



UMCS
INSTYTUT FIZYKI

UNIwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki

Instytut Fizyki

pl. Marii Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin; tel. (081) 537 61 43; fax (081) 537 61 91
e-mail: fizyka@umcs.lublin.pl; www.fizyka.umcs.lublin.pl

Prof. dr hab. Ryszard Zdyb
Katedra Fizyki Powierzchni i Nanostruktur
Instytut Fizyki UMCS
e-mail: ryszard.zdyb@umcs.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Tomasza Sobola
pt. Effect of transition metal cap layer on the electronic structure
of topological insulator Bi₂Te₃

Izolatory topologiczne, materiały posiadające przerwę energetyczną w swej objętości i metaliczne stany na powierzchni, stały się przedmiotem intensywnych badań ze względu na możliwość realizacji nowych kwantowych stanów materii oraz możliwe zastosowania w nowoczesnej elektronice, spintronice i komputerach kwantowych. Domieszkowanie izolatorów topologicznych atomami innych pierwiastków umożliwia sterowanie ich właściwościami fizycznymi, włączając w to np. zmiany w ich strukturze elektronowej lub wytworzenie ferromagnetycznego uporządkowania. Takie modyfikacje mogą stać się źródłem kolejnych, nowych zjawisk fizycznych w tego typu układach.

Modyfikacja powierzchni jednego z typowych izolatorów topologicznych, Bi₂Te₃, poprzez osadzenie submonowarstwowych ilości żelaza i kobaltu, jest tematyką rozprawy doktorskiej mgr. Tomasza Sobola. Dysertacja przedstawia wyniki badań zmian zachodzących w strukturze elektronowej pod wpływem adsorpcji atomów metali przejściowych. Badania zostały przeprowadzone powierzchniowo czułymi metodami spektroskopowymi: XPS, ARPES, CD-ARPES, XAS, XMCD. Eksperymenty zostały przeprowadzone na dwóch stacjach końcowych: PHELIX i URANOS w Narodowym Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS w Krakowie.

Rozprawa doktorska została przygotowana w Instytucie Fizyki im. Augusta Chełkowskiego Uniwersytetu Śląskiego. Promotorem rozprawy jest dr hab. Jerzy Michał Kubacki, promotorem pomocniczym dr Katarzyna Balin. Rozprawa składa się z pięciu rozdziałów, dodatku, spisu rysunków i spisu literatury. Całość jest napisana w języku angielskim i liczy 121 stron.

We Wstępie, pierwszym rozdziale dysertacji, mgr Tomasz Sobol w skrótowy sposób wprowadza tematykę izolatorów topologicznych oraz definiuje zakres i cele rozprawy doktorskiej.

Głównym celem są badania struktury elektronowej i właściwości magnetycznych trójwymiarowego izolatora topologicznego Bi_2Te_3 czystego oraz pokrytego warstwą Fe i Co.

Dodatkowo definiuje również szczegółowe cele:

1. badania struktury elektronowej Bi_2Te_3 w szczególności stanów powierzchniowych po nałożeniu Fe i Co oraz przewidywanego przez teorię pojawienia się przerwy energetycznej w topologicznych stanach powierzchniowych;
2. charakteryzacja interfejsu między izolatorem topologicznym a metalem z uwzględnieniem możliwości pojawiania się nowych faz związanych z adsorpcją atomów metali przejściowych i ich reakcją z atomami podłoża;
3. badanie magnetycznych właściwości Fe i Co oraz interfejsu tworzonych z Bi_2Te_3 ;
4. badanie struktury pasmowej pod kątem pojawienia się kwantyzacji pasm przewodnictwa i walencyjnego;
5. podkreślenie roli promieniowania synchrotronowego w otrzymywaniu danych spektroskopowych o wysokiej rozdzielczości;
6. zrozumienie wzajemnego oddziaływania izolatora topologicznego z metalami pierwiastków przejściowych.

O ile pierwsze cztery cele są dobrze zdefiniowanymi zadaniami badawczymi, to punkt piąty dotyczy metod pomiarowych, które z pewnością są istotne z punktu widzenia otrzymanych wyników i zrozumienia natury badanych układów, ale nie mogą być rozważane jako cel badawczy. Poza tym wysoka rozdzielczość widm ARPES jest przede wszystkim zdefiniowana przez możliwości spektrometru, czyli rozdzielczości energetycznej i kątowej analizatora energii elektronów. Z kolei punkt szósty można uznać za dyskusję, wnioski i podsumowanie rezultatów płynących z realizacji zadań zawartych w punktach 1-4.

