

Prof. dr hab. Tomasz Story
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
w Warszawie

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

Rozprawa doktorska mgr Zuzanny Ogorzałek-Sory poświęcona jest doświadczalnemu badaniom właściwości magnetotransportowych (magnetooporu i efektu Halla) tellurków i arsenków metali przejściowych NiTe_2 , MoTe_2 i TaAs wytworzonych na Wydziale Fizyki UW metodą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE) w unikatowej postaci epitaksjalnych cienkich warstw o kontrolowanych parametrach.

Są to dwuwymiarowe (2D) materiały należące do nowej klasy materiałów kwantowych - półmetali Diraca lub Weyla - wykazujących w swojej objętości i na powierzchni (brzegu) unikatowe właściwości elektronowe charakterystyczne dla relatywistycznych „bezmasowych” kwazi-cząstek fermionowych. Jest to związane z topologicznie chronionymi stanami elektronowymi na powierzchni kryształów (tzw. lukami Diraca) oraz anomalią chiralną obserwowaną w półmetalach Weyla. Materiały 2D i materiały topologiczne to aktualnie obszar bardzo aktywnych badań w dziedzinie fizyki materii skondensowanej prowadzonych na całym świecie. Układy te rozważane są jako nowe materiały dla nanołączeń elektrycznych w mikroprocesorach, nowe termoelektryki, a także elektryczne lub magnetyczne elementy ważne dla realizacji hybrydowych wielowarstwowych heterostruktur zbudowanych z materiałów 2D z różnorodnymi związkami chemicznymi zawierającymi metale przejściowe 3d, 4d lub 5d.

Zasadniczym zagadnieniem badawczym w tej klasie materiałów jest nadal zrozumienie mechanizmów transportu ładunku elektrycznego w topologicznych układach 2D w zależności od realnej struktury krystalicznej (defekty, politypy) i elektronowej (topologia powierzchni Fermiego, położenie poziomu Fermiego względem stożków Diraca lub Weyla).

W swojej pracy doktorskiej Zuzanna Ogorzałek-Sory podjęła bardzo ambitny projekt badawczy, w którym wykorzystując unikatową możliwość wytworzenia metodą MBE epitaksjalnych warstw tellurków i arsenków metali przejściowych Ni, Mo, Ta oraz stosując różnorodne metody doświadczalne, a także aktywnie współpracując z technologami i teoretykami, zbadała kluczowe właściwości magnetotransportowe trzech ważnych 2D półmetali Diraca lub Weyla, ze szczególnych uwzględnieniem nowych efektów oczekiwanych w takich układach kwantowych.

Kluczowe dla recenzowanej rozprawy doświadczalne badania właściwości magnetotransportowych cienkich warstw półmetali 2D, w szerokim zakresie temperatur i pól magnetycznych, doktorantka wykonała pod kierownictwem promotorki dr hab. Marty Borysiewicz na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Aktywnie uczestniczyła także w pracach związanych ze wzrostem warstw metodą MBE i ich charakteryzacją strukturalną.

Brała także udział w interpretacji wyników wielu dodatkowych badań wykonanych przez jej współpracowników na Wydziale Fizyki oraz w innych ośrodkach w zakresie: obliczeń struktury elektronowej metodą DFT, nanocharakteryzacji strukturalnej (metodami HR-XRD, SEM, TEM), a także badań struktury elektronowej metodą kątowo-rozdzielonej spektroskopii fotoemisyjnej (ARPES).

W rozdziale 1 autorka zawarła wstęp przedstawiający problematykę materiałów 2D i materiałów topologicznych, w szczególności półmetali Diraca i Weyla i umiejscowienie w tym obszarze badań celów swojej pracy doktorskiej. Syntetycznie omówione są niektóre z najważniejszych efektów magnetotransportowych w półmetalach topologicznych związane z tzw. anomalią chiralną lub powierzchniowymi stanami topologicznymi w postaci łuków Fermiego. Krótko omówiona jest także wykorzystywana do wytwarzania badanych przez doktorantkę warstw półmetali 2D metodą MBE w wariacie z wykorzystaniem dział elektronowych. To dosyć pobieżna ale użyteczna prezentacja tej dziedziny badań.

Uwagi do rozdziału 1.

Pewnym zaskoczeniem jest pominięcie w rysie historycznym pierwszego półmetal topologicznego Na_3Bi .

Informacje podane na str. 18 wymagają korekty: pierwszy odkryty izolator topologiczny to nie HgTe_2 a tellurek rtęci HgTe (studnie kwantowe).

