

Prof. dr hab. Tadeusz Domański
Katedra Fizyki Teoretycznej
Instytut Fizyki
Uniwersytet M. Curie-Skłodowskiej
20-031 Lublin

Lublin, 23 sierpnia 2023 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Saeed-a Samadi Bahnemiri pt.
**„Topological properties of selected IV-VI semiconductor
nanostructures”**

Przedłożona rozprawa doktorska ma charakter teoretyczny i dotyczy aktualnie ważnej problematyki topologicznych stanów materii. Przeprowadzono w niej szczegółową analizę izolatorów topologicznych w materiałach powstałych na bazie półprzewodników SnTe i $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ realizowanych w strukturach supersieci, cienkich warstwach oraz drutów kwantowych. W ramach podejścia ciasnego wiązania zbadano klasy symetrii, określono niezmienniki topologiczne i wyznaczono strukturę pasmową oraz kwazicząstki brzegowe poszczególnych układów fizycznych. Przeprowadzone badania są osadzone w realistycznych warunkach, uzyskane wyniki mogą więc być inspiracją do ich empirycznej weryfikacji.

Praca doktorska została przygotowana w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie pod kierunkiem prof. dra hab. Ryszarda Buczko. Na treść rozprawy składa się sześć rozdziałów, w których Doktorant klarownie nakreślił stawiane cele i przedstawił pomocne informacje wstępne (rozdziały 1-3), opisał stosowaną metodologię (rozdział 4), zaprezentował oryginalne wyniki swoich badań (rozdział 5) i podał zwięzłe podsumowanie (rozdział 6). Poniżej przedstawię przegląd poszczególnych fragmentów pracy doktorskiej, z podkreśleniem głównych osiągnięć Doktoranta.

W rozdziale pierwszym Doktorant przedstawił podstawowe fakty i koncepcje teoretyczne, które wychodzą poza paradygmat landauowskiej klasyfikacji przejść fazowych. Nawiązał do odkrycia kwantowego efektu Halla i interpretacji tego zjawiska przez Thoulessa, wspominając ścisły związek skwantowanego przewodnictwa Halla w obecności silnych pól magnetycznych z niezmiennikiem topologicznym w postaci liczby Cherna. Przytoczył następnie ideę fazy geometrycznej sformułowanej w odniesieniu do teorii pasmowej przez M. Berry’ego w latach 80. XX wieku. Wspomniał scenariusz izolatorów Cherna realizowalnych bez pola magnetycznego, podkreślając znaczenie łamania symetrii odwracalności w czasie kryształów. Kolejna fundamentalna koncepcja teoretyczna wymieniona

w rozdziale 1 dotyczyła topologicznej fazy realizowanej bez konieczności łamania symetrii odwracalności w czasie na sieci typu grafenu (z odpowiednią całkowitą przeskoku do pierwszych i drugich węzłów sąsiednich), którą zaproponowali Kane i Mele. Doktorant wspomniał także o kwantowym spinowym izolatorze Halla w studniach kwantowych na bazie struktur HgTe/CdTe z helikalnymi stanami brzegowymi oraz dwuwymiarowych i trójwymiarowych izolatorach topologicznych a także o klasyfikacji topologiczności w oparciu o symetrię. Przytoczył następnie skrót informacji o właściwościach związków SnTe, w których symetria zwierciadlana stanowi topologiczną ochronę dirakowskich stanów powierzchniowych. Pod wpływem dystorsji strukturalnej, magnetycznego domieszkowania, mechanicznego naprężenia lub odpowiedniej inżynierii nanostruktur można wpływać na charakterystykę topologiczną tych materiałów. Przekłada się to na liczbę i charakter kwazicząstek brzegowych, w szczególności występujących w topologicznych izolatorach wyższego rzędu. Celem obecnej pracy była analiza właściwości topologicznych wybranych struktur nanoskopowych na bazie materiałów SnTe w obecności wybranych rodzajów defektów. Opis technicznych aspektów topologiczności (tzw. *berologii*) i charakterystykę różnych wariantów izolatorów topologicznych rozwinęto następnie szerzej w rozdziale drugim.

