

Louisville, 5 listopada, 2025 r.

Dr. Jacek B. Jasinski
Conn Center for Renewable Energy Research
University of Louisville
Louisville, KY 40292, USA
Tel: +1-502.852.6338
E-mail: jacek.jasinski@louisville.edu

Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr Zuzanny Ogorzałek-Sory, zatytułowanej
„Magnetotransport properties of the MBE-grown transition-metal compounds”

WSTĘP

Praca doktorska Pani mgr Zuzanny Ogorzałek-Sory, zatytułowana „*Magnetotransport properties of the MBE-grown transition-metal compounds*” wykonana została w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem Pani profesor UW, dr hab. Marty Gryglas-Borysiewicz. Rozprawa skupia się na badaniach zjawisk magnetotransportu w cienkich warstwach związków metali przejściowych wytwarzanych metodą epitaksji z wiązki molekularnej (MBE). **Badania poświęcone są trzem związkom znanym ze swoich własności topologicznych - MoTe_2 , NiTe_2 oraz TaAs , reprezentującym odpowiednio - dwuchalkogenki (TMD) i pniktogenki (TMP) metali przejściowych.** Prace na materiałami topologicznymi mają kluczowe znaczenie zarówno z punktu widzenia zrozumienia zjawisk kwantowych i topologicznych w tych układach, jak również ich potencjalnych zastosowań w elektronice i spintronice. W szerszym kontekście rozprawa wpisuje się w dynamicznie rozwijającą się dziedzinę badań nad materiałami dwuwymiarowymi (2D), które w ostatnich latach zrewolucjonizowały fizykę materii skondensowanej, ukazując w jaki sposób ograniczenie wymiarowości, łamanie symetrii czy sprzężenie międzywarstwowe może prowadzić do pojawiania się nowych, nietrywialnych właściwości materii. TMD i TMP odgrywają tu istotną rolę, oferując układy dwuwymiarowe o szerokim zakresie właściwości od półprzewodnikowych, po metaliczne i bardziej egzotyczne, jak topologiczne, gdzie występowanie kwazi-cząstek relatywistycznych, takich jak fermiony Diraca czy Weyla może prowadzić do nietypowych zjawisk, jak np. gigantyczny czy ujemny magnetoopór, anomalny efekt Halla, czy transport kwantowy z udziałem chronionych stanów powierzchniowych. W tym kontekście, **podjęta w rozprawie tematyka epitaksji warstw materiałów topologicznych i systematyczne pomiary takich układów mają kluczowe znaczenie zarówno dla pogłębienia wiedzy o zjawiskach kwantowych w tych materiałach, jak i ich zastosowań w nowych typach urządzeń.**

TREŚĆ ROZPRAWY

Od strony formalnej, praca napisana jest w języku angielskim i składa się kolejno ze strony tytułowej, *Podziękowań*, *Streszczenia* (w języku angielskim i polskim), *Komentarza* na temat wkładu współpracowników do omawianych badań, *Spisu Treści*, a także *Listy Skróków* stosowanych w rozprawie. W rozdziałach 1-8, które omówione są dokładniej poniżej znajduje się zasadnicza część

rozprawy. Dalej - w końcowych rozdziałach - znajduje się *Podsumowanie*, *Dorobek Naukowy* doktorantki, a także *Aneksy A-F*, zawierające informacje uzupełniające, dotyczące materiałów MoTe_2 , NiTe_2 i TaAs , jak również dodatkowe szczegóły na temat przygotowania próbek, pomiarów i ciekawych wyników, które nie znalazły się w zasadniczej części pracy. Rozprawę zamyka obszerna *Bibliografia*, zawierająca 285 odnośników literaturowych.

