



Recenzja rozprawy doktorskiej pana Bartłomieja Turowskiego pt. „Molecular Beam Epitaxial Growth and Angle-resolved Photoelectron Spectroscopy Studies of $Pb_{1-x}Sn_xSe$ and $\alpha-Sn$ Topological Materials”

W swojej rozprawie doktorskiej Pan Bartłomiej Turowski opisuje przeprowadzone badania struktury elektronowej układów krystalicznych nietrywialnych topologicznie. Badania mają charakter doświadczalny. Badane układy mają formę uporządkowanych krystalograficznie powierzchni $Pb_{1-x}Sn_xSe$ oraz $\alpha-Sn$. Układy te Pan Bartłomiej Turowski syntezował sam używając techniki epitaksji z wiązki molekularnej (MBE). Podstawowe metody badawcze, którymi posługiwał się doktorant to dyfrakcja elektronów (RHEED), do monitorowania procesów wzrostu oraz kątowna-rozdzielcza spektroskopia fotoelektronów (ARPES) do obrazowania pasm elektronowych. Część badań techniką ARPES została wykonana z rozdzielczością spinową (SR-ARPES), czyli z uwzględnieniem kompletu liczb kwantowych dla elektronów w pasmach elektronowych. W swoich badaniach doktorant stosuje również kilka dodatkowych technik eksperymentalnych tj. dyfrakcję rentgenowską (XRD), elektronową mikroskopię skaningową (SEM), mikroskopię sił atomowych (AFM) i spektroskopię fotoelektronów rentgenowskich (XPS).

Rozprawa napisana jest w języku angielskim. Zawiera około 130 stron gęstego tekstu i ilustracji oraz 30 stron dodatków włączając w to spis literatury. Cytowana literatura liczy 223 pozycje. Językowo praca jest poprawna, jej konstrukcja jest przejrzysta a wywody są logiczne i zwarte. Błędy pisarskie są bardzo nieliczne. Widać, że autor poświęcił dostatecznie dużo czasu na redakcję, korektę i poprawne sformatowanie swojego dzieła.

Pan Bartłomiej Turowski prowadził swoje badania w ramach grupy badawczej z Instytutu Fizyki PAN zajmującej się tematyką materiałów topologicznych. To w znacznej mierze, jak się wydaje, zdefiniowało zakres jego badań. Doktorant przeprowadzał i częściowo projektował procesy wzrostu MBE oraz bezpośrednio uczestniczył w sesjach pomiarowych na stacjach badawczych ARPES przy synchrotronie SOLARIS oraz opracowywał i analizował otrzymane dane. Promotorem rozprawy doktorskiej jest prof. dr hab. Tomasz Wojtowicz. Promotorem pomocniczym jest dr Valentin Volobuev.

Przeprowadzone przez doktoranta badania są bardzo szerokie i dzielą się na dwie równie istotne części (co sugeruje również tytuł pracy). W pierwszej części określił on warunki i parametry wzrostu MBE dla warstw mieszanego kryształu $Pb_{1-x}Sn_xSe$ o orientacjach (111) i (001), na podłożach odpowiednio: $BaF_2(111)$ i $KCl(001)$, dla różnych koncentracji cyny (x), a także dla warstw kryształu $\alpha-Sn$ na podłożu $GaAs(001)$ z buforem $ZnTe/CdTe$. Procesy MBE przeprowadzał w trzech różnych systemach MBE, w Instytucie Fizyki PAN, z wiązkami par pierwiastków Pb, Sn, Se oraz wiązkami molekuł PbSe, SnSe. Wzrost syntetyzowanych materiałów monitorował z użyciem techniki RHEED, a gotowe układy weryfikował pod kątem ich struktury krystalograficznej, składu chemicznego, oraz morfologii powierzchni za pomocą technik XRD, AFM, SEM i XPS. W drugiej części przeanalizował strukturę pasmową przygotowanych układów. Badania w tej części dotyczą w szczególności przejść pomiędzy fazami trywialnymi i nietrywialnymi topologicznie, w tym obserwacje dla różnych orientacji krystalograficznych powierzchni, i dla różnych składów chemicznych warstwy (czyli dla różnych x) oraz ewolucję układów w wyniku naniesienia na powierzchnie submonowarstw metali przejściowych (Mn i Fe). Zakres badań różni się dla różnych układów. Należy tutaj podkreślić, że otrzymywane przez doktoranta obrazy struktury elektronowej badanych układów są bardzo złożone; mogą zawierać one pasma 3D z wnętrza kryształu, pasma stanów 2D w tym pasma topologicznie chronione, pasma