W tym samym wierszu: BiSb nie jest związkiem chemicznym ale podstawieniowym stopem (roztworem stałym) $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, który jest izolatorem topologicznym tylko w pewnym zakresie koncentracji Sb $0,07 < x < 0,22$.

W rozdziale 2 przedstawione są układy pomiarowe wykorzystywane przez doktorantkę w czasie wykonywania swojej pracy doktorskiej. Szczegółowo omówiony jest układ do badań efektów magnetotransportowych (VTI – Oxford Instruments) - podstawowe narzędzie pracy doktorantki. Pozostałe techniki badawcze to spektroskopia Ramana, dyfrakcja promieni Rentgena (XRD), mikroskopia sil atomowych (AFM), skaningowa (SEM) i transmisyjna (TEM) mikroskopia elektronowa oraz kątowo-rozdzielona spektroskopia fotoemisyjna (ARPES).

Są to użyteczne informacje przedstawione w jasny sposób, pozwalający na ustalenie wkładu doktorantki w poszczególne technologiczne i pomiarowe etapy badawcze.

Uwaga do rozdziału 2.

Choć doktorantka bardzo (przesadnie) szczegółowo wprowadza czytelnika w opis wpływu pola magnetycznego na transport elektronów w ramach modelu Drudego i tensorów przewodnictwa lub oporności, to zabrakło tam odniesienia się do czynnika Halla i współczynnika w wyrażeniu na kwadratowy magnetoopór i ich zależności od stopnia degeneracji gazu elektronowego, anizotropii masy efektywnej i mechanizmu rozpraszania nośników prądu.

W rozdziale 3 krótko omówione są mechanizmy transportu ładunku elektrycznego w półprzewodnikach i półmetalach, które są później wykorzystywane przez autorkę do analizy wyników doświadczalnych. Przypomniany jest transport pasmowy, mechanizm przeskoków (hopping – modele Motta-Davisa i Efrosa-Shklovskiego) oraz efekty związane z interferencją fal elektronowych (efekt słabej lokalizacji WL i efekt słabej antylokalizacji WAL).

W rozdziale 4 szczegółowo omówiona jest metodyka przygotowywania próbek do pomiarów magnetotransportowych, w tym kluczowy problem wytwarzania kontaktów omowych z wykorzystaniem In lub pasty Ag z zapewnieniem precyzyjnego rozmieszczenia pól kontaktowych.

Wyniki badawcze uzyskane przez doktorantkę, w odniesieniu do trzech badanych cienkowarstwowych półmetali, przedstawione są w najważniejszych rozdziałach dysertacji: 5, 6 i 7.

Rozdział 5 poświęcony jest warstwom ditellurku niklu NiTe_2 osadzonym epitaksjalnie na izolującym podłożu GaAs (111)B. Jest to przypadek dosyć dobrego (ok. 3%) dopasowania parametrów podłoża i warstwy, pozwalający na wytworzenie warstw o wysokiej jakości. Autorka przedstawia bardzo dobry i wnikliwy wstęp, zawierający niezbędne informacje o strukturze krystalicznej i elektronowej tego półmetal, a także historię i aktualny stan badań NiTe_2 . Podano, w szczególności, jak w pomiarach magnetotransportowych należy szukać obserwacji wskazujących na udział stanów topologicznych w transporcie ładunku.

Przedstawione wyniki charakterystyki strukturalnej (dyfrakcja HR-XRD, TEM, SEM) i elektronowej (ARPES) badanych przez autorkę warstw NiTe_2 zawierają kluczowe informacje o strukturze krystalicznej, potwierdzające wysoką jakość warstw i epitaksjalny charakter międzywierzchni GaAs/ NiTe_2 (rys. 5.11). Realizując szeroki program prac technologicznych pokazano jak wrażliwym na detale reżimu technologicznego (np. temperaturę podłoża) materiałem są warstwy MBE $\text{NiTe}_2/\text{GaAs}$ (111). Pobieżnie omówione są także wyniki pomiarów struktury elektronowej metodą ARPES na synchrotronie Solaris, z identyfikacją objętościowych i powierzchniowych stanów elektronowych.

Najważniejsza część tego rozdziału dotyczy analizy wykonanych pomiarów magnetotransportowych w funkcji temperatury z wyznaczeniem kluczowych parametrów materiałowych i uzasadnieniem propozycji opisu transportu ładunku w NiTe_2 w modelu dwunośnikowym z uwzględnieniem efektów słabej antylokalizacji. Na podstawie temperaturowej zależności magnetooporu autorka identyfikuje mechanizmy dekoherencji nośników oraz określa efektywną wymiarowość ośrodka przewodzącego i możliwy udział nośników topologicznych.