W rozdziale drugim Doktorant przedstawia najważniejsze informacje dotyczące izolatorów topologicznych zarówno od strony teoretycznej jak i opublikowanych wyników eksperymentalnych związanych z rozważanym w rozprawie związkami Bi_2Te_3 .

Kolejny rozdział poświęcony jest omówieniu szczegółów przeprowadzonych eksperymentów. Autor przedstawia w nim podstawowe informacje dotyczące epitaksji z wiązki molekularnej, wzrostu ultracienkich warstw oraz metod przygotowania atomowo czystej powierzchni badanego izolatora topologicznego. Rozdział zawiera również wprowadzenie w stosowane przez Doktoranta techniki eksperymentalne: LEED, ARPES, XAS, XMCD, CD-ARPES.

Poniżej zamieszczam komentarze do tego rozdziału:

1. Umieszczenie modu *step flow growth* wśród klasycznych trzech modów: Franka-Van der Merwe, Stranskiego-Krastanova i Volmera-Webera, wprowadzonych przez E. Bauera, nie jest poprawne. Mod *step flow growth* wynika z odrębnej klasyfikacji wzrostu warstw.
2. Formuła 3.1 opisująca szybkość wzrostu zawiera błąd.
3. Wśród procesów zachodzących na powierzchni Autor wymienia absorpcję. Należy odróżnić zjawisko absorpcji od zjawiska adsorpcji. Przypuszczam, że Doktorant miał na myśli adsorpcję wymienioną wprost na rys. 12. zaczerpniętym z literatury, pozycja 71.



4. Nieścisłości w sformułowaniach:

- (i) *Since the diffraction pattern corresponds to the distribution of atoms in the reciprocal lattice vector \mathbf{G} , ...*
- (ii) *In general, PES is a method wherein the material's surface is illuminated by photons with energy $h\nu$, prompting electrons to transition from occupied to unoccupied states within the electronic structure. If these states lie above the vacuum level E_{vac} , the energy (and momentum) of the photoelectrons can be measured* – powyższe stwierdzenie nie jest do końca słuszne – musi dojść do emisji elektronu z materiału.

Rozdział czwarty zawiera wyniki pomiarów i ich dyskusję. W trzech niezależnych częściach mgr Tomasz Sobol omawia rezultaty eksperymentów XPS, ARPES i CD-ARPES przeprowadzonych dla próbek: Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Fe}$ i $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Co}$.

W pierwszej części Autor szczegółowo dyskutuje kwestię czystości izolatora topologicznego i wpływu osadzania gazów resztkowych oraz oświetlania promieniowaniem elektromagnetycznym w zakresie UV i miękkiego promieniowania X na strukturę elektronową powierzchni Bi_2Te_3 . Jest to bardzo ważny fragment rozprawy pokazujący dużą czułość powierzchni badanego izolatora topologicznego na gazy resztkowe i oświetlanie promieniowaniem elektromagnetycznym. Warto również podkreślić świadomość Autora dotyczącą ładowania próbki po jej oświetleniu wiązką promieniowania o dużym natężeniu. Mając na uwadze tego typu efekty Doktorant przeprowadził testowe pomiary XPS wskazujące na istnienie przesunięcia wierzchołków $\text{Te}4d_{5/2}$ i $\text{Bi}5d_{5/2}$, którego wartość wzrasta wraz ze wzrostem natężenia wiązki promieniowania oświetlającego próbkę. Podobnie szczegółowo omówiona została problematyka adsorpcji molekuł gazów resztkowych na powierzchni Bi_2Te_3 . Mgr Tomasz Sobol zamieszcza przykładowe widma XPS zarejestrowane w zakresie energii odpowiadającej emisji ze stanów $\text{C}1s$ i $\text{O}1s$, czyli pierwiastków będących składnikami najczęściej występujących gazów resztkowych. Otrzymane wyniki w sposób jednoznaczny pokazują pojawienie się węgla na powierzchni próbki po kilkunastu godzinach pomiarów. W tej samej części dyskutuje również parametry i warunki pracy hemisferycznego analizatora energii elektronów. Ta część jest z pewnością istotna, ale powinna znaleźć się w rozdziale poświęconym opisowi aparatury. Nawiasem mówiąc Autor w tym samym miejscu odsyła czytelnika do rozdziału 3. w celu znalezienia kolejnych szczegółów dotyczących analizatora, których tam nie ma. W innym fragmencie wstępu do prezentacji wyników omówiony został temat głębokości, z której pochodzi informacja uzyskana w zjawisku fotoemisji. Autor świadomie wykorzystuje zależność średniej drogi swobodnej nieelastycznie rozpraszanych elektronów od ich energii do dyskusji rezultatów prezentowanych w kolejnych częściach rozdziału.

