



dr hab. Nevill Gonzalez Szwacki

INSTITUTE OF EXPERIMENTAL PHYSICS
tel.: (+4822) 55 32 797
e-mail: gonz@fuw.edu.pl
www: www.tsunano.org

Warszawa, 28 kwietnia 2023 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgra Rajibula Islamy
Topological phases of 3D superlattices and 2D materials: theoretical modelling

Rozprawa doktorska mgra Rajibula Islamy została napisana w Międzynarodowym Centrum MagTop Sprzężenia Magnetyzmu i Nadprzewodnictwa z Materią Topologiczną, w Oddziale ON-6 Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk, pod kierunkiem dr hab. Carminea Autieriego, prof. IF PAN.

Od kilkunastu lat obserwuje się ogromny wzrost zainteresowania badaniami nad izolatorami topologicznymi (3D), czyli materiałami będącymi izolatorami w swoim wnętrzu ze stanami przewodzącymi na powierzchni, co powoduje, że elektrony mogą poruszać się tylko wzdłuż powierzchni materiału. Tymczasem przewodzące stany powierzchniowe, które są chronione przez symetrię z nietrywialnym porządkiem topologicznym, wykazują zachowanie blokujące spin, czyli zachowanie odpowiednie dla spintroniki. Dwuwymiarowy (2D) odpowiednik izolatora topologicznego, tj. materiał ze spinowym kwantowym efektem Halla, również wykazuje chronione symetrią nietrywialne stany topologiczne z porządkiem spinowym na krawędziach cienkiej warstwy 2D. Poza izolatorami topologicznymi 3D i 2D, odkryte zostało również wiele materiałów chronionych topologicznie, takich jak magnetyczne izolatory topologiczne, topologiczne półmetale Diraca, Weyla i z linią węzłową. Co więcej, ostatnio zaproponowano również kilka topologicznych nadprzewodników, które mogą pomieścić fermiony Majorany, które mogą być wykorzystane do stworzenia bardziej stabilnych komputerów kwantowych.

W związku z tym, rozprawa doktorska mgra Rajibula Islamy dotycząca fazy topologicznej supersieci 3D opartych na HgTe i materiałach 2D MSi_2Z_4 ($M = Mo, W$ i $Z = N, P, As$) doskonale wpisuje się w aktualne trendy badawcze poświęcone odkrywaniu nowych typów materiałów topologicznych 2D lub 3D, lepszemu zrozumieniu ich intrygujących właściwości oraz opracowaniu potencjalnych zastosowań opartych na materiałach topologicznych.

Rozprawa doktorska liczy 75 stron i składa się z 4 rozdziałów napisanych w języku angielskim, streszczeń w języku angielskim i polskim, obszernego (118 pozycji) spisu literatury oraz kopii 3 artykułów naukowych.

Na początku rozprawy Doktorant nakreślił tematykę oraz cel i zakres rozprawy. Materiałów z fazą topologiczną jest obecnie bardzo dużo a ich opis i klasyfikacja w zwięzły sposób nie jest rzeczą łatwą. Autor rozprawy podjął się tego zadania w **Rozdziale 1**. W rozdziale tym podzielone zostały materiały topologiczne na dwie kategorie w zależności od tego, czy pozostają one niezmiennikami pod wpływem operacji odwrócenia czasu, czy też nie. Oprócz charakterystyki materiałów topologicznych znajdują się w rozdziale odnośniki do konkretnych materiałów „podejrzanych” i eksperymentalnie potwierdzonych, że są materiałami topologicznymi. Poza tradycyjnymi izolatorami topologicznymi (posiadającymi podstawowe dwie cechy - istnienie przerwy energetycznej i występowanie stanów powierzchniowych umieszczonych w przerwie energetycznej i posiadających specyficzną symetrię), omówione zostały również materiały posiadające chronione symetrię fazy topologiczne, takie jak topologiczne izolatory krystaliczne, półmetale Diraca/Weyla czy półmetale z linią węzłową. Autor opisał również nowe egzotyczne fazy magnetyczne z uporządkowaniem niekoliniarnym w materiałach 2D i 3D, gdzie stabilizującym czynnikiem są spinowe i orbitalne splątania kwantowe. W

