

Warszawa, 4.12.2023

Prof. dr hab. Czesław Skierbiszewski

Instytut Wysokich Ciśnień PAN

ul. Sokołowska 27/37

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Bartłomieja Turowskiego pt.

„Molecular beam epitaxial (MBE) growth and angle-resolved photoelectron spectroscopy (ARPES) studies of $Pb_{1-x}Sn_xSe$ and α -Sn topological materials”

Praca doktorska mgr Bartłomieja Turowskiego dotyczy badań nad wytwarzaniem i własnościami krystalicznych izolatorów topologicznych $Pb_{1-x}Sn_xSe$ oraz α -Sn. Badania własności izolatorów topologicznych od kilkunastu lat wzbudza ogromne zainteresowanie szeregu grup badawczych. Rozwój tej dziedziny (m. in. Nagroda Nobla w 2016 roku za badania teoretyczne, laureaci - David J. Thouless, F. Duncan M. Haldane oraz J. Michael Kosterlitz) otwiera perspektywy badania nowych stanów materii i syntezy wiedzy na temat nadprzewodnictwa, nadciekłości, własności cienkich warstw magnetycznych, kwantowego efektu Halla, spinowego kwantowego efektu Halla i wielu innych zjawisk. Izolatory topologiczne, w których istnieją topologicznie chronione spinowe stany brzegowe, mogą mieć również istotne znaczenie dla rozwoju urządzeń spintronicznych i komputerów kwantowych.

Rozprawa mgr Bartłomieja Turowskiego składa się z 162 stron i podzielona jest na 6 rozdziałów. Pierwsze trzy mają charakter wstępu - w Rozdziale 1 opisano motywację i cel pracy. Rozdział 2 zawiera podstawowe informacje i opis zjawisk dotyczących różnych faz topologicznych - umożliwia on systematyzację używanych nazw i pojęć. Rozdział 3 zawiera opis technik eksperymentalnych stosowanych w niniejszej pracy, począwszy od techniki wzrostu warstw – epitaksję z wiązek molekularnych (MBE), poprzez techniki charakteryzacji warstw – RHEED, AFM, XRD a kończy się opisem głównej techniki stosowanej do analizy własności topologicznych wytworzonych struktur - spektroskopii fotoelektronów z

rozdzielczością kątową (ARPES – angle-resolved photoelectron spectroscopy) oraz odmianę ARPES czułą na spin elektronu (spin resolved ARPES, SR-ARPES).

Rozdziały 4 oraz 5 zawierają główne wyniki rozprawy i są oryginalnym wkładem Doktoranta. W Rozdziale 6 zaprezentowano ogólne wnioski oraz główne osiągnięcia naukowe rozprawy.

W Rozdziale 4 opisano wzrost warstw PbSnSe oraz α -Sn metodą epitaksji z wiązek molekularnych. Wytworzone warstwy charakteryzowano metodami AFM oraz XRD. Podczas wzrostu intensywnie korzystano z RHEEDA do określenia prędkości wzrostu warstw i mechanizmu wzrostu. Porównano dwa sposoby wytwarzania $Pb_{1-x}Sn_xSe$ - przy użyciu źródeł złożonych (PbSe, PbSn) i elementarnych (Pb, Sn, Se). Obie metody mają swoje wady i zalety. Autor podejmuje próbę analizy wpływu sposobu wytwarzania na własności tych warstw. Warstwy wytwarzane są na krystalicznym podłożu BaF₂ dla dwóch wybranych kierunków krystalograficznych (001) oraz (111) co umożliwiło analizę fazy topologicznej dla tych kierunków.

Zastosowanie technologii MBE do wzrostu warstw $Pb_{1-x}Sn_xSe$ uważam za bardzo istotny wkład Autora w ramach niniejszej Rozprawy. Technologia MBE umożliwia wytwarzanie cienkich warstw na podłożach nieprzewodzących co pozwala na stosunkowo łatwe oddzielenie własności tych warstw od własności podłoża. Można łatwo kontrolować domieszkowanie – a więc sterować położeniem poziomu Fermiego. Bardzo dużą zaletą MBE jest możliwość wyboru powierzchni do epitaksji – własność ta jest wykorzystana w niniejszej Rozprawie. Jednakże do wyzwań technologii MBE należy (i) sterowanie modelem wzrostu co wpływa na jakość strukturalną wytwarzanych warstw, (ii) kontrola nieintencjonalnego domieszkowania (zależna od jakości próżni i od czystości materiałów stosowanych do epitaksji) (iii) kontrola powstawania wakansji (co wiąże się z kontrolą mechanizmu wzrostu) – defektów punktowych które mogą w znacznym stopniu wpływać na własności elektryczne i optyczne.