Rozdział 1 stanowi wprowadzenie do podstaw naukowych, motywacji oraz celów badawczych, osadzonych w kontekście dynamicznie rozwijającej się dziedziny materiałów 2D. Znajduje się tu zarówno rys historyczny, jak i najnowsze osiągnięcia w tej dziedzinie, poczynając od badań nad grafenem, poprzez poszukiwania nowych klas materiałów warstwowych. Materiały 2D, dzięki różnorodności faz, oferują szerokie spektrum właściwości - od półprzewodnikowych, poprzez metaliczne, aż po topologiczne - otwierając drogę do wytwarzania i zastosowań tzw. heterostruktur van der Waals'a. Rozdział omawia także teoretyczne podstawy materiałów topologicznych, takich jak izolatory topologiczne czy półmetale Diraca i Weyla, gdzie nietrywialna topologia pasmowa, symetrią chronione przecięcia pasm energetycznych oraz powstawanie egzotycznych kwazi-cząstek prowadzi do unikalnych zachowań jak pojawianie się chronionych stanów powierzchniowych czy anomalne zjawiska magnetotransportowe. Doktorantka podkreśla tu jednocześnie fakt, że kwantowe efekty topologiczne są często bardzo subtelne i w próbkach o niższej jakości łatwo mogą zostać ukryte lub ulegać całkowitemu zniszczeniu. Dlatego przy opisie kładzie duży nacisk na konieczność otrzymywania próbek o wysokiej jakości, z precyzyjnie kontrolowaną stechiometrią, typem i ilością defektów, a także odpowiednią koncentracją nośników i poziomem Fermiego. Z tego punktu widzenia opisane są dalej metody otrzymywania takich materiałów, w tym powszechnie stosowana metoda eksfoliacji, która jednak mimo swojej prostoty posiada istotne ograniczenia w zakresie kontroli nad grubością warstwy, jednorodnością i skalowalnością próbek. Jako alternatywę, doktorantka omawia (*i wybiera do swoich badań*) MBE, jako technikę oferującą kontrolę wzrostu na poziomie atomowym i zapewniającą wysoką jakość krystaliczną otrzymywanych warstw, niezbędną do badań subtelnych zjawisk topologicznych czy integracji różnych warstw w zaawansowanych strukturach urządzeń. Rozdział kończy się przedstawieniem dwóch głównych kierunków badawczych rozprawy, a mianowicie: (i) wzrostu metodą MBE i pomiarów magnetotransportowych cienkich warstw TMD, takich jak MoTe_2 , ze szczególnym uwzględnieniem wpływu podłoża na strukturę, morfologię i właściwości transportowe, oraz (ii) syntezy i analizy heterostruktur topologicznych półmetali Diraca i Weyla ze składnikami ferro- i antyferromagnetycznymi.

Rozdział 2 przedstawia przegląd technik, stanowiących fundament badań opisanych w rozprawie. Przedstawiona jest m.in. spektroskopia ramanowska jako kluczowa metoda identyfikacji faz krystalicznych, a także analizy jednorodności i oceny jakości materiału. Opisane są także dyfrakcja rentgenowska (XRD), służąca do identyfikacji faz krystalicznych i określania parametrów sieciowych, oraz skaningowa (SEM) i transmisyjna (TEM) mikroskopia elektronowa, umożliwiające obrazowanie morfologii powierzchni czy struktury atomowej warstw. Rozdział przedstawia również spektroskopię fotoemisji kątowno-rozdzielczej (ARPES), pozwalającą na bezpośrednie odwzorowanie relacji dyspersyjnych $E(k)$ i obrazowanie struktury pasmowej materiałów, a także układy i techniki wykorzystane w doktoracie do pomiarów elektrycznych i magnetotransportowych.