N. G. S.

ten sposób klasyfikacja faz topologicznych została rozszerzona na przypadek z uporządkowaniem magnetycznym, który współistnieje z półmetalem topologicznym z relatywistycznymi stanami elektronowymi typu Diraca. Rozdział ten stanowi zwięzłe, ale kompletne wprowadzenie do problematyki rozprawy. Jediną uwagę, którą należałoby zrobić jest to, że nie została zachowana jednolita notacja w przedstawionych wzorach (np. część periodyczna funkcji Blocha jest napisana na kilka sposobów) co utrudnia powiązanie informacji zawartej w poszczególnych podrozdziałach.

Rozdziale 2 Doktorant rozpoczyna od omówienia metodologii obliczeń na podstawie których wyznaczone zostały parametry opisujące własności topologiczne badanych materiałów. Zgodnie z opisem, dokładne wyznaczenie powierzchni Fermiego rozpoczyna się od wykonania niskorozdzielczych obliczeń z pierwszych zasad struktury elektronowej badanego materiału za pomocą teorii funkcjonału gęstości (DFT). Następnie otrzymane funkcje Blocha mapuje się na maksymalnie zlokalizowane funkcje Wanniera i oblicza się elementy macierzowe hamiltonianu ciasnego wiązania. Wreszcie, funkcje Wanniera mogą być użyte do interpolacji funkcji własnych i innych wielkości w przestrzeni odwrotnej na znacznie drobniejszej siatce w porównaniu z początkowymi obliczeniami z pierwszych zasad. Stany powierzchniowe można obliczyć wykorzystując metodę superkomórki dla modelowanej cienkiej warstwy materiału. Chociaż taka metoda jest prosta i uwzględnia różne właściwości powierzchni, jest dość wymagająca obliczeniowo, ponieważ wymaga superkomórki i obszaru próżni o dużych rozmiarach. W dalszej części rozdziału drugiego Doktorant omawia podstawy DFT, czyli teorii, która jest wdrożona w pakiecie do obliczeń numerycznych VASP, wykorzystywanych do otrzymania struktury elektronowej oraz funkcji falowych dla badanych materiałów. Generalnie, przedstawiony opis jest merytorycznie poprawny i świadczy o dobrej znajomości metod DFT przez Doktoranta. Po wstępie w pierwszym podrozdziale zawarty jest opis układu wielu elektronów. Elementy DFT, takie jak twierdzenie Hohenberga-Kohna, metoda Kohna-Shama wyznaczania energii stanu podstawowego i samouzgodnionego obliczania gęstości elektronowej stanu podstawowego oraz podstawowe klasy przybliżeń postaci funkcjonału energii wymiany i korelacji są przedstawione w dalszych podrozdziałach. Poszerzenie metodologii DFT poprzez wprowadzenie np. poprawki Hubbarda (DFT+U) czy poprawki dyspersyjnej (vdW) przedstawione jest w podrozdziale o tytule „Beyond GGA”. Podrozdział ten jest stanowczo za krótki i przedstawione tam skróty metod obliczeniowych (np. mBJ-GGA) pojawiają się bez należytego wprowadzenia. Nie jest jasne czemu te a nie inne przybliżenia na funkcjonał wymiany i korelacji zostały zastosowane w obliczeniach. Jest dość znanym faktem wśród wąskiego grona specjalistów, że dla ciał stałych najpopularniejszym funkcjonałem hybrydowym jest funkcjonał HSE (od nazwisk autorów: J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof), ale nie ma wzmianki w pracy czy np. inne funkcjonały hybrydowe były również testowane. Największy niedosyt informacji występuje jednak w ostatnim podrozdziale zatytułowanym „Wannier based tight-binding model”. Do opisy stanów topologicznych związanych z geometrią funkcji falowych posłużyły kolejno programy Vasp, Wannier90 i WannierTools. Są to jednak pakiety numeryczne o dużej funkcjonalności i brakuje szczegółowszego opisu jak przebiegał schemat obliczeń do opisu faz topologicznych.

