

Prof. dr hab. Tomasz Story
Instytut Fizyki PAN w Warszawie

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Michała Dobrzańskiego
pod tytułem
„Stany elektronowe magnetycznych domieszek i adatomów w 3-wymiarowych
izolatorach topologicznych Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 ”.

Praca doktorska mgr. inż. Michała Dobrzańskiego poświęcona jest doświadczalnemu badaniu właściwości elektronowych i magnetycznych telurku i selenku bizmutu (Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3) - 3-wymiarowych izolatorów topologicznych z metalami przejściowymi domieszkowanymi w objętości tych kryształów (Mn lub Fe) albo osadzonymi na ich powierzchni (Co, Fe) jako tzw. adatomy. Ten podstawowy zbiór badanych materiałów uzupełniają także kryształy telurku antymonu Sb_2Te_3 (także izolator topologiczny) oraz siarczku bizmutu (Bi_2S_3) – materiału analogicznego chemicznie, nie wykazującego jednak właściwości topologicznych.

Izolatory topologiczne to obecnie jedna z najintensywniej badanych teoretycznie i doświadczalnie nowych grup materiałów kwantowych, których unikatowe właściwości elektronowe związane są z metalicznymi stanami powierzchniowymi. Istnienie tych stanów gwarantowane jest przez symetrię odwrócenia czasu (także inne symetrie fizyczne). Materiały topologiczne wykazują tzw. odwrócony układ symetrii pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa związany z bardzo silnymi efektami relatywistycznymi w strukturze elektronowej tych materiałów. W doświadczalnych badaniach materiałów topologicznych kluczową rolę odgrywają spektroskopowe metody fotoemisji elektronowej z rozdzielczością kątową (ARPES) i spinową (SRPES) oraz skaningowa mikroskopia i spektroskopia tunelowa (STM/STS). Dalsze głębokie zrozumienie właściwości powierzchniowych stanów topologicznych a także opanowanie metod kontrolowania tych właściwości poprzez umieszczenie na powierzchni adatomów wymaga zastosowania nowych metod doświadczalnych próbkujących właściwości elektronowe i magnetyczne a także dynamikę sieci krystalicznej na powierzchni kryształów topologicznych. Badania zrealizowane w niniejszej pracy doktorskiej bardzo dobrze wpisują się w ten ważny i aktualny nurt doświadczalnych badań materiałów topologicznych. Także wybór pierwiastków metali przejściowych 3d jako adatomów jest bardzo trafny i pozwala oczekiwać istotnie nowego wkładu w zrozumienie właściwości materiałów topologicznych. Szczególnie ważna jest nowa grupa materiałów, posiadających zarówno właściwości topologiczne jak i ferromagnetyczne, w których obserwuje się kwantowy anomalny efekt Halla – jedno z najbardziej intrygujących odkryć ostatnich trzech lat w fizyce materii skondensowanej.

Zasadniczym, bardzo ambitnym, zamierzeniem badawczym podjętym w pracy doktorskiej M. Dobrzańskiego było wykorzystanie atomów pierwiastków magnetycznych osadzanych na powierzchni izolatorów topologicznych (adatomów) jako sond próbkujących właściwości elektronowe i topologiczne tych materiałów. W tym celu autor zastosował nowoczesne synchrotronowe metody spektroskopowe zapewniające selektywność pierwiastkową i odpowiednio wysoką czułość na efekty powierzchniowe. Metodą nieelastycznego rozpraszania jądrowego (NIS) zbadane zostały drgania mössbauerowskich

atomów ^{57}Fe umieszczonych w sposób kontrolowany na powierzchni kanonicznych izolatorów topologicznych Bi_2Se_3 i Bi_2Te_3 . Natomiast metodą magnetycznego dichroizmu kołowego (miękkiego) promieniowania rentgenowskiego (XMCD) określono spinowy i orbitalny moment magnetyczny adatomów Co na powierzchni kryształów Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 i Sb_2Te_3 . Odpowiednie pomiary wykonano także dla referencyjnych materiałów topologicznie trywialnych Bi_2S_3 .