Rozdział 3 to wprowadzenie do zjawisk transportu w układach krystalicznych i nieuporządkowanych. Na początku omówiony jest klasyczny transport pasmowy w uporządkowanych półprzewodnikach, w których przewodnictwo wynika z ruchu zdelokalizowanych nośników w pasmach przewodnictwa i walencyjnym. Zależność przewodnictwa od temperatury ma charakter typu Arrheniusa, co umożliwia wyznaczanie energii aktywacji oraz ruchliwości nośników. Przedstawiony jest wpływ temperatury na koncentrację nośników i ruchliwość, wskazując, że w niskich temperaturach dominuje rozpraszanie na domieszkach, natomiast w wyższych - oddziaływania z fononami. Następnie omówiony jest transport elektronowy w materiałach nieuporządkowanych, w których defekty sieci krystalicznej prowadzą do powstania zlokalizowanych stanów elektronowych w obrębie przerwy energetycznej. W takich układach transport zachodzi głównie poprzez *hopping*, gdzie elektrony przemieszczają się tunelowo pomiędzy lokalnymi stanami. Opisane są dwa mechanizmy *hopping'u*: *hopping* do najbliższego sąsiada (NNH), charakterystyczne dla wyższych temperatur, oraz *hopping* o zmiennym zasięgu (VRH), dominujące w niskich temperaturach. Przedstawione są też modele teoretyczne Motta-Davisa i Efrosa-Shklovskiego, które opisują zależności przewodnictwa od temperatury, uwzględniając lub pomijając oddziaływania kulombowskie między nośnikami. W końcowej części rozdziału omówiony jest też efekt słabej lokalizacji - zjawiska kwantowej interferencji obserwowane w cienkich, nieuporządkowanych przewodnikach w niskich temperaturach. Wyjaśnione jest, w jaki sposób relacja między średnią drogą swobodną elektronu (l_e) a długością koherencji fazowej (l_ϕ) prowadzi do wzmocnienia rozpraszania wstecznego i obniżenia przewodnictwa. Rozdział kończy się odniesieniem tych modeli do parametrów mierzalnych eksperymentalnie, stanowiąc teoretyczną podstawę analizy wyników magnetotransportowych przedstawionych w dalszej części pracy.

Rozdział 4 omawia metody przygotowania próbek do pomiarów elektrycznych, ze szczególnym uwzględnieniem projektowania, wytwarzania i optymalizacji kontaktów elektrycznych. Omówiony jest dobór materiałów kontaktowych oraz technik ich nanoszenia w zależności od oporności badanych warstw. W szczególności dla wysokooporowego MoTe_2 , zastosowane zostały kontakty indowe, dla których dzięki korzystnemu dopasowaniu funkcji pracy wyjścia udało się uzyskać niskooporowe charakterystyki liniowe. Dla materiałów o mniejszej oporności opracowana została nowa, bezrozpuszczalnikowa metoda *scrabing'u*, umożliwiającą precyzyjne definiowanie geometrii rozmieszczenia kontaktów do pomiarów transportowych efektu Halla. W rozdziale tym opisana jest również konstrukcja specjalnych, pozbawionych niklu uchwytów, które stosowane były do pomiarów transportowych w niskich temperaturach. Podano w rozdziale podane są także szczegóły dotyczące grubości, średnicy i chropowatości kontaktów indowych, jak również warunków ich nanoszenia w ultra-wysokiej próżni, podkreślając wagę precyzyjnej kontroli parametrów technologicznych. Zwrócona jest tutaj także uwaga na potencjalne ograniczenia tej metody, takie jak nadprzewodnictwo indu przy niskich temperaturach, mogące wpływać na interpretację wyników pomiarów.

Rozdział 5 stanowi obszerną analizę dwutellurku niklu (NiTe_2), obejmującą jego strukturę krystaliczną i pasmową oraz aspekty wzrostu epitaksjalnego metodą MBE. W części wprowadzającej opisana została krystaliczna faza 1T tego materiału, w której atomy niklu znajdują się pomiędzy dwiema warstwami telluru, tworząc układ o silnych wiązaniach kowalencyjnych w płaszczyźnie