Rozpatrując wytwarzanie warstw trójskładnikowych PbSnSe warunki wzrostu określone są poprzez dwa czynniki: temperatura wzrostu oraz ciśnienia składników (Pb, Sn, Se) na powierzchni. Teoretycznie, z analizy temperatur topnienia, T_M , związków dwuskładnikowych PbSe ($T_M=1078^\circ C$, 1351K) SnSe ($T_M=861^\circ C$, 1134K), wynika, że optymalna temperatura wzrostu epitaksjalnego (w modzie płynięcia stopni atomowych -

równa $\frac{1}{2} T_M$ - [1-3]) wynosi 294C (567K) dla SnSe oraz 402C (675K) dla PbSe. Ponieważ zajmujemy się kryształami mieszanym o stosunkowo małym składzie Sn, można przyjąć, że wysokiej jakości struktury (w modzie płynięcia stopni atomowych) wytworzone będą dla temperatur wzrostu około 350C-400C. Jednakże wysoka temperatura wzrostu powoduje rozkład materiału na powierzchni i powstanie wakansji co obniża jakość optyczną i elektryczną warstw. W tym przypadku ważne jest utrzymanie odpowiednio wysokiego ciśnienia (lokalnie przy powierzchni) dla bardziej lotnego składnika – w tym przypadku Se.

Pytania do Rozdziału 4.

1. Temperatura wzrostu. Jak określano temperaturę wzrostu warstw? W tabeli 4.3 pokazano, że najwyższa temperatura wynosiła 353C. Czy była to temperatura mierzona poprzez termoparę oddaloną od powierzchni wzrostu?
2. Prędkość wzrostu. W tabeli 4.3 podano zależność prędkości wzrostu w funkcji temperatury podłoża. Patrząc na te wyniki, wydaje mi się, że zależność prędkości wzrostu jest stała wliczając w to błąd eksperymentalny i wynosi ok 1Å/sec. Czy wykonano niezależne pomiary szybkości wzrostu poprzez wyznaczenie grubości wytwarzanych warstw np. w mikroskopie SEM na przełomach próbek? Co oznacza stwierdzenie „... in which one RHEED oscillation period does not necessarily correspond to growth of one full monolayer...” (str. 67) ?
3. Z przedstawionych obrazów AFM wynika, że gęstość dyslokacji śrubowych jest duża - rzędu $10^8 - 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Jak istotna jest rola przygotowania powierzchni kryształu BaF_2 do wzrostu? Autor twierdzi, że relaksacja naprężeń w warstwach PbSnSe odbywa się głównie poprzez generowanie dyslokacji śrubowych: Czy wykonano badania (np. zdjęcia z transmisyjnego mikroskopu elektronowego) w celu potwierdzenia tego postulatu?
4. Sposobem na wygładzenie warstw w metodzie MBE jest zastosowanie buforów. Czy wytworzenie bufora PbSe na BaF_2 , umożliwiłoby wytwarzanie atomowo gładkich cienkich warstw kryształów mieszanych PbSnSe bez potrzeby ich wygrzewania (Rozdział 4.3)?
5. Wiadomo, że mechanizm kręcenia się stopni atomowych wokół dyslokacji może być zablokowany poprzez większe odorientowanie (miscut) podłoża. Czy wykonano epitaksję PbSnSe dla podłoża BaF_2 o większym odorientowaniu?

6. Autor twierdzi, że stosowanie źródeł dwuskładnikowych do epitaksji wpływa na zmniejszenie ilości nieintencjonalnych domieszek. Czy wykonano pomiary SIMSa dla porównania ilości zanieczyszczeń dla technologii MBE stosującej dwuskładnikowe źródła (PbSe, SnSe) oraz jednoskładnikowe źródła (Pb, Sn, Se)?
7. W przypadku maszyny VEECO – podczas wzrostu cały czas mamy tyle samo atomów grupy IV (Pb, Sn) co grupy VI (Se). Niestety nie można tym sterować – w tym przypadku posiadanie źródeł jednoskładnikowych w MBE uważam za zaletę. Może mieć to wpływ na niekontrolowane powstawanie wakansji Se podczas wzrostu, zwłaszcza w wysokich temperaturach, co wpływa na np. położenie poziomu Fermiego. Czy wykonano pomiary własności elektrycznych struktur PbSnSe wytwarzanych dla różnych temperatur wzrostu?

Rozdział 5 zawiera wyniki pomiarów ARPES oraz SR-ARPES dla warstw PbSnSe hodowanych na podłożach BaF₂ oraz warstw α -Sn na podłożu hybrydowym (001) GaAs/CdTe.