Badane przez doktoranta kryształy masywne (objętościowe) zostały wytworzone metodą Bridgmana przez dra I. Miotkowskiego z Uniwersytetu Purdue (USA). Są to bardzo dobre materiały z powodzeniem wykorzystywane przez innych badaczy, np. w ważnych badaniach efektów magnetotransportowych. Osadzanie adatomów Co lub Fe autor wykonał bezpośrednio przed pomiarami spektroskopowymi w laboratoriach synchrotronowych. Doktorant dysponował także informacjami na temat charakterystyki powierzchni kryształów z adatomami Co (pomiary wykonane metodą STM/STS na Uniwersytecie w Hamburgu) i wynikami pomiarów właściwości magnetycznych kryształów domieszkowanych Mn lub Fe w objętości (pomiary wykonane magnetometrem nadprzewodnikowym SQUID na Uniwersytecie Jagiellońskim). Kluczowe dla recenzowanej rozprawy pomiary spektroskopowe nieelastycznego rozpraszania jądrowego (NIS) oraz kołowego (XMCD) i liniowego (XNLD) dichroizmu M. Dobrzański wykonał podczas swoich pobytów badawczych w laboratorium synchrotronowym ESRF w Grenoble i brazylijskim laboratorium synchrotronowym w Campinas. Praca doktorska była realizowana pod kierownictwem promotora prof. dr. hab. Zbigniewa Kąkole.

Rozprawa zawiera: wprowadzenie i wstęp (rozdział 1), w którym przedstawiono problematykę materiałów topologicznych i określono cel i zakres pracy doktorskiej; rozdział 2, w którym omówiono metodę wytwarzania oraz właściwości strukturalne i magnetyczne badanych kryształów, a także kluczowe rozdziały 3 i 4, zawierające oryginalne doświadczalne wyniki badawcze doktoranta. Dotyczą one: drgań adatomów Fe na powierzchni izolatorów topologicznych (badania metodą nieelastycznego rozpraszania jądrowego NIS, rozdział 3), właściwości magnetycznych adatomów Co (badania metodą dichroizmu kołowego XMCD, rozdział 4.2) oraz anizotropii struktury elektronowej tellurków bizmutu (badania metodą dichroizmu liniowego XNLD, rozdział 4.3). Podsumowanie rozprawy podano w rozdziale 5.

W rozdziale 1 przedstawione są podstawowe informacje na temat właściwości fizycznych izolatorów topologicznych oraz kluczowych obserwacji doświadczalnych i wyników analiz teoretycznych. Jest to użyteczne omówienie tych zagadnień pomocne przy czytaniu rozprawy. Omawiając historycznie pierwszy (2-wymiarowy) izolator topologiczny - heterostruktury $\text{CdTe}/\text{HgTe}/\text{CdTe}$ - autor (str. 3) nie ustrzegł się jednak pewnego (rozpowszechnionego) uproszczenia. Choć sprzężenie spinowo-orbitalne rzeczywiście odgrywa kluczową rolę w strukturze pasmowej tych materiałów to za efekt inwersji pasm w układzie materiałowym HgTe - CdTe w równie istotnym stopniu odpowiadają inne efekty relatywistyczne dla elektronów walencyjnych (zależność masy elektronów od prędkości, człon Darwina).

Rozdział 2 poświęcony jest przedstawieniu badanych przez autora materiałów i wyników charakterystyki magnetycznej i strukturalnej wykonanej metodami mikroskopii i spektroskopii tunelowej STM/STS, dyfrakcji elektronowej LEED, dyfrakcji rentgenowskiej XRD oraz magnetometrii nadprzewodnikowej SQUID. Autor precyzyjnie podał, które pomiary wykonał osobiście (nieelastyczne rozpraszanie jądrowe NIS, spektroskopia rentgenowska XAS oraz magnetyczny dichroizm kołowy XMCD i naturalny dichroizm liniowy XNLD), a które powstały przy współpracy z innymi osobami. Ważne znaczenie mają tu wyniki pomiarów magnetometrycznych wskazujące na dosyć niestandardowe właściwości magnetyczne

kryształów domieszkowanych Mn (ferromagnetyki) lub Fe (silna anizotropia) oraz wyniki spektroskopii tunelowej identyfikujące charakterystyczne pozycje zajmowane na powierzchni kryształów topologicznych przez jony magnetyczne Co lub Fe.