W rozdziale trzecim przedstawiono informacje na temat topologicznych izolatorów krystalicznych, które są szczególnie istotne w kontekście półprzewodników grupy IV-VI. Topologiczne stany materii są wyróżnione w oparciu o kryteria symetrii grupy punktowej, np. symetrię obrotową, zwierciadlaną lub ich złożenie. Topologiczny charakter półprzewodników klasy SnTe jest głównie zdeterminowany symetrią odbiciową. Doktorant przedstawił teoretyczne podstawy fazy topologicznego izolatora krystalograficznego przewidziane w 2012 roku dla binarnego związku $Pb_{1-x}Sn_xTe$. W ramach podejścia $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ do opisu niskoenergetycznego widma w pobliżu czterech punktów L strefy Brillouina przewidziano, że półprzewodniki SnTe i PbTe charakteryzują się modami Diraca. Ze zmianą stechiometrii dochodzi do topologicznego przejścia fazowego w pobliżu krytycznej wartości $x = 0,35$. Realistyczne obliczenia struktury pasmowej potwierdziły, że ma to związek z inwersją pasm w półprzewodniku SnTe. W trójwymiarowych strukturach krystalicznych zwierciadlana liczba Cherna $C_m = -2$ implikuje wówczas pojawienie się bezprzerwowych stanów powierzchniowych. Doktorant podkreślił jakościowo odmienny charakter takich stanów realizowanych na powierzchniach o wskaźnikach Millera (111) oraz (100), których strukturę pasmową zilustrowano na rysunku 3.3. Obecność takich stanów powierzchniowych stwierdzono empirycznie w pomiarach fotomemisyjnej spektroskopii z rozdzielczością kątową, w tym z uwzględnieniem rozdzielczości spinowej.

Dodatkowym czynnikiem wpływającym na zmianę topologiczności może być również redukcja liczby warstw atomowych, powodując inwersję pasm spowodowaną hybrydyzacją górnej z dolną powierzchni krystalicznej. Doktorant podał przykłady przejścia topologicznego zaindukowanego redukcją grubości dla kryształów o powierzchniach (111) oraz (100). W tym drugim przypadku możliwa jest realizacja spinowego efektu Halla z obecnością he-

likalnych modów brzegowych. Na topologiczne izolatory krystaliczne w cienkich układach warstwowych mają ponadto istotny wpływ zaburzenia, np. ferroelektryczne dystorsje strukturalne, domieszkowanie magnetyczne czy mechaniczne naprężenie. Kolejną specyfiką geometrii układów d -wymiarowych jest możliwość realizowania tzw. izolatorów topologicznych wyższego rzędu (HOTI) o określonej liczbie i charakterze modów brzegowych, np. kątowych (*corner states*) czy krawędziowych (*hinge states*). Doktorant wskazał przykłady potencjalnej realizacji HOTI w półprzewodnikach grupy IV-VI, między innymi poprzez przyłożenie uniaksjalnego naprężenia wzdłuż kierunku [110] w związkach SnTe. Pod koniec rozdziału trzeciego Doktorant podkreślił rolę indykatorów symetrii, które określają naturę topologiczną oraz zestaw adekwatnych niezmienników topologicznych poszczególnych materiałów, np. $(\text{Zr}(\text{TiH}_2)_2)$.

