

Poznań, 05.05.2023 r.

dr hab. inż. Piotr Kuświk prof. IFM PAN
Instytut Fizyki Molekularnej
Polskiej Akademii Nauk

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Krzysztofa Maćkosza
pt. „Struktura atomowa i transport elektronowy w nanostrukturach
kanonicznych izolatorów topologicznych”**

Rozprawa doktorska mgr inż. Krzysztofa Maćkosza dotyczy strukturyzacji topologicznej Bi_2Se_3 i Bi_2Te_3 z wykorzystaniem skupionych wiązek jonowych (ang. Focused Ion Beam - FIB) i jej wpływu na właściwości strukturalne oraz transport elektronowy. Badania w niej prezentowane zostały wykonane na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej oraz w Akademickim Centrum Materiałów i Nanotechnologii Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. Promotorem pracy jest dr hab. inż. Marcin Sikora, prof. AGH. Realizacja badań prezentowanych w rozprawie finansowana była przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu OPUS (2015/19/B/ST3/00543).

Przedstawiona do recenzji rozprawa dotyczy ważnej grupy materiałów nazywanych izolatorami topologicznymi, które są intensywnie badane ze względu na ich niezwykle właściwości transportu elektronowego. Obecnie wiele uwagi poświęca się możliwości wytworzenia urządzeń zawierających topologiczne izolatory oraz na określenie ich właściwości po procesie strukturyzacji. W ten nurt wpisuje się tematyka tej rozprawy, w której badano izolatory topologiczne Bi_2Se_3 i Bi_2Te_3 w formie litej, jak i płatków. Płatki uzyskano w procesie eksfoliacji ultradźwiękowej i mechanicznej monokryształów wytwarzanych metodą Bridgman'a w Purdue University, Department of Physics. Metody te pozwoliły uzyskać płatki w szerokim zakresie rozmiarów, które zostały poddane strukturyzacji topologicznej z wykorzystaniem FIB. Celem rozprawy było określenie przydatności tych technik do wytwarzania urządzeń bazujących na izolatorach topologicznych.

Rozprawa doktorska składa się z siedmiu rozdziałów, wprowadzenia oraz podsumowania. Zawiera również streszczenie w języku polskim oraz spis literatury obejmujący 249 pozycji. Dołączone zostało również streszczenie w języku angielskim.

W rozdziale pierwszym czytelnik zostaje wprowadzony w zagadnienia związane z halogenkami bizmutu i ich potencjalnymi zastosowaniami oraz z opisem elektronowych stanów materii. Rozdział ten napisany jest przejrzysto i zawiera skondensowany opis wprowadzający w temat rozprawy.

Rozdział drugi jest bardzo krótki i poświęcony otrzymywaniu kryształów izolatorów topologicznych w postaci cienkich warstw lub płatków. Nieco zaskakujący jest tytuł tego rozdziału, który sugeruje, że dogłębnie opisane zostaną właściwości badanych w pracy kryształów, tak jednak nie jest. Autor przybliży technikę eksfoliacji oraz metody wytwarzania cienkich warstw. W przypadku cienkich warstw wymienia wiele technik nanoszenia, tj.

epitaksja z wiązek molekularnych, ablacja z wykorzystaniem lasera impulsowego, rozpylanie magnetronowe oraz niefortunnie wymienia jako odrębną technikę fizyczne osadzanie z fazy gazowej, do której zaliczają się wcześniej przytoczone metody. Autor zwraca uwagę, że obecności słabych wiązań van der Walsa, w badanych materiałach, pozwala na ich eksfoliację podobnie jak ma to miejsce w przypadku grafenu. W ramach doktoratu mgr Maćkosz opracował metodę eksfoliacji wspomaganą ultradźwiękami. Twierdzi, że uzyskane płatki są wolne od zanieczyszczeń, niestety w rozprawie nie znajdują się żadne wyniki dotyczące analizy składu chemicznego. Omawiając strukturę badanych próbek stwierdza, że dyfrakcja rentgenowska obu badanych materiałów Bi_2Se_3 i Bi_2Te_3 krystalizuje w strukturze romboedrycznej (R-3m). W rozprawie nie znajdujemy na to dowodów w postaci prezentacji wyników, a jedynie odesłanie do pozycji 72 w bibliografii, która kieruje czytelnika do „prywatnej korespondencji” z Ł. Gondek. Biorąc pod uwagę, iż ważnym elementem projektu doktorskiego jest opracowana technologia wytwarzania płatków, te rezultaty powinny być przedstawione w rozprawie. Jest to również ważny element, gdyż dla tych materiałów w kolejnych częściach rozprawy przeprowadzono strukturyzację topologiczną i wykonano analizy właściwości chemicznych, strukturalnych i transportowych.

