

**Ocena rozprawy doktorskiej mgr. Grzegorza P. Mazura
nt. *Zero-energy modes in ferromagnetic topological crystalline insulators***

Trwająca od kilkunastu lat fascynacja środowiska naukowego problematyką izolatorów i semimetali topologicznych wynika w pierwszym rzędzie z natury ich unikatowych charakterystyk fizycznych, których intensywne badania owocują rozwojem nowej gałęzi fizyki, zwanej fizyką materii topologicznej, ale też wiąże się z prognozowanym wykorzystaniem własności tych materiałów w wielu nowoczesnych obszarach techniki i technologii, poczynając od spintroniki, poprzez zieloną energetykę, do zastosowań w komputerach kwantowych.

Zespoły badawcze Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, a w szczególności te skupione w Międzynarodowym Centrum Badawczym MagTop, są niekwestionowanymi pionierami i liderami w skali światowej w obszarze badań jednej z ważnych klas materiałów topologicznych, nazwanych w literaturze krystalicznymi izolatorami topologicznymi (ang. topological crystalline insulator; TCI). W materiałach tych metaliczne stany na powierzchni izolatora (w rzeczywistości półprzewodnika) są topologicznie chronione poprzez odpowiednią symetrię sieci krystalicznej. Istnienie układów TCI zostało przewidziane teoretycznie przez Liang Fu w roku 2011, a już rok później zespół z IF PAN, kierowany przez prof. dr. hab. Tomasza Story, wykazał tworzenie się stanów TCI w półprzewodnikach $Pb_{1-x}Sn_xSe$, badanych wcześniej w Warszawie ze względu na ich interesujące charakterystyki termoelektryczne i spektroskopowe. Obecność nietrywialnych stanów elektronowych w tych materiałach została odkryta za pomocą pomiarów kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoelektronów, wspomaganą obliczeniami struktury pasmowej z pierwszych zasad. Wyniki przedstawione w znakomicie cytowanej publikacji w *Nature Materials*, stała się podstawową referencją w badaniach TCI realizowanych przez inne grupy badawcze na świecie, jak też stanowiła punkt wyjścia do kolejnych prac Kolegów i Koleżanek z IF PAN dotyczących tych i pokrewnych materiałów TCI.

Przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska mgr. Grzegorza Mazura przedstawia fragment kompleksowych badań monokryształów wybranych półprzewodników typu IV-VI, prowadzonych obecnie w IF PAN w celu pełnego scharakteryzowania i dogłębnego zrozumienia ich niezwykłych własności fizycznych

związanych o obecnością na ich powierzchni nietrywialnych stanów topologicznych. Praca doktorska wykonana została pod kierunkiem prof. dr. hab. Macieja Sawickiego oraz dr. Krzysztofa Dybko, pełniącego rolę promotora pomocniczego. Podstawowym zadaniem postawionym przed Doktorantem było zbadanie anomalii w przewodnictwie różniczkowym dI/dV w okolicy zerowego napięcia (ang. zero bias conductance peak; ZBCP), zaobserwowanych dla niektórych kryształów utworzonych na bazie krystalicznego izolatora topologicznego SnTe, a przypominających swoim kształtem zachowania niekonwencjonalnych nadprzewodników, w tym nadprzewodników topologicznych. Materiałami zbadanymi przez mgr. Mazura były monokryształy roztworów substytucyjnych $Pb_{1-y}Sn_yTe$ ($y = 0, 0.2, 0.8, 1$) oraz $Pb_{1-y-x}Sn_yMn_xTe$ ($x = 0.03, y = 0.67$ oraz $x = 0.10, y = 0.74$). Tylko dla tych dwóch ostatnich układów, ze względu na obecność manganu, można było spodziewać się silnych własności magnetycznych, a zatem przyjęty tytuł rozprawy doktorskiej „Zero-energy modes in **ferromagnetic** topological crystalline insulators” nie wydaje się w pełni adekwatny do jej zawartości. Uwaga ta staje się tym bardziej uzasadniona, iż jednym z wniosków pracy wykonanej przez Doktoranta jest brak korelacji pomiędzy ferromagnetyzmem, a wystąpieniem efektu ZBCP.