Podstawę rozprawy doktorskiej mgra Rajibula Islamy stanowią 3 publikacje, w tym: dwie w *Physical Review B* ([2] i [3]) i jedna w *Physical Review Research* ([1]). Z załączonego oświadczenia wynika, że mgr Rajibul Islam odgrywał istotną rolę w przygotowaniu każdej z publikacji, począwszy od pomysłu na przeprowadzenie badań, poprzez stawianie hipotez badawczych, wykonywanie obliczeń numerycznych, analizę wyników i wizualizację danych, a na przygotowaniu manuskryptów (udział odpowiednio 80%, 90% i 80% dla publikacji [1], [2] i [3]) do publikacji skończywszy. Wszystkie prace ukazały się w bardzo dobrych, specjalistycznych czasopismach naukowych z listy *Journal Citation Reports* (JCR), a więc zostały poddane skrupulatnej analizie i ocenie w procesie recenzji, dlatego omówię je skrótowo, skupiając się na najważniejszych wynikach.

W Rozdziale 3 każdą publikację omówiono według podobnego schematu: na początku Autor przedstawia szczegółowe cele i formułuje hipotezy badawcze, a następnie przedstawia

W. G. S.

najważniejsze wyniki. Na początku rozprawy doktorskiej Autor umieścił listę 12 innych prac (8 już opublikowanych i 4 w trakcie publikacji), których Doktorant jest współautorem i które powiązane są tematycznie z recenzowaną rozprawą doktorską. Warto podkreślić, że mgr Rajibul Islam jest pierwszym autorem w 3 publikacjach z tej dodatkowej listy a spośród 8 opublikowanych prac widnieją takie czasopisma jak Physical Review B, Nanoscale czy 2D Materials.

W Rozdziale 4 Autor zawarł podsumowanie najważniejszych rezultatów badawczych a także przedstawić swoje ambitne plany na przyszłość.

W publikacji [1], **Topological states in superlattices of HgTe class of materials for engineering three-dimensional flat bands**, rozważano supercieci o strukturze blendy cynkowej składające się z HgTe, HgSe i CdTe. W przeciwieństwie do trywialnego izolatora CdTe, objętościowe półprzewodniki HgTe i HgSe posiadają inwersję pasmową, która może być regulowana poprzez zmianę grubości warstwy, odkształcenia i temperatury. W układach zbudowanych z tych materiałów mogą pojawić się fazy topologiczne, takie jak faza izolatora topologicznego, faza półmetal Weyla oraz faza kwantowego spinowego efektu Halla. W pracy tej, wykorzystując obliczenia z pierwszych zasad Doktorant pokazał, że supersieci HgTe/CdTe i HgTe/HgSe ułożone wzdłuż kierunku (001) wykazują szeroki zakres faz topologicznych, w tym fazy z linią węzłową dla struktur nienaprężonych. Struktura pasmowa HgTe/CdTe posiada przerwę energetyczną rzędu kilku meV wzdłuż kierunków o wysokiej symetrii z linią o kształcie „camelback” wzdłuż kierunku $\Gamma \rightarrow Z$. Zaobserwowano wiele punktów przecięcia pasma daleko od kierunku wysokiej symetrii. Poprzez użycie modelu ciasnego wiązania, Doktorant znalazł wiele punktów węzłowych na poziomie Fermiego tworzących pierścienie. Topologiczny stan powierzchniowy, który łączy węzły zinterpretowany został jako stan należący do półmetal z linią węzłową. Odkształcenie i ciśnienie hydrostatyczne prowadzą do powstania normalnej fazy izolacyjnej w HgTe/CdTe. Ponadto, w pracy odkryto, że supersieć HgTe/HgSe jest idealnym półmetalem Weyla. Faza Weyla w HgTe/HgSe jest odporna na ciśnienie hydrostatyczne, ale w ciśnieniu krytycznym zaczyna tworzyć fazę półmetal Diraca, czyli HgTe/HgSe jest półmetalem Weyla z topologicznym przejściem Lifshitz. Na fazę Weyla wpływa jednak jednoosiowe ściskanie lub odkształcenie powodując przejście fazowe od fazy z linią węzłową do fazy topologicznego izolatora.

