

Prof. dr hab. Andrzej Kozłowski
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
Katedra Fizyki Ciała Stałego
Akademia Górniczo-Hutnicza
30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30

Kraków, 14 stycznia 2025

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr Tomasza Sobola

“Effect of transition metal cap layer on the electronic structure of topological insulator Bi_2Te_3 ”

wykonanej w Instytucie Fizyki im. Augusta Chełkowskiego Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach pod opieką promotora dr hab. Jerzego Michała Kubackiego i promotora pomocniczego dr Katarzyny Balin

Recenzowaną rozprawę doktorską stanowi monografia napisana w języku angielskim zawierająca wyniki obszernych badań eksperymentalnych monokryształu izolatora topologicznego (TI) Bi_2Te_3 czystego, a także pokrytego do 1Å grubości warstwą Fe, lub Co metodą MBE. Wszystkie pomiary zostały wykonane w synchrotronie Solaris w Krakowie. Tekst pracy liczy 105 stron, spis rysunków (63 rysunki) to następne 6, a literatura (122 pozycje) to 11 stron.

Celem pracy było sprawdzenie jak przykrycie powierzchni Bi_2Te_3 warstwą ferromagnetyka o regulowanej grubości wpłynęło na metaliczne stany powierzchniowe, ale też na magnetyzm naniesionego materiału.

Ponieważ obecność momentów magnetycznych na powierzchni TI, a w szczególności uporządkowanej magnetycznie warstwy może skutkować zniszczeniem symetrii odwrócenia czasu (TRS), a co za tym idzie również zmianą topologii stanów elektronowych na trywialną, dlatego badania są ważne. Mają one fundamentalne znaczenie w przypadku zastosowania nietrywialnych powierzchniowych stanów metalicznych, bowiem zanieczyszczenie powierzchni TI materiałami ferromagnetycznymi, w tym Fe i Co, w przemysłowym przygotowaniu struktur jest możliwe. Nie jest zatem niczym dziwnym, że takie badania były już prowadzone i w kilku przypadkach stwierdzono, że interfejs Fe/TI nie jest czysty, co powiększa komplikacje zagadnienia i czyni dalsze badania, nawet jeśli są one powtórzeniem, celowymi. Wniosek uzyskany w pracy jest podobny.

W tak subtelnych problemach jak wpływ momentów magnetycznych na topologię konieczne jest użycie subtelnych metod badawczych, a także precyzyjnego zdefiniowania wszystkich kroków eksperymentalnych, w szczególności precyzyjnego przygotowania i scharakteryzowania próbek. O ile techniki doświadczalne są bardzo adekwatne (LEED, badający stan krystaliczny powierzchni, XAS i fotoemisja elektronów, w postaci APS, ARPES i CD-ARPES, w celu zbadania struktury elektronowej), o tyle zdefiniowanie stanu monokryształu Bi_2Te_3 na który dalej nanoszono warstwy Co i Fe, a także samych warstw nie jest pełne. Zatem realizacja istotnego celu podjętych w pracy działań jest w istotny sposób zaburzona przez słabo zdefiniowaną powierzchnię materiału, wysoką temperaturę nanoszenia

warstw i brak pełnej kontroli skutków naniesienia. Te słabo zdefiniowane warunki zaskutkowały bałaganem atomowym, który autor wychwycił i przedyskutował.

Podstawowym wnioskiem badań jest, że mimo nałożenia warstwy ferromagnetyka metaliczne stany powierzchniowe przetrwały, jednakże wpływ warstw Fe i Co został zauważony w postaci wygięcia pasm. Jednocześnie udowodniono, że międzywierzchnia Bi_2Te_3 i warstwy Fe (Co) jest bardzo niedoskonała, ponieważ pojawiają się tellurki Fe i Co, a także wydzielenia metalicznego Bi. Stwierdzono też, że użycie promieniowania synchrotronowego, poza oczywistymi korzyściami, niesie też problemy w postaci niekontrolowanej modyfikacji struktury.

To istotne wnioski i mimo słabszej, acz bogatej części teoretycznej, słabo zdefiniowanej próbki, słabo zdefiniowanych warunków nanoszenia Fe, i bardzo licznych błędów i niezręczności językowych, a także skąpego cytowania literatury, uważam pracę Tomasza Sobola za ważną i spełniającą wymogi rozprawy doktorskiej.

Praca podzielona jest na 5 rozdziałów:

W **Rozdziale 1** Autor formułuje wspomniany już cel swoich działań. Muszę w tym miejscu jednak powiedzieć, że rzeczywistym, poza deklarowanym, celem pracy jest przetestowanie dwóch linii badawczych w Solarisie, co czasem dominuje nad podstawowym celem.