W rozdziale 3 przedstawiono wyniki badań drgań adatomów Fe naniesionych w warunkach ultra wysokiej próżni na atomowo czystą powierzchnię izolatorów topologicznych Bi_2Te_3 , Bi_2Te_3 oraz topologicznie trywialnego kryształu Bi_2S_3 . Autor znakomicie wykorzystał tu bardzo ciekawą metodę nieelastycznego rozpraszania jądrowego (NIS) i mössbauerowskie atomy ^{57}Fe . Główną motywacją do podjęcia tego zadania było znalezienie w widmie drgań adatomów cech charakterystycznych dla powierzchni materiałów topologicznych i uzyskanie w ten sposób możliwości identyfikacji nowych materiałów nietrywialnych topologicznie.

To niewątpliwie bardzo ambitne i ważne zadanie jest jednak dosyć ogólnikowo sformułowane bez podania choćby podstawowych mechanizmów fizycznych, które mogą wiązać widmo drgań adatomów ze strukturą elektronową stanów powierzchniowych. Taki potencjalny mechanizm znany jest na przykład w grupie materiałów topologicznych na bazie SnTe . Silne sprzężenie elektron – fonon w sposób istotny wpływa na widmo fononów czy wręcz prowadzi do przejścia strukturalnego od struktury kubicznej (NaCl) do romboedrycznej. W analizie tego efektu struktura elektronowa odgrywa kluczową rolę.

Porównując wyznaczone metodą NIS widmo gęstości stanów drgań adatomów Fe osadzonych na izostrukturalnych materiałach topologicznych i nie topologicznych autor stwierdza, że obserwowane różnice są mniejsze niż błąd eksperymentalny i nie pozwalają na wiarygodne rozstrzygnięcie sformułowanego powyżej problemu. Jednocześnie wyznaczone doświadczalnie widma drgań adatomów Fe na powierzchni tej grupy materiałów stanowią istotny wkład do dużego działu badań materiałów topologicznych, w którym magnetyczne warstwy osadzone na powierzchni kryształów umożliwiają sterowanie właściwościami topologicznymi. W wyniku łamania symetrii odwrócenia czasu możliwe jest otwarcie przerwy energetycznej w widmie elektronowym metalicznych stanów topologicznych. W przeprowadzonej szczegółowej dyskusji uzyskanych widm drgań adatomów doktorant porównuje je do widm dla ultra cienkich warstw Fe osadzonych na różnych podłożach oraz wyników obliczeń przedstawionych w publikacjach innych autorów.

Rozdział 4.1 jest wprowadzeniem do metody magnetycznego dichroizmu kołowego promieniowania X (XMCD) oraz metody naturalnego dichroizmu liniowego promieniowania X (XNLD). Metoda XMCD jest rentgenowską synchrotronową techniką absorpcyjną, która pozwala na pierwiastkowo-selektywne wyznaczenie momentu magnetycznego (spinowego i orbitalnego) atomów. Metoda XNLD próbkuje kierunki maksymalnej i minimalnej gęstości wolnych stanów elektronowych i umożliwia wyznaczenie anizotropii rozkładu ładunków elektrycznych oraz anizotropii wiązań atomowych. Podane w tym rozdziale informacje są dobrym przewodnikiem po procesach elektronowych absorpcji promieniowania X odpowiedzialnych za oba efekty, wyznaczanych wielkościach fizycznych oraz realizowanych eksperymentalnie reżimach fizycznych, np. stosowanego przez autora pomiaru w modzie TEY – całkowitego uzysku elektronów.