W publikacji [2], **Tunable spin polarization and electronic structure of bottom-up synthesized MoSi₂N₄ materials**, analizowano zależną od spinu strukturę elektronową ultracienkich warstw materiałów 2D MSi₂Z₄ (M = Mo lub W i Z = N lub As) w fazie 2H. W tym celu Doktorant przeprowadził rachunki z pierwszych zasad, które rozpoczęły się od zbadania stabilności strukturalnej badanych związków 2D oraz zbadano dla MSi₂Z₄ właściwości wykorzystujące dolinowy stopień swobody, czyli tzw. „valleytronics”, w tych materiałach. Monowarstwy MSi₂N₄ są półprzewodnikami o przerwie skośnej i dużym rozszczępieniu spinowego w K i K'. Monowarstwie brakuje symetrii inwersyjnej, więc wykazuje 100% polaryzację spinową w K i K', a pasma o przeciwnej orientacji spinowej są zablokowane w K i K', co wynika z obecności symetrii odwrócenia w czasie. W przeciwieństwie do punktów K, pasma w Γ i M są podwójnie zdegenerowane. Gdy rozważymy dwuwarstwę, symetria inwersyjna jest zachowana, a w konsekwencji pasma są podwójnie zdegenerowane i wypadkowa polaryzacja spinowa materiałów wynosi zero. Przyłożone pole elektryczne pozwala na strojenie polaryzacji spinowej; obecność pola elektrycznego tworzy nierównowagę ładunków, która łamie lokalną symetrię inwersyjną, popychając pasma drugiej warstwy w dół, jeśli pole elektryczne jest dodatnie i w górę, jeśli pole elektryczne jest ujemne. W publikacji [2] Doktorant pokazuje również, że materiał objętościowy 2H-MoSi₂N₄ jest stabilny termodynamicznie. Autor sugeruje, że możliwa jest synteza trójwymiarowego odpowiednika związku 2H-MoSi₂Z₄ za pomocą metod syntezy „bottom-up”. Przerwa energetyczna tego materiału maleje wraz ze wzrostem liczby warstw i osiąga wartość dla materiału objętościowego po 8 monowarstwach, ale charakter przerwy pozostaje taki sam (tj. przerwa jest skośna). Podobnie, polaryzacja spinowa zaczyna

W. G. S.

maleć wykładniczo wraz ze wzrostem nieparzystej liczby warstw; dla parzystej liczby warstw jest zerowa, ponieważ przywraca symetrię inwersyjną. Doktorant otrzymał również, że charakter przerwy zmienia się z prostej na skośną poprzez zamianę N na As w Z.

W publikacji [3], **Switchable large-gap quantum spin Hall state in two-dimensional MSi₂Z₄**, Doktorant przewidział 1T'-MSi₂Z₄, nową termodynamicznie stabilną fazę dla materiałów MSi₂Z₄ (M = Mo, W i Z = Z, As). W przeciwieństwie do pryzmatu trygonalnego fazy 2H, atomy M w materiałach 1T'-MSi₂Z₄ tworzą ośmiościan z sześcioma atomami Z. Brak ujemnych częstości fononowych w dyspersji dla fononów wskazuje, że jest to faza stabilna termodynamicznie, ponadto obliczenia dynamiki molekularnej w temperaturze 300 K wykazują nieistotną zmianę energii swobodnej, co również potwierdza brak spontanicznego zrywania wiązań w układzie. Jedną z ważnych cech izolatora QSH są topologicznie chronione helikalne stany brzegowe, które łączą pasma walencyjne i przewodnictwa. Korzystając z metody funkcji Greena (która nie została w **Rozdziale 2** opisana) zaimplementowanej w kodzie WannierTools otrzymany został stan brzegowy wraz z chronionym symetrią stożkiem Diraca w punkcie Γ . Pokazane zostało również jak pole elektryczne wpływa na topologiczne przejście fazowe: przerwa energetyczna maleje wraz ze wzrostem pola elektrycznego, staje się zerowa przy krytycznym polu elektrycznym i wzrasta przy dalszym wzroście pola elektrycznego. Jest to kluczowy aspekt w kwantowym spinowym tranzystorze Halla.

