
Recenzja rozprawy doktorskiej: *Thermoelectric phenomena in topological materials*,

którą magister **Muhammad Shahin Alam** przygotował

i złożył przed Radą Naukową Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk.

Promotorem pracy jest doktor habilitowany Marcin Matusiak.

Przedstawiona mi do oceny rozprawa stanowi podsumowanie pracy Doktoranta, Md. S. Alama, wykonanej pod kierunkiem dr. hab. M. Matusiaka poświęconej badaniom własności termoelektrycznych dwóch związków i szarej cyny odzwierciedlających topologicznie nietrywialny charakter ich struktur elektronowych. Tematyka rozprawy dotyczy bardzo aktualnej problematyki semimetali topologicznych, a skupienie się na zjawiskach termoelektrycznych i ich zachowaniu w polu magnetycznym stanowi jej nowatorski aspekt. Stanowiące ogólny cel dysertacji dążenie do głębszego zrozumienia natury zjawisk zachodzących w materiałach topologicznych jest ważne ze względu na ich potencjalne zastosowania w spintronice i budowie procesorów kwantowych. Doktorant mógł oprzeć swe badania o wiedzę dotyczącą takich materiałów zakumulowaną przez lata badań prowadzonych przez badaczy Mag-Top oraz wyjątkowe, światowej klasy doświadczenie Promotora w badaniach magneto-termo-elektrycznych.

Rozprawa stanowi zbiór trzech opublikowanych artykułów, których współautorem jest Doktorant. Całość została napisana w języku angielskim. Jej układ jest typowy: rozpoczyna się krótkim (24 strony) wprowadzeniem (*Chapter 1: Introduction*), dalej mamy część doświadczalną (*Chapter 2: Experimental Section* – 22 strony) oraz część prezentującą artykuły składające się na dysertację (*Chapter 3: Articles comprising the Thesis*) obejmującą krótkie podsumowanie najważniejszych wyników, 1-2 stronicowe omówienia wszystkich trzech artykułów oraz konkluzje (*Chapter 4: Conclusions*). Dysertacja zawiera także listę rycin oraz bibliografię zawierającą 107 pozycji.

Wprowadzenie jest bardzo ogólne, ale zawiera podstawowe informacje o semimetalach topologicznych i badanych zjawiskach fizycznych, wystarczające ze względu na zawartość trzech publikacji składających się na dysertację. Zauważyłem we wprowadzeniu kilka nieścisłości:

- Odniesienie [19] na str. 2 jest niewłaściwe, praca ta opisuje konsekwencje przypadkowych przecięć pasm energetycznych, ale w żaden sposób nie odnosi się do równań Diraca i Weyla.
- W równaniu (1.1) Doktorant zamienił macierze α i β , a w konsekwencji macierz po prawej stronie równania ma niewłaściwą formę. Można ją przykładowo porównać z równaniem 111 na stronie 20 przeglądowej pracy Yoichi Ando z 2013 roku [DOI:10.7566/JPSJ.82.102001] albo z formą podanej dalej w dysertacji relacji energii i pędu. Z kolei, w owej relacji energii i pędu masa (m) powinna być podniesiona do kwadratu.

-
- Na str. 4 autor pisze o przeciwnych pozycjach pędu (sites of moment) zamiast punktach w przestrzeni pędu (points of momentum), a nieco dalej o symetrii obrotu wzdłuż osi z (powinno być „wokół osi z ”) – ten sam błąd widzimy w legendzie Ryciny 1.1.
 - Wielokrotnie dla energii i pola elektrycznego używane jest to samo oznaczenie E .
 - Podkreślając zalety badania współczynników termoelektrycznych (str. 18), Doktorant pisze niezbyt precyzyjnie, że siła termoelektryczna jest mierzona w otwartym obwodzie bez przepływu ładunku, a na kolejnej stronie opisuje jak Seebeck odkrył przepływ prądu elektrycznego w zamkniętym obwodzie zawierającym dwa przewodniki i gradient temperatury [80], a Callen dla zrozumienia tego zjawiska powiązał przepływ ładunku z przepływem entropii [81]. Nieco pogłębione wyjaśnienie mogłoby rozstrzygnąć tę sprzeczność.