W rozdziale trzecim opisane zostały metody eksperymentalne i analityczne (skaningowy mikroskop elektronowy (SEM), transmisyjny mikroskop elektronowy, teoria funkcyjności gęstości) oraz nanoprodukcji (litografia optyczna i elektronów, FIB). W szczególności szerzej omówiona została technika FIB, gdyż jest podstawowym narzędziem do strukturyzacji izolatorów topologicznych wykorzystywanym w rozprawie. Trafnie zostały omówione podstawowe efekty towarzyszące procesowi bombardowania jonowego, które na późniejszym etapie pracy są wykorzystywane do opisu zmian wywołanych bombardowaniem jonowym. Szkoda, że mgr Maćkosz nie zdecydował się szerzej opisać oddziaływania jonów z ciałem stałym, co w znaczący sposób ułatwiło by zrozumienie opisywanych efektów wywołanych bombardowaniem jonowym (skrótowo efekty te zostały omówione w rozdziale 5). Oczekuję, że Doktorant omówi te zagadnienia podczas obrony. Autor zwraca uwagę, na to że rozpylanie wiązką jonów jest efektem dominującym w oddziaływaniach wiązki jonów z materiałem, tak w rzeczywistości nie jest, gdyż o efektywności procesu rozpylania decyduje zarówno rodzaj jonu i jego energia oraz bombardowany materiał. Dla przykładu można wymienić modyfikację właściwości magnetycznych przy użyciu bombardowania jonowego, w której procesy rozpylania powierzchni są niewielkie i zanedbywalne. Ponadto, opisując metody litograficzne Autor założył, że fotolitografia odbywa się zawsze przy użyciu fotomasek. Należy zwrócić uwagę, że opracowano już metody bezpośredniego naświetlania fotorezystów zogniskowaną wiązką światła w zbliżony sposób jak ma to miejsce w przypadku litografii elektronowej.

W rozdziale czwartym opisane zostały metody przygotowania kontaktów elektrycznych do płatków Bi_2Se_3 oraz zaprezentowane zostały pomiary magnetooporowe. Rozdział ten zawiera bardzo dużo istotnych informacji technologicznych i precyzyjnie opisuje poszczególne kroki strukturyzacji. Zabrakło jedynie parametrów stosowanych w kolejnych krokach, które byłyby przydatne dla naukowców czy technologów pracujących z takimi

materiałami. Niemniej jednak uważam, że Doktorant wykazał się dużą wiedzą i talentem eksperymentatorskim, co pozwoliło wytworzyć próbki z kontaktami elektrycznymi i przeprowadzić z powodzeniem pomiary transportu elektronowego przed i po wycięciu wiązką FIB płátka w kształcie krzyża Halla. Takie wycięcie na już gotowej strukturze z elektrodami wymagało niezwyklej precyzji cięcia i pozycjonowania próbki, co nie jest wcale łatwym zadaniem. Tak przygotowane próbki do pomiarów elektrycznych umożliwiły określenie jak proces cięcia wpływa na właściwości Bi_2Se_3 wykonane przy użyciu jonów Ga^+ . Z pomiarów magnetooporowych dla tych dwóch struktur wyznaczone zostały kluczowe parametry transportowe. Na ich podstawie stwierdzono, że stany powierzchniowe nie zostały zniszczone procesem cięcia FIB zachowując właściwości topologicznego izolatora. Co oznacza, że taka, technologia może być stosowana do wytworzenia urządzeń na bazie tego materiału. Jest to niezwykle ważny wynik, formujący drogę do dalszych badań tych urządzeń. Po zapoznaniu się z tym rozdziałem mam następujące pytania:

- 1) W trakcie przygotowania elektrod (etap III) stosowano plazmę tlenową. Jaki wpływ ma ten proces na właściwości płátka Bi_2Se_3 ?
- 2) W rozprawie poświęcono dużo uwagi na testowanie różnych metod podłączenia kontaktów elektrycznych do płátka Bi_2Se_3 i finalnie zastosowano metodę opisaną w podrozdziale 4.3. Warte wyjaśnienia jest dlaczego Doktorant zdecydował się na taką technikę i jakie kryterium stosował, aby dokonać takiego wyboru? Czy oprócz pomiarów zaprezentowanych w rozdziale 4.3. zostały wykonane pomiary transportu elektronowego na innaczej przygotowanych próbkach (np. tych pokazanych na Rys. 13 i 20)? Porównanie tych wyników byłoby niezwykle ciekawe.