Do określenia struktury elektronowej półprzewodników grupy IV-VI zastosowano metodologię badań opartą na podejściu ciasnego wiązania. Schemat metody opisano w rozdziale 4, odwołując się do twierdzenia Blocha i przedstawiając elektronową funkcję falową w reprezentacji Wanniera (centrowanych na węźle funkcji atomowych). Doktorant przedstawił najważniejsze elementy macierzowe hamiltonianu ciasnego wiązania adekwatne do opisu półprzewodników PbTe, PbSe, SnTe i trójskładnikowych struktur $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ w bazie orbitali s , p oraz d . W szczególności uwzględniono wkład lokalnego sprzężenia spinowo-orbitalnego, którego elementy macierzowe w bazie orbitali p przedstawiono we wzorze (4.16). Wartości liczbowe poszczególnych elementów macierzowych dla dwuskładnikowych półprzewodników (zestawione w tabelach 4.1 oraz 4.2) zapożyczono z obliczeń DFT przeprowadzonych wcześniej w pracy doktorskiej S. Safei pod kierunkiem tego samego Promotora. Widma różnych wariantów geometrycznej struktury wyznaczano iteracyjnie w ramach formalizmu funkcji Greena. Głównym obiektem zainteresowania przeprowadzonej analizy była funkcja spektralna [zdefiniowana wzorem (4.21)] i właściwości topologiczne. Widmo półprzewodników $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ i $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ określano natomiast za pomocą przybliżenia wirtualnego kryształu, samozgodnie uwzględniając wkład od komponentów o koncentracjach x oraz $1 - x$. Podczas finalnej obrony pracy chciałbym prosić Doktoranta o przedstawienie algorytmu wymienionego podejścia z uwzględnieniem wiarygodności wyznaczanych relacji dyspersyjnych, ponieważ przybliżenie ma charakter lokalny.

Zestaw oryginalnych wyników uzyskanych przez Doktoranta jest opisany w rozdziale piątym. Zbadano tam charakterystykę widma energetycznego (pod kątem właściwości topologicznych) wybranych struktur geometrycznych utworzonych na bazie półprzewodników SnTe i $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$. W szczególności rozpatrzono: a) supersieci utworzone przez parę defektujących płaszczyzn, b) układy warstwowe z pojedynczym defektem płaszczyznowym, c) kwazidwuwymiarowe struktury typu Halla, d) nanodruły o przekroju w kształcie pięcioboku oraz kwadratu. Wyniki dla dwóch pierwszych przypadków zostały opublikowane w artykule S. Samadi, R. Rechniński, R. Buczko, *Phys. Rev. B* **107**, 205401 (2023).

W podrozdziale 5.1 zbadano strukturę energetyczną i topologię trójwymiarowego kryształu, którego komórka elementarna posiada dwa defekty warstwowe (tzw. *twin planes*) powstałe z obrócenia płaszczyzn względem wybranego kierunku o kąt π (180°). Ilustrację kryształu z takimi defektami warstwowymi utworzonymi wzdłuż kierunku $[111]$ przedstawiono na rysunku 5.1b. Doktorant wskazał, że takie supersieci cechują się: symetrią odbiciową względem (111) , symetrią zwierciadlaną $\{110\}$ oraz symetrią obrotową C_3 . Dla konfiguracji komórki elementarnej o identycznej jonowości występuje ponadto symetria inwersji, zaś w konfiguracji o mieszanej jonowości takiej symetrii brak. Heksagonalny kształt trójwymiarowej strefy Brillouina przedstawia rysunek (5.2). Struktury elektronowe każdego typu jonowości wyznaczone wzdłuż kierunków wysokiej symetrii dla komórki złożonej z dwustu warstw w połowie rozdzielonych defektami warstwowymi przedstawiono na rysunkach (5.3)-(5.5). Charakterystykę topologiczności zestawiono w tabeli (5.1), podając wartość indeksów Z_2 i zwierciadlanych liczb Cherna C_m wyznaczonych procedurą Fu-Kane'a (w supersieci o identycznej jonowości) oraz metodą Fukui (dla konfiguracji mieszanej jonowości). Dla dokładniejszego wglądu w pochodzenie niezmienników topologicznych zbadano krzywiznę Berry'ego na przekrojach strefy Brillouina w płaszczyznach ΓMK oraz ALH . Stwierdzono, że ekstremalne wartości krzywizny Berry'ego występują w pobliżu punktów wysokiej symetrii. Wysumowując strumień Berry'ego z otoczenia trzech punktów M oraz punktu Γ odtworzono zwierciadlane liczby Cherna z tabeli (5.1). Wartość niezmienników topologicznych determinuje liczbę stanów brzegowych i dla obecnego przypadku występowanie takich stanów powierzchniowych dla kryształu późniejszego potwierdzono obliczeniami funkcji spektralnej wzdłuż powierzchni $(1\bar{1}0)$ i $(11\bar{2})$. Dla różnych konfiguracji jonowych stwierdzono obecność stożków Diraca w przerwie półprzewodnikowej, których liczba była konsystentna z wartością niezmienników topologicznych. Funkcje spektralne dla powierzchni $(1\bar{1}0)$ i $(11\bar{2})$ przedstawiono odpowiednio na rysunkach (5.9) oraz (5.10).