Kryształy zbadane w ramach pracy doktorskiej zostały zsyntezowane metodą selektywnego wzrostu z fazy gazowej lub techniką Bridgmana oraz dogłębnie scharakteryzowane za pomocą rentgenografii strukturalnej (dyfrakcja proszkowa, wysokorozdzielcza dyfrakcja na monokryształach) i mikroskopii strukturalnej (wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia tunelowa, spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii, mikroskopia sił atomowych). Prace te zostały wykonane w IF PAN przez współpracowników Doktoranta. Następnie określone zostały ich niskotemperaturowe własności magnetyczne (namagnesowanie, podatność magnetyczna stało- i zmiennoprądowa) i transportowe (opór elektryczny, współczynnik Halla). Podstawową metodą badawczą zastosowaną w rozprawie były pomiary spektroskopowe przewodnictwa elektrycznego z wykorzystaniem kontaktów punktowych utworzonych na powierzchni kryształów poprzez kropelkę pasty srebrnej (ang. soft point contact spectroscopy; soft-PCS). Choć w tekście rozprawy nie ma jednoznacznego stwierdzenia tego faktu, w sposób pośredni można wnosić, że wykonawcą wszystkich przedstawionych pomiarów magnetycznych i transportowych oraz autorem wszystkich analiz uzyskanych przez siebie wyników był Doktorant.

Główne rezultaty przeprowadzonych badań eksperymentalnych to wykazanie, iż efekt ZBCP pojawia się jedynie dla kryształów półprzewodnikowych IV-VI z topologicznie nietrywialną strukturą elektronową (układów TCI) i jest on niezależny od ich charakterystyk magnetycznych (jest jakościowo podobny dla dia-, para-, oraz ferromagnetyków). Analizując możliwe mikroskopowe źródła występowania anomalii ZBCP w materiałach nie wykazujących objętościowego nadprzewodnictwa, Doktorant wykluczył obecność wytrąceń w badanych próbkach obcych faz

nadprzewodnikowych. Pokazał też, że obserwowany efekt nie ma charakteru dwuwymiarowego, oczekiwanego dla międzypowierzchni TCI/metal lub zespołów dyslokacji powierzchniowych. Zamiast tego wskazał, iż anomalie w przewodnictwie różniczkowym badanych materiałów można przypisać obecności stopni atomowych na powierzchni kryształów, na których bądź pojawia się w niskich temperaturach nadprzewodnictwo jednowymiarowe (przypominające efekt w skręconym dwupłaszczyznowym grafenie), bądź też ZBCP sygnalizuje związane z nimi kolektywne niskoenergetyczne wzbudzenia elektronowe wynikające z tworzenia się ścian domenowych pomiędzy obszarami opisywanymi przez inne niezmienniki topologiczne (scenariusz zaproponowany w ubiegłym roku przez Brzezickiego, Wysokińskiego i Hyarta).

W swojej rozprawie doktorskiej mgr Grzegorz Mazur wskazał, iż jej zawartość została przedstawiona w manuskrypcie zamieszczonym w grudniu ubiegłego roku na stronach depozytorium arXiv.org: cond-mat (spełniając obowiązek recenzenta muszę zauważyć, iż pierwsza wersja tego opracowania pochodzi z 12 września 2017 roku). Przed kilkoma dniami, praca ta została opublikowana na łamach Physical Review B w prestiżowej sekcji Rapid Communications [Phys. Rev. B 100, 041408(R) (2019)]. Co warte podkreślenia, artykuł ukazał się z sygnaturą Editors' Suggestion, co wskazuje na najwyższą ocenę przedstawionych w nim treści w opiniach sporządzonych przez recenzentów. Choć publikację firmuje aż dwunastu autorów z IFM PAN, Doktorant jest w niej pierwszym autorem, co można uznać za odzwierciedlenie Jego wiodącej roli w jej powstaniu.

Rozprawa doktorska mgr. Grzegorza Mazura została napisana w języku angielskim. Stanowi ją 113 stron tekstu, podzielonego na cztery rozdziały, oraz 4-stronicowy załącznik przedstawiający dotychczasowe osiągnięcia naukowe Autora w postaci współautorstwa publikacji i prezentacji konferencyjnych, jak też informacji o dwóch kierowanych przez siebie projektach badawczych. Rozprawa zawiera 62 ilustracje oraz 4 tabele, których wykazy znajdują się na początku opracowania. Lista referencji zamieszczona na końcu rozprawy obejmuje 185 pozycji literaturowych.

Rozprawa cechuje się należyłą szatą graficzną. Rysunki i tabele są w większości przejrzyste i czytelne, z podpisami dobrze opisującymi ich zawartość. Teksty są napisane ogólnie dobrym językiem angielskim, choć Autor nie ustrzegł się zarówno potknięć o charakterze pomyłek drukarskich, jak też błędów gramatycznych i interpunkcyjnych. Rażą częste przypadki niewłaściwego użycia przedimków, np. nieomal każdorazowo przy odwoływaniu się do rysunków. W niektórych zdaniach brakuje pojedynczych słów, w kilku – większych fragmentów. Ze względu na stosunkowo dużą ilość tego typu uchybień językowych powstrzymam się przed ich przytaczaniem w niniejszej recenzji, a jedynie pozwolę sobie na zasugerowanie

Doktorantowi, aby przeprowadził skrupulatne porównanie tekstu rozprawy z własną publikacją w Phys. Rev. B, która przedstawia te same treści opisane znakomitym językiem angielskim, wolnym od jakichkolwiek potknięć.

