



INSTYTUT FIZYKI POLSKIEJ AKADEMII NAUK

INSTITUTE OF PHYSICS, POLISH ACADEMY OF SCIENCES

02-668 WARSZAWA, Al. LOTNIKÓW 32/46

fax: + (48-22) 843-0926; <http://info.ifpan.edu.pl>

dr hab. Piotr Wojnar, prof. IFPAN

tel. +(48-22)-116-3202

email: wojnar@ifpan.edu.pl

Warszawa, 23 października 2025r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Zuzanny Ogorzałek-Sory pt.:
*„Magnetotransport properties of the MBE-grown transition –metal
compounds”*

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska jest pracą eksperymentalną dotyczącą właściwości transportowych ultra-cienkich warstw związków metali przejściowych wytworzonych przy użyciu epitaksji z wiązek molekularnych, których wspólną cechą jest możliwość występowania nietrywialnej topologicznie struktury pasmowej. Zainteresowanie topologicznymi półmetalami związane jest z ich wyjątkowymi właściwościami fizycznymi, takimi jak np.: bardzo wysokie ruchliwości nośników skutkujące bardzo niskimi opornościami cienkich warstw, chiralność nośników oraz zmiany oporności nawet o kilka rzędów wielkości w obecności zewnętrznego pola magnetycznego. Dotychczasowe badania wykazały, że niektóre fazy krystaliczne objętościowych związków metali przejściowych: NiTe_2 , MoTe_2 i TaAs , są półmetalami Diraca lub półmetalami Weyla. Badania cienkich warstw tych materiałów znajdują się natomiast dopiero w początkowym stadium, a struktury będące przedmiotem tej rozprawy są częściowo pierwszymi tego rodzaju strukturami wytworzonymi przy użyciu epitaksji z wiązek molekularnych. Zagadnienie naukowe, które podjęła się rozwiązać mgr Zuzanna Ogorzałek-Sory polega na korelacji właściwości transportowych, optycznych i strukturalnych cienkich warstw NiTe_2 , MoTe_2 i TaAs z warunkami technologicznymi epitaksji z wiązek molekularnych. Jest to bez wątpienia zagadnienie

oryginalne, które wpisuje się w jeden z aktualnie głównych nurtów badań w fizyce ciała stałego mających na celu poznanie i wykorzystania właściwości materiałów topologicznych.

Rozwiązując to zagadnienie Doktorantka określiła w pierwszej kolejności właściwości strukturalne i optyczne badanych struktur wykorzystując szereg technik eksperymentalnych, takich jak: dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD), skaningowa i transmisyjna mikroskopia elektronowa (SEM, TEM), rozpraszanie Ramana, kątowno-rozdzielcza spektroskopia fotoelektronów (ARPES), oraz mikroskopia sił atomowych (AFM). Znaczną część eksperymentów Doktorantka przeprowadziła samodzielnie, inne natomiast wykonane zostały we współpracy z wyspecjalizowanymi zespołami badawczymi, co jest normalną praktyką w tego rodzaju badaniach. Następnie Doktorantka przeprowadziła na tych samych próbkach, najcenniejsze w mojej ocenie, badania transportu elektronowego, dzięki czemu mogła bezpośrednio skorelować właściwości fizyczne i strukturalne badanych warstw. Co więcej, przedstawione w doktoracie badania transportu elektronowego prowadzone były w ścisłej współpracy z zespołem technologicznym wykonującym kolejne serie odpowiednio zaprojektowanych struktur przy użyciu epitaksji z wiązek molekularnych. Okazało się przy tym, że warunki wzrostu cienkich warstw wszystkich badanych materiałów mają kluczowy wpływ na ich właściwości fizyczne. Opisane w rozprawie kompleksowe podejście do badania cienkich warstw związków metali przejściowych jest jak najbardziej prawidłowe i daje nam dość kompletny wgląd w ich właściwości fizyczne, optyczne i strukturalne. Nie mam wątpliwości, że rozprawa doktorska mgr Zuzanny Ogorzałek-Sory spełnia wymóg oryginalnego rozwiązywania problemu naukowego.