rozszczipione w wyniku oddziaływania Rashby, pasma przypowierzchniowego dwuwymiarowego gazu elektronów (2DEG). Analiza takich widm wymaga kompetencji naukowych na bardzo wysokim poziomie. Wydaje mi się również, że nie jest przesadne stwierdzenie, że tematyka omawianej rozprawy obejmuje niektóre z najbardziej aktualnych i zaawansowanych problemów współczesnej fizyki.

Włączenie się w badania tego rodzaju postawiło przed doktorantem bardzo wysokie wymagania. W stosunkowo krótkim czasie studiów doktoranckich musiał poznać podstawy fizyczne opisu materiałów topologicznie nietrywialnych, opanować, również w wymiarze praktycznym, technikę wzrostu warstw metodą MBE i całe instrumentarium tej techniki, oraz liczne metody analityczne służące do oceny efektów przeprowadzanych procesów MBE. Musiał również poznać gruntownie technikę ARPES oraz metody opracowania danych otrzymywanych tą techniką. Należy tutaj podkreślić, że doktorant nie tylko skutecznie opanowywał istniejące i zaimplementowane procedury działania dostępne w grupie badawczej, ale również twórczo uczestniczył w rozwijaniu takich procedur, w szczególności dotyczących interpretacji dyfraktogramów RHEED, automatycznego sterowania procesami wzrostu MBE oraz analizy widm ARPES. Zawartość rozprawy wydaje się być nadmiarowa jak na pracę doktorską. Liczba raportowanych w dodatku B, zbadanych w ten czy inny sposób próbek wynosi 80, przy czym większość tych próbek została zsyntetyzowana przez doktoranta osobiście. Jak już wcześniej zaznaczyłem układy zbadane techniką ARPES są również bardzo liczne. Uważam, że materiał wchodzący do każdej z dwóch części pracy (MBE/ARPES) oddzielnie byłby wystarczający na rozprawę doktorską.

Oczywiście tak szerokie rozciągnięcie frontu działalności naukowej ma nieuniknione koszty najczęściej w postaci powierzchniowej analizy i dyskusji obserwowanych zjawisk. Doktorant zwykle porównuje swoje widma z danymi literaturowymi znajduje pewne analogie i na tym poprzestaje. Nie czynię z tej obserwacji zarzutu, widzę to raczej jako świadomy wybór schematu działania, dokonany przez pana Bartłomieja Turowskiego lub grupę badawczą w ramach której działał. Nie ma możliwości przeprowadzenia wszechstronnych pogłębionych badań dla tak licznych układów w praktycznym czasie. Nie wiadomo również czy miałyby to większy sens. Rozumiem, że przyjęty schemat działania zakładał przebadanie bardzo wielu układów w celu znalezienia tych najbardziej interesujących do dalszych szczegółowych badań.