Rozdział pierwszy rozprawy otwiera doskonale opracowany fragment przedstawiający motywację podjęcia badań spektroskopii kontaktu punktowego dla układów na bazie krystalicznego izolatora topologicznego SnTe. Ujęcie tematu, jak i bogactwo literatury cytowanej tu przez Doktoranta świadczą o Jego szerokiej wiedzy i świetnym przygotowaniu merytorycznym do realizacji swojej pracy doktorskiej. W dalszej części następuje przegląd zagadnień związanych z podstawami fizyki izolatorów topologicznych. Z natury rzeczy, celowość wyboru poszczególnych tematów i poziom ich prezentacji w tego typu opracowaniu jest sprawą subiektywną, ale ogólnym wyznacznikiem powinno być bezpośrednio wykorzystanie przedstawianych informacji w zasadniczej części rozprawy. Dlatego też można mieć wątpliwości, czy zawarte tu bardzo obszerne, podręcznikowe omówienie klasycznego zjawiska Halla oraz kwantowego zjawiska Halla było rzeczywiście uzasadnione (żaden z przytoczonych 32 wzorów nie został wykorzystany w rozprawie). Uważam, że wystarczyłoby dużo bardziej zwięzła prezentacja obu efektów, np. na poziomie kolejnych podrozdziałów dotyczących kwantowego spinowego efektu Halla i eksperymentalnych realizacji dwu- oraz trójwymiarowych izolatorów topologicznych. Obiektem badań Doktoranta były układy TCI, a zatem ich dogłębny opis w rozprawie znajduje swoje mocne uzasadnienie, nawet jeśli takie aspekty magnetotransportu elektronowego w tych materiałach jak słaba antylokalizacja, czy oscylacje kwantowe są tematami pobocznymi dla przedmiotu rozprawy. Podobnie ocenić należy zawartość rozdziałów poświęconych półprzewodnikom IV-VI i ich domieszkowaniu magnetycznymi jonami manganu. Sądzę, że umiejscowienie tych podstawowych informacji na samym końcu pierwszej części rozprawy nie było najszcześniejsze, bowiem liczne odniesienia do własności materiałów IV-VI pojawiły się już wcześniej i dla czytelnika byłyby one łatwiejsze do recepcji po lekturze tekstów im poświęconych. Inną krytyczną uwagą odnoszącą się do struktury rozprawy jest nieumieszczenie w części wstępnej wszystkich informacji zawartych w Rozdziale 2.2, czy też obszernych fragmentów Rozdziału 4.1.2 („How to estimate the energy gap”), które przedstawiają podstawy spektroskopii kontaktu punktowego, opracowane na podstawie literatury przedmiotu.

W opisie technik eksperymentalnych mgr Mazur zaprezentował podstawowe informacje na temat wykorzystanych w pracy doktorskiej urządzeń pomiarowych: magnetometru squidowego MPMS firmy Quantum Design i chłodziarki rozcieńczalnikowej TRITON firmy Oxford Instruments. Ta tym tle przedstawił swoje osiągnięcia konstruktorskie polegające na zaprojektowaniu i wykonaniu specjalnych uchwytów pomiarowych do badań przewodnictwa elektrycznego w krystalic MPMSa

oraz doposażeniu stanowisk komercyjnych o przyrządy zewnętrzne i odpowiednie protokoły pomiarowe, umożliwiające jednoczesną akwizycję charakterystyk prądowo-napięciowych I-V i przewodnictwa różniczkowego dI/dV . Zakres prac technicznych wykonanych przez Doktoranta świadczy o jego sprawności manualnej, pomysłowości i wiedzy z zakresu kriogeniki, elektroniki i metod programowania.