Poruszone zagadnienia świadczą o opanowaniu przez mgr. Tomasza Sobola warsztatu pomiarowego wraz z głębokim zrozumieniem fizycznych podstaw leżących u podstaw obserwowanych efektów.



Najważniejszy fragment części rozdziału z wynikami dotyczy pomiarów ARPES i XPS. Doktorant prezentuje mapy ARPES z widocznym stanem powierzchniowym w postaci liniowych pasm i dyskutuje szczegóły dotyczące wartości przerwy energetycznej oraz położenia punktu Diraca. Różnice między uzyskanymi wynikami, a rezultatami znanymi z literatury tłumaczy efektem „starzenia” próbki związanym z adsorpcją molekuł gazów resztkowych. Adsorpcja powoduje ugięcie pasm przy powierzchni izolatora topologicznego i wynikające stąd przesunięcie punktu Diraca. Doktorant nie wyklucza jednak wpływu oświetlenia próbki promieniowaniem UV na obserwowane zmiany w strukturze elektronowej.

Poza standardowymi pomiarami XPS i ARPES mgr Tomasz Sobol wykonał również pomiary ARPES przy użyciu kołowo spolaryzowanego światła (CD-ARPES). Otrzymane wyniki wyraźnie wskazują na istnienie zjawiska dichroizmu kołowego powierzchni Bi_2Te_3 . Celem tych pomiarów było sprawdzenie, czy osadzanie atomów metali przejściowych, zaplanowane w kolejnych eksperymentach, wpłynie na dichroizm kołowy badanego układu.

Kolejna część rozdziału z wynikami poświęcona jest adsorpcji atomów Fe na powierzchni Bi_2Te_3 . Na podstawie pomiarów XPS w zakresie energii odpowiadającym poziomowi $\text{Fe}3p$ wykonanych dla różnych energii oświetlającej wiązki fotonów Doktorant wnioskuje o migracji atomów Fe w głąb powierzchniowej warstwy izolatora topologicznego. Przedstawione konkluzje zostały również potwierdzone pomiarami XPS poziomów $\text{Te}4d$ i $\text{Bi}5d$. W przypadku tych pierwszych widoczna jest wyraźna asymetria wierzchołków świadcząca o formowaniu się nowego związku, którego składnikiem jest Te, najprawdopodobniej FeTe . W przypadku poziomu rdzenia $\text{Bi}5d$ okazuje się, że po osadzeniu Fe w widmach XPS pojawia się nowy wierzchołek, który jest interpretowany jako metaliczny Bi. W rezultacie, na podstawie pomiarów XPS, mgr Tomasz Sobol stawia hipotezę, według której w przypowierzchniowej warstwie Bi_2Te_3 atomy Fe podstawiają atomy Bi tworząc w ten sposób fazę FeTe i metaliczny Bi.

Poza zmianami w składzie fazowym powierzchniowej warstwy izolatora topologicznego osadzenie submonowarstwowych ilości Fe powoduje istotne zmiany w strukturze elektronowej powierzchni. Z pomiarów XPS i ARPES wynika, że wywołane obecnością żelaza stosunkowo duże ugięcie pasm (powyżej 300 meV) prowadzi do utworzenia studni potencjału przy powierzchni kryształu i pojawienia się w niej skwantowanych stanów elektronowych. Jest to ważna obserwacja świadcząca o powstaniu dwuwymiarowego gazu swobodnych elektronów, którego istnienie może być istotne z punktu widzenia potencjalnych aplikacji.

Z pomiarów CD-ARPES wynika, że kwantowe podpasma również wykazują dichroizm. Z kolei pomiary XAS wykonane w pobliżu krawędzi L żelaza z lewo- i prawoskrętną polaryzacją światła pokazują, że osadzenie 1 Å Fe nie wywołuje ferromagnetycznego uporządkowania badanego układu.

W ostatniej części poświęconej wynikom Autor rozprawy omawia rezultaty otrzymane po osadzeniu kobaltu na powierzchni Bi_2Te_3 . Na podstawie pomiarów wykonanych techniką XPS Doktorant wnioskuje o zachodzeniu podobnych procesów, jak w przypadku depozycji żelaza. Atomy kobaltu podstawiają atomy Bi tworząc najprawdopodobniej związek CoTe , a atomy Bi formują metaliczną fazę. Nieznacznie mniejsze ugięcie pasm, poniżej 300 meV, także prowadzi



do pojawienia się kwantowych podpasm w utworzonej przy powierzchni studni kwantowej. Pomiary wykonane metodą CD-ARPES wskazują, że i w tym przypadku efekt dichroizmu jest silny i występuje zarówno w liniowych pasmach reprezentujących stożek Diraca, jak i w skwantowanych podpasmach.

