



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ  
im. Henryka Niewodniczańskiego  
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Dr hab. Marta Wolny - Marszałek, prof. IFJ PAN  
Zakład Materiałów Magnetycznych i Nanostuktur  
Tel. : +48 12 6628323  
Fax : +48 12 6628089  
e-mail: Marta.Marszalek@ifj.edu.pl

Recenzja pracy doktorskiej mgr. inż. Michała Dobrzańskiego zatytułowanej:  
**„Stany elektronowe magnetycznych domieszek i adatomów w trójwymiarowych izolatorach topologicznych  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ”**

Rozprawa doktorska mgr. inż. Michała Dobrzańskiego zatytułowana „Stany elektronowe magnetycznych domieszek i adatomów w trójwymiarowych izolatorach topologicznych  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ” dotyczy własności nowych i bardzo obiecujących materiałów. Poprzedzone odkryciem kwantowego efektu Halla, a następnie spinowego kwantowego zjawiska Halla izolatory topologiczne wprowadziły sporo zamieszania do nauki, stając się od kilku lat najbardziej penetrowaną dziedziną fizyki ciała stałego. Zrozumienie topologicznej natury kwantyzacji w zjawisku Halla doprowadziło do teoretycznych poszukiwań układów, w których stany podstawowe są topologicznie nietrywialne i zaowocowało odkryciem klasy materiałów będących izolatorami topologicznymi, których pierwowzorem jest selenek bizmutu. Izolatory topologiczne charakteryzuje symetria odwrócenia w czasie oraz oddziaływanie spin-orbita, na tyle silne, że istnienie przerwy energetycznej pomiędzy pasmami obsadzonymi a pustymi wynika ze zjawisk relatywistycznych. Powoduje to, że w objętości materiały te są izolatorami natomiast stany powierzchniowe są metaliczne. Interesującym zagadnieniem w badaniach tych materiałów jest zatem badanie właściwości stanów powierzchniowych, a w szczególności wpływu domieszek na topologię stanów powierzchniowych i wpływu nietrywialnej topologii powierzchni na własności domieszek. To zagadnienie stało się celem badań prowadzonych przez mgr. inż. Dobrzańskiego – określenie własności elektronowych i magnetycznych tellurku i selenku bizmutu ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) domieszkowanych metalami 3d zarówno w objętości (Mn, Fe) jak i na powierzchni (Co, Fe). Ponadto autor postanowił porównać własności izolatorów topologicznych z siarczkiem bizmutu, nie będącym takim izolatorem. Zaproponował zastosowanie synchrotronowych technik badawczych takich jak nieelastyczne rozpraszanie jądrowe oraz dichroizm kołowy promieniowania X. Badania poszerzone zostały o zastosowanie metody naturalnego liniowego dichroizmu kołowego promieniowania X.

Praca ma 122 strony i podzielona jest na pięć rozdziałów. We wstępie do topologii stanów elektronowych Autor krótko omawia związek topologii ze strukturą pasmową ciała stałego, przedstawia podstawowe własności izolatorów topologicznych uzasadniając cele pracy. Jest to autorska koncepcja, do której Autor ma prawo, jednakże dla dalszego toku rozprawy wydaje się, że słuszniejsza byłaby rezygnacja z bardzo podstawowego wprowadzenia do struktury ciała stałego (str.6 i 7) oraz opisu kwantowego zjawiska Halla na rzecz obszerniejszego omówienia własności izolatorów topologicznych włącznie z wprowadzeniem podstawowych pojęć stosowanych w rozprawie.

Rozdział drugi to charakteryzacja próbek użytych w pracy. Znajduje się tu opis sposobu wykonania próbek metodą Bridgmana oraz fotografie wykonanych kryształów. Struktura krystalograficzna izolatorów topologicznych 23 domieszkowanych objętościowo i użytych do wprowadzenia adatomów na powierzchnię, opisana w rozdziale 1, nie była weryfikowana eksperymentalnie, może szkoda, że nie pokuszono się o wykonanie prostych



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ  
im. Henryka Niewodniczańskiego  
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