W ostatniej części Wprowadzenia Doktorant przedstawia motywację i cel swoich badań, podkreśla jeszcze raz szczególne zalety pomiarów własności termoelektrycznych w polu magnetycznym: ich odporność na pojawianie się artefaktów oraz większą czułość (w stosunku do pomiarów elektrycznych) na zjawiska oczekiwane w semimetalach topologicznych. **Cel badawczy** jest nieco zawoalowany, ale łatwo można się domyśleć, że chodzi o potwierdzenie i wykorzystanie tych zalet w pomiarach dobrze zdefiniowanych materiałów topologicznych, i jednocześnie pogłębienie wiedzy na temat topologicznie nietrywialnych własności owych materiałów.

Część doświadczalna rozprawy rozpoczyna się (podrozdział 2.1) opisem technik otrzymywania monokryształów trzema metodami: transportu chemicznego, wzrostu z roztworu w topniku i epitaksji z wiązek molekularnych. Uważam, ją za zbędną, ponieważ Doktorant nie brał udziału w przygotowaniu monokryształów, a ich użycie tych metod zostało w dostatecznym stopniu opisane w każdym z trzech artykułów. Podrozdział 2.2 opisuje szczegółowo budowę i sposób użycia kriostatu helowego z magnesem nadprzewodzącym, a kolejne dwa (2.3 i 2.4) uchwytów używanych, odpowiednio, do pomiarów własności elektrycznych i termoelektrycznych. Dalej następują opisy pomiarów własności elektrycznych (2.5) oraz termoelektrycznych (2.6). Opisy te są bardzo szczegółowe i dowodzą, że Doktorant doskonale opanował odpowiednie techniki pomiarowe.

Dalej Doktorant prezentuje trzy publikacje składające się na dysertację.

Pierwsza z nich koncentruje się na zmianach (aż do zaniku, tzw. „*spin-zero effect*”) spinowego członu w równaniach opisujących **kwantowe oscylacje w związku TaAs₂**. Skutkiem tego jest stłumienie pierwszej i wzmocnienie drugiej harmonicznej w oscylacjach magnetooporu, siły termoelektrycznej, oporu Halla i współczynnika Nernsta. Co ciekawe, w TaAs₂ zjawisko to jest kontrolowane zmianami temperatury, najprawdopodobniej poprzez modyfikację sprzężenia spinowo-orbitalnego i wynikającą z niego zmianę współczynnika Landégo. **Jest to ważna praca**, po pierwsze dlatego że pokazuje to zjawisko poprzez szereg uzupełniających się pomiarów, wskazując na siłę zjawisk magneto-termo-elektrycznych,

a po drugie służy podkreśleniu roli współczynnika Landégo, który może skutkować ujemną wartością spinowego członu w równaniu Lifszycy-Kosewicza, a w efekcie pozornym odwróceniem fazy oscylacji kwantowych, które często mylnie jest przypisywane fazie Berry'ego i stanowi podstawę pozornych odkryć materiałów topologicznych. Konkluzje tej publikacji wydają się w pełni uzasadnione, ale mam następujące uwagi do opracowania i przedstawienia zebranych danych:

- Obserwowane wartości oporności Halla i oporu podłużnego są do siebie zbliżone. Wskutek niesymetrycznego położenia kontaktów ich mierzone wartości mogą na siebie wzajemnie wpływać. W pracy nie widzimy informacji o odpowiedniej antysymetryzacji i symetryzacji ich wartości ze względu na kierunek (znak) przyłożonego pola magnetycznego.
- Z tego samego powodu, właściwym byłoby użycie przewodności (w miejsce oporności) w modelu Drudego (równania 1 i 2), obliczonych poprzez odwrócenie tensora oporności, w przeciwnym razie należy podchodzić z rezerwą do uzyskanych wartości koncentracji i ruchliwości nośników ładunku.
- Kilukrotnie w tekście wzmiankowane są wyniki uzyskane w niskiej temperaturze 1,7 K, a nigdzie nie pokazano danych źródłowych otrzymanych w tej temperaturze.