Poniżej zamieszczam pytania i uwagi dotyczące przedstawionych rezultatów badań.

1. Na początku rozdziału przedstawiony jest obraz LEED powierzchni Bi_2Te_3 , który posiada charakterystyczne podwójne plamki dyfrakcyjne. Ich istnienie Doktorant interpretuje jako wynik powstania nadstruktury po adsorpcji gazów resztkowych. Oznaczałoby to istnienie długozasięgowego uporządkowania na powierzchni kryształu wytworzonego przez przypadkowo zaadsorbowane molekuly różnych gazów. Brak plamek dyfrakcyjnych w równoważnych kierunkach sugeruje albo powstanie jednodomenowej nadstruktury, co byłoby nietypowe na powierzchni o trzykrotnej osi symetrii, albo inną przyczynę obserwowanego obrazu LEED. Przykładowo, taki obraz dyfrakcyjny może być związany z tworzeniem się facetek i wynikającym stąd rozszczepieniem plamek dyfrakcyjnych. Czy Autor podjął próbę określenia przyczyn istnienia omawianego obrazu dyfrakcyjnego?

2. Str. 56 Przy ciśnieniu rzędu 10^{-10} - 10^{-11} mbara pojedyncza warstwa molekuł gazów resztkowych formuje się po co najmniej kilku godzinach, a nie minutach jak twierdzi Autor.

3. Str. 57 Autor zaznacza, iż: *More details on the concept and construction of the analyzer can be found in Chapter 3.* Faktycznie Rozdział 3 zawiera pewne informacje o analizatorze, ale nie ma w nim szczegółów, które można określić jako *concept and construction of the analyzer*.

4. Str. 59 *The surface states, with linear energy-momentum dispersion, form the so-called Dirac cone at high symmetry points.* Mowa jest o punkcie Γ , czy o dowolnych punktach wysokiej symetrii strefy Brillouina?

5. Czy jednostki *Cross section* na rys. 40 są wyrażone w Mbarn czy w mbarn?

6. Jakie jest pokrycie Fe w przypadku widm XPS przedstawionych na rys. 42?

7. Str. 81, Autor stwierdza, że: *It is important to note that at an excitation energy of 850 eV, the metallic component of the Bi5d spectra is not observed.* Należy zaznaczyć, że wcześniejsza dyskusja nie zawiera żadnych informacji dotyczących metalicznego Bi. Informacje te pojawiają się dopiero w kolejnym paragrafie.

8. Hipoteza dotycząca struktury powierzchni układu $\text{Fe}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$. Na jakiej podstawie Autor stwierdza, że metaliczny Bi jest na powierzchni? Może powinna być rozważona jedna warstwa powierzchniowa, w której atomy Fe podstawiają atomy Bi tworząc w ten sposób fazę FeTe , a atomy bizmutu fazę metaliczną i obie fazy znajdują się w tej samej warstwie?

W podsumowaniu dysertacji mgr Tomasz Sobol wymienia najistotniejsze osiągnięcia rozprawy. Wśród nich podkreśla obserwację ugięcia pasm po osadzeniu Fe lub Co na powierzchni Bi_2Te_3 i związanego z tym zjawiskiem pojawienia się kwantowych podpasm. Na podstawie badań XPS i obserwacji zmian zachodzących w powierzchniowej strukturze badanych układów formułuje hipotezę o przebudowie wierzchniej warstwy Bi_2Te_3 proponując model powierzchni badanych układów. Podkreśla również fakt, że mimo braku ferromagnetycznego uporządkowania



w osadzanych warstwach Fe i Co powodują one istotną modyfikację właściwości strukturalnych i elektronowych powierzchni Bi_2Te_3 .

Rozprawę zamyka dodatek zawierający dwa rysunki, spis 63 rysunków oraz spis literatury zawierający 122 pozycje.

Układ rozprawy jest prawidłowy, rozdziały tworzą logiczną całość. Zawartość rozdziałów w kilku miejscach mogłaby być zmodyfikowana: wspomniane powyżej typowo techniczne informacje omawiane w części dotyczącej wyników, w mojej opinii powinny znaleźć się w rozdziale poświęconym aparaturze i szczegółom eksperymentów. Język rozprawy jest czytelny chociaż Autor nie ustrzegł się pomyłek.