i słabych oddziaływaniach van der Waalsa między warstwami, co umożliwia łatwą eksfoliację cienkich płatków. Dalej omawiana jest złożona struktura pasmowa, zawierająca chronioną symetrią węzły Diraca typu I i II wzdłuż kierunku $\Gamma \rightarrow A$, na podstawie czego NiTe_2 klasyfikowany jest jako półmetal Diraca typu II. Podkreślone są tutaj rozbieżności literaturowe dotyczące położenia stożka Diraca względem poziomu Fermiego (od ~ 20 do 76 meV powyżej E_F) i jego bliskość, sugerującą silną wrażliwość struktury elektronowej i topologii pasm na niewielkie zmiany parametrów sieciowych zależnych od jakości warstw i naprężeń. Z tego względu część przeprowadzonych i opisanych w tym rozdziale badań skupiają się na analizie warunków wzrostu MBE NiTe_2 , ze szczególnym uwzględnieniem wpływu temperatury podłoża na morfologię, stechiometrię oraz właściwości transportowe otrzymanych warstw. Badania wykazały niedobory telluru przy temperaturach wzrostu ≥ 430 °C, co koreluje z przejściem do zachowania półprzewodnikowego. Ponadto analiza STEM-HAADF przekrojów poprzecznych ujawniły kontrast na międzypowierzchni z podłożem, sugerujący nietypowe oddziaływania międzyatomowe wykraczające poza proste wiązania van der Waalsa, których natura wymaga dalszych badań. Badania strukturalne potwierdziły fazę i wysoką jakość krystaliczną materiału, ale ujawniła też problemy z ciągłością warstw, a mianowicie, że o ile cienkie warstwy (~ 15 nm) są jednorodne, to grubsze (~ 55 nm) mogą zawierać mikroskopowe przerwy. Ponadto, wysokorozdzielcza mikroskopia elektronowa wykazała obecność dyslokacji i naprężeń wynikających z niedopasowania do podłoża GaAs, wpływających na jakość i własności elektryczne warstw. Zbadany został również wpływ zewnętrznych czynników, takich jak ciśnienie i temperatura, na transport elektronowy w otrzymanych warstwach NiTe_2 . Badania te wykazały, że naprężenia mogą indukować zmiany oporności i współczynnika Halla, związane z przejściami typu Lifshitz, prowadzącymi do zmiany typu nośników i topologii powierzchni Fermiego. Wyniki te są spójne z wcześniejszymi przewidywaniami teoretycznymi i badaniami ARPES, które wskazywały na zależność od grubości przejścia od zachowania cienkowarstwowego do objętościowego, związanego z zamykaniem przerwy energetycznej i pojawieniem się stanów powierzchniowych topologicznych.

Rozdział 6 przedstawia szczegółowe badania warstw MBE dwutellurku molibdenu (MoTe_2), koncentrując się na zależnościach między warunkami wzrostu, strukturą krystaliczną a właściwościami transportu elektrycznego. Badanie te pokazały, że wzrost warstw MoTe_2 wykazuje silną zależność od parametrów procesu (temperatura podłoża, temperatury źródeł, warunki wygrzewania, itd.), których niewielkie zmiany decydują o tworzeniu albo warstwowej półprzewodnikowej fazy 2H MoTe_2 albo trójwymiarowych nanodrutów fazy Mo_6Te_6 . Tworzenie się tych faz jest w dużej mierze niezależne od podłoża (GaAs(111), szafir). Dodatkowo, badania te zaowocowały opracowaniem techniki *in situ* otrzymywania cienkiej (ok. 5 nm) powłoki ochronnej AlO_x na powierzchni warstw 2H MoTe_2 , które niezabezpieczone ulegają szybkiej degradacji środowiskowej. Przeprowadzone analizy STEM i EDS potwierdziły wysoką jakość i ciągłość tak pokrytych warstw 2H MoTe_2 . Pomiary Ramana wykazały, że charakterystyczne mody drgań materiału pozostają stabilne nawet po krótkotrwałym kontakcie warstwy z wodą, co dodatkowo potwierdza skuteczność zabezpieczenia. Kolejną fazą badań opisanych w tym rozdziale były szczegółowe pomiary transportu elektrycznego, które pokazały wyraźną zależność przewodnictwa od grubości i morfologii warstw. W przypadku monowarstw dominującym mechanizmem transportu okazał się *hopping*, przy czym analiza w oparciu o różne modele (transport pasmowy, VRH typu Mott'a, VRH typu

Efros'a-Shklovskii'ego) nie pozwoliła jednoznacznie wskazać jednego mechanizmu z powodu zbliżonych zależności. W grubszych próbkach (ok. 30 ML) pomiary magnetooporu w niskich temperaturach (1,5 K) dały wartości sięgające 65% przy polu magnetycznym 12 T. Ponadto, pomiary w funkcji natężenia pola pokazały, że w słabych polach magnetoopór miał charakter paraboliczny, co odpowiada klasycznym efektom orbitalnym, natomiast przy silnych polach przyjmował zależność liniową, wynikającą prawdopodobnie z niejednorodności i wysokiej koncentracji nośników.

