmianę parametrów geometrycznych próbek, oczekiwano oporności poniżej kiloohmów. Mierzono, od kilkuset ohmów do kilkudziesięciu kiloohmów. Doktorant sugeruje, że za ten wynik odpowiada mniejsza, czynna elektrycznie szerokość przygotowanych próbek. Interpretował je w ramach koncepcji zaangażowania przewodnictwa krawędziowego. Zaobserwowane również, że nie były spełnione zależności Onsagera, co zostało powiązane z obecnością efektów nieliniowych. Ostateczny wniosek to sugestia Doktoranta, że wymienione powyżej cechy wiążą się z obecnością nośników topologicznych na granicach studni kwantowej oraz zmianom ich struktury pasmowej wynikającej z obniżenia wymiarowości badanych obiektów.

Należy również wspomnieć o przeprowadzeniu obliczeń numerycznych poziomów energetycznych stanów topologicznych (Program *Kwant*). Obliczenia, w szczególności wykazały, że dla struktury jednowymiarowej SnTe o szerokości submikronowej pojawiają się płaskie pasma o energii około 70 meV. Widać skwantowanie przestrzenne

poziomów energetycznych. Ich kształt przypomina rzuty na kierunek  $[100]$  podwójnych stożków Diraca. W otoczeniu punktu  $k=0$  energia płaskich stanów maleje i zbliża się do punktu Diraca z energią  $E = 0$ .

Przewidziana obecność w drutach kwantowych SnTe jedno-wymiarowych prądów krawędziowych o bardzo małej dyspersji sugeruje, że w przepływie prądu biorą udział nośniki zlokalizowane na bocznych ścianach kanału przewodzącego. Przeprowadzone pomiary zależności oporu elektrycznego badanych struktur od pola magnetycznego, zasilającego prądu i temperatury potwierdzają przewidywania wspomnianych obliczeń. Należy również wspomnieć, że Wykorzystując założenie, że w transporcie ładunku w próbce submikronowej biorą udział nośniki z bocznych krawędzi przewodzącego kanału, mgr D. Śnieżek interpretował zachowanie oporu w funkcji zasilającego prądu jako demonstrację efektu Gurzhi związanego z hydrodynamicznym przepływem cieczy fermionowej.

#### 4. Uwagi krytyczne.

Do mankamentów Rozprawy należą moim zdaniem następujące kwestie:

1. Brak dyskusji na temat zalet i ograniczeń metody Analizy Widma Ruchliwości.?
2. Brak ważnych informacji o „rzeczywistej” strukturze badanych obiektów potwierdzonych badaniami mikroskopii elektronowej lub/oraz dyfrakcji rentgenowskiej. W Rozprawie są dostępne: jedynie informacje o zaplanowanych w procesach wzrostu epitaksjalnego grubościach poszczególnych warstw budujących badane struktury niskowymiarowe oraz wyniki pomiarów mikroskopowych szerokości drutów kwantowych SnTe.
3. Brak informacji o stopniu (głębokość) utlenienia warstw SnTe osadzanych na PbTe (heterostruktura). Jest to bardzo ważna informacja w przypadku badania struktur o własnościach topologicznych. Szczególnie przy grubości SnTe 5 nm, bez warstwy zabezpieczającej nałożonej „od góry” w procesie epitaksji.
4. Nieokreślony pomiarowo jest stan naprężeń badanych struktur?
5. Brak informacji o tym czy w przypadku studni kwantowej SnTe dokonany wybór grubości barier CdTe jest istotny?

#### 5. Dodatkowe uwagi Recenzenta.

W końcowej części Recenzji zdecydowałem się umieścić komentarz odnoszący się do kwestii wspomnianego wcześniej w Rozprawie wpływu naprężeń na własności badanych struktur półprzewodnikowych IV-VI. W znacznym stopniu wiadomo, że naprężenia mogą istotnie modyfikować własności topologiczne tych materiałów wpływając na zmianę natury stanów topologicznych w tym np. możliwość przejścia pomiędzy stanem bezprzerwowym i stanem wykazującym otwartą przerwę w strukturze stanów topologicznych. Powyższe uwagi dotyczyły głównie udziału naprężeń niedopasowania wynikających z różnic stałych sieci poszczególnych

fragmentów badanych heterostruktur epitaksjalnych krystalicznych izolatorów topologicznych.

Z dużym prawdopodobieństwem można przypuszczać, że potencjalnie istnieje dodatkowa przyczyna pojawiania się naprężeń. W badanych strukturach IV-VI jest to wynik tendencji SnTe do przejścia w niskich temperaturach do stanu ferroelektryka. Takie przejście wiąże się ze zmianą struktury krystalicznej SnTe (od kubicznej do romboedrycznej) i zmianą stałych sieci. W latach 70-tych i 80-tych ubiegłego stulecia opublikowano wiele prac na ten temat. Może warto zwrócić uwagę na publikację przedstawiającą te zjawiska w „atomowo-cienkich” strukturach SnTe: Chang, Kai et al. “Discovery of Robust in-Plane Ferroelectricity in Atomic-Thick SnTe”. *Science* **353**, 6296, 274–278 (2016). Fakt ten może mieć znaczenie dla zastosowań topologicznych półprzewodników IV-VI. W przypadku kontynuacji omawianej tutaj tematyki pewnie warto skorzystać z doświadczeń pracowników IF PAN uzyskanych przy wartościowych badaniach strukturalnych krystalicznego izolatora topologicznego SnTe na warstwie CdTe i podłożu GaAs : A. Sulich et al. “Unit Cell Distortion and Surface Morphology Diversification in SnTe/CdTe(001) Topological Crystalline Insulator Heterostructure: Influence of Defects. Azimuthal Distribution”: *J. Mater. Chem. C*, **10**, 3139 (2022).

## **6. Wniosek końcowy**

Uważam, że przedstawiona mi do oceny Rozprawa Doktorska mgr Dawida Śniezka spełnia wszystkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę z dnia 14 marca 2003 r. „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”.

Biorąc pod uwagę następujące fakty: i) uzyskanie oryginalnych i ważnych wyników w badaniach krystalicznych izolatorów topologicznych na bazie heterostruktur i nanostruktur SnTe, stanowiących obecnie „gorącą” tematykę fizyki półprzewodników oraz ii) opanowania istotnej dla tematyki Rozprawy umiejętności eksperymentalnych, **wnoszę o skierowanie tej rozprawy do publicznej obrony.**



**Warszawa, 9 września 2023 r.**