Poniżej znajduje się lista uwag technicznych, na którą składają się między innymi nieprecyzyjne sformułowania, pomyłki, żargon itp.:

1. podpisy wielu rysunków są zapisane w nietypowej formie jak na pracę naukową; kilka przykładów: rys. 3: *b). Structures show quantized conductance of ...*; rys. 4 *ARPES measurement of the topological gapless surface states ...*; rys. 9 *a) to d) is the surface states behavior under deposition of Fe*; rys. 11 *b) presenting the thermal deposition process*.

2. podpis rys. 8, jest *Bi2Te3, DFT (LDA), band structure calculation for ...*, powinno być: *results of DFT...*

3. podpis rys. 5, jest *along the BZ*; powinno być: *of the BZ*;

4. str. 17, podwójny nawias;

5. str. 17, powinno być *Figure 8a*;

6. w podpisie rys. 9 brakuje opisu do panelu e);

7. str. 24, brak wyjaśnienia skrótu EBV;

8. w tekście brakuje komentarza do rys. 15;

9. str. 32, odwołanie do rysunku bez podania jego numeru;

10. str. 37, numery równań: *0.14 and 0.15*;

11. str. 40, *where certain combinations of total angular momentum j and z -component m_j are preferentially excited by circularly polarized light*. Wzbudzone są elektrony, a nie liczby kwantowe;

12. omówienie rys. 38 przed rys. 37, podobnie rys. 51 przed rys. 50;

13. str. 76, *In Figure 40, the Fe3p cross-section calculations are plotted* – żargon;

14. str. 77, koniec pierwszego paragrafu – brakuje jednostek;

15. str. 93, opis układu z kobaltem - w jednym zdaniu opisany jest proces osadzania kobaltu jako *four steps*, a dwa zdania poniżej jako *three-step*;

16. str. 95, pomyłka w numerze rysunku, powinno być *Figure 56*;

17. brakuje komentarza do panelu b) w rys. 60;

18. pomyłki w spisie literatury:

#1 brak wolumenu, strony i roku;

#3 brak autora;

#77 brak wystarczających danych do identyfikacji pozycji;

#92 brak wolumenu i strony.



19. Przykładowe błędy w języku angielskim:

Table 2 presented ... that exhibited...

To relieve this strain, the system transitions to forming 3D islands on top of the thin film.

The measurement relies on the symmetry and distance of points in the diffraction pattern (LEED pattern) and the Bragg condition has to be conserved

The Fermi level is shift...

It was propose ...

Podsumowując, w przedstawionej rozprawie doktorskiej mgr Tomasz Sobol prezentuje wyniki badań czystej oraz pokrytej submonowarstwowymi ilościami atomów Fe i Co powierzchni izolatora topologicznego Bi_2Te_3 . Wykonane eksperymenty dotyczą bardzo aktualnej tematyki z obszaru ciała stałego, powierzchni i nanostruktur oraz nowych materiałów. Otrzymane rezultaty pogłębiają naszą wiedzę na temat mechanizmów zachodzących na powierzchni izolatora topologicznego po adsorpcji atomów metali przejściowych włączając w to zjawiska prowadzące do modyfikacji właściwości strukturalnych i elektronowych powierzchni. Warto podkreślić, że Autor przeprowadził eksperymenty z wykorzystaniem zaawansowanej i wymagającej aparatury pracującej w warunkach ultrawysokiej próżni, a do osadzania atomów korzystał z metody epitaksji z wiązki molekularnej. W badaniach używał powierzchniowo czułych metod z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego. Szczegółowa dyskusja wielu technicznych i fizycznych aspektów przeprowadzonych eksperymentów świadczy o gruntownej wiedzy teoretycznej i nabytym dużym doświadczeniu dotyczącym technologii próżniowych, technik pomiarowych oraz wykorzystywanej w badaniach aparatury.

Należy dodać, że mgr Tomasz Sobol jest współautorem pięciu artykułów opublikowanych w uznanych międzynarodowych periodykach: Physical Review B, Applied Surface Science, ACS Applied Materials & Interfaces, Ceramics International. Jeden z artykułów, chociaż nie jest związany bezpośrednio z tematyką rozprawy, dotyczy rozważanego układu Fe/ Bi_2Te_3 .

Wniosek końcowy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest jednolitym opisem właściwości elektronowych układów składających się z izolatora topologicznego zmodyfikowanego obecnością na powierzchni atomów metali przejściowych i tym samym stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. Tomasza Sobola spełnia wymagania określone w ustawie *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz.U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.) i może być dopuszczona do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dyszał Zdyś