Poniżej, z obowiązku recenzenta, wyliczam zauważone niedostatki pracy

- Str. 22. Stwierdzenie, że wzrost MBE jest ogólnie procesem dalekim od równowagi termodynamicznej jest błędne. W sensie formalnym jest to zawsze proces nierównowagowy (bo co do zasady istnieją niezerowe przepływy energii) jednak to samo możemy stwierdzić w odniesieniu do każdego realnego układu. Tutaj raczej należy rozważyć pytanie w jakim stopniu te przepływy zaburzają proces. Energia kinetyczna adsorbowanych molekuł jest rzędu kilkudziesięciu meV na cząstkę, dwa rzędy wielkości większa może być energia adsorpcji. Jednak „termalizacja” „gorących punktów” powstających w wyniku adsorpcji jest praktycznie natychmiastowa w skali czasowej procesu MBE. Wiadomo również, że typowo akt adsorpcji nie rujnuje trwale powierzchni w otoczeniu (jeśli tak to należy zmienić podłoże), a temperatura próbki jest stabilizowana przez zewnętrzny układ. Mody wzrostu Volmer-Weber, Frank van der Meer, Stranski-Krastanow prowadzą do struktur określanych jako równowagowe, a kryteria do oceny możliwości ich realizacji to są kryteria minimalnej energii układu (energije powierzchni, energie interfaz). Przyjmuje się, że proces wzrostu w tych modach przebiega blisko stanu równowagi termodynamicznej. Wzrost układów nierównowagowych następuje w warunkach gdy tzw. bariery Ehrlicha-Schwoebla (ES) na krawędziach teras atomowych są za duże by dyfundujące po powierzchni cząstki przechodziły przez nie w charakterystycznym czasie procesu. Wtedy realizowane są układy

metastabilne. Autor nie wspomina o roli barier ES w procesie MBE, nie rozróżnia procesów MBE równowagowych i nierównowagowych, co jest konsekwencją początkowego błędu.

- Str. 45: W opisie zjawiska oscylacji prążka zerowego RHEED podczas wzrostu wyspowego 2D Autor pominął zupełnie aspekt koherentnej interferencji. Z powodu nieoznaczoności jeden elektron rozprasza się zarówno na górnych jak i dolnych terasach atomowych/płaszczyznach wysp. (mamy więc tutaj do czynienia z analogią dyfrakcji Bragga na dwóch płaszczyznach). To prowadzi do całkowitych wygaszeń prążka przy pokryciu 50%. Oczywiście opisany przez autora mechanizm niekoherentnego rozpraszania również zachodzi, może nawet dominować w pewnych warunkach (bardzo małe wyspy), ale kompletny opis tego zjawiska powinien uwzględniać oba procesy.
- Str. 67: Opis procesów zilustrowanych charakterystykami RHEED na rys. 4.6 jest niekompletny i mylący, w tym zwłaszcza przeciwstawienie sobie procesów „step-flow” i „2D-island”. W rzeczywistości mamy do czynienia ze wzrostem warstwowym (2D), który zawsze postępuje równocześnie poprzez płynięcie stopni (w pobliżu stopni) oraz poprzez formację wysp 2D (z dala od stopni). Ten ostatni proces zachodzi na odpowiednio dużych terasach atomowych, większych niż droga dyfuzji adsorbatów w charakterystycznym czasie procesu. Proces wyspowy jest oscylacyjny i inicjowany na terasach atomowych poprzez zjawisko nukleacji w gazie dyfundujących adsorbatów na sieci. Udział obu procesów jest określony przez gęstość stopni/rozmiar teras atomowych na powierzchni substratu i temperaturę (drogę dyfuzji). Z Rys. 4.6 wynika co następuje: dla wysokich temperatur mamy długą drogę dyfuzji adsorbatów. Gęstość stopni podłoża jest tak duża że wzrost jest zdominowany od początku przez płynięcie stopni. Redukcja współczynnika odbicia jest bardzo niewielka, co znaczy, że powierzchnia pozostaje atomowo gładka podczas wzrostu. Widoczne płytkie oscylacje oznaczają, że wzrost wyspowy jest marginalny i ma miejsce tylko na nielicznych terasach, znacznie większych niż średnia. Oscylacje te oznaczają również, że wzrost na tych terasach jest 2D (a zatem wszędzie jest 2D). Oscylacje znikają prawdopodobnie z powodu istnienia odbijającej bariery ES przy dolnym stopniu. W takiej sytuacji zachodzi wyrównywanie rozmiarów teras – największe terasy redukują się bo wychwytyują najwięcej adsorbatów, które kondensują przy górnym stopniu, a najmniejsze terasy się powiększają. Obniżenie temperatury procesu do ok 200 C zmniejsza drogę dyfuzji adsorbatów w charakterystycznym czasie procesu, w wyniku czego proces wyspowy staje się bardziej istotny (większe oscylacje). Przy dalszym obniżaniu temperatury następuje redukcja rozmiarów wysp i przejście do wzrostu częściowo 3D (na co wskazuje obniżenie maksymalnej intensywności oscylującego prążka zerowego) a na końcu charakter wzrost zmierza do obrazu tzw. „stick-where-it-hits”. Rys. 4.7 b wskazuje również, na istnienie odbijających barier ES na dolnych terasach (ze względu na widoczne symetryczne formy /wyrównane gęstości stopni).
- Str. 68. Wniosek o spiralnych dyslokacjach na powierzchni jest nieuprawniony. Analogia z wynikami z literatury jest niedokładna, ze względu na dwukrotnie mniejsze niedopasowanie sieci w przypadku analizowanym w rozprawie. Linii spiralnych na rys. 4.7 b nie widać – wydaje mi się natomiast, że widać zamknięte linie co wskazywałoby raczej na alternatywne wyjaśnienie poprzez bariery ES (patrz punkt powyżej). Rozdzielczość obrazów AFM nie jest dostateczna by rozstrzygnąć tę kwestię na pewno. Na Rys. 4.2 d chyba widać jedną spiralę. Być może mamy tu do czynienia z przypadkiem pośrednim.
- Str. 57. Opisana procedura wyznaczenia poziomu Fermiego może prowadzić do błędów. Dla map ARPES poziom Fermiego może nie być dobrze widoczny jako próg przy $k_{||}=0$. Fotonapięcia na materiałach półprzewodnikowych/słabych metalach również mogą przesunąć próg mierzonego sygnału fotoelektronów poza poziom Fermiego. Jeśli potrzebna jest dobra precyzja pomiaru najbezpieczniejszym podejściem jest pomiar/weryfikacja na polikrystalicznej próbce metalicznej, z płaską charakterystyką gęstości stanów w pobliżu poziomu Fermiego, np. Au.
- Rozdz. 5, w szczególności Str. 89 i Rys. 5.6.: dyskusja przedstawionych widm ARPES