W kolejnej części rozprawy przedstawione są procedury otrzymywania monokryształów $Pb_{1-y}Sn_yTe$ i $Pb_{1-y-x}Sn_yMn_xTe$ oraz wyniki pomiarów ich własności strukturalnych, magnetycznych i elektrycznych. Według informacji zamieszczonych w poszczególnych fragmentach pracy, zarówno syntezy, jak i badania strukturalne odbyły się bez bezpośredniego udziału Doktoranta, który jednakże osobiście wykonał pomiary oporu elektrycznego, efektu Halla, namagnesowania i podatności zmiennoprądowej. Odnosząc się zatem tylko do badań własności fizycznych można żałować, że w rozprawie nie zostało pokazanych więcej wyników otrzymanych przez Niego samodzielnie. Analiza przedstawionych rezultatów nasuwa następujące spostrzeżenia:

1. istotna byłaby znajomość temperaturowych zmian koncentracji i ruchliwości nośników ładunku w badanych kryształach – podane dane dotyczą jedynie temperatury pokojowej;
2. nie jest prawdziwe stwierdzenie na str. 64 mówiące o tym, że dla każdego metalicznego magnetyka obserwuje się wzrost oporu w pobliżu temperatury Curie – może ono co najwyżej dotyczyć konkretnej klasy materiałów badanych przez Doktoranta;
3. nie jest jasne jak zależność temperaturowa oporu kryształów $Pb_{1-y}Sn_yTe$ zmienia się ze wzrostem koncentracji cyny oraz czy opór kryształu $Pb_{0.16}Sn_{0.74}Mn_{0.10}Te$ wykazuje różnice względem $R(T)$ kryształu $Pb_{0.30}Sn_{0.67}Mn_{0.03}Te$ w temperaturach wyższych niż bezpośrednie sąsiedztwo T_C ;
4. jakie jest źródło silnie nieliniowego zachowania oporu $Pb_{0.2}Sn_{0.8}Te$ powyżej 200 K? czy jest to efekt powtarzalny dla innych próbek tego materiału? czy obserwuje się go dla kryształów o innych składach?;
5. jeśli różnica w wynikach $M(T)$ uzyskanych dla $Pb_{0.30}Sn_{0.67}Mn_{0.03}Te$ przy różnym sposobie montażu próbki wynika z wkładów od naczynia pomiarowego (sample holder), to dlaczego widziana jest ona tylko poniżej T_C ?;
6. analiza Curie-Weissa podatności magnetycznej związków $Pb_{0.30}Sn_{0.67}Mn_{0.03}Te$ i $Pb_{0.16}Sn_{0.74}Mn_{0.10}Te$ została przeprowadzona tylko do 100 K; dlaczego nie została rozciągnięta do wyższych temperatur (użyty magnetometr MPMS zapewniał możliwość pomiarów do 400 K)?;
7. interesujące byłoby poznanie szerokości pętli histerezy magnetycznej w $T = 1.8$ K dla kryształu $Pb_{0.16}Sn_{0.74}Mn_{0.10}Te$, który porządkuje się ferromagnetycznie w temperaturze znacznie wyższej niż $Pb_{0.30}Sn_{0.67}Mn_{0.03}Te$;

8. czy dla kryształów $\text{Pb}_{0.30}\text{Sn}_{0.67}\text{Mn}_{0.03}\text{Te}$ podatność zmiennoprądowa $\chi'(T)$ wygląda podobnie do danych uzyskanych dla związku $\text{Pb}_{0.16}\text{Sn}_{0.74}\text{Mn}_{0.10}\text{Te}$?
9. czy temperaturowe zależności urojonej składowej podatności zmiennoprądowej kryształów $\text{Pb}_{1-y-x}\text{Sn}_y\text{Mn}_x\text{Te}$ odzwierciedlają ich ferromagnetyczny charakter?;

Ponadto, z obowiązku recenzenta, muszę zauważyć następujące niedociągnięcia natury redakcyjnej:

1. w tekście jak i podpisie Rys. 3.8 mówi się o oporze właściwym kryształów choć rysunki przedstawiają opór mierzonych próbek;
2. percepcja opisu wyników uzyskanych dla $\text{Pb}_{1-y-x}\text{Sn}_y\text{Mn}_x\text{Te}$ byłaby łatwiejsza gdyby znane były wartości temperatury Curie w tych związkach (informacja ta pojawia się dopiero na kolejnych stronach);
3. brak jest odniesień do Rys. 3.9 i Rys. 3.10, w miejscach gdzie omawiane są treści przez nie ilustrowane;
4. na Rys. 3.11a, formuła $\text{Pb}_{0.16}\text{Sn}_{0.74}\text{Mn}_{0.10}\text{Te}$ napisana jest z inną niż przyjęta kolejnością składników;
5. ze względu na przyjęte ograniczenia skali obu osi, Rys. 3.12a niedostatecznie ilustruje działanie prawa Curie-Weissa do $T = 100$ K opisane w tekście;
6. na Rys. 3.12a występuje błąd w zapisie formuły chemicznej $\text{Pb}_{1-y-x}\text{Sn}_y\text{Mn}_x\text{Te}$; brakuje na nim również specyfikacji wartości indeksu y dla obu próbek;
7. formuły chemiczne umieszczone w poszczególnych panelach Rys. 3.13 nie odnoszą się do wszystkich danych na nich zamieszczonych; w przypadku próbek $\text{Pb}_{1-y-x}\text{Sn}_y\text{Mn}_x\text{Te}$ brakuje ponadto specyfikacji wartości indeksu y .
8. Rys. 3.13b został pominięty w tekście; dane $M(H)$ zmierzone na kryształach $\text{Pb}_{0.30}\text{Sn}_{0.67}\text{Mn}_{0.03}\text{Te}$ i pokazane na tym rysunku różnią się od zamieszczonych na Rys. 3.12c, tak co do wartości namagnesowania w $T = 1.8$ K w polu 20 mT, jak i kształtu izotermy w polach niższych.