Nowatorski charakter zaprezentowanych w rozprawie obszernych badań cienkich warstw wybranych związków metali przejściowych potwierdza fakt ich publikacji w dobrych czasopismach o międzynarodowym zasięgu, takich jak: *ACS Applied Materials & Interfaces* (TaAs), *Nanoscale* (MoTe₂) i *Crystal Growth and Design* (NiTe₂). W dwóch z tych artykułów mgr Zuzanna Ogorzałek-Sory jest pierwszym autorem, a w jednym - drugim, co świadczy o jej znacznym wkładzie w powstanie tych prac.

Rozprawa doktorska podzielona jest na dziewięć rozdziałów stanowiących logiczną całość. W rozdziale pierwszym zdefiniowane są cele rozprawy doktorskiej oraz przedstawiony kontekst naukowy przeprowadzonych prac, a w szczególności opisane podstawowe informacje dotyczące topologicznych półmetali oraz materiałów dwuwymiarowych (2D). Cele rozprawy doktorskiej są wprawdzie wystarczająco jasno zdefiniowane, jednakże korzystniej byłoby przedstawić je w bardziej zwięzły sposób, niekoniecznie odwołując się do realizowanych projektów badawczych. W rozdziale drugim opisane są pokrótce poszczególne techniki badawcze stosowane w ramach rozprawy doktorskiej, oraz podstawy teoretyczne magneto-transportu elektronowego w klasycznym modelu Drudego. Szczególnie ważny z punktu widzenia prezentacji ogólnej wiedzy teoretycznej jest natomiast rozdział 3, w którym wprowadzone są elementy podstawowych modeli opisujących przyptyw nośników w ciałach stałych: transport pasmowy, przepływ ładunków w materiałach z nieporządkiem: model

Motta-Davisa i model Efrosa-Shklovskiego, efekt słabej lokalizacji i efekt słabej antylokalizacji. Rozdział 4 poświęcony jest preparatyce próbek, a w szczególności wykonaniu kontaktów elektrycznych w odpowiedniej geometrii zapewniających powtarzalność otrzymanych wyników.

Najważniejsze wyniki eksperymentalne przedstawione są w rozdziałach 5, 6 i 7 dedykowanym kolejno poszczególnym związkom metali przejściowych: NiTe_2 , MoTe_2 i TaAs . Każdy z tych rozdziałów rozpoczyna się obszernym przeglądem literatury dotyczącym każdego z badanych materiałów ilustrowanym rysunkami pochodzącymi z najważniejszych publikacji. Podrozdziały te świadczą o dobrej znajomości ogólnego kontekstu naukowego badań i stanowią dobre wprowadzenie dla czytelnika chcącego się z nim zapoznać.

Rozdział 5 poświęcony jest właściwościom cienkich warstw NiTe_2 . Jednym z głównych jego wyników jest, że właściwości transportowe cienkich warstw NiTe_2 wytworzonych za pomocą epitaksji z wiązek molekularnych silnie zależą od parametrów wzrostu. W zależności od temperatury wzrostu można otrzymać materiały o właściwościach typowych dla metali lub półprzewodników. Zostały zidentyfikowane dwa efekty mogące być za to odpowiedzialne. Jednym z nich jest niedobór Te odpowiedzialny za wzrost oporności i zanik przewodnictwa metalicznego, drugim natomiast jest naprężenie mogące w znaczący sposób modyfikować strukturę pasmową NiTe_2 . W przypadku jednej z próbek, o właściwościach metalu, ale o względnie wysokiej oporności, zaobserwowany został efekt słabej antylokalizacji mogący świadczyć o nietrywialnym topologicznie charakterze elektronów biorących udział w przewodnictwie. Uważam to za jeden z najciekawszych wyników tego rozdziału.