W rozdziale piątym omówione zostały szczegółowo proces domieszkowania jonami Ga^+ oraz efekty, jakie mogą zostać wyindukowane przez ten proces. Niestety opisy niektórych z nich nie są precyzyjne. Przykładem może być stwierdzenie Autora, że w procesie bombardowania jonowego energia kinetyczna jonów przenoszona jest na atomy w obszarze pierwszych kilku nanometrów pod powierzchnią. O utracie energii podczas przemieszczania jonu, a tym samym o głębokości wnikania jonów i charakterze wprowadzonych zmian decyduje masa jonu, jego energia oraz rodzaj materiału. Dlatego takie uogólnienie nie jest właściwe. Niejasne jest również stwierdzenie dotyczące oddziaływania jonu z „*docelowymi jądrami (zatrzymanie jądrowe)*” i „*docelowymi elektronami (zatrzymanie elektronowe)*”. O jakich docelowych jądrach i elektronach Autor wspomina?

W rozdziale 5.1 Autor przywołuje dane literaturowe dotyczące procesów implantacji i ich zastosowania. Odnosi się w nim do grafenu pokrytego warstwą Ga, co trudno nazwać implantacją. Pojawia się również pytanie czy proces bombardowania jonowego, może doprowadzić do takiej sytuacji? W kolejnej części tego podrozdziału pojawiły się niewłaściwe sformułowania dotyczące modyfikacji właściwości magnetycznych wiązką jonową. Dotyczy to stwierdzenia że „*Ekspozycja na wiązkę jonową okazała się również obiecującą metodą propagacji ścian domen magnetycznych*” oraz „*Okazuje się, że dawki w zakresie 10^{16} jonów/cm² są wymagane do skutecznego utworzenie ścian domen [165]*”. Można odnieść wrażenie, że bombardowanie jonowe pozwala propagować ściany domenowe, bądź je

tworzyć w układach warstwowych. Bombardowanie jonowe zmienia jedynie właściwości tych materiałów najczęściej poprzez mieszanie balistyczne w obrębie międzywierzchni, co prowadzi np. do modyfikacji pola koercji, anizotropii magnetycznej. To te zmiany właściwości są odpowiedzialne za modyfikację propagacji ścian domenowych.

W tym rozdziale Doktorant również zwraca uwagę, że węgiel osadzony na powierzchni izolatorów topologicznych umożliwia kontrolowane przesunięcie punktu Diraca w zakresie pasma zabronionego. W rozprawie obrazowanie płatków i powierzchni kryształów wykonano za pomocą SEM, która prowadzi do osadzania węgla w miejscach skanowania wiązką elektronów. Czy zaobserwowano wpływ takiego obrazowania, prowadzącego do osadzania węgla, na właściwości badanych układów?

W kolejnych częściach rozdziału piątego Autor przedstawia badania procesu domieszkowania jonami Ga^+ kryształów chalcogenków bizmutu z wykorzystaniem techniki fluorescencji rentgenowskiej i absorpcji promieniowania rentgenowskiego. Niezwykle ciekawe są badania eksperymentalne i modelowanie dotyczące określenia prawdopodobnych miejsc lokowania się atomów Ga w strukturze kryształu Bi_2Se_3 ; Bi_2Te_3 . W przypadku kryształu Bi_2Te_3 preferencyjnie obsadzana jest pozycja tetraedryczna w przerwie van der Waals'a, choć nie wykluczone są inne pozycje. W przypadku implantacji Ga^+ w Bi_2Se_3 mgr Maćkosz stwierdza, że „nie można jednoznacznie wyznaczyć jednej dominującej pozycji implantacji atomów Ga w kryształach Bi_2Se_3 . Można jednak na tej podstawie wykluczyć występowanie Ga w pozycji oktaedrycznej w QL”, po czym w kolejnej części doktoratu znajduje się informacja, która sugeruje, że w przypadku monokryształu Bi_2Se_3 „implantacja prawdopodobnie częściowo prowadzi do występowania Ga w pozycji oktaedrycznej w przerwie van der Waals'a oraz podstawienia atomów bizmutu”. Ta nieścisłość powinna zostać wyjaśniona. Po zapoznaniu się z tymi niezwykle ciekawymi analizami procesu domieszkowania, pozostaje pewien niedosyt, gdyż niezwykle wartościowe byłyby pomiary transportu elektronowego po domieszkowaniu jonami Ga i analiza wpływu na właściwości topologiczne tych materiałów, które są wnikliwie opisane w rozdziale 4 dla płatków i elementów wycinanych FIB.