Uwagi do rozdziału 5.

Na str. 76-77 podane są wyniki pomiarów hallowskich, na podstawie których wyznaczono koncentracje nośników sięgające 10^{22} cm^{-3} . To bardzo wysokie koncentracje charakterystyczne raczej dla metali, a nie dla półmetali. Czy wiadome jest źródło tak wysokich koncentracji i jakim położeniem poziomu Fermiego w NiTe_2 to odpowiada?

Na str. 87-89 autorka przedstawia bardzo ciekawe wyniki teoretycznej analizy silnego wpływu naprężeń sieci krystalicznej NiTe_2 na położenie punktu Diraca względem poziomu Fermiego. Czy podejmowano próby obserwacji takiej zależności w pomiarach magnetotransportu pod ciśnieniem?

W rozdziale 6 autorka przedstawia wyniki swoich badań cienkich warstw i nanodrutów ditellurku molibdenu MoTe_2 - podstawowego materiału 2D z rodziny chalkogenków metali przejściowych. Materiał ten wykazuje szereg politypów zarówno o cechach półprzewodnikowych (2H-MoTe_2), metalicznych (1T-MoTe_2) jak i o właściwościach półmetal topologicznego Weyla typu II ($1\text{T}_d\text{-MoTe}_2$). Zrealizowany bardzo szeroki program badań szeregu reżimów technologicznych osadzania MoTe_2 metodą MBE na różnych podłożach (GaAs, szafir, InAs) pokazał możliwość uzyskiwania tego materiału zarówno w formie cienkich warstw jak i nanodrutów. Dokonano precyzyjnej nanocharakterystyki strukturalnej tych materiałów identyfikując poszczególne fazy krystaliczne, w szczególności fazę ortorombową o strukturze elektronowej półmetal Weyla. Ten niezwykle bogaty zakres prac technologicznych i charakterystyki strukturalnej pokazuje dwie strony warstw MoTe_2 : wielość możliwości oraz trudności z kontrolą właściwości warstw i stabilizacją wybranych faz krystalicznych.

Pomiary efektów magnetotransportowych doktorantka wykonała zarówno dla nanodrutów jak i cienkich warstw, w funkcji temperatury i pola magnetycznego, także w zależności od grubości warstwy, w unikatowym zakresie od 1 do 30 monowarstw. Wykorzystano także możliwość zabezpieczenia warstw przez pokrycie tlenkiem glinu AlO_x . W wykonanej analizie temperaturowej zależności oporu doktorantka bierze pod uwagę zarówno mechanizm transportu pasmowego jak i transport hoppingowy, wskazując na kluczową rolę hoppingu z niestandardową zależnością temperaturową daną wyrażeniem $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-T_0/T)^x$ z parametrem $x=2/3$.

Uwaga do rozdziału 6.

Czy autorka dysponowała referencyjnymi warstwami MoTe_2 o grubości mikronowej na różnych podłożach - potencjalnie (?) mniej wrażliwymi na szczegółowe warunki wzrostu i zdefektowania międzywierzchni podłoże/warstwa?

Rozdział 7 poświęcony jest cienkim warstwom arenku tantalu TaAs - 2D półmetal Weyla. Podstawowe informacje o tym ważnym materiale podane są we wstępie do rozdziału. Tetragonalny TaAs nie posiada środka symetrii i wykazuje strukturę elektronową z 24 punktami Weyla, zaobserwowanymi wcześniej w pomiarach ARPES. Badane w tej dysertacji cienkie warstwy TaAs zostały wytworzone metodą MBE na podłożu GaAs (001) pomimo bardzo dużego niedopasowania parametrów sieci 16-17 % i współczynników rozszerzalności cieplnej. Wskazano także, że ważną rolę w poszukiwaniu wkładu nośników topologicznych odgrywa rodzaj atomowego zakończenia (Ta lub As) powierzchni kryształów. Pomimo tak dużych trudności udało się wytworzyć interesujące warstwy TaAs o silnej strukturze kolumnowej i przekonywująco zaobserwować istnienie w warstwach półmetal Weyla TaAs nowej fazy krystalicznej, ortorombowego o-TaAs, także półmetal Weyla (publikacja w prestiżowym czasopiśmie ACS Materials and Interfaces 2025). Doktorantka zbadała także właściwości strukturalne i elektryczne tych unikatowych warstw półmetalicznych.