Rozdział 2 to teoretyczny opis zagadnień topologii stanów elektronowych i badań izolatorów topologicznych.

Autor bardzo szeroko opisuje teorię izolatorów topologicznych używając wielokrotnie pojęć i sformułowań, które nie zawsze są zdefiniowane i nie zawsze adekwatnie użyte. Na przykład, na str. 10 napisano: *“One of the main consequences of applying topology in the classification of materials with an energy gap is the existence of gapless conducting states on the surface of such materials (at the interface where the topological invariant changes).”* To nie wynik zastosowania topologii do stanów elektronowych prowadzi do stanów metalicznych, lecz występowanie stanów metalicznych jest konsekwencją różnych topologii. To częsty przykład zdań, które zawierają stosowne sformułowania, lecz ich sens i powiązanie jest wątpliwe. Rodzi to trochę chaosu, w szczególności nie wyobrażam sobie, żeby czytelnik chcący traktować pracę jako wstęp do zagadnienia topologii stanów elektronowych mógłby z tego skorzystać. Niemniej ten opis świadczy o zainteresowaniu autora topologią stanów elektronowych i szerokimi studiami literatury na ten temat.

Szczególnie ważny jest rozdział 2.3 gdzie opisano dotychczasowe prace nad różnymi TI, ale też nad układem badanym przez autora. Ostatnie wyniki obliczeń teoretycznych Bi_2Te_3 przedstawiono na rys. 8a (a nie 7a, jak napisano w pracy), gdzie zresztą brak skali energii. Takie pomyłki są w tekście dość częste, co sugeruje, że tekst był pisany w pośpiechu, bez rzetelnej korekty.

Bi_2Te_3 jest jednym z pierwszych 3D materiałów topologicznych, wielokrotnie badanych i opisywanych. Obecnie publikowane prace zajmują się raczej wykorzystaniem tego związku i jego własności topologicznych w różnego rodzaju czujnikach, głównie czujnikach promieniowania elektromagnetycznego (np. *Optics & Laser Technology* 157, 108756 (2023); *Advanced Functional Materials* 33, 2210098 (2023); *Advanced Optical Materials* 11, 202202208 (2023)) a nie badaniem jego własności podstawowych. Jednakże czym więcej badań nad samym Bi_2Te_3 , a także jego kontaktu z metalami 3d, tym szerszy zakres doświadczeń w wykorzystaniu tychże.

Wykorzystane przez autora techniki doświadczalne opisane zostały w **Rozdziale 3**. Dokładnie opisano metodę MBE, którą wykorzystano do osadzania adatomów Fe i Co na monokryształach Bi_2Te_3 , a także LEED, z którego w dalszej części autor pokazał jeden obraz.

Bardzo szeroko zostały potraktowane podstawowe dla pracy techniki spektroskopowe: PES, ARPES, XAS i CD-ARPES. Natomiast opis promieniowania synchrotronowego w rozdziale 3.3.2 nie jest, w moim przekonaniu potrzebny (ale jeśli już jest, to spodziewałbym się jakiejś ilustracji, poza rysunkiem undulatora, Rys. 20). Myślę, że jest to spowodowane tym, o czym już wspominałem: czytając całą pracę ma się wrażenie, że testowanie dwóch linii badawczych na Solarisie, właśnie linii na których dostępne są badania ARPES i PES stanowi rzeczywisty cel pracy, a sam Bi_2Te_3 służy jako materiał testowy.

Zazwyczaj wyjaśnienia procesów w użytych przez autora metodach doświadczalnych są wg. mnie dobre, jednak negatywne wrażenie robi niestaranność w opisie użytych wzorów, np. wzoru 3.30 (str. 39). Nie wiadomo czym jest wektor (?) r i dlaczego wektor polaryzacji nie jest oznaczony jako wektor, a r tak. A może to średnia długość wektora? Inne niestaranności, to np.:

str. 31, przed wzorem 3.10: to nie A jest równe zeru, lecz $\text{div}A$;

str. 37, u góry: powinno być „eq. 3.14 and 3.15 ...”

str. 44: "Every bending magnet serves as a source of electromagnetic waves....". To prawda, że wiązka elektronów, która podlega przyspieszeniu w magnesie emituje promieniowanie, ale taki sposób objaśnienia oznacza coś innego.

