



Kraków, 21.02.2024

UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Dr hab. Paweł Starowicz

Zakład Fizyki Ciała Stałego

Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego

Wydział

Fizyki

Astronomii

i Informatyki

Stosowanej

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Bartłomieja Turowskiego pod
tytułem:

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

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pana mgr. Bartłomieja Turowskiego została przygotowana w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie pod kierunkiem prof. dr hab. Tomasza Wojtowicza. Przedmiotem rozprawy jest synteza epitaksjalnych cienkich warstw topologicznego izolatora krystalicznego $Pb_{1-x}Sn_xSe$ oraz $\alpha-Sn$ w fazie semimetalu Diraca i badanie ich struktury pasmowej oraz spinowej przy pomocy kątorozdzielczej spektroskopii fotoemisyjnej (ang. angle-resolved photoemission spectroscopy – ARPES) i kątorozdzielczej spektroskopii fotoemisyjnej z rozdzielczością spinową (ang. spin-resolved angle-resolved photoemission spectroscopy – SR-ARPES). Przedmiotem badań jest również wpływ napylnych sub-monowarstw metali magnetycznych na strukturę elektronową w fazach topologicznie nietrywialnych.

Praca mieści się na 167 stronach włączając spis treści i streszczenie. W rozdziale pierwszym znajduje się prezentacja celu i struktury pracy. Kolejne rozdziały przedstawiają podstawy teoretyczne, techniki pomiarowe użyte w badaniach, opis prac nad tworzeniem warstw epitaksjalnych, oraz wyniki badań struktury pasmowej metodami fotoemisyjnymi. Po konkluzjach znajduje się Suplement, w którym przedstawione zostały linie eksperymentalne wykorzystane w badaniach, lista próbek oraz kod który pan mgr. Bartłomiej Turowski napisał do symulacji obrazu dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów RHEED.

Streszczenie zajmujące jedną stronę dobrze prezentuje najważniejsze osiągnięcia pracy a także użyte metody badawcze. W rozdziale pierwszym przedstawiającym cel i strukturę rozprawy w sposób zwięzły podane są wstępne informacje na temat materiałów topologicznie nietrywialnych, uzasadnienie podjętych badań na cienkich warstwach $Pb_{1-x}Sn_xSe$ oraz $\alpha-Sn$. Ważnym przytoczonym

ul. prof. Stanisława

Łojasiewicza 11

PL 30-348 Kraków

tel. +48(12) 664-48-90

fax +48(12) 664-49-05

e-mail:

wydzial.fais@uj.edu.pl

argumentem jest fakt, że metodą MBE można uzyskać takie orientacje cienkich warstw, które nie są otrzymywane na monokryształach, ponadto jest możliwe przygotowanie warstwy z pewnymi naprężeniami, które wpływają na strukturę elektronową. Przedstawienie celów pracy w punktach jest dobrym rozwiązaniem, które dodaje klarowności rozprawie.

Rozdział drugi, czyli Wstęp teoretyczny stanowi krótkie przedstawienie opisu teoretycznego materiałów topologicznych, a w szczególności izolatorów topologicznych, topologicznych izolatorów krystalicznych, semimetali Diraca i Weyla. Następnie omówione są własności materiałów badanych w pracy, czyli $Pb_{1-x}Sn_xSe$ oraz $\alpha-Sn$ ze szczegółami dotyczącymi stanów topologicznie nietrywialnych i ich pojawianiem się w zależności od składu ($Pb_{1-x}Sn_xSe$) albo też przyłożonego naprężenia ($\alpha-Sn$). Wstęp teoretyczny ma walory dydaktyczne, jako encyklopedyczny skrót wiedzy na temat najważniejszych stanów topologicznych oraz materiałów użytych w pracy. Jest on też wystarczający na potrzeby rozprawy doktorskiej.

Metody eksperymentalne wykorzystane w badaniach Doktoranta zostały przedstawione szczegółowo w rozdziale trzecim. Są to przede wszystkim epitaksja z wiązek molekularnych (molecular beam epitaxy - MBE), kątorozdzielcza spektroskopia fotoemisyjna (angle-resolved photoemission spectroscopy - ARPES), a także inne metody wykorzystane w pracy, takie jak RHEED, XRD, SEM, AFM oraz spinowo rozdzielcza spektroskopia SR-ARPES. Wiele miejsca zajmuje obszerne i dydaktyczne przedstawienie techniki MBE oraz jej podstaw fizycznych. Aparatura do MBE użyta do celów pracy doktorskiej i preparatyka warstw zostały opisane ze znaczną ilością detali technicznych i moim zdaniem w sposób wyjątkowo szczegółowy jak na pracę doktorską.