W rozdziale 4.2 przedstawiono oryginalne wyniki badań izolatorów topologicznych metodą magnetycznego dichroizmu kołowego miękkiego promieniowania rentgenowskiego (XMCD). Głównym zadaniem badawczym autora było wyznaczenie spinowego i orbitalnego wkładu do momentu magnetycznego oraz określenie anizotropii magnetycznej adatomów Co naniesionych w warunkach ultra wysokiej próżni na powierzchnię topologicznych kryształów Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , $(\text{Bi},\text{Mn})_2\text{Te}_3$ oraz $(\text{Bi},\text{Fe})_2\text{Se}_3$ a także trywialnych topologicznie kryształów Bi_2S_3 . Jednym z podstawowych celów było zweryfikowanie hipotezy o wpływie

elektronów obsadzających powierzchniowe stany topologiczne na właściwości magnetyczne adatomów Co: oddziaływanie wymienne z nośnikami ładunku, pośrednie oddziaływanie wymienne typu RKKY oraz anizotropię magnetyczną.

W rozprawie zawarto bardzo obszerny i wartościowy materiał doświadczalny (2500! indywidualnych eksperymentów synchrotronowych - informacja autora na str. 72). Metodą XMCD (w obszarze krawędzi L_3 i L_2 Co) wyznaczono moment magnetyczny adatomów Co osadzonych na wszystkich w/w materiałach topologicznych i nie topologicznych obserwując typowo właściwości paramagnetyczne. W przypadku ferromagnetycznych kryształów $B_{1.9}Mn_{0.1}Te_3$ metodą XMCD zbadano temperaturową i połową zależność namagnesowania i potwierdzono przejście fazowe poniżej temperatury Curie ok. 13 K. Pomiary wykonane dla dwóch konfiguracji pola magnetycznego (skierowanego prostopadle do powierzchni albo w kierunku bliskim równoległemu powierzchni) pozwoliły na wyznaczenie znaku stałej anizotropii magnetycznej. W zależności od stopnia pokrycia powierzchni atomami Co zaobserwowano zarówno anizotropię typu łatwa-płaszczyzna jak i anizotropię prostopadłą. Ponieważ efekty te obserwowano na wszystkich badanych materiałach (topologicznych i trywialnych topologicznie materiałach analogach) autor słusznie stwierdza, że obserwacje te nie pozwalają na wykorzystanie adatomów Co jako sond stanu topologicznego powierzchni kryształów. W powiązaniu z wynikami dodatkowych pomiarów wykonanych metodą liniowego dichroizmu XNLD) autor wskazuje, że anizotropia wiązań chemicznych Co na powierzchni, tendencja do klasterowania Co (nawet przy stosowanych małych pokryciach) oraz krystalograficzna jakość powierzchni mogą odgrywać tu ważną rolę.

W widmach XMCD obserwuje się silny efekt dla krawędzi L_3 ale bardzo mały efekt dla krawędzi L_2 . Zauważając to w podsumowaniu pomiarów metodami XAS i XMCD (str. 92) autor nie podaje jednak czy ma to istotne znaczenie dla ilościowej analizy składowych momentu magnetycznego adatomów Co.

Rozdział 4.3 poświęcony jest przedstawieniu wyników badań kryształów Bi_2Te_3 (i materiałów pokrewnych) metodami spektroskopii XAS i dichroizmu liniowego XNLD w obszarze spektralnym krawędzi M_4 i M_5 telluru. Autor poczynił jedne z pierwszych, dobrze udokumentowanych doświadczalnych obserwacji tych efektów w izolatorach topologicznych rodziny $(Bi,Sb)_2-(Te,Se)_3$, także domieszkowanych Mn w objętości kryształu. Pomiary wykonano na dwóch układach synchrotronowych dla różnych polaryzacji liniowych i kątów padania promieniowania X, a także w szerokim zakresie temperatur i pól magnetycznych. Analizując te bogate dane doświadczalne autor wykonał teoretyczne modelowanie widm absorpcji XAS z uwzględnieniem wkładu atomów Te w dwóch pozycjach krystalicznych oraz wzajemnego przesunięcia krawędzi absorpcji M_5 (przejścia do stanów 5p) i M_4 (do stanów 4f) Te. Obserwowane charakterystyczne cechy spektralne (pre-piki, oscylacje) zostały dobrze wyjaśnione a poczynione obserwacje i wnioski są ważne dla całej klasy materiałów V_2-VI_3 i mają swe źródło w anizotropowej strukturze krystalicznej i elektronowej tych kryształów. Nie zaobserwowano jednak efektów wprost związanych z powierzchniowymi stanami elektronowymi, a także wpływu stanu ferromagnetycznego kryształów $(Bi,Mn)_2Te_3$ na krawędź absorpcji $M_{4,5}$ Te. W przypadku kryształów z Mn dokonano użytecznego porównania widm dla powierzchni atomowo czystej i poddanej działaniu atmosfery. Szkoda, że nie dokonano spektroskopowej weryfikacji istnienia na powierzchni tlenków Mn.

