

Kraków, 11.04.2025

Recenzja rozprawy habilitacyjnej dr Romana Minikayeva pt.:

Właściwości termostrukturalne wybranych półprzewodników i tlenków funkcjonalnych

Podstawą osiągnięcia habilitacyjnego jest siedem artykułów wieloautorskich z lat 2015-2022 [H2, H3-H7] oraz jeden artykuł konferencyjny z 2011 [H1] opublikowanych w większości w renomowanych czasopismach fizycznych.

- H1.** Minikayev, R.; Safari, F.; Katrusiak, A.; Szuszkiewicz, W.; Szczerbakow, A.; Bell, A.; Dynowska, E.; Paszkowicz, W. *Thermoelectrical and Elastic Properties of PbTe and Pb_{0.884}Cd_{0.116}Te: A Combined low-temperature and high-pressure X-ray diffraction study of Cd-substitution effects*, Crystals 2021, 11(9), an1063
- H2.** Minikayev, R.; Dynowska, E.; Kamińska, E.; Szczerbakow, A.; Trots, D.; Story, T.; Szuszkiewicz, W. *Evolution of Pb_{1-x}Cd_xTe solid solution structure at high temperatures*, Acta Physica Polonica A 2011, 119, 699
- H3.** Minikayev, R.; Dynowska, E.; Witkowska, B.; Bell, A.M.T.; Szuszkiewicz, W. *Unit-cell dimensions of α -MnTe in the 295 K – 1200 K temperature range*. X-Ray Spectrometry 2015, 44(5), 394
- H4.** Prokhorov, A.A.; Chernush, L.F.; Minikayev, R.; Mazur, A.S.; Zajarniuk, T.; Szewczyk, A.; Dyakonov, V.; Lančok, J.; Prokhorov, A.D. *Structural and magnetic properties of YAl₃B₄O₁₂ and EuAl₃B₄O₁₂ single crystals doped with Co²⁺*, Journal of Alloys and Compounds 2018, 765, 710
- H5.** Prokhorov, A.A.; Chernush, L.F.; Melnik, T.N.; Minikayev, R.; Mazur, A.; Babin, V.; Nikl, M.; Lančok, J.; Prokhorov, A.D. *Optical and magnetic properties of the ground state of Cr³⁺ doping ions in REM₃(BO₃)₄ single crystals*, Scientific Reports 2019, 9, an12787
- H6.** Prokhorov, A.A.; Zubov, E.; Chernush, L.F.; Minikayev, R.; Babin, V.; Nikl, M.; Zajarniuk, T.; Szewczyk, A.; Savchenko, D.; Lančok, J.; Prokhorov, A.D. *Comparative study of structural, optical and magnetic properties of Er³⁺ doped yttrium gallium borates*, Results in Physics 2020, 19, 103