Zasadnicza część rozprawy doktorskiej mgr. Grzegorza Mazura została poświęcona charakterystykom przewodnictwa różniczkowego, wyznaczonym za pomocą techniki soft-PCS, dla trzech kryształów IV-VI z obszaru TCI: $\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{Te}$, $\text{Pb}_{0.30}\text{Sn}_{0.67}\text{Mn}_{0.03}\text{Te}$ i $\text{Pb}_{0.16}\text{Sn}_{0.74}\text{Mn}_{0.10}\text{Te}$. O ile ten pierwszy jest diamagnetykiem, to dwa pozostałe wykazują uporządkowanie ferromagnetyczne w niskich temperaturach. Uzyskane spektra dI/dV wykazały obecność efektu ZBCP niezależnie od stanu magnetycznego tych materiałów. Ponadto, co wydaje mi się szczególnie ważne i intrygujące, dla związku $\text{Pb}_{0.16}\text{Sn}_{0.74}\text{Mn}_{0.10}\text{Te}$ pomiar w reżimie balistycznym wykazał rozszczepienie ZBCP na dwa maksima, charakterystyczne dla zjawiska odbicia Andreeva w złączach metal/nadprzewodnik. Podstawowym rezultatem jest stwierdzenie, że ZBCP tworzy się wewnątrz przerwy energetycznej, wyznaczonej przez minima w przewodnictwie różniczkowych, której szerokość zmienia się w funkcji temperatury i pola magnetycznego w sposób przewidziany przez teorię nadprzewodnictwa BCS. Lektura tej części pracy nasuwa szereg pytań, a nawet

pewnych wątpliwości, co do poprawności wyciąganych wniosków. Podnieść należy następujące kwestie:

1. opisując wyniki uzyskane dla kryształów $Pb_{1-y}Sn_yTe$ Doktorant nie przeprowadził porównania danych dI/dV uzyskanych dla $Pb_{0.2}Sn_{0.8}Te$ z zachowaniem związku wyjściowego $SnTe$ (nie ma analizy wyników własnych, ani odniesienia do wyników literaturowych);
2. zależność $\Delta(T)$ dla $Pb_{0.2}Sn_{0.8}Te$ pokazana na Rys. 4.4b zapewne została skonstruowana na podstawie danych pomiarowych uzyskanych w reżimie balistycznym (przedstawionych na Rys. 4.1), jest jednak niejasne w jaki sposób uzyskano zależność $\Delta(H)$ dla tego związku (Rys. 4.4c), skoro wyniki zilustrowane na Rys. 4.1c pochodzą z reżimu termicznego (w przedmiotowej publikacji Doktoranta w *Phys. Rev. B* jest to wyraźnie powiedziane), tj. teoretyczne pozbawione informacji o przerwie energetycznej;
3. nie jest jasne skąd pochodzą dane $\Delta(T)$ na Rys. 4b oraz $\Delta(H)$ na Rys. 4c dla kryształu $Pb_{0.30}Sn_{0.67}Mn_{0.03}Te$ – być może te pierwsze zostały wyekstrahowane z pomiarów pokazanych na Rys. 4.2a, ale pochodzenie drugich jest niewiadome;
4. na str. 80 pojawia się stwierdzenie, że przerwa energetyczna $\Delta(T,H)$ jest ograniczona maksymalną temperaturą krytyczną $T_c = 4.5$ K i maksymalnym polem krytycznym $\mu_0 H_c = 1.9$ T, jednak dane eksperymentalne przedstawione na rysunkach wskazują na inne wartości tych parametrów;
5. na str. 80 mowa jest o anomalii typu „kink” w zależności temperaturowej oporu kontaktów w limicie $V = 0$, występującej w temperaturze krytycznej T_c , jednak dla próbki $Pb_{0.30}Sn_{0.67}Mn_{0.03}Te$ nie widać takiej anomalii na Rys. 4.4a, co nie zostało skomentowane przez Doktoranta;
6. jak wynika z Rys. 4.4b, formuła BCS nie potrafi opisać dobrze zależności $\Delta(T)$ próbki $Pb_{0.16}Sn_{0.74}Mn_{0.10}Te$ w pobliżu temperatury krytycznej – obserwacja ta nie została należycie skomentowana w tekście rozprawy;
7. wyniki pokazane na Rys. 4.4c pokazują, że formuła BCS nie opisuje zależności $\Delta(H)$ wyznaczonej dla $Pb_{0.16}Sn_{0.74}Mn_{0.10}Te$ w polach słabszych niż 1 T; ponadto w tekście brak jest komentarza na temat obecności stopnia w przebiegu $\Delta(H)$ w pobliżu pola 0.8 T;
8. zależności $\Delta(T)$ w $Pb_{0.16}Sn_{0.74}Mn_{0.10}Te$ pokazane na Rys. 4.4d pochodzą z danych pomiarowych uzyskanych w reżimie termicznym, a zatem można mieć poważne wątpliwości czy rzeczywiście odnoszą się do szerokości przerwy energetycznej widzianej w reżimie balistycznym; tym niemniej, Autor używa tego samego symbolu Δ i dane $\Delta(T)$ analizuje za pomocą formuły BCS;
9. jako argument przemawiający za tym, iż niezależnie od reżimu transportu minima w dI/dV obserwowane dla badanych kryształów wyznaczają szerokość przerwy energetycznej (a nie są efektem procesów termicznych), przytoczona jest na str. 86 ich niezależność od oporu kontaktów; należy jednak zwrócić uwagę, że charakterystyki spektralne (wysokość ZBCP, „rozszczenie Andreeva”) również