Rozdział 7 opisuje szczegółowe badania dotyczące wzrostu, struktury krystalicznej oraz właściwości pasmowych arsenku tantalum (TaAs), ze szczególnym uwzględnieniem jego polimorfizmu i cech topologicznych. We wprowadzeniu podkreślone są znane z literatury trudności w otrzymywaniu dużych, monokrystalicznych warstw TaAs, który zazwyczaj krystalizuje w postaci polikrystalicznej, w formie nanokolumn lub prostokątnych ziaren z wyraźną anizotropią w płaszczyźnie i wysoką koncentracją defektów planarnych. Defekty te, to przede wszystkim błędy ułożenia (*stacking faults*), a ich liczna obecność sugeruje istnienie dwóch niskoenergetycznych odmian polimorficznych TaAs. Dokładne zrozumienie tego zjawiska było bezpośrednią motywacją do opisanych w tym rozdziale badań nad wzrostem warstw TaAs metodą MBE na podłożach GaAs(001). Trzeba tu podkreślić, że badania te stanowią pionierskie wykorzystanie MBE do wzrostu TaAs. W zasadniczej części rozdziału opisane są wyniki pomiarów otrzymanych warstw i tak przeprowadzone analizy TEM ujawniły, że oprócz dotychczas znanej tetragonalnej fazy o grupie przestrzennej $I4_1md$ materiał zawiera znaczny udział obszarów z odmiennym uporządkowaniem atomowym. W połączeniu z wynikami dyfrakcji rentgenowskiej i elektronowej badania te wykazały istnienie nowej odmiany polimorficznej o strukturze ortorombicznej ($Amm2$). Obliczenia *ab initio* wykazały, że mimo zmiany symetrii, ortorombiczny TaAs (o-TaAs) zachowuje cechy topologiczne i zawiera łącznie 20 punktów Weyla (cztery $W1$, osiem $W2$ i osiem $W3$), których rozmieszczenie i rozkład energetyczny został szczegółowo przeanalizowany. Pomiary transportowe warstw wykazały anizotropię przewodnictwa, związaną z ich kolumnową morfologią. Jednocześnie, magnetoopór i magnetoprzewodnictwo nie wykazały jednoznacznych oznak anomalii chiralnej, typowej dla półmetali Weyla. Zamiast tego obserwowane były efekty słabej antylokalizacji przypisane silnemu sprzężeniu spin-orbita. Zjawisko to wyjaśnione zostało wysoką koncentracją nośników typu p ($\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) oraz dominującym przewodnictwem objętościowym, maskującym wkład fermionów Weyla.

Rozdział 8 poświęcony jest omówieniu techniki MBE w odniesieniu do wzrostu badanych związków metali przejściowych. Omówione są kluczowe zalety tej techniki, obejmujące możliwość precyzyjnej kontroli procesu dzięki monitorowaniu *in situ* (np. metodą RHEED), stosowanie ultraczystych źródeł w warunkach ultra-wysokiej próżni oraz zdolność do wytwarzania warstw o ściśle kontrolowanej grubości, co umożliwia wzrost nawet złożonych heterostruktur. Omówione są także główne ograniczenia MBE, w tym brak powtarzalności procesu, wynikający np. z trudności w kalibracji kluczowego etapu - podgrzewania podłoża - czy niestabilności źródeł. Omówione są również najważniejsze mody wzrostu epitaksialnego, tzn. wzrost konwencjonalny, wzrost van der Waalsa (vdW) i wzrost quasi-vdW, charakterystyczny dla materiałów warstwowych, gdzie zaburzone wiązania na granicy faz prowadzą do powstawania naprężeń i defektów takich jak dyslokacje, granice ziaren czy nieuporządkowanie międzyfazowe, a w rezultacie do pogorszenia jakości struktury.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

Podsumowując, omawiana rozprawa reprezentuje bardzo dobrze zaplanowany i wykonany kompleksowy projekt badawczy, z zakresu fizyki materii skondensowanej, inżynierii materiałowej i nanotechnologii, dotyczący wzrostu, własności strukturalnych i fizycznych warstw NiTe_2 , MoTe_2 i TaAs , tzn. trzech przedstawicieli ważnej klasy związków metali przejściowych, o nietrywialnych własnościach topologicznych. Przeprowadzone badania zaowocowały szeregiem osiągnięć, do których zaliczyć należy:

1. **Pionierskie prace nad zastosowaniem metody MBE do wzrostu NiTe_2** , potwierdzone uzyskaniem warstw o wysokiej jakości krystalicznej, gładkiej morfologii i ostrych interfejsach. Badania ARPES pozwoliły na identyfikację stanów powierzchniowych typu Diraca, co potwierdziło topologiczny charakter materiału.
2. **Scharakteryzowanie wpływu parametrów wzrostu** (temperatury podłoża, temperatury źródeł, grubości warstwy) na strukturę i właściwości elektryczne związków NiTe_2 , MoTe_2 i TaAs , co umożliwiło określenie warunków prowadzących do stabilizacji pożądaných faz. W szczególności w przypadku NiTe_2 wykazanie, że wzrost w niższych temperaturach prowadzi do warstw o charakterze metalicznym, natomiast w wyższych do niedoboru teluru i warstw półprzewodnikowych. Natomiast w przypadku MoTe_2 wykazanie, że parametry wzrostu, a nie rodzaj podłoża decydują albo o wzroście warstwy półprzewodnikowej w fazie $2H$ albo o tworzeniu się struktur nanodrutów w fazie $1T'$. Odkrycie to ma znaczenie aplikacyjne dla inżynierii faz topologicznych i półprzewodnikowych.
3. **Odkrycie nowej, nieznanej dotychczas odmiany polimorficznej topologicznego TaAs (o- TaAs)**, powstającej w warunkach znacznego niedopasowania sieciowego do podłoża GaAs (001). Obliczenia DFT przeprowadzone we współpracy z kilkoma wiodącymi ośrodkami badawczymi potwierdziły, że faza o- TaAs zachowuje topologiczne cechy Weyla, choć z odmienną symetrią i inną liczbą punktów Weyla. Odkrycie to ma duże znaczenie dla projektowania nowych materiałów topologicznych o modyfikowanych własnościach kwantowych i wskazuje na potencjał metody MBE w stabilizacji faz metastabilnych.
4. **Wykazanie anizotropii transportu elektrycznego w warstwach TaAs** związanej z uporządkowaniem nanokolumn, co stanowi istotny krok w zrozumieniu kierunkowo zależnych właściwości transportowych w materiałach tego typu. Uzyskane wyniki wskazują na możliwość kontroli anizotropii przewodnictwa poprzez parametry wzrostu i strukturę warstwy.
5. **Zidentyfikowanie epitaksji quasi-van der Waals'a** jako kluczowego mechanizmu wzrostu dla materiałów warstwowych w układach TMD na podłożach 3D oraz opis powstających defektów, błędów ułożenia (*stacking faults*) i lokalnych odkształceń, które mają zasadniczy wpływ na przewodnictwo i stabilność struktury. Uzyskane wnioski stanowią ważny wkład w zrozumienie mechanizmów wzrostu materiałów warstwowych metodą MBE.

6. **Zaobserwowanie i modelowanie efektów słabej antylokalizacji (WAL)** w pomiarach magnetooporu warstw NiTe_2 i TaAs , potwierdzających silne sprzężenie spinowo-orbitalne i obecność zjawisk topologicznych. Dane eksperymentalne i dopasowanie ich do modeli teoretycznych (HLN i TK), jednoznacznie wskazały na efekty topologiczne i stanowią istotny krok w kierunku eksperymentalnego potwierdzenia przewidywań teoretycznych dotyczących materiałów półmetali Diraca i Weyla.
7. **Opracowanie metody *in situ* wytwarzania warstw ochronnych AlO_x dla MoTe_2 .** Badania wykazały, że prawidłowo dobrana grubość warstwy AlO_x nie wpływa na kontakt elektryczny ani parametry transportowe próbek, a jednocześnie zapobiega utlenianiu powierzchni. Opracowana metoda może mieć szersze zastosowanie w ochronie innych materiałów 2D podatnych na degradację środowiskową.