Metody ARPES oraz SR-ARPES zostały omówione już nie tak szczegółowo. W przypadku ARPES doktorant przedstawił trzy-stopniowy model fotoemisji, który może posłużyć do wyznaczenia składowej wektora falowego prostopadłej do powierzchni dla badanego elektronu w kryształach. W tym opisie zabrakło pewnego doprecyzowania, że zakłada się iż to elektrony w stanie końcowym fotoemisji są swobodne (założenie - model stanu końcowego elektronów swobodnych), a nie ogólnie elektrony w kryształach (str. 53). Elektrony znajdują się w stanie końcowym po absorpcji fotonu, więc mają energię rzędu kilku lub kilkadziesiąt eV powyżej energii Fermiego przy wzbudzeniu promieniowaniem UV i stąd takie założenie ma pewien sens. Oczywiście, wiadomo, że istnieją od niego odstępstwa. W rozdziale opisana jest też analiza danych ARPES. W szczególności określenie poziomu Fermiego odbywa się poprzez policzenie drugiej pochodnej widma pasma walencyjnego i znalezienie miejsca zerowej takiej funkcji. Mam więc pytanie, dlaczego został wybrany taki sposób określenia energii Fermiego zamiast na przykład fitowania rozkładu Fermiego-Diraca, co jest typowym podejściem w analizie danych ARPES. W celu wyznaczenia energii Fermiego często dopasowuje się rozkład Fermiego-Diraca przemnożony przez funkcję liniową o ujemnym nachyleniu odzwierciedlającą wzrost intensywności wraz z energią wiązania.

Rozdział czwarty stanowi studium preparatyki cienkich warstw $Pb_{1-x}Sn_xSe$ oraz $\alpha-Sn$ przy użyciu metody MBE. Systematyczne badania przeprowadzone metodami RHEED, AFM, XRD oraz EDS pozwoliły scharakteryzować morfologię i skład chemiczny warstw oraz obecne w nich naprężenia. Prace dostarczyły również interesujących wniosków na temat mechanizmów wzrostu warstw w funkcji np. temperatury podłoża i pozwoliły na obserwację liczby warstw na podstawie pomiarów RHEED. W szczególności wykazano, że warstwy $\alpha-Sn$ na $CdTe/GaAs$ wykazują naprężenia, które powinny spowodować powstanie stanu semimetalu Diraca. Badano również powierzchnię $Pb_{1-x}Sn_xSe$ po napyleniu metali przejściowych Fe oraz Mn, które są domieszkami magnetycznymi i jak się okazuje utworzyły warstwy amorficzne. Tego typu domieszki były użyte, gdyż z pewnym prawdopodobieństwem mogły wywołać uporządkowanie ferromagnetyczne.

Pierwsze wyniki pomiarów metodą ARPES przedstawione w pracy dotyczą warstwy topologicznego izolatora krystalicznego $Pb_{0.74}Sn_{0.26}Se$ o orientacji (001) z powierzchnią dekorowaną sub-monowarstwą manganu. Pomiarów te przeprowadzono w Narodowym Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS w Krakowie. Tematyka dotyczy badań interfejsu magnetycznego metalu i izolatora topologicznego, jest więc istotna ze względu na perspektywy aplikacyjne w spintronice. Doktorant przestudiował wpływ manganu w ilości od 0.1 do 0.6 monowarstwy na powierzchniowe stany topologiczne obserwowane w $Pb_{0.74}Sn_{0.26}Se$ przy punkcie \bar{X} . Wyniki dowiodły, że napylenie od 0.1 do 0.6 ML Mn przesuwają poziom Fermiego w sposób odpowiadający domieszkowaniu elektronów, przybliża stożki Diraca w przestrzeni wektora falowego, a obserwowane zmiany zachodzą najszybciej przy najmniejszej ilości domieszki (0.1 ML). Zbliżanie się stożków Diraca jest interpretowane jako spowodowane ewolucją składu powierzchni w kierunku fazy trywialnej topologicznie. W pracy jest podane (str. 87), że zmiana struktury pasmowej, która zachodzi na powierzchni Fermiego wraz z obniżeniem energii Fermiego jest przejściem Lifschitza. Jednak właściwa definicja przejścia Lifshitz, to zmiana topologii powierzchni Fermiego. Taka zmiana nie musi wiązać się z przesunięciem energii Fermiego. Chciałbym zapytać, czy przejście Lifschitza rzeczywiście ma miejsce przy dekorowaniu powierzchni manganem? Czy przejście od punktów Diraca do okręgów lub nałożenie się tych okręgów jest takim przejściem? Do odpowiedzi wskazane będzie przedstawienie sytuacji na odpowiednim rysunku.