- okazały się nie korelować z wartością oporu kontaktów (w sprzeczności z ogólnym oczekiwaniem dla techniki PCS), co bardzo osłabia użytą argumentację;
10. efekt magnetycznej anizotropii, diskutowany w podrozdziale 4.1.3, powinien być zbadany w reżimie balistycznym, aby usunąć wszelkie wątpliwości co do rzeczywistego pochodzenia struktur w przewodnictwie różniczkowym;
 11. dane dI/dV zademonstrowane na Rys. 4.8b uzyskane dla pola magnetycznego przyłożonego prostopadle do płaszczyzny próbki $Pb_{0.16}Sn_{0.74}Mn_{0.10}Te$ różnią się od pokazanych na Rys. 4.4c i 4.4d dla tej samej konfiguracji pola;
 12. na str. 87 rozprawy pojawia się po raz pierwszy sugestia, że struktury badane przez Doktoranta na powierzchni monokryształów $Pb_{1-y}Sn_yTe$ i $Pb_{1-y-x}Sn_yMn_xTe$ mają charakter jednowymiarowy; ta hipoteza jest zasadniczo ważna dla końcowej interpretacji wszystkich uzyskanych przez Niego wyników, lecz sposób wnioskowania w przedmiotowym fragmencie rozprawy wydaje się nieoczywisty.

W omawianej części rozprawy doktorskiej pojawiło się również szereg niedociągnięć redakcyjnych:

1. w pierwszym akapicie na str. 77 trzykrotnie występują błędne odniesienia do Rys. 4.3 zamiast Rys. 4.2;
2. skala przyjęta na Rys. 4.2a utrudnia obserwację ewolucji temperaturowej efektu ZFPC w próbce $Pb_{0.30}Sn_{0.67}Mn_{0.03}Te$, jak też zmian w szerokości szczeliny energetycznej;
3. krótka wzmianka o Rys. 4.2d (str. 78) pojawia się dopiero na str. 92;
4. brakuje wyczerpującego opisu poszczególnych paneli na Rys. 4.3;
5. nie zdefiniowano sposobu normalizacji dI/dV_N zastosowanej na Rys. 4.3a
6. na Rys. 4.2a, 4.3a, 4.4, 4.8, 4.11a brak jest specyfikacji wartości indeksu y
7. nie zdefiniowano znaczenia symbolu R_{Onset} użytego na Rys. 4.4a;
8. na Rys. 4.4a występuje błąd w zapisie formuły chemicznej $Pb_{1-y-x}Sn_yMn_xTe$;
9. w podpisie Rys. 4.4b i 4.4c zamieniono miejscami odniesienia do zależności Δ od temperatury i od pola magnetycznego;
10. nie zostały podane wartości współczynnika C wyznaczonego z formuły BCS dla zależności $\Delta(T)$ przedstawionych na Rys. 4.4d;
11. na str. 83, parametr Δ został zdefiniowany jako maksimum w dI/dV ;
12. na str. 84, indeksy w symbolach T_c i H_c są napisane dużymi literami;
13. nie jest jasne skąd pochodzą dane w Tabeli 4.1; użyte tam symbole $C_{Thermal}$ oraz $C_{Ballistic/Intermediate}$ nie zostały poprawnie zdefiniowane;
14. opis wyników pokazanych na Rys. 4.8 jest nader zdawkowy;
15. przytoczone na Rys. 4.9 dane literaturowe dla złącza Ag/TaAs nie zostały należycie skomentowane w tekście;
16. Rys. 4.15 powinien być ulokowany na str. 97 bowiem ilustruje treści przedstawione w Rozdziale 4.2.1 (znajduje się na końcu kolejnego rozdziału); z