pomiarów dyfrakcji promieniowania X, które nie pozostawiłyby wątpliwości co do jakości kryształów. Co prawda Autor pokazuje, że dla niektórych próbek wykonano obrazy powierzchni metodą niskoenergetycznej dyfrakcji elektronów i są to związki gdzie badano stany powierzchniowe, jednakże dla próbek domieszkowanych w objętości brak pomiarów potwierdzających ich strukturę krystalograficzną zgodną ze znaną z literatury. Szczegółowe pomiary magnetometryczne wykonane zostały dla próbek domieszkowanych objętościowo, pokazując, że próbki niedomieszkowane są diamagnetykami, natomiast wprowadzenie domieszki Mn do tellurku bizmutu sprawia, że staje się on ferromagnetykiem o łatwej osi namagnesowania zgodnej z kierunkiem krystalograficznym c kryształu. Nawiasem mówiąc brakuje w opisie eksperymentu określenia sposobu w jaki kryształ był zorientowany, tym bardziej, że kryształy pokazane na fotografii 2.1 mają dość nieregularne kształty. Selenek bizmutu domieszkowany Fe pozostaje diamagnetykiem ze słabym przyczynkiem paramagnetycznym w płaszczyźnie a-b. Badania wykonane przy pomocy skaningowego mikroskopu tunelowego, zarówno obrazowanie jak i spektroskopia, wykonane na powierzchniach niedomieszkowanych oraz powierzchniach z adatomami Co pozwoliły na określenie pozycji atomów Co na powierzchni kryształów. W tej części badań Autorowi pomagało wiele osób wykonując próbki i pomiary co zostało w pracy skrupulatnie wykazane. W rozdziale 3 opisano drgania adatomów Fe na powierzchni izolatorów topologicznych  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  i  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  oraz trywialnego izolatora  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . W tym celu zastosowano technikę nieelastycznego rozpraszania jądrowego mierząc widma fononowe podsieci atomów mössbauerowskich. Motywacją do wykonania tych pomiarów było stwierdzenie, że właściwości elektronowych stanów powierzchniowych izolatorów topologicznych mogą mieć wpływ na stany wibracyjne atomów położonych na ich powierzchni. Widmo fononowe zmierzone dla adatomów na powierzchni izolatora topologicznego powinno być różne od widma drgań takich samych adatomów na powierzchni materiału o trywialnej topologii stanów elektronowych. Z krótkiego opisu znanych badań wynika, że poglądy na to, czy atomy Fe na powierzchni izolatora topologicznego będą zmieniać topologię powierzchni z nietrywialnej w trywialną są zróżnicowane, co stało się dodatkową zachętą dla Autora do podjęcia opisanych badań. Pojedyncze adatomy Fe były nanoszone na powierzchni kryształów  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  i  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  *in situ* w dedykowanej komorze na stanowisku ID 18 synchrotronu ESRF w Grenoble, tak aby ich liczba ograniczała wzajemne oddziaływania, pozwalając na zbadanie indywidualnych cech ich drgań. Eksperyment wykonany techniką jądrowego rozpraszania wprzód pokazał, że adatomy Fe na powierzchni  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nie są uporządkowane magnetycznie, podczas gdy dla  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  takie uporządkowanie zostało zaobserwowane. Mogło to być spowodowane zbyt dużą grubością (pół monowarstwy) adatomów Fe lub specyficznym charakterem powierzchni izolatora prowadzącym na przykład do powstawania rekonstrukcji struktury powierzchni. Negatywny wynik pomiarów nieelastycznego rozpraszania jądrowego, prawie identyczne widmo gęstości stanów elektronowych dla izolatora topologicznego  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  oraz trywialnego  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , skierował Autora w stronę porównania różnic w widmach gęstości stanów elektronowych pomiędzy dwoma izolatorami topologicznymi  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  i  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  i ich dyskusji w odniesieniu do znanych z literatury wyników dla zbliżonych przypadków. Dyskusja ta prowadzi Autora do wniosku, że część adatomów Fe ulega klasteryzacji wykazując zachowanie charakterystyczne dla monowarstwy Fe, co prowadzi do udziału w mierzonych widmach dwóch składowych, odpowiednio dla drgań powierzchni Fe oraz drgań pięciowarstwy.

Kolejny rozdział, najobszerniejszy w całej pracy, opisuje wyniki pomiarów magnetycznego dichroizmu kołowego i naturalnego dichroizmu liniowego wykonanych dla adatomów Co deponowanych na izolatorach topologicznych  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  oraz  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , a



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ  
im. Henryka Niewodniczańskiego  
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

także na kryształach domieszkowanych objętościowo jonami magnetycznymi Fe,  $\text{Bi}_{1,98}\text{Fe}_{0,02}\text{Se}_3$ . Dla porównania zbadano ferromagnetyczny  $\text{Bi}_{1,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te}_3$  oraz kryształ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , nie będące izolatorami topologicznymi. Dodatkowo, wykonano pomiary magnetyczne domieszek Fe i Mn. Rozdział rozpoczyna dość szczegółowy opis techniki magnetycznego dichroizmu kołowego promieniowania X pozwalającej na określenie momentu orbitalnego i momentu spinowego wybranych pierwiastków oraz wypadkowej orientacji momentów magnetycznych badanych atomów. Jako technika rezonansowa może być używana do badania niewielkiej liczby atomów. Z różnicy dwóch pomiarów absorpcji promieniowania X dla kwantów o przeciwnych polaryzacjach kołowych uzyskuje się widmo, z którego można odczytać stan magnetyczny obserwowanego atomu. Do badań użyto miękkiego promieniowania X, które pozwala na przeprowadzenie pomiaru dla warstw przypowierzchniowych. Kolejna technika użyta przez Autora i opisana w rozdziale 4 to technika naturalnego dichroizmu liniowego promieniowania X bazująca na pomiarze rezonansowej absorpcji spolaryzowanej liniowo wiązki fotonów w zależności od orientacji kryształu względem wiązki fotonów. Pomiar ten pozwala na określenie anizotropii rozłożenia ładunków elektrycznych, która może być spowodowana anizotropią wiązań atomowych, magnetyzmem obserwowanych atomów lub anizotropią pasm.