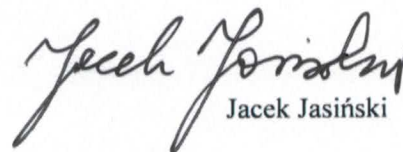
Generalnie bardzo wysoko oceniam zarówno projekt badawczy, jak i samą, bardzo dobrze napisaną rozprawę (w zasadzie mam jedynie kilka drobnych i uzupełniających komentarzy i pytań, których lista zamieszczona jest na końcu recenzji). Dlatego z pełną świadomością stwierdzam, że w mojej ocenie praca doktorska Pani mgr Zuzanny Ogorzałek-Sory, wykonana pod kierunkiem Pani profesor UW, dr hab. Marty Gryglas-Borysiewicz spełnia warunki wymagane w § 21 pkt 2–4 Załącznika nr 1 do uchwały nr 157 Senatu Uniwersytetu z dnia 29 czerwca 2022 r. odnośnie sposobu postępowania w sprawie nadawania stopnia doktora na Uniwersytecie Warszawskim.

Po pierwsze doktorantka wykazała się wszechstronną wiedzą i bardzo dobrą znajomością zagadnień z zakresu fizyki materii skondensowanej, technologii i inżynierii materiałowej (w tym epitaksji metodą MBE), jak i zaawansowanych technik strukturalnych i transportowych. Poziom i zakres rozprawy świadczy o Jej wszechstronnym przygotowaniu merytorycznym. Na podkreślenie zasługuje np. kompleksowe stosowanie różnorodnych metod charakteryzacji materiałów, obejmujących mikroskopię elektronową (TEM, STEM), techniki dyfrakcyjne (XRD, SAED) i spektroskopowe (Ramana, ARPES), a także korelowanie uzyskanych wyników z zaawansowanymi pomiarami magnetotransportowymi. Całość rozprawy charakteryzuje się wysokim poziomem dojrzałości naukowej i metodycznej. Doktorantka wykazała się tu zdolnością planowania i prowadzenia złożonych eksperymentów, jak również krytycznej oceny rezultatów. Rozprawa dowodzi, że potrafi Ona nie tylko skutecznie posługiwać się zaawansowanymi technikami pomiarowymi i analitycznymi, ale również opisywać i wyjaśniać wyniki doświadczalne w ramach zaawansowanych modeli teoretycznych.

Ponadto, zgodnie z wymaganymi kryteriami, przedmiotem omawianej rozprawy jest oryginalne rozwiązanie ważnego problemu naukowego – w tym wypadku – badanie wzrostu i własności warstw ważnej klasy związków metali przejściowych, a mianowicie NiTe_2 , MoTe_2 i TaAs , tzn. materiałów o nietrywialnych własnościach topologicznych i potencjalnych zastosowaniach w urządzeniach nowej generacji. Przeprowadzone badania stanowią znaczący wkład w lepsze zrozumienie otrzymywania i kontrolowania kluczowych własności tych struktur. Badania wykazały, że przy odpowiednio dobranych parametrach procesu, technika MBE umożliwia wytwarzanie wysokiej jakości warstw

o kontrolowanej fazie i morfologii. Ponadto, obserwowany mechanizm epitaksji quasi-van der Waals'a oraz zjawiska związane z deformacjami i defektami na międzypowierzchniach stanowią cenny wkład w zrozumienie fundamentalnych ograniczeń i możliwości technologicznych w heteroepitaksji materiałów warstwowych. Wśród największych osiągnięć badań warto jeszcze raz podkreślić zastosowanie po raz pierwszy metody MBE do wzrostu NiTe_2 , jak również odkrycie nowej odmiany polimorficznej topologicznego TaAs. Należy również dodać, że część badań opisanych w rozprawie ukazała się już w dwóch pracach z pierwszym autorstwem doktorantki, opublikowanych w prestiżowych czasopismach (*Nanoscale* i *ACS Applied Materials & Interfaces*), a dwie kolejne, bezpośrednio związane z rozprawą publikacje są obecnie na etapie przygotowania. Dodatkowo, sześć innych opublikowanych prac, w których doktorantka jest współautorem, świadczy o Jej znaczącym dorobku naukowym.

Biorąc pod uwagę wszystkie powyższe argumenty, bardzo wysoko oceniam rozprawę doktorską Pani mgr Zuzanny Ogorzałek-Sory i wnioskuję o dopuszczenie Jej do publicznej obrony, jak również o przyznanie wyróżnienia.