tego samego powodu, Rys. 4.20 powinien być umieszczony na str. 105 w obrębie Rozdziału 4.2.4;

17. poza pierwszym akapitem na str. 97 pozostałe treści nie mieszczą się w temacie Rozdziału 4.2.2, a dotyczą zagadnień rozważanych w poprzednim rozdziale;
18. ilustracje przynależne do Rys. 4.17 i Rys. 4.18 zostały zamienione miejscami;
19. w tekście nie ma odnośnika do Rys. 4.19 i stosownego opisu jego zawartości (pierwsze dwa zdania w Rozdziale 4.2.4 są co najwyżej wstępem do niego);
20. treści przedstawione na str. 109 i 110 powinny stanowić odrębny podrozdział, bowiem stanowią podsumowanie wszystkich scenariuszy mogących wyjaśniać widma soft-PCS zmierzone dla badanych kryształów, a nie tylko tego scenariusza, którego dotyczy Rozdział 4.2.5.

W dyskusji rezultatów swoich pomiarów przewodnictwa różniczkowego mgr Grzegorz Mazur rozważył możliwe mechanizmy mikroskopowe, które potencjalnie mogłyby prowadzić do obserwowanych zachowań. W oparciu o wyniki innych badań, wykluczył najbardziej trywialne scenariusze i pozostawił dwa najbardziej prawdopodobne (wymieniam je na wstępie recenzji), związane z obecnością jednowymiarowych stopni atomowych na powierzchni badanych kryształów. Zwięzłej prezentacji koncepcji teoretycznych towarzyszy dobry przegląd bieżącej literatury im poświęconej.

Oceniając merytoryczną wartość rozprawy doktorskiej mgr. Grzegorza Mazura należy podkreślić fakt przeprowadzenia przez Doktoranta nietrywialnych i często bardzo trudnych w praktycznej realizacji eksperymentów. Ich wykonanie świadczy o odwadze w podejmowaniu poważnych wyzwań badawczych i dużej sprawności manualnej. Doktorant udowodnił, że nie tylko biegle posługuje się nowoczesną aparaturą naukową, ale też potrafi umiejętnie modyfikować swój warsztat badawczy. Niewątpliwie, pomiary soft-PCS są niezwykle wymagającą techniką badawczą. Ich podstawowa trudność, z którą bezpośrednio zmierzył się Doktorant, polega na uzyskaniu stabilnego złącza punktowego w balistycznym reżmie transportu elektrycznego. W przypadku kryształów badanych materiałów IV-VI okazało się to w większości niemożliwe, a tym samym interpretacja charakterystyk przewodnictwa różniczkowego stała się niejednoznaczna (myślę tu np. o wyznaczaniu szerokości przerwy energetycznej z położeń minimów w dI/dV). Ponadto, uzyskiwany sygnał dI/dV okazał się mocno zależny od sposobu obróbki powierzchni badanego kryształu (kryształ łamany czy też trawiony), a wielkości efektu ZBCP i wartości parametrów krytycznych T_c , H_c zmieniały się od próbki do próbki. Co więcej były one bardzo czułe na proces starzenia kontaktów. Obserwacje te mogą prowadzić do podstawowej wątpliwości w jakim stopniu przedstawione w rozprawie wyniki są reprezentatywne dla kryształów z nominalnie tym samym składem chemicznym.