Badania magnetycznego dichroizmu kołowego promieniowania X dla adatomów Co miały na celu weryfikację obecności anizotropii, magnetycznej prostopadłej do powierzchni próbki oraz stwierdzenie uporządkowania dalekiego zasięgu ich momentów magnetycznych spowodowanego oddziaływaniem RKKY. Wykonane zostały na dwóch liniach pomiarowych ID08 synchrotronu w Grenoble oraz U11/PGM synchrotronu w Campinas w Brazylii. Tabela 4.2 pokazuje warunki w jakich rozwarstwiano próbki oraz warunki przeprowadzonych eksperymentów i już z tego podsumowania widać jak ogromną pracę wykonał Autor. Pomiary wykonano w różnych polach magnetycznych i dla różnego pokrycia powierzchni adatomami Co, również dla różnego sposobu nanoszenia adatomów Co, sekwencyjne dodawanie na tej samej powierzchni lub wykonywanie każdej próbki oddzielnie. Przedyskutowany został kształt krawędzi  $L_3$  Co i podjęto próbę interpretacji tego kształtu w powiązaniu z wynikami mikroskopii/spektroskopii tunelowej pokazującej istnienie dwóch nierównoważnych pozycji Co na powierzchni izolatorów topologicznych. Mimo złożonego kształtu tej krawędzi nie było możliwe jej powiązanie z dwoma położeniami Co. Pole magnetyczne używane podczas eksperymentu, mimo wysokiej wartości, nie pozwoliło na uzyskanie stanu nasycenia magnetycznego w badanych układach topologicznych, zatem nie było możliwe określenie magnetycznych momentów – spinowego i orbitalnego, a jedynie wyznaczono ich stosunek, świadczący o wysokiej wartości momentu orbitalnego. Brak nasycenia magnetycznego świadczy również o istnieniu anizotropii magnetycznej, w większości przypadków dla małych pokryć adatomami Co namagnesowanie było w płaszczyźnie równoległej do płaszczyzny próbki. Wyjątek stanowił tellurek bizmutu domieszkowany Mn wykazujący anizotropię prostopadłą. Zwiększenie pokrycia powierzchni Co spowodowało zmianę anizotropii z równoległej na prostopadłą dla  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  i  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  oraz brak tej zmiany dla  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , natomiast tellurek bizmutu domieszkowany Mn zmienił anizotropię z prostopadłej na równoległą. Na rysunku 4.38 przedstawiono zależność sygnału odpowiadającego namagnesowaniu dla różnych pokryć adatomami Co i muszę stwierdzić, że jest dla mnie tajemnicą interpretacja wyniku dla  $\text{Bi}_{1,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te}_3$ , w moim mniemaniu taka sama wartość sygnału zmierzona dla kąta  $0^\circ$  i  $70^\circ$  świadczy o braku wyróżnionego kierunku łatwego i przypadkowym rozkładzie namagnesowania. Tajemnicą jest dla mnie również dlaczego Autor kierunek leżący w płaszczyźnie próbki określa jako  $70^\circ$ , domyślam się, że wynikało to z warunków eksperymentu, a jeśli moje domniemania są słuszne, powinno to zostać w tekście wyjaśnione,



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ  
im. Henryka Niewodniczańskiego  
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

zazwyczaj uważa się, że temu kierunkowi odpowiada  $90^\circ$ , jeśli stosujemy konwencję określania kąta względem normalnej do powierzchni materiału. We wszystkich badanych przypadkach zależność sygnału odpowiadającego namagnesowaniu w funkcji pola magnetycznego jest liniowa, co dowodzi braku dalekozasięgowego uporządkowania magnetycznego. Głównym wnioskiem tych badań jest stwierdzenie, że dla małych pokryć Co jego anizotropia jest taka sama jak dla izolatora trywialnego.

Badania naturalnego dichroizmu liniowego promieniowania X wykonane dla krawędzi M telluru pokazały, że brak jest istotnych zależności mierzonego sygnału zarówno dla zmieniającego się pola magnetycznego jak i temperatury. Uzyskane widma modelowano numerycznie, a wyniki tych symulacji pozwoliły na stwierdzenie, że struktura wnętrza materiału jest niezmienna na powierzchni, a zmiana pola magnetycznego lub temperatury potwierdzają strukturalne pochodzenie efektu.