(A) **PbSnSe**. Zbadano wpływ osadzania metali przejściowych (Mn, Fe) na powierzchniach (001) i (111) na strukturę pasmową PbSnSe. Dla PbSnSe(111) zaobserwowano otwieranie się przerwy energetycznej dla stanów powierzchniowych w punkcie Γ - pokazujące przejście od topologicznej fazy TCI do trywialnego izolatora. Zasugerowano, że efekt ten może wynikać z zastąpienia ciężkich kationów lżejszymi, a nie z efektu złamania symetrii z odwróceniem czasu. Jednocześnie pokazano, że polaryzacja spinowa nie jest ograniczona jedynie do fazy TCI a istnieje dla trywialnego izolatora. Do ważnych wyników należy pokazanie rozszczepienia spinowego pasm indukowane obecnością atomów metali przejściowych (Mn, Fe) na powierzchni PbSnSe. Wyznaczono również parametry rozszczepienia Rashby tych pasm.

Pytania:

1. Wyniki otwierania się przerwy szczegółowo opisano i zinterpretowano dla osadzania warstw Fe. Czy Mn (podobnie jak to było pokazane dla Fe) anomalnie wpływa na otwieranie się przerwy w punkcie Γ dla Pb_{0.7}Sn_{0.3}Se(111)?
2. Brak bezpośredniego dowodu na przejście NI-TCI zgodnego z formułą Preiera dla PbSnSe (o składzie 30% Sn) **bez osadzania** metali przejściowych. Dlaczego

niezgodności eksperymentalne (Rysunek 5.6, str 89) tłumaczone są „. The presence of the band gap (image (a)) is most likely connected to a small amount of Mn deposited in GM#2 prior to ARPES measurements.” Czy istnieją wyniki eksperymentalne dla warstw $Pb_{1-x}Sn_xSe(111)$ wytwarzanych w IFPAN potwierdzających otwieranie się przerwy zgodnie z formułą Preiera?

(B) α -Sn.

Bardzo interesującym składnikiem niniejszej Rozprawy jest wytwarzanie i badania nietrywialnej fazy izolatora topologicznego w szarej cynie indukowanej naprężeniem. Warstwy α -Sn wytwarzane były na hybrydowych podłożach CdTe/GaAs. Podłoża te, umożliwiają wprowadzanie naprężeń w badanych warstwach α -Sn. Jak Autor opisuje we wprowadzeniu - w istotny sposób wpływa to na strukturę energetyczną α -Sn. Ciekawa jest również koncepcja, w której poprzez wzrost buforów CdZnTe można będzie sterować wielkością naprężenia. W pracy K. Chen et al., Phys Rev B **105**, 075109 (2022) dla wzrostu α -Sn na podłożu InSb opisano szczegółowo zmiany struktury pasmowej w zależności od grubości warstwy α -Sn. Pokazano, przemiana fazowa od trywialnego izolatora do izolatora topologicznego zachodzi dla grubości krytycznej około 20 Å (6 bilayers). Mam pytanie do tej sekcji: Analizując stan naprężeń dla podłoży InSb oraz CdTe/GaAs dla jakiej grubości α -Sn wytwarzanej na CdTe/GaAs można spodziewać się tej przemiany?

Podsumowując, praca doktorska mgr Bartłomieja Turowskiego pt. „Molecular beam epitaxial (MBE) growth and angle-resolved photoelectron spectroscopy (ARPES) studies of $Pb_{1-x}Sn_xSe$ and α -Sn topological materials” zawiera szereg wartościowych wyników na temat badania nowej klasy krystalicznych izolatorów topologicznych. Połączenie możliwości wytwarzania struktur metodą MBE wraz z dostępem do zaawansowanej aparatury badawczej (ARPES) zaowocowało bardzo interesującymi obserwacjami rozszerzającymi wiedzę na temat tego nowego stanu materii. Główne wyniki zamieszczone w pracy zostały opublikowane w dwóch pracach. W jednej z nich Doktorant jest pierwszym autorem. Dodatkowo, jedna praca jest wysłana do druku i umieszczona jest w formie preprintu arXiv oraz jedna ma status „przygotowana do druku”. Załączona bibliografia liczy 223 pozycji i świadczy o głębokiej znajomości literatury przez Autora.

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska mgr Bartłomieja Turowskiego spełnia wszystkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity: Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.). Wnoszę o skierowanie tej rozprawy do publicznej obrony.

Czesław Skierbiszewski



- [1] *Burton W K, Cabrera N and Frank F C 1951 Phil. Trans. R. Soc. Lond. 243 299,*
- [2] *Ishizaka A and Murata Y 1994 J. Phys.: Condens. Matter 6 L693,*
- [3] *D. P. Woodruff, Philos Trans A Math Phys Eng Sci 373 (2015)*