W rozdziale szóstym stosując mikroskopię elektronową Autor omówił zmiany strukturalne wywołane cięciem kryształów Bi_2Se_3 ; Bi_2Te_3 zogniskowaną wiązką jonów Ga^+ i Xe^+ . Przedstawione wyniki dostarczają niezwykle precyzyjnych pomiarów pozwalających określić kształt wytrawionego fragmentu próbki i zasięg procesu amorfizacji, który towarzyszy procesowi cięcia. Są to bardzo cenne wyniki pokazujące, że zmiany zachodzące w procesie bombardowania nie ograniczają się do obszaru naświetlania, ale również silnie wpływają na właściwości materiału w bliskiej okolicy cięcia. Doktorant pokazuje również istotne różnice wynikające z odpowiedniego doboru parametrów procesu bombardowania, tj. napięcie przyspieszające i prąd wiązki oraz kierunek skanowania. Pojawiły się tutaj również zaskakujące wyniki. Mianowicie głębokość trawienia jonowego wiązką Ga o energii 30 keV i prądzie wiązki 100 pA jest nieco mniejsza niż dla prądu 50 pA sugerując mniejszą efektywność trawienia. Szkoda, że nie przedyskutowano potencjalnego źródła tego efektu. Być może, źródeł należy doszukiwać się w dawce jonów, ale tego nie wiemy, gdyż brakuje informacji o czasie naświetlania i rozmiarze zogniskowanej wiązki FIB. Kluczowym parametrem w takich

badaniach porównawczych jest precyzja ogniskowania, gdyż ona będzie decydować o rozmiarach obszarów modyfikowanych. W jaki sposób zapewniono powtarzalność procesu ogniskowania w tych naświetlaniach? Szkoda, że Autor nie zdecydował się na bezpośrednie porównania otrzymanych wyników dla dwóch badanych materiałów i rodzaju jonów. To w znaczący sposób ułatwiło by odbiór uzyskanych wyników i poprawiło czytelność pracy.

Doktorat zwraca uwagę, że blisko obszaru wytrawionego przez jony Xe obserwuje się zmianę orientacji krystalograficznej. O jaką zmianę chodzi i dlaczego dochodzi do takiej zmiany? Z pracy dowiadujemy się również, że „... *zaletą stosowania jonów Xe⁺ jest to, że powodują mniejsze uszkodzenia struktury materiału, ponieważ mają mniejszą głębokość penetracji i zasięg*”. Ten fragment wskazuje, że istotną rolę odgrywa zasięg jonów, a nie np. rodzaj jonu. Czy w takim razie obniżając energię jonu Ga⁺ (mniejsza głębokość ich wnikania) można oczekiwać mniejszych uszkodzeń struktury materiału?

W rozdziale 7 Autor przedstawił badania właściwości elektronowych halogenków bizmutu domieszkowanych jonami Ga⁺ i Xe⁺ przeprowadzone w oparciu o teorię funkcjonału gęstości. Na podstawie wyników obliczeń określił najbardziej stabilne miejsca implantacji Ga w sieci krystalicznej. Analizując energię formacji wskazał, że kryształ Bi₂Te₃ wykazuje znacznie mniejszą podatność do zmian struktury krystalicznej po bombardowaniu jonowym niż ma to miejsce dla Bi₂Se₃, co jest w dobrej zgodności z wynikami eksperymentalnymi przedstawionymi w rozdziale 5.4. Z tych rozważań wynika również, że w Bi₂Se₃ atom Ga jest preferencyjnie podstawiany za atom Bi lub znajduje się w pozycji tetraedrycznej w przerwie van der Waals'a, a w przypadku Bi₂Te₃ korzystne energetycznie jest jego podstawienie za atom Bi oraz jego lokalizacja w przerwie van der Waals'a w pozycji oktaedrycznej. Wyniki te są zaskakujące, gdyż nie są w pełni zgodne z konkluzjami zawartymi w podrozdziale 5.4. Skąd wynikają te rozbieżności pomiędzy eksperymentem a symulacjami?