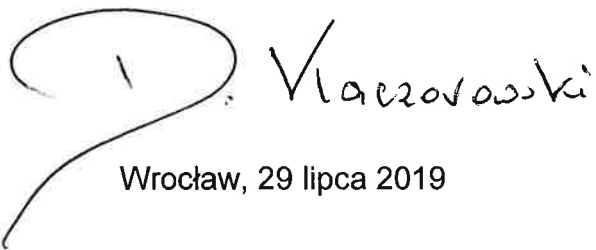
Choć moim zasadniczym zadaniem była ocena wartości naukowej rozprawy doktorskiej przedłożonej przez mgr. Grzegorza Mazura, trudno nie odnieść się do informacji o dotychczasowych osiągnięciach naukowych Doktoranta, przedstawionej w załącznikach do rozprawy. Wynika z nich, iż oprócz wspomnianej wyżej publikacji w Phys. Rev. B, stanowiącej trzon rozprawy, mgr Mazur jest współautorem dwóch innych artykułów, nie związanych bezpośrednio z tematem doktoratu. Jest to znakomita publikacja w Nature Communications z roku 2016, opisująca efekt magnetoelektryczny w monokryształach GaN domieszkowanych manganem, oraz praca w Physical Review Materials z maja br., dotycząca nadprzewodnictwa w monokryształach germanu domieszkowanego glinem i galem. Obie publikacje są firmowane przez kilkunastoosobowe zespoły badawcze, a Doktorant jest w nich jednym z dalszych autorów. Podczas realizacji doktoratu, mgr Mazur wziął udział w jeszcze dwóch innych projektach, których wyniki przedstawiono w manuskryptach będących obecnie na etapie recenzowania. Co godne zauważenia, lista publikacji Doktoranta obejmuje też prace z zupełnie innej dziedziny nauki, a mianowicie astrofizyki (jako student Uniwersytetu Warszawskiego, mgr Mazur opublikował w latach 2013-2016 pięć artykułów w czasopiśmie astronomicznym, a w dwóch z nich jest pierwszym autorem).

Wyniki naukowe uzyskane w ramach swojej pracy doktorskiej, jak też przy realizacji w IF PAN tematów pobocznych, mgr Mazur zaprezentował na rozmaitych spotkaniach naukowych (konferencje, sympozja, szkoły) w kraju i za granicą w formie dwóch prezentacji ustnych (jedna na zaproszenie organizatorów) i ośmiu plakatów (dwa z nich uzyskały nagrody za najlepszy poster). Prace naukowe mgr. Grzegorza Mazura były finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach kierowanych przez Niego grantów PRELUDIUM (tematyka nie związana z pracą doktorską) oraz ETIUDA (6-miesięczny pobyt na Uniwersytecie Cambridge).

Reasumując ocenę rozprawy doktorskiej mgr. Grzegorza Mazura pragnę raz jeszcze podkreślić, iż zawiera ona wiele ciekawych i ważnych wyników eksperymentalnych, które zapewne znajdą swoje trwałe miejsce w literaturze przedmiotu. Sformułowane wyżej zastrzeżenia co do wyciąganych wniosków nie umniejszają znaczenia podstawowych tez rozprawy, a jedynie stanowią przyczynek do dyskusji naukowej nad niektórymi z nich. Niezależnie od problemów technicznych związanych z nietatwą techniką eksperymentalną, a utrudniających bezwzględnie poprawną analizę i jednoznaczną interpretację wyników, Doktorant przeprowadził dojrzałą dyskusję rezultatów swoich badań, w której ukazał świadomość istniejących ograniczeń. Co równie istotne, mikroskopowe mechanizmy mogące odpowiadać za zaobserwowane zachowania fizyczne przedstawił w sposób rzetelny i kompetentny. Zapewne dla pełnego wyjaśnienia charakterystyk przewodnictwa różniczkowego na złączach metal/TCl, zaobserwowanych dla $Pb_{1-y}Sn_yTe$ i $Pb_{1-y-x}Sn_yMn_xTe$ potrzebny

jest jeszcze niejeden eksperyment i wiele rzetelnie przeprowadzonych analiz. Z pewnością, bogaty materiał doświadczalny i interpretacyjny, zawarty w pracy doktorskiej mgr. Grzegorza Mazura, stanowić będzie dla nich bardzo ważny punkt odniesienia.

Stwierdzam, iż przedstawione mi do oceny opracowanie zawiera oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, jednoznacznie wykazując przy tym umiejętność prowadzenia pracy badawczej, a także ogólną wiedzę Doktoranta w przedmiotowym zakresie nauki. Tym samym spełnia ono wymagania stawiane rozprawom doktorskim w naszym Kraju. Na tej podstawie wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie o dopuszczenie mgr. Grzegorza P. Mazura do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania Mu stopnia naukowego doktora nauk fizycznych, w tym do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.



Wrocław, 29 lipca 2019