powinna zawierać identyfikację pasm 2D i 3D. Pewne informacje dla czytelnika o tym jak rozróżniać te sygnały pojawiają się przy okazji dyskusji dalszych widm w rozdziale. Te wyjaśnienia są jednak nieco fragmentaryczne i chaotyczne. ARPES jako podstawowa technika badawcza w pracy doktoranta, (a także dostarczająca widma zawierające bardzo wiele informacji) powinna być potraktowana z większą uwagą, być może już w rozdz 3 lub w dedykowanym dodatkowym rozdziale poświęconym interpretacji widm ARPES. W rozdz. 3 RHEED zajmuje 7 stron, XRD 3, SEM-2, AFM -1, ARPES -2, Spin-ARPES-1. W tym sensie ARPES jest potraktowany podobnie jak techniki drugorzędne. To sprawia, że wiele zagadnień pozostaje niejasnych, np. na rys. 5.20 b (obliczenia teoretyczne) stany 3D z całej strefy Brillouina są zrzutowane na płaszczyznę $\Gamma\text{M-E}$ tworząc czerwone pola. To często odpowiada obserwacjom eksperymentalnym gdzie sygnał od stanów 3D wypełnia pewne geometryczne formy. Wyjaśnienie tej obserwacji w pracy (tj. całkowania sygnału stanów 3D w ramach niepewności składowej pędu k_{\perp}) byłoby bardzo potrzebne.