Moja pierwsza uwaga dotyczy wpływu grubości warstwy NiTe_2 na właściwości magneto-transportowe. Zostało wykazane, że grubość warstwy przekłada się na także na jej naprężenie, rys. 5.13b. Z drugiej strony temperatura wzrostu warstwy determinuje szybkość wzrostu, a zatem ostatecznie grubość wytworzonej warstwy. W związku z tym powstaje pytanie, w jakim stopniu temperatura wzrostu, a w jakim grubość warstwy NiTe_2 wpływają na ich właściwości magneto-transportowe?

Jedyna próbka wykazująca efekt słabej antylokalizacji została wytworzona w temperaturze wzrostu 230°C . Czy istnieją pomiary ARPES tej struktury? Interesujące byłoby porównanie takich wyników do pomiarów próbek wykazujących przewodnictwo typowe dla metali, np. pokazanych na rys. 5.17.

Na stronie 72 (linijka 4) wspomniana jest 'deformacja elastyczna' w niefortunnym kontekście. Deformacja elastyczna ciała stałego z definicji jest deformacją pod wpływem zewnętrznej siły, która jest odwracalna. Użycie tego wyrażenie nie odzwierciedla intencji tego zdania.

W przypadku cienkich warstw MoTe_2 opisanych w rozdziale 6 okazało się, że w zależności od parametrów wzrostu można otrzymać albo ciekłą warstwę fazy krystalicznej 2H-MoTe_2 wykazującą się przewodnictwem hoppingowym, albo nanodrut Mo_6Te_6 . Trudno jest natomiast otrzymać fazę krystaliczną $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ o nietrywialnej topologicznej strukturze

pasmowej. Praktycznym efektem badań przedstawionych w rozdziale 6 jest opracowanie metody zabezpieczania nawet najcieńszych warstw MoTe_2 przed wpływem warunków atmosferycznych za pomocą nałożonego *in-situ* cienkiego AlO_x .

Drobne uwagi do rozdziału 6: i) Na rys 6.12 trudno jest zobaczyć różnicę między (a) i (b). Wydaje mi się także, że (a) i (b) są ze sobą zamienione; ii) Trudno jest mi się zgodzić ze stwierdzeniem ze strony 106, że niemożliwe jest otrzymanie powtarzalnego wzrostu MoTe_2 ze względu na dużą ilość parametrów technologicznych. Uważam, że trzeba cierpliwie znaleźć właściwe parametry odpowiedzialne za wzrost danej fazy krystalicznej. Czasami nie są one oczywiste. iii) Pomiędzy nanodrutami znajduje się najprawdopodobniej ciągła warstwa Mo_xTe_y . Warto uwzględnić taką możliwość przy interpretacji pomiarów optycznych, transportowych i pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej.

W rozdziale 7 badane są unikatowe warstwy TaAs wytworzone przy użyciu epitaksji z wiązek molekularnych. Ich morfologia jest dość nietypowa. Złożone są one z przylegających do siebie kolumn TaAs ustawionych w tym samym kierunku. Wyróżnienie jednego kierunku odzwierciedla się w pomiarach transportowych jako anizotropia ruchliwości nośników. Najciekawszym wynikiem natomiast jest obserwacja słabej antylokalizacji nośników w pomiarach magnetotransportowych wszystkich próbek, oraz wykazanie trójwymiarowego (3D) charakteru tego zjawiska. Jest to jedyny wynik wskazujący na możliwość obecności nośników topologicznych w warstwach TaAs. Nie została zaobserwowana natomiast anomalia chiralna (chiral anomaly), być może ze względu na względnie dalekie położenie energetyczne poziomu Fermiego od punktu Weyla.