Ta morfologiczna anizotropia warstw została także zaobserwowana w wykonanych przed doktorantką pomiarach magnetotransportowych z prądem skierowanym w kierunku osi kolumn lub prostopadle do niej. Pomiary efektu Halla wykazały ponownie bardzo wysokie koncentracje nośników (rzędu 10^{21} cm^{-3}) co może w praktyce uniemożliwić obserwację wkładu nośników topologicznych. Analizując połowę i temperaturową zależność magnetooporu doktorantka wskazuje na efekt słabej antylokalizacji i mieszany 2D/3D reżim transportu koherentnego (model Tkachov-Hankiewicz – analiza zależności kątowej). Autorka prezentuje także, wykonane przez zagranicznych współpracowników, obliczenia struktury elektronowej nowej fazy o-TaAs pokazujące jej zmieniony względem podstawowej fazy tetragonalnej, ale ciągle półmetaliczny topologiczny charakter.

Uwaga do rozdziału 7.

Duży współczynnik rozszerzalności cieplnej TaAs ($1,7 \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$) jest źródłem dodatkowych naprężeń termicznych przy osadzaniu na podłożu GaAs. Warto zauważyć, że istnieją kryształy podłożowe (BaF_2) i materiały półprzewodnikowe IV-VI o bardzo zbliżonej rozszerzalności ($2 \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$).

W rozdziale 8 autorka zamieszcza ciekawy dwustronicowy komentarz do różnic pomiędzy klasyczną epitaksją materiałów 3D na podłożu 3D z silnymi wiązaniami kowalencyjnymi a wzrostem materiałów 2D na podłożu 2D gdzie wiązania chemiczne są domknięte w płaszczyźnie każdej z warstw a słabe wiązanie w kierunku prostopadłym jest natury van der Waalsa. Rozważana jest także kwazi-epitaksja van der Waalsa gdzie materiał 2D jest wzrastany na podłożu 3D z nieregularną międzywierzchnią (rys. 8.1).

wszechstronnej nanocharakteryzacji strukturalnej, elektronowej i elektrycznej tych materiałów.

- Wykonanie szczegółowych pomiarów magnetotransportowych półmetal Diraca NiTe_2 w funkcji temperatury i parametrów technologicznych wzrostu warstw oraz dokonanie analizy wyników tych pomiarów w modelu dwunośnikowego transportu ładunku (także z wykorzystaniem analizy widma ruchliwości) i wskazanie możliwego wkładu nośników topologicznych.
- Wszechstronne zbadanie parametrów strukturalnych i elektrycznych różnych wariantów technologicznych wzrostu metodą MBE podstawowego materiału 2D MoTe_2 występującego w wielu politypach w postaci cienkich warstw lub nanodrutów o zarówno półprzewodnikowych jak i metalicznych właściwościach. Wykonanie pomiarów magnetotransportowych dla warstw osadzonych na różnych podłożach i dokonanie analizy pasmowych i hoppingowych kanałów transportu ładunku.
- Przekonywujące pokazanie istnienia w warstwach półmetal Weyla TaAs nowej fazy krystalicznej, ortorombowego TaAs, i zbadanie właściwości strukturalnych, elektronowych i magnetotransportowych takich unikatowych topologicznych warstw półmetalicznych.

Mgr Zuzanna Ogorzałek-Sory posiada już **bogaty dorobek publikacyjny**, na który składa się 8 publikacji w bardzo dobrych czasopismach międzynarodowych, np. ACS Applied Materials and Interfaces, Nanoscale, Crystal Growth and Design czy Physical Review B. Doktorantka jest pierwszą autorką dwóch z tych prac, bezpośrednio związanych z tematyką rozprawy doktorskiej. Autorka 14-krotnie prezentowała wyniki swoich prac badawczych na konferencjach naukowych.

Warto odnotować, że mgr Zuzanna Ogorzałek-Sory **kierowała projektem badawczym NCN PRELUDIUM 20**, dotyczącym warstw epitaksjalnych półmetal MoTe_2 a także była kluczowym wykonawcą w projekcie NCN SONATA 13 kierowanym przez dr. hab. Janusza Sadowskiego, dotyczącym heterostruktur z topologicznych półmetalami i materiałami magnetycznymi.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Zuzanny Ogorzałek-Sory pt. „Magnetotransport properties of the MBE-grown transition-metal compounds” bardzo dobrze spełnia odnośne wymagania Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 20 lipca 2018 r. stawiane pracom doktorskim z fizyki i wnoszę o dopuszczenie do jej publicznej obrony.

Tomasz Słom