Podstawową trudnością w przeprowadzonych badaniach było uzyskanie powierzchni o wysokim stopniu czystości, nanoszone adatomy Co stanowiły od 1 do 60% monowarstwy, przy tak małej liczbie atomów, kontaminacja powierzchni spowodowana obecnością nawet niewielkich ilości gazów reszkowych będzie prowadzić do zaburzenia wyników, wprowadzając do mierzonych widm dodatkowy sygnał. Muszę podkreślić dużą staranność Autora, który zauważył ten problem i aktywnie próbował go rozwiązać, w miarę możliwości stosując różne metody przygotowywania próbek. Jest to duży problem w tego typu badaniach i poważne wyzwanie, któremu Autor sprostał częściowo, albowiem dość często w dyskusji wyników pojawia się tłumaczenie obserwowanych efektów zanieczyszczeniem próbki.

Łyzką dziegciu niech będzie dla Autora stwierdzenie, że praca jest edytorsko niedopracowana. Po pierwsze Autor nadużywa dużych liter, a koronnym przykładem jest dla mnie pisanie o przedstawionej dysertacji Praca (z dużej litery) co świadczy o dużej atencji Autora dla swojego dzieła ale jest zbędne. Po drugie, Autor nadużywa cudzysłowów sprawiając, że czytelnik zaczyna mieć wątpliwości, jaką myśl Autor chciał wyrazić. Tu przykładami mogą być „krzywe namagnesowania”, „jednostki umowne” czy też anizotropia typu „łatwa płaszczyzna”. Liczne literówki, a nawet błąd ortograficzny (str. 23 przesuw) w dobie słowników językowych zintegrowanych z edytorami nie świadczą najlepiej o staranności edycji. Na stronie 77 naruszona zostaje numeracja rysunków, podobnie na stronie 87. Razi mnie stosowanie słowa zabrudzenie na określenie kontaminacji próbki przez zanieczyszczenia (gazami reszkowymi, zanieczyszczeniami organicznymi), stosowniejsze w czasopiśmiennictwie naukowym jest określenie – zanieczyszczenie. Brakuje mi również spisu często używanych skrótów np. angielskojęzycznych nazw stosowanych metod eksperymentalnych.

Postawiona we wstępie ambitna teza o tym, że jony magnetyczne mogą stanowić rodzaj sondy pozwalającej odróżnić powierzchnię stanów topologicznych od powierzchni izolatorów trywialnych nie została obroniona. Nie umniejsza to w niczym wartości pracy, gdyż Autor zebrał systematyczne wyniki dotyczące wpływu własności powierzchni izolatorów topologicznych na zachowanie domieszek magnetycznych, ich anizotropię magnetyczną, istnienie (lub nie) długozasięgowego oddziaływania magnetycznego, momenty magnetyczne. Jest to dobra baza do obliczeń teoretycznych, oraz wartościowa informacja dla innych badaczy, która być może pozwoli wielu zespołom uniknąć zbędnych eksperymentów. Z przykrością stwierdzam, że tego rodzaju wyniki trafiają często do szuflady, a przecież stwierdzenie, że jakieś zjawisko nie występuje jest równie ważne jak potwierdzenie jego istnienia. Za interesujący pomysł uważam porównanie mierzonych własności powierzchni izolatorów topologicznych z powierzchniami nie posiadającymi tej cechy oraz wykorzystanie widm fononowych do odróżnienia izolatorów topologicznych od nie posiadających tej



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ  
im. Henryka Niewodniczańskiego  
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

---

własności. Nie udało mi się znaleźć w literaturze podobnego eksperymentu wykonywanego techniką nieelastycznego rozpraszania jądrowego, co stawia Autora w szeregu pionierów. Pewien niedosyt przynosi brak charakteryzacji struktury powierzchni *in situ*, co z pewnością pozwoliłoby na wyjaśnienie wielu zjawisk opisanych w pracy, ale kładę to na karb pracy na wiązce synchrotronu, gdzie nie zawsze te metody są dostępne.

Zgodnie z ustawą, rozprawa doktorska napisana w języku polskim powinna być opatrzona streszczeniem w języku angielskim.

Podsumowując, uważam, że doktorant przedstawił oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, wykazał dobrą znajomość badanej dziedziny oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Przedstawiona rozprawa doktorska zatytułowana „Stany elektronowe magnetycznych domieszek i adatomów w trójwymiarowych izolatorach topologicznych  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ „ spełnia ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgr. inż. Michała Dobrzańskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dr hab. Marta Wolny-Marszałek

Kraków, 02.01.2017