Kolejnym tematem poruszonym w pracy jest napylenie magnetycznych metali (Fe, Mn) na powierzchnię (111) $Pb_{1-x}Sn_xSe$. Na tej powierzchni również istnieją stany powierzchniowe nietrywialne topologicznie. Widać tutaj zaletę metody MBE, gdyż dzięki niej można badać taką powierzchnię, a dla monokryształu o strukturze NaCl istnieje trudność w otrzymaniu powierzchni (111) w wyniku przełamania. Badania przeprowadzone dla warstw o składzie $Pb_{0.70}Sn_{0.30}Se$ z domieszkowaniem typu n lub p wykazały również przesuwanie się energii Fermiego w wyniku napylenia Fe lub Mn odpowiadającemu domieszkowaniu elektronowemu. Na spektrach wyraźnie widać stożki Diraca. Zaobserwowano również powstawanie rozszczepienia Rashby powstałego po napyleniu metali magnetycznych i udokumentowano wpływ

ilości domieszki na to rozszczepienie. W spektrach widoczne są również stany pochodzące od gazu dwuwymiarowego, który utworzył się na powierzchni.

Celem i motywacją do pracy była również weryfikacja przewidywań teoretycznych o otwieraniu się przerwy w paśmie topologicznym na skutek dekorowania powierzchni domieszkami magnetycznymi. Tego typu domieszkowanie może indukować ferromagnetyzm i prowadzić do złamania symetrii krystalicznej. W szczególności te obserwacje miały mieć miejsce również dla powierzchni (111) badanego krystalicznego izolatora topologicznego. Jednak przy opisie wyników nie znalazłem dyskusji nad ewentualnym powstawaniem tego rozszczepienia. Jasna informacja, że takie rozszczepienie nie zostało zaobserwowane, jest podana dopiero w podsumowaniu rozdziału na stronie 103.

Na początku rozdziału 5.2 (rysunek 5.6) znajduje się też obserwacja, że w warstwie $Pb_{0.7}Sn_{0.3}Se$ widoczna jest przerwa energetyczna w temperaturze $T=300K$ wbrew przewidywaniom wzoru Preier'a (rys. 2.8). W dalszej części pracy postawiona jest teza, że skład powierzchni $Pb_{1-x}Sn_xSe$ zmienia się poprzez redukcję zawartości Sn w próbkach z napyłonymi metalami przejściowymi, co tłumaczy powstanie przerwy energetycznej. Mogło to mieć związek z resztkową zawartością Mn na powierzchni warstwy $Pb_{0.7}Sn_{0.3}Se$. Czy istnienie Mn na warstwach $Pb_{0.7}Sn_{0.3}Se$ zostało potwierdzone doświadczalnie?

Ważną częścią pracy są pomiary fotoemisyjne z rozdzielczością spinową. Badania przeprowadzone przy linii PHELIX dostarczyły kilku interesujących wyników. Przede wszystkim pokazano, że tekstura spinowa obecna w $Pb_{1-x}Sn_xSe$ w fazie topologicznego izolatora krystalicznego jest również obecna w fazie normalnego izolatora dla tego układu. Jest to wynik nowy i oryginalny dla powierzchni (111). Zaobserwowano również przerwę energetyczną otwierającą się pod wpływem napylenia submonowarstwy żelaza. Powstawanie tej przerwy zostało wyjaśnione jako efekt zmiany składu chemicznego powierzchni warstwy przez redukcję zawartości Sn. Zastanawiającym wynikiem jest brak widocznego rozszczepienia Rashby. Powstaje pytanie, czy mogło to mieć związek ze słabszą rozdzielczością analizatora, czy też różnicą w jakości powierzchni.

Badania struktury pasmowej metodą ARPES zostały również przeprowadzone dla warstw epitaksjalnych $\alpha-Sn$ na CdTe, który to bufor powoduje powstanie naprężenia ściskającego równoległego do powierzchni. Warstwy te ze względu na przyłożone naprężenie powinny znajdować się w stanie semimetalu Diraca. Są to pierwsze i oryginalne badania metodą ARPES struktury elektronowej cyny w tej postaci na podłożu CdTe. Niestety pomiary były prowadzone w większości w temperaturze pokojowej. Wykorzystanie ciekłego azotu lub helu do chłodzenia manipulatora z pewnością pozwoliłoby zebrać dane lepszej jakości. Otrzymana struktura pasmowa jest dość analogiczna do tej zmierzonej wcześniej dla (001) $\alpha-Sn/InSb$ i opublikowanej w innym artykule. W wynikach widać trzy stany powierzchniowe (SS1, SS2, SS3), pasmo ciężkich dziur (HH) oraz trójwymiarowe

pasmo „s” pochodzące z wnętrza kryształu. Wyniki potwierdzają, że w warstwie α -Sn realizowany jest stan semimetalu Diraca.