W kolejnym podrozdziale 5.2 zbadano wpływ pojedynczego defektu warstwowego na topologię stanów energetycznych kryształu o skończonej grubości. Konkretnie obliczenia przeprowadzono dla układu złożonego ze 121 warstw, czyli o grubości rzędu 21,8 nm. Defekt warstwowy znajdował się w centralnej części układu o wskaźnikach Millera (111) , zaś jego odległość od powierzchni dolnej/górnej była na tyle duża, że efekty hybrydyzacji były zaniedbywalne. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń wyznaczono strukturę pasmową dla konfiguracji kationowej i anionowej układu, zakładając identyczną jonowość warstw powierzchniowych i defektowej. Widmo energetyczne poszczególnych konfiguracji przedstawiono na rysunku (5.12) z wyróżnieniem linii dyspersyjnych pochodzących od warstw powierzchniowych, warstwy defektowej oraz pozostałej części układu. Stany powierzchniowe obu konfiguracji jonowych wskazały obecność czterech stożków Diraca: jednego wokół punktu Γ i trzech względem punktów M_i strefy Brillouina. Brzegowe funkcje spektralne wzdłuż kierunku $[11\bar{2}]$ strefy Brillouina przedstawiono na rysunku

(5.13), podając wagę spektralną podprzestrzeni $\pm i$. Do określenia topologiczności defektu warstwowego zaindukowano przerwę stanów powierzchniowych poprzez przyłożenie potencjału zaburzającego. Wyniki uzyskane w obecności potencjału niemagnetycznego (przyłożonego o przeciwnej wartości dla warstwy dolnej i górnej) są pokazane na rysunku (5.14). Zbadano następnie zwierciadlaną krzywiznę Berry’ego anionowego i kationowego defektu warstwowego, wymuszając przerwę modów Diraca polem magnetycznym (poprzez rozszczepienie Zeemana o wartości 0,5 eV). Obliczenia wskazały frakcyjną wartość strumienia Berry’ego wokół punktów wysokiej symetrii $\bar{\Gamma}$ i \bar{M} . Zwierciadlana liczba Cherna wyniosła w rezultacie $C_m = 2$ dla konfiguracji kationowej oraz odpowiednio $C_m = 1$ dla konfiguracji anionowej. Pomocną procedurę w analizie topologii struktury pasmowej (uwzględniającą wkład stanów defektowych, powierzchniowych oraz pozostałej części badanych układów) opracował pan Rafał Rechciński, współautor publikacji Phys. Rev. B **107**, 205401 (2023). Metodę określania rzutowanej krzywizny Berry’ego zarysowano w podrozdziale 5.2.3 rozprawy doktorskiej, zaś szczegółowy schemat obliczeniowy jest przedstawiony w dodatku C wymienionej publikacji.