Rezultaty badań, przedstawione w pracach [1], [2] i [3] są bardzo ważne z punktu widzenia potencjalnych zastosowań badanych materiałów topologicznych w nanoelektronice.

Podczas redakcji rozprawy Autorowi nie udało się uniknąć drobnych usterek i nieścisłości, które wymieniam w poniższej tabeli z recenzenckiego obowiązku.

strona	jest	powinno być	strona	jest	powinno być
1	and the of	and the value of	24		
1	don't breaks	don't break	25	four year	four years
1	QHE phase poses	QHE phase possess	25	isoenergetic	isoenergetic
2	they shows	they show	25	semi metal	semimetal
2	can be evolve	can evolve	26	create nodal	creating a nodal
2	It also shown	It is also shown	26	isoenergetic	isoenergetic
2	for field of	for the field of	26	weyl	Weyl
4	either either	either	46	MSi ₂ N ₄	MSi ₂ N ₄
21	MBJGGA	mBJ-GGA	53	bandstructure	band structure
24	$u_{nk}(\vec{r})$ $=_{nk}(e^{-ik\cdot\vec{r}})$	$u_{nk}(\vec{r})$ $= \Psi_{nk}(e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}})$	53	start decreases	decreases

Te drobne niedociągnięcia nie wpływają istotnie na odbiór rozprawy doktorskiej, która prezentuje wysoki poziom merytoryczny.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została napisana w języku angielskim w sposób zrozumiały, jest logicznie skomponowana i dość przejrzysto zredagowana. Zawiera szereg oryginalnych i wartościowych wyników opublikowanych w bardzo dobrych, recenzowanych czasopismach naukowych. W swoich badaniach Doktorant stosował zaawansowane metody teoretyczne oraz wykonał wiele czasochłonnych obliczeń numerycznych. Autor bardzo dobrze orientuje się w zagadnieniach związanych z tematyką rozprawy dotyczącą topologicznych faz materii: obficie cytuje najnowsze pozycje i trafnie dobiera je do omawianych zagadnień, co świadczy o tym, że na bieżąco śledzi literaturę.

W. G. S.

Trudno oprzeć się wrażeniu, że rozprawa Doktoranta składa się tak naprawdę z dwóch niepowiązanych ze sobą części. Pierwsza z nich dotyczy supersieci HgTe/CdTe i HgTe/HgSe a druga materiałów 2D typu MSi_2Z_4 ($M = Mo, W$ i $Z = N, P, As$). Obie części mogłyby mieć oddzielne wstępy, metodologię obliczeń i podsumowanie, co ułatwiłoby zrozumienie zagadnień przedstawionych w rozprawie. Nie jest do końca jasne również, dlaczego właśnie ta klasa materiałów została wybrana spośród wszystkich tych którymi się Doktorant zajmował w trakcie doktoratu. Zabrakło w rozprawie zwięzłego omówienia pozostałych osiągnięć Doktoranta, które są odzwierciedlone w publikacjach Autora z listy publikacji powiązanych z rozprawą. Zdecydowanie największy niedosyt odczuwa się czytając **Rozdział 2** dotyczący metodologii obliczeń: szeroko omawia się w nim podstawy teorii funkcjonału gęstości a zabrakło dokładniejszego omówienia sposobu otrzymywania parametrów topologicznych charakteryzujących stany topologiczne materii.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska spełnia wszystkie warunki określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 nr 65 poz. 595, z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie mgra Rajibula Islamy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

D. Gonzalez Jr.