Jacek Jasiński

KOMENTARZE I PYTANIA

1. **KOMENTARZ:** Na stronie 27 pojawia się następujące stwierdzenie błędnie opisujące zasadę działania XRD: "*When the incident beam strikes a sample, it is diffracted onto the subsequent atomic layers (see Figure 2.2(a)).*".
2. **KOMENTARZ:** Na stronie 29 pojawia się stwierdzenie: "*Typically, in SEM imaging the electrons are accelerated by voltage of $U \sim 15 \text{ kV}$, giving 0.01 nm of de Broglie wavelength, sufficiently low to image the surface with the resolution of around few nm...The acceleration voltages in TEM imaging are considerably higher than in the SEM technique, giving 0.002 nm of de Broglie wavelength which allows the identification of individual atoms.*". To stwierdzenie powiela mit często pojawiający się w tekstach edukacyjnych, gdzie długość fali de Broglie'a przywoływana jest, by podkreślić zdolność rozdzielczą mikroskopu elektronowego, podczas gdy w praktyce to nie długość fali, lecz aberracje układu optycznego (głównie sferyczna i chromatyczna), stabilność kolumny, prądu wiązki, a także charakterystyka próbki decydują o rzeczywistej rozdzielczości.

3. **PYTANIE:** Na stronie 73 pojawia się stwierdzenie "...however, supplementary DFT modeling is needed to precisely identify these features." w odniesieniu do interpretacji dwuwymiarowych (k_x - k_y) przekrojów ARPES struktury pasmowej. Czy są doniesienia o zastosowaniu uczenia maszynowego (*machine learning*) do rekonstrukcji trójwymiarowej struktury pasmowej na podstawie takich map?
4. **PYTANIE:** Odnośnie dyskusji na stronie 76, jaka jest przyczyna bardzo małych (ponad dwa rzędy wielkości mniejszych niż podawane w literaturze) wartości parametru RRR dla otrzymanych warstw NiTe_2 ?
5. **PYTANIE:** Na stronie 96 pojawia się stwierdzenie: "*The observed temperature hysteresis, along with the strong thickness-dependent and pressure-driven enhancement of T_C , are indicative of T_d – MoTe_2 topological character.*". Na podstawie czego wiadomo, że te trzy własności świadczą o charakterze topologicznym tej fazy?
6. **KOMENTARZ:** Na stronie 100 pojawia się stwierdzenie: "*The inset in Figure 6.8(a) presents a fast Fourier transform analysis of the image captured in Figure 6.8(b), as marked by the red, dashed box, which reveals six-fold symmetry spots, arising from the hexagonal planes and perfect crystal structure.*". Jest ono raczej błędne bo rysunek 6.8(b) przedstawia obraz przekroju poprzecznego, gdzie warstwy widoczne są z boku a nie wzdłuż osi c.
7. **PYTANIE:** Wydaje się, że krzywa dla warstwy 2 MLs na rysunku 6.19 na stronie 111, podobnie jak krzywe dla warstwy 20 MLs, także oscyluje. Ile wynosi grubość tej warstwy, oszacowana na podstawie tych oscylacji?

DODATKOWE UWAGI REDAKCYJNE

- Strona 24: Ostatnie zdanie jest zrozumiałe ale niegramatyczne. Lepiej byłoby np. napisać: "*The substrate holders in the MBE system allow easy mounting of relatively large substrates, including whole, half, and quarter 2-inch and 3-inch wafers, as well as 10 mm × 10 mm square substrates.*".
- Strona 59: Zamiast "*Ni intercalation (Ni_i)*" powinno chyba być "*Ni interstitial (Ni_i)*".
- Strona 61: Zamiast "*It in seen seen*" powinno być "*It is seen*".
- Strona 84: Tutaj ewidentny błąd w oznaczeniu rysunku: "*(see Figure ??(b))*".
- Strona 99: Dwukrotnie zamiast "*MoTe2*" powinno być "*MoTe₂*".
- Strona 122: Zamiast " *$E_A = (0.53 \pm 0.01) \text{ meV}$* " powinno chyba być " *$E_A = (53 \pm 1) \text{ meV}$* ".
- Strona 141: Zamiast "*TaAs_[110] // TaAs_[010]*" powinno chyba być "*TaAs_[110] // GaAs_[010]*".