Str. 46, wzór 3.46. i cały tekst towarzyszący jest opisem technicznych aspektów projektowania wiglerów i undulatorów, bez znaczenia dla przedstawionych badań. Zresztą ze wzoru 3.46 nic nie wiadomo, chociażby dlatego, że nie wskazano jednostek występujących tam wielkości.

Str. 47: brak rozwinięcia skrótów TEY i TFY. Wiem, że dla środowiska „spektroskopowego”, szczególnie na synchrotronie, to sprawy oczywiste, ale rozprawa doktorska ma jednak mieć pewien aspekt dydaktyczny. A poza tym autor bez przerwy używa bardziej nieoczywistych skrótów bez przypominania ich znaczenia (np. IMFP).

Z punktu widzenia przedstawionych badań to nie są istotne uchybienia, lecz charakterystyczne dla całej pracy: wiele wziętych „z powietrza” wzorów, bez należytego ich tłumaczenia, wiele literówek, niezwykle skąpe cytowanie literatury.

Krótki **podrozdział 3.3.5** (Sample description and preparation process) opisuje badane próbki. Jeśli badania autora mają przynieść coś nowego, to materiał powinien być wszechstronnie przebadany, a sposób nanoszenia adatomów niezwykle solidnie przedstawiony i przedyskutowany. Uważam, że tak się nie stało. Przede wszystkim dziwne jest, że próbka monokryształu Bi_2Te_3 o grubości 1 mm została wytworzona nie łatwą metodą Bridgmana, a techniką MBE, raczej stosowaną do cienkich, lub ultracienkich warstw. Tym bardziej, że na różnych etapach pomiaru próbka była dość brutalnie traktowana (eksfoliacja za pomocą taśmy). Nie wiem co oznacza, że próbka była podzielona na 6 części: przydałby się schemat. W tym miejscu nie jest wiadomo w jakiej temperaturze nanoszone były warstwy Fe i Co, co jest kluczowe dla wagi uzyskanych wyników (w przedstawieniu wyników, w rozdziale 4.2, opis jest pełniejszy). Taki sposób potraktowania najważniejszej części eksperymentalnej ponownie pokazuje, że autor jest raczej zainteresowany techniką badawczą, w mniejszym stopniu obiektem badanym.

Wyniki pomiarów autora przedstawione są w najdłuższym **Rozdziale 4**.

Prezentację wyników autor zaczyna od jedynej w pracy zdjęcia LEED powierzchni badanego kryształu, z wątpliwym wyjaśnieniem istnienia dwóch przesuniętych obrazów (najprawdopodobniej powierzchnia jest złożona z kilku stopni atomowych). Jednocześnie przyznaje, że brak jest innej kontroli, LEEDem, po eksfoliacji. Co oczywiste, to jest dość poważny minus, bo nie jest zdefiniowana powierzchnia na którą nanoszono później Fe i Co. W dalszej części opisana jest skomplikowana procedura eksfoliacji w powietrzu, a następnie

w UHV; preparatyka próbek jest w takim przypadku bardzo ważna, więc czemu brak schematu tych działań?

Przeprowadzono bardzo wiele pomiarów synchrotronowych stanów elektronowych powierzchni i wnętrza. Sam Bi_2Te_3 został wszechstronnie przebadany (rozdział 4.1), lecz nanoszenie warstw już nie. Przede wszystkim autor sam stwierdza, że eksfoliacja Bi_2Te_3 skutkuje słabo zdefiniowaną powierzchnią, której jednak nie obserwuje. Proces nanoszenia Fe i Co ma miejsce w temperaturze pokojowej, co oznacza brak zdefiniowanych miejsc osadzenia, sposobu wzrostu „warstw”, natomiast skutkuje nieporządkiem atomowym, który autor zauważa i rzetelnie mierzy. Trudno mi nazwać moje uwagi zarzutami: w takich warunkach autor uzyskał takie wyniki, choć nie są to warunki w których można by odpowiedzieć na istotne i podstawowe, z punktu widzenia topologii, pytanie o wpływ momentów magnetycznych na stany powierzchniowe. Ale same wyniki są ważne, bo w tak słabo zdefiniowanych warunkach przemysłowy proces nanoszenia Fe/Co być może będzie prowadzony.

Wyniki XPS z Rys. 39 i długa dyskusja tym rysunkiem zapoczątkowana pokazują podstawowy rezultat nanoszenia Fe: w $T=300\text{K}$ atomy żelaza natychmiast wchodzą w strukturę aż do 1 przerwy VdW, a może i dalej. Ponadto Fe nie występuje w postaci atomowej, a tworzy związki, głównie FeTe. Ten wniosek uzyskany był bardzo dokładną analizą XPS na Fe3p, Bi5d i Te4d. W moim przekonaniu to dobra i cenna analiza, choć nie rozumiem stwierdzenia o amorficznym charakterze powstałych związków (str. 79). A zatem autor udowodnił, że w zastosowanych przez niego warunkach otrzymanie ostrej krawędzi Bi_2Te_3 i Fe (Co) jest niemożliwe, co jest ważnym praktycznym wnioskiem.