Rozprawa jest przygotowana starannie i czyta się dobrze. Zawiera jednak kilka drobnych potknięć edytorsko-językowych, które wymieniam poniżej:

1. str. 28 - „wykonano tipem W”, wyrażenie żargonowe, lepiej „ostrzem”?
2. str. 34 - wyrażenie na wielkość S nie może być poprawne (wymiarowość członu exp);

3. str. 34 - „wzbudzone niekoherentnie jądro rozpada się” – niefortunne sformułowanie sugerujące, że mamy do czynienia z przemianami jądrowymi (a nie procesem relaksacji);
4. str. 37 - „beatów”; lepiej „zdudnień”?
5. str. 51 - „kierunek stałej anizotropii”; przesadny skrót myślowy: stała anizotropii to liczba (ewentualnie składowa tensora) więc nie ma kierunku; jej znak natomiast wyznacza zwykle kierunek łatwej osi magnesowania;
6. str. 52 i 60 (podpisy do rysunków) - „wiązki spolaryzowanej lewostronnie i prawostronnie”, poprawnie „lewoskrętnie” itd. – tak jak w innych częściach rozprawy;
7. brak numerów stron w kilku pozycjach spisu literatury (np. Sessi).

Choć, jak zauważa sam doktorant, nie wszystkie z oryginalnie postawionych hipotez badawczych udało się pozytywnie zweryfikować doświadczalnie to praca doktorska mgr. inż. Michała Dobrzańskiego zawiera szereg nowych, wartościowych wyników badawczych, które krótko można podsumować następująco.

- Doświadczalne zbadanie widm drgań adatomów Fe umieszczonych na powierzchni 3-wymiarowych izolatorów topologicznych Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 oraz referencyjnych kryształów Bi_2S_3 . Wyznaczenie widma gęstości stanów drgań tych atomów poprzez skuteczne wykorzystanie unikatowej metody nieelastycznego rozpraszania jądrowego (NIS) i mössbauerowskich atomów ^{57}Fe .
- Zbadanie metodą magnetycznego dichroizmu kołowego (XMCD) i dichroizmu liniowego (XNLD) właściwości magnetycznych adatomów Co na powierzchni izolatorów topologicznych. Wyznaczenie spinowego i orbitalnego wkładu do momentu magnetycznego Co oraz zbadanie anizotropii magnetycznej tych atomów.
- Wszechstronne doświadczalne zbadanie widm absorpcji rentgenowskiej (XAS) i naturalnego dichroizmu liniowego (XNLD) w obszarze spektralnym krawędzi $M_{4,5}$ telluru w izolatorach topologicznych $(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_3$ oraz $(\text{Bi},\text{Mn})_2\text{Te}_3$. Podanie spójnej interpretacji tych widm z uwzględnieniem dwóch krystalograficznych położzeń atomów Te i superpozycji przejść optycznych 3d-4f i 3d-5p.

Warto także podkreślić, że doktorant jest współautorem 3 prac dotyczących materiałów topologicznych opublikowanych w prestiżowych czasopismach: *Physical Review B* (2015 i 2014) oraz *New Journal of Physics* (2013).

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. inż. Michała Dobrzańskiego pt. „Stany elektronowe magnetycznych domieszek i adatomów w 3-wymiarowych izolatorach topologicznych Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 ” spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim z fizyki i wnoszę o dopuszczenie do jej publicznej obrony.

Tomasz Story

Tomasz Story