W przypadku atomów Xe uzyskane wyniki DFT sugerują, że energia formacji jest wysoka we wszystkich analizowanych położeniach zarówno w kryształach Bi₂Se₃ jak i Bi₂Te₃. Według Doktoranta to oznacza, że występowanie tych defektów jest mało prawdopodobne. Pojawia się zatem pytanie, gdzie zlokalizowany będzie Xe po procesie implantacji?

Mgr Maćkosz prowadził również badania DFT procesu adsorpcji zarówno atomów Ga jak i Xe na powierzchni chalcogenków bizmutu. Z tych badań wynika, że taki proces jest bardziej prawdopodobny dla atomów Ga niż Xe. Nie jest dla mnie jasne dlaczego Autor zdecydował się przeprowadzić takie obliczenia. Czy oczekuje się, że prawdopodobieństwo występowania takiego procesu jest duże po bombardowaniu jonowym? A jeśli tak to co jest jego źródłem?

Zasadnicza część rozprawy kończy się krótkim podsumowaniem, zawierającym konkluzje o najważniejszych wynikach. Zwięźle i precyzyjnie zostały przedstawione wnioski z poszczególnych rozdziałów. Doktorant również wskazuje, że kluczowe znaczenie w strukturyzacji w Bi₂Se₃ i Bi₂Te₃ wykazujących właściwości topologicznych izolatorów jest odpowiedni dobór wiązki i jej parametrów.

W rozprawie jest wiele błędów edytorskich, interpunkcyjnych oraz ortograficznych, brak jest odnośników do rysunków, nie zawsze używane skróty są wyjaśnione. Na stronie

tytułowej odniesiono się do nieaktualnej klasyfikacji dziedziny i dyscyplin naukowych. Rozprawa zawiera również wiele powtórzeń, które niepotrzebnie wydłużają pracę, dotyczy to np. opisu urządzeń stosowanych do badań jak i powielania informacji o unikalności techniki FIB. W efekcie rozprawę czyta się ciężko. Ponadto z pracy nie wynika jednoznacznie, które badania Doktorant wykonał samodzielnie, a które z nich były realizowane w szerokiej współpracy, o której jest wzmianka w podziękowaniach. Liczę, że doktorant wyjaśni to podczas obrony.

Pomimo wymienionych niedoskonałości rozprawy, uważam, że zawiera ona bardzo cenne i wartościowe wyniki, a cel rozprawy został osiągnięty. Jestem przekonany, iż badania zaprezentowane w rozprawie wnoszą istotny wkład w rozwój urządzeń bazujących na izolatorach topologicznych. Warto również podkreślić różnorodność stosowanych metod. Nie często spotyka się rozprawy doktorskie, w których podjęto zarówno badania eksperymentalne jak i teoretyczne. Doktorant stosując szereg technik pomiarowych i obliczenia pokazał, że jest doskonale przygotowany do samodzielnej pracy badawczej. Pomimo, iż mgr inż. Krzysztof Maćkosz jest współautorem 7 publikacji w uznanych czasopismach fizycznych (w żadnej z tych publikacji nie jest pierwszym ani korespondencyjnym Autorem), materiał zaprezentowany w rozprawie doktorskiej nie został opublikowany. Biorąc pod uwagę wysoką wartość merytoryczną rozprawy, liczę, że taka praca jest w przygotowaniu i być może będzie opublikowana przed obroną.

Rozprawa doktorska mgra inż. Krzysztofa Maćkosza pt. „Struktura atomowa i transport elektronowy w nanostrukturach kanonicznych izolatorów topologicznych ” dotyczy wpływu bombardowania jonowego i procesu strukturyzacji na właściwości fizyczne chalcogenków bizmutu Bi_2Se_3 i Bi_2Te_3 . Przedstawione w rozprawie zagadnienia są ważne z punktu widzenia wytwarzania urządzeń bazujących na tych materiałach, a wyniki zaprezentowane w rozprawie pokazują możliwości technologiczne jakie dostarcza strukturyzacja topologiczna z wykorzystaniem wiązek jonowych. Biorąc pod uwagę omówione wcześniej wyniki badań, stwierdzam, że spełnione są wymagania ustawowe stawiane kandydatom do stopnia doktora. W związku z tym wnioskuję o dopuszczanie mgra inż. Krzysztofa Maćkosza do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