Odpowiadając na deklarowany cel pracy, autor udowodnił eksperymentalnie, że Fe i Co nie niszczą powierzchniowych stanów metalicznych Bi_2Te_3 , co jest zgodne z większością wcześniej publikowanych opinii.

Niewątpliwym sukcesem pracy są detaliczne pomiary w funkcji czasu sugerujące, że promieniowanie może zmieniać strukturę i stany elektronowe badanego materiału. Takich wyników, przy tak niskiej energii wiązki fotonów, nie jest zbyt dużo i są przez to bardzo cenne.

Rozdział 5 przedstawia końcowe wyniki i plany na przyszłość. Zgadzam się z autorem, że tego typu badania eksperymentalne powinny być uzupełnione obliczeniami struktury pasmowej, a także, oczywiście, że proces wzrostu powinien być lepiej monitorowany. I to jest odpowiedź na drugi, nie wypowiedziany, cel badań: testowanie dwóch linii badawczych. Otóż wyniki wyraźnie pokazują, że obie linie należy wyposażyć w układ do chłodzenia podłoża w trakcie nanoszenia, do 4K, a także w STM do obserwacji skutków nanoszenia, tak, żeby warunki eksperymentalne były dobrze zdefiniowane, a nie przypadkowe.

Praca jest napisana po angielsku, co z punktu widzenia wagi poruszonych problemów jest bardzo słuszne. Oczekiwałbym jednak od autora korekty tekstu zarówno jeśli chodzi o drobne błędy w ortografii, jak i w szczególności, o błędy i niezręczności gramatyczne; to naprawdę łatwo było wyeliminować. To jeszcze raz pokazuje, że praca była konstruowana w pośpiechu, bez późniejszego jej krytycznego przeczytania.

Bibliografia liczy 122 pozycje i są to w większości prace z pierwszego okresu zajmowania się izolatorami topologicznymi, czyli niezbyt już aktualne. Podobnie jak w samym tekście, jest kilka błędów i niepełnych odnośników np. 1, 3, 41, 77, 95, 64 (gdzie błędnie podano nazwę czasopisma: powinno być *physica status solidi* (RRL) – Rapid Research Letters). Prace zewnętrzne są bardzo oszczędnie cytowane. W kilku przypadkach (najbardziej drastyczny to

wór 4.6, którego źródła nie podano) nie wiadomo skąd przytoczona myśl pochodzi. W Introduction cytowań w ogóle brak.

Dorobek publikacyjny

Autor w pracy nie chwali się swoim dorobkiem publikacyjnym pewnie dlatego, że w żadnej pracy nie jest pierwszym autorem. Jednak ten całkowity dorobek jest całkiem spory (13 prac, lub komunikatów) w tym 3 prace dotyczące materii topologicznej. Natomiast na podstawie tematyki tych prac i miejsca autora jeszcze raz widzę, że badania grup wśród których był autor są bardzo szerokie, bez wyraźnego kierunku, a jednocześnie bardzo skupione na technikach pomiarowych i ich optymalizacji.

Formalna ocena spełnienia wymagań stawianych rozprawom doktorskim

Eksperymentalny dowód, że przykrycie powierzchni topologicznego izolatora Bi_2Te_3 cienką warstwą żelaza i kobaltu prowadzi do powstania słabo zdefiniowanych stanów na granicy powierzchni, z wieloma fazami pośrednimi, bez jasno zdefiniowanej linii rozdziału, a także udowodnienie, że takie pokrycie nie niszczy powierzchniowego stanu metalicznego jest oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowego. Niewątpliwym sukcesem pracy są też detaliczne pomiary w funkcji czasu sugerujące, że promieniowanie synchrotronowe może zmieniać strukturę i stany elektronowe badanego materiału.

Autor wykazał się też znajomością zagadnień teoretycznych dotyczących topologicznych izolatorów, ale przede wszystkim szeroką znajomością adekwatnych w przedstawionych zagadnieniach metod eksperymentalnych, a także problemów z nimi związanych. W moim przekonaniu Rozprawa spełnia wszelkie wymogi Ustawy stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgr Tomasza Sobola do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Andrzej Kutrowski