W podrozdziale 5.3 przeanalizowano warunki realizowalności kwantowego spinowego efektu Halla (QSH) w cienkich układach na bazie warstw półprzewodnika SnTe. W tym celu rozpatrzono kwazidwuwymiarowe struktury złożone z kilkunastu do kilkudziesięciu warstw, w których hybrydyzacja powierzchni brzegowych prowadzi do inwersji pasm wokół punktu Γ odpowiedzialnej za zjawisko QSH. Podstawy fizyczne tego mechanizmu opartego na efekcie rozmiarowym były wcześniej sformułowane przez Promotora i współpracowników [New J. Phys. **17**, 063041 (2015)] dla regularnych struktur krystalicznych półprzewodnika SnTe. Doktorant uogólnił ten scenariusz na przypadek układów z centralnie wbudowanym defektem warstwowym, dla których oprócz niezmiennika topologicznego Z_2 można dodatkowo określić zwierciadlaną liczbę Cherna C_m . Na podstawie obliczeń przeprowadzonych dla modelu orbitali *spd* zbadano oscylacyjne zachowanie przerwy energetycznej wokół punktu Γ (oraz monotoniczną redukcję przerwy wokół punktu M) w funkcji liczby warstw krystalicznych, wskazując obszary fazy topologicznie nietrywialnej $|C_m| \neq 0$. Wyniki uzyskane dla różnych konfiguracji powierzchni brzegowych i defektu warstwowego są przedstawione na rysunku (5.19). Do zilustrowania wpływu grubości układu (tzn. liczby warstw krystalicznych) na C_m przeprowadzono analizę krzywizny Berry’ego. Wyniki przedstawione na rysunkach (5.21) oraz (5.22) dla poszczególnych konfiguracji jonowych wskazały, że zasadniczą rolę dla przejścia do fazy topologicznej i realizacji zjawiska QSH odgrywa hybrydyzacja warstw brzegowych. Doktorant wyznaczył też funkcję spektralną stanów brzegowych, potwierdzając obecność helikalnych modów wokół punktu $\bar{\Gamma}$ w układach o liczbie warstw odpowiadającej niezerowemu niezmiennikowi C_m .

Podrozdział 5.4 analizuje topologiczną charakterystykę nanodrutów półprzewodników SnTe i $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ o przekrojach pięciobocznym i kwadratowym. Badając strukturę pasmową drutów kwantowych SnTe o przekroju pięciobocznym wykazano, że powyżej

grubości 14 nm występują mody typu Diraca wokół punktu $\bar{\Gamma}$ propagujące wzdłuż rdzenia oraz krawędzi. Mody krawędziowe realizują się wyłącznie w układach o kationowej jonowości segmentów łączących trygonalne komponenty nanodrutów i mają ścisły związek z występowaniem fazy topologicznego izolatora krystalicznego. W strukturze pasmowej obecne są również stany powierzchniowe, które sprzęgają się z modami krawędziowymi (nawet przy wzroście grubości nanodrutów). Spośród pięciu stanów krawędziowych tylko jedna para ma charakter typu Diraca, co wykazano na rysunku (5.30) w oparciu o analizę symetrii C_5 . W przypadku nanodrutów o jonowości anionowej stwierdzono brak inwersji pasm i tym samym występowanie fazy nietopologicznej. Analogiczne właściwości stwierdzono w półprzewodniku $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$, gdzie rdzeniowy mod Diraca wykształca się wokół punktu $\bar{\Gamma}$ w kationowych konfiguracjach drutów kwantowych o grubości powyżej 28,6 nm. Wykazano ponadto, że wbudowanie ścianek domenowych ($21\bar{1}$) na każdym z pięciu trygonalnych komponentach nanodrutu nie zmienia jakościowo topologicznych właściwości układu, o ile zachowana jest symetria C_5 . Doktorant przedstawił argumentację opartą na nieskoenergetycznym modelu stanów krawędziowych, uzasadniającą dlaczego tylko jedna para takich modów ma charakter Diraca. Ostatni fragment rozdziału piątego dotyczy struktury pasmowej drutów kwantowych półprzewodnika SnTe o przekroju kwadratowym. W tym przypadku rozpatrzono geometrię o symetrii obrotowej C_4 oraz wariant symetrii 4_2 przedstawiony na rysunku (5.38b). W obu przypadkach obliczenia wykazały efektywną hybrydyzację stanów powierzchniowych, uniemożliwiającą występowanie bezmasowych modów. Na tej podstawie Doktorant wywnioskował, że tylko w nanodrutach o przekrojach charakteryzowanych symetrią obrotową C_n o nieparzystej liczbie n możliwe jest istnienie niezdegenerowanej pary modów krawędziowych typu Diraca. W pozostałych przypadkach (tzn. dla parzystych liczb n) efekty hybrydyzacyjne indukują przerwę w dyspersji modów krawędziowych.