Rozprawa doktorska jest dobrze przygotowana pod względem redakcyjnym. Pod tym względem chciałbym wyróżnić stronę graficzną w rozdziałach 1 i 2. Użyty język angielski pozwala na dobre zrozumienie materiału. W pracy wystąpiły też pewne błędy redakcyjne, na przykład rysunki 2.6 c oraz 2.4 nie pojawiają się w tekście zgodnie z ich numeracją, a na stronie 90 mamy „images (a) and (a)”. Brakuje też rysunku 5.8 f, do którego w tekście znajduje się odniesienie. Rysunki 5.10 oraz 5.15 byłyby bardziej czytelne, gdyby przy danych umieszczono strzałki kierujące do odpowiednich osi.

Na podstawie rozprawy doktorskiej można również stwierdzić, że pan mgr Bartłomiej Turowski wniósł swój wkład do budowy i uruchamiania aparatury do wytwarzania cienkich warstw metodą MBE w Instytucie Fizyki PAN. Przygotował także skrypty w języku Python do obsługi tejże aparatury. Ponadto stworzył program do symulacji wyników RHEED i odpowiednie procedury do analizy danych ARPES. To wszystko przemawia na korzyść doktoranta, gdyż Jego praca nie obejmowała tylko bezpośrednio prowadzenie badań do doktoratu lecz również rozbudowę aparatury oraz tworzenie procedur komputerowych.

Wyniki z rozprawy doktorskiej zostały już częściowo opublikowane. W pracy zatytułowanej „*Spin-polarization of topological crystalline and normal insulator $Pb_{1-x}Sn_xSe$ (111) epilayers probed by photoelectron spectroscopy*”, która ukazała się w Applied Surface Science, pan mgr Bartłomiej Turowski jest pierwszym autorem. Ponadto artykuł zatytułowany „*Signatures of dephasing by mirror-symmetry breaking in weak-antilocalization magnetoresistance across the topological transition in $Pb_{1-x}Sn_xSe$* ”, który jest powiązany z tematyką doktoratu i którego współautorem jest Doktorant, opublikowany został w Physical Review B. Pozostałe wyniki związane z pracą doktorską nie zostały jeszcze opublikowane. Jest to manuskrypt zatytułowany „*Surface States of Topological Crystalline Insulator $Pb_{1-x}Sn_xSe$ with Ultrathin Transition Metal Adsorbate*”, w którym Doktorant rozpoczyna listę autorów oraz praca zatytułowana „*3D Topological Semimetal Phases of Strained α -Sn on Insulating Substrate*”.

W podsumowaniu chciałbym napisać, że pan mgr Bartłomiej Turowski podjął się bardzo wymagającego tematu, którym jest badanie struktury elektronowej materiałów topologicznie nietrywialnych metodami ARPES i SR-ARPES. Jest to tematyka, która wzbudza bardzo duże zainteresowanie wiodących grup badawczych nie tylko zajmujących się metodą ARPES. Głównym atutem pracy jest wykorzystanie cienkich warstw topologicznego izolatora krystalicznego oraz semimetalu Diraca. Pozwoliło to na pomiary powierzchni zwykle niedostępnych dla monokryształów oraz na badanie warstwy przy odpowiednim naprężeniu. Doktorant wykonał dużą pracę doświadczalną poczynawszy od udziału w rozbudowie laboratorium poprzez systematyczną pracę nad przygotowaniem cienkich warstw metodą MBE a skończywszy na zaawansowanych pomiarach ARPES i SR-ARPES przy synchrotronie

Solaris. Na podstawie przedstawionej powyżej analizy wyników, stwierdzam, że rozprawa doktorska pana mgr. Bartłomieja Turowskiego zatytułowana „Molecular beam epitaxial (MBE) growth and angle-resolved photoelectron spectroscopy (ARPES) studies of $Pb_{1-x}Sn_xSe$ and α -Sn topological materials” spełnia ustawowe i zwyczajowe wyniki stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę również o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

Dr hab. Paweł Starowicz