Druga publikacja dotyczy anomalnych wkładów do oporności Halla i zjawiska Nernsta w ferromagnetyku CeAlSi. Anomalna oporność Halla ma różny znak, w zależności o kierunku przyłożonego pola magnetycznego względem kierunku łatwego uporządkowania magnetycznego, gdy pole jest przyłożone wzdłuż osi łatwej obserwowane są jej silne zmiany w funkcji temperatury, również w stanie paramagnetycznym. Zmiany te i towarzyszące im zmiany zjawiska Nernsta są dobrze opisane prostym modelem zakładającym obecność dwóch punktów Weyla w sąsiedztwie poziomu Fermiego. W tej pracy Autorzy podkreślili konieczność antysymetryzacji i symetryzacji odpowiednich danych. Ponieważ oporność podłużna jest około 10 razy większa niż oporność Halla użycie uproszczonego wzoru (6) do obliczenia przewodności wydaje się uzasadnione.

Mam natomiast wątpliwości co do sposobu odseparowania anomalnej składowej oporności Halla. Dopasowania przedstawione na Ryc. 3 (a i b) z pewnością nie zostały wykonane metodą najmniejszych kwadratów (w obu przypadkach odręcznie narysowałbym proste lepiej pasujące do danych eksperymentalnych niż czerwone przerywane linie na tym rysunku). Skutkiem takiego dopasowania wydaje się być dziwny spadek anomalnej składowej w polach powyżej 9 Tesli dla temperatur ≤ 12 K (Ryc. 3c). Dziwny jest także brak danych z najniższych temperatur (1,7 K) dla $B \parallel c$, nie wiadomo dla jakich wielkości pola magnetycznego otrzymano przewodności i współczynnik Nernsta pokazane na Ryc. 5. Szkoda, że na Ryc. 6 (d-f) nie ograniczono do zakresu energii $\pm 0,2$ eV, bo dużo lepiej widoczne byłyby ważne przecięcia i minima pasm w pobliżu poziomu Fermiego. Sądzę, że mimo tych niedoskonałości wyniki pracy są poprawne, a jej konkluzje cenne, bo wskazują na silną rolę topologii pasm dla anomalnych składowych oporności Halla i zjawiska Nernsta.

Ostatnia, **trzecia publikacja** opisuje magnetoopór i magneto-termosiłę szarej cyny (α -Sn) przygotowanej w formie epitaksjalnej warstwy przygotowanej na podłożu, które zapewniło taką deformację struktury krystalicznej by materiał był w stanie semimetalu Diraca. Przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego znosi degenerację punktów Diraca, zmieniając każdy w parę punktów Weyla. Ich obecność prowadzi do tzw. pompowania ładunku między punktami Weyla o przeciwnej chiralności. Gdy pole magnetyczne jest przyłożone wzdłuż kierunku prądu elektrycznego lub cieplnego, owo pompowanie manifestuje się w formie anomalii chiralnej – dodatkowego wkładu do przewodnictwa elektrycznego albo termosiły. Takie dodatkowe udziały zostały zaobserwowane i opisane w publikacji Doktoranta i współautorów, która ukazała się w *Physical Review B* (doi: 10.1103/PhysRevB.109.245135). Pokazano też jak te udziały zanikają w wysokiej temperaturze, a także bardzo szybko, gdy zmieniany jest kierunek przyłożonego pola. Użycie termosiły do demonstracji anomalii chiralnej pozwala wykluczyć rolę możliwych artefaktów spowodowanych niedoskonałym układem kontaktów na próbce przy pomiarze magnetooporu. Dane doświadczalne wsparte są wynikami obliczeń teoretycznych pokazujących ujemny magnetoopór oraz temperaturową zależność czasu rozpraszania między punktami Weyla zgodną z danymi doświadczalnymi. Jakość zaprezentowanych w publikacji danych eksperymentalnych nie budzi moich zastrzeżeń, ale mam kilka pytań dotyczących ich interpretacji, a także obliczeń teoretycznych:

- Jak otrzymano „przewodność Drudego” (równanie 2, Ryc. 5a)? Koncentracja nośników w szarej cynie jest raczej niska, co zapewne skutkuje znaczną opornością Halla. Czy nieuwzględnienie jej w obliczaniu przewodności podłużnej nie mogło być dodatkowym powodem trudności w separacji jej części nieoscyłacyjnej?
- Jak pogodzić ze sobą spełnianie przez przewodność równania 2, a przez siłę termoelektryczną równania 3, w bardzo różnych zakresach przyłożonego pola magnetycznego (odpowiednio: 7–10 T i 10–14 T)? Przecież oba równania opisują liniowe zależności od B^2 , wywołane tą samą anomalią chiralną.
- Dlaczego obliczenia DFT przeprowadzono dla struktury tetragonalnej (takiej jaką ma biała cyna, β -Sn)? Wnioskuje to z formy strefy Brillouina pokazanej na Ryc. 3c. Badana przed Doktoranta cyna szara (α -Sn) ma regularną strukturę ściennie centrowaną (taką jak diament) i taka struktura była rozpatrywana w pracy [32] opisującej pojawianie się topologicznej fazy Diraca pod wpływem deformacji.

Szkoda, że w publikacji nie pokazano zależności termosiły od pola magnetycznego dla temperatur poniżej 30 K. Ryc. 3b sugeruje, że punkt Diraca pojawia się mniej więcej w połowie odległości między punktami Γ a Z, co jak widać w panelu 3a nie jest prawdą. Ciekawe, że ani Autorzy, ani recenzenci *Phys. Rev. B* nie zauważyli, że uzupełniające ryciny S1d i S4 są praktycznie identyczne.

Wszystkie powyższe uwagi i wątpliwości nie odbierają trzem przedstawionym publikacjom wartości ani nie umniejszają ich znaczenia. Doktorant jest ich współautorem lecz nie można mu przypisać pełnej odpowiedzialności za owe niedoskonałości. Moim obowiązkiem jako recenzenta jest zwrócić na nie uwagę, ale nie umniejsza to mojej ogólnej wysokiej oceny dysertacji.

Część którą Doktorant przygotował samodzielnie jest bardzo dobrze zredagowana, jednak zaskakująco często pojawiają się w niej błędy gramatyczne, takie jak niewłaściwe użycie przymków albo niezgodność liczby podmiotu i orzeczenia, które niekiedy utrudniają zrozumienie tekstu. Dobór bibliografii jest trafny i wskazuje na dobrą znajomość zagadnień adekwatnych do tematyki dysertacji, a spis cytowanych prac został przygotowany wyjątkowo starannie.

Doktorant wykonał samodzielnie wszystkie pomiary magneto-transportowe (magnetooporu, zjawiska Halla, siły termoelektrycznej, zjawiska Nernsta) oraz przeprowadził analizę uzyskanych wyników. W załączonym oświadczeniu nie podkreślił, że pomiary własności magnetycznych CeAlSi na magnetometrze SQUID-owym wykonał nie on, lecz A. Lynnyk (taką informację widzimy w jego Oświadczeniu). Jednak wyniki tych pomiarów znalazły się w materiałach uzupełniających (*Supplemental material Fig. S3*) więc to przeoczenie nie wpływa znacząco na ocenę wkładu Doktoranta. Z oświadczeń przedstawionych przez pozostałych Autorów publikacji składających się na dysertację wynika jednoznacznie, że **jego udział był dominujący zarówno w zebraniu i analizie wyników**, jak i napisaniu manuskryptów (jest pierwszym autorem wszystkich trzech).

Podsumowanie

Omówiona Rozprawa jest wartościowa i pokazuje, że Doktorant zrealizował cel badawczy, który sobie postawił. Niewątpliwie Doktorant włożył znaczny wysiłek w wykonanie opisanych pomiarów i opracowanie wyników, nabywając przy tym wielu umiejętności nieodzownych w warsztacie fizyka. Rozprawa prezentuje dobrą ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Skutkiem Rozprawy jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a dane opisane w jej części znalazły się w trzech publikacjach, których współautorem jest Doktorant. Publikacje te zostały zrecenzowane i opublikowane w cieszących się dużą renomą czasopismach *Journal of Physics and Chemistry of Solids* i *Physical Review B* (2 artykuły). Dlatego uważam, że oceniana rozprawa spełnia wymagania Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. 2018 poz. 1668, tekst jednolity z dnia 10 marca 2023 r) i wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Wrocław, 16 września 2024

Piotr Wiśniewski
Prof. dr hab., prof. INTiBS PAN