W podsumowaniu (rozdział 6) Doktorant zebrał najważniejsze wnioski obliczeń teoretycznych przeprowadzonych dla trójwymiarowych supersieci, kwazidwuwymiarowych układów hallowskich i dla nanodrutów kwantowych. Podkreślił kluczową rolę symetrii poszczególnych układów, która warunkuje pojawienie się chronionych topologicznie modów brzegowych przy przejściu zaindukowanym inwersją pasm. Adekwatnym niezmiennikiem topologicznym w supersieciach z podwójnym oraz pojedynczym defektem płaszczyznowym jest zwierciadlana liczba Cherna, której wartość jest zdeterminowana kationową lub anionową konfiguracją defektu płaszczyznowego i przekłada się następnie na topologiczną charakterystykę struktury pasmowej. Doktorant wykazał, że przejawem topologicznego wpływu defektu płaszczyznowego jest też spinowy kwantowy efekt Halla z helikalnymi modami brzegowymi realizowalny głównie w zależności od grubości cienkich układów. Doktorant określił uwarunkowania fazy topologicznego izolatora krystalicznego w półprzewodnikowych nanodrutach kwantowych o różnych przekrojach, która realizuje się dla nieparzystej symetrii obrotowej C_n . Efekt ten zilustrował na przykładzie drutów kwantowych

o przekroju pięciobocznym (których faza topologiczna ma miejsce wyłącznie w przypadku kationowej jonowości segmentów łączących trygonalne komponenty nanodrutów) oraz przekroju kwadratowym (gdzie faza topologiczna nie może być realizowana).

Strona edytorska pracy doktorskiej nie wzbudza żadnych poważniejszych zastrzeżeń. Z obowiązku recenzenta wymienię kilka zauważonych potknięć: [strona 35] *Typically, The TCIS* → *Typically, the TCIS*; [strona 36] *are classified as a narrow* → *are classified as narrow*; [strona 36] *They have been long attracted attention due to its unique* → *They have attracted attention due to their unique*; [strona 37] *First principle calculations (see Fig. 3.1) shows* → *First principle calculations (see Fig. 3.1) show*; [strona 62] *induce a new topological phases* → *induce new topological phases*; [strona 71] *mirrir* → *mirror*; [strona 75] *However, This* → *However, this*; [strona 80] *investigating of topology* → *investigation of topology*; [strona 87] *helps explain* → *helps to explain*; [strona 104] *is depended on* → *is dependent on*. Powyższe uwagi nie mają najmniejszego wpływu rozumienie treści rozprawy doktorskiej i nie zmieniają mojej bardzo pozytywnej oceny całości pracy.

Przedłożona rozprawa doktorska wnosi istotny wkład w zrozumienie topologicznego charakteru struktury pasmowej nanoukładów półprzewodnikowych powstałych na bazie pierwiastków IV i VI grupy układu okresowego. Doktorant przeprowadził skrupulatną analizę symetrii, określił niezmienniki topologiczne w oparciu o adekwatne kryteria modelowe oraz szczegółowo zbadał strukturę pasmową i charakterystykę stanów brzegowych. Rozprawa doktorska została przygotowana starannie w języku angielskim i spełnia zwyczajowe oraz prawne wymagania określone w Ustawie *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późniejszymi zmianami) do nadania stopnia doktora w dyscyplinie *nauki fizyczne*. Na tej podstawie wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie o dopuszczenie magistra Saeed-a Samadi Bahnemiri do publicznej obrony oraz dalszych etapów Jego przewodu doktorskiego.