W rozdziale 7 autorzy identyfikują nową fazę krystaliczną, ortorombowy TaAs. Wytworzone warstwy są jednak silnie zdefektowane. Czy nie lepiej byłoby ich traktować jako mieszaninę różnych odmian polimorficznych TaAs? Czy polimorfizm w warstwach TaAs ma znaczący wpływ na interpretację pomiarów magneto-transportowych?

Zgadzam się z uwagą dotyczącą nietypowego wzrostu kryształów 2D na konwencjonalnych podłożach 3D, której poświęcony jest rozdział 8. Świadczy to tym także obecność naprężenia zmniejszającego się wraz z grubością warstwy 2D. W przypadku konwencjonalnych warstw epitaksjalnych naprężenie byłoby niezależne od grubości warstwy aż do grubości krytycznej, po czym nastąpiłaby relaksacja plastyczna. W przypadku epitaksji van der Waalsa kryształów 2D na innych kryształach 2D, można byłoby spodziewać się braku naprężenia. W sytuacji rozważanej w rozprawie nie mamy do czynienia z żadnym z tych dwóch scenariuszy.

Moja generalna uwaga edytorska dotyczy podpisów niektórych rysunków, które mogłoby być bardziej szczegółowe. Znacznie bardziej przejrzyste byłoby, gdyby w miarę możliwości rysunek i jego podpis stanowiły całość. Na przykład, w podpisie rysunku 1.4 brakuje informacji, że dotyczy on struktury pasmowej półmetali Weyla, chociaż wynika to bezpośrednio z tekstu. Nie jest to więc błąd w sensie merytorycznym, ale utrudnia znacznie czytanie i zrozumienie tekstu.

Na koniec recenzji podaję kilka drobnych uwag edytorskich:

Str. 61, l. 16: 'it is seen'

Str 63 l4: 'allows large samples'

Str 68. podpis rys 5.13: czy '(b)'jest we właściwym miejscu (?); 'two' zamiast 'three'

Str 83 l2: '5.29a'

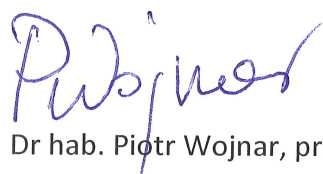
Str 136 l2: '(a)-(b) c or (c)-(d) a axes'

Str 141 l4: TaAs_[1-10] // GaAs_[0-10]

Str 148 l2 i l3: 'resistivity increase' zamiast 'resistivity drop' (?)

Podsumowując, mgr. Zuzanny Ogorzałek-Sory przeprowadziła szczegółowe badania cienkich warstw różnych związków metali przejściowych: NiTe₂, MoTe₂ i TaAs. Podjęła ona przy tym ambitną próbę powiązania właściwości strukturalnych z właściwościami magneto-transportowymi oraz parametrami technologicznymi epitaksji z związków molekularnych. Uwagę zwraca jej szeroka znajomość kontekstu naukowego przeprowadzonych badań, a także uczestniczenie na wszystkich ważnych etapach prac doświadczalnych począwszy od preparatyki po samodzielne wykonywanie większości badań, dokładną analizę otrzymanych danych doświadczalnych i korelację wyników wielu technik badawczych. Doktorantka wykazała się przy tym starannością, a wyciągnięte wnioski naukowe były formułowane z należytą ostrożnością. Świadczy to o jej dojrzałości naukowej pozwalającej jej w przyszłości na samodzielne podjęcie zagadnień badawczych. Drobne uwagi i niedociągnięcia edytorskie, które wymieniłem w recenzji nie mają wpływu na moją pozytywną ocenę przedstawionej rozprawy doktorskiej.

Stwierdzam zatem, że rozprawa doktorska mgr Zuzanny Ogorzałek-Sory spełnia wszystkie ustawowe i zwyczajowe wymagania dotyczące uzyskania stopnia doktora. Wnioskuje o dopuszczenie mgr Ogorzałek Sory do dalszych etapów postępowania doktorskiego.



Dr hab. Piotr Wojnar, prof. IFPAN