Mniej istotne uwagi:

- Strony 8-9. Kolizje oznaczeń: wzory 2.8, 2.9 zawierają potencjał V jako potencjał krystaliczny. Na dole strony to samo oznaczenie V jest użyte dla potencjału elektrostatycznego przy powierzchni. Tamże zapisany wektor „ z ” musi być w rzeczywistości wektorem (by jednostki były właściwe). We wzorach 2.8, 2.9 występuje masa elektronu w próżni oznaczona jako m . We wzorze 2.12 to samo oznaczenie m odnosi się do masy efektywnej elektronu w kryształach. Na kartach pracy brak jest jawnej definicji różnych m . Prawdopodobnie te problemy spowodowała nieuważna kompilacja materiałów z różnych źródeł.
- Rys. 2.4 b, c są nieczytelne. Prawdopodobnie pomogłoby usunięcie lub znaczne rozjaśnienie krawędzi, które znajdują się z tyłu.
- Na str. 19-20 przeprowadzone dywagacje i obliczenia drogi swobodnej cząstek w gazie nad podłożem w kontekście czystości procesu MBE są zbędne i mylące. Procesy MBE prowadzone są typowo w próżni 10^{-10} mbar (z powodu wymagań czystości procesu) a dyskutowana droga swobodna sięga wtedy 1000 km! Analiza czasu osadzania warstwy także jest celowa ale autor zapomina o roli współczynnika przylegania. Stąd też zapewne wynika nieścisłe ogólne stwierdzenie sugerujące, że skład warstwy jest kontrolowany bezpośrednio przez stosunek strumieni molekularnych.
- Str 51: We wzorze 3.13 powinna być praca wyjścia dla materiału spektrometru a nie dla próbki.
- Str 58-59. Logarytmowanie fotoprądu nie jest dobrym pomysłem, ponieważ silnie poszerza pasma/psuje rozdzielczość widma. Natomiast manipulacje z pochodną dają sensowne wyniki tylko dla ostrych dobrze widocznych pasm. Zastosowanie tej operacji do rozmytych pasm często generuje nieprzewidywalne artefakty.
- Str. 106. oraz inne: Autor stosuje formułę Preiers'a nigdzie jednak nie wyjaśnia jakie dane wejściowe stosuje i jak je otrzymuje.
- Rys. 5.2. W omówieniu widm na tym rysunku (podobnie w kilku innych) zbyt wiele pozostawiono do domysłów czytelnika. Autor powinien nałożyć pomocnicze linie i oznaczenia tak by jego dyskusja odnosiła się jednoznacznie do konkretnych widocznych obiektów widma. Przesunięcie zera skali kątów poza normalną do powierzchni z zachowaniem oznaczenia k_{\parallel} jest mylące.

Zauważone niedociągnięcia nie obniżają, w sposób istotny, mojej oceny całej rozprawy – oceniam ją jako bardzo dobrą.

Podsumowując, Pan Bartłomiej Turowski opisał w rozprawie pt. *Molecular Beam Epitaxial Growth and Angle-resolved Photoelectron Spectroscopy Studies of $Pb_{1-x}Sn_xSe$ and α -Sn Topological Materials*” swoje niezwykle szerokie badania, dotyczące aktualnych i zaawansowanych problemów współczesnej fizyki, to jest przejść pomiędzy fazami trywialnymi i nietrywialnymi topologicznie, widocznymi w strukturze pasmowej pewnych materiałów. Materiały do badań syntetyzował i selekcjonował w dużej mierze samodzielnie. Metodologia przyjęta przez pana Bartłomieja Turowskiego zakładała przebadanie możliwie dużej liczby układów w różnych warunkach a celem było, jak rozumiem, poszukiwanie układów i zjawisk odpowiednich do dalszych pogłębionych badań. Doktorant wykazał się dobrą znajomością zagadnień związanych z prowadzonymi badaniami, a biorąc pod uwagę liczbę zastosowanych technik badawczych i mnogość trudnych zagadnień istotnych w kontekście analizowanych problemów należy mu się uznanie za to, że w niedługim czasie osiągnął tak wysoki poziom naukowy. Działając w ramach grupy badawczej miał kluczowy udział w jej badaniach co zostało poświadczone przyznaniem mu pierwszoautorstwa publikacji w czasopiśmie *Appl. Surf. Sci.* Osiągnięcia naukowe Pana Bartłomieja Turowskiego spełniają również, bez wątpienia, wymóg oryginalności.

Stwierdzam zatem, że przedstawiona do recenzji praca doktorska spełnia wszystkie wymagania obowiązującej ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* i wnioskuję o dopuszczenie Pana Bartłomieja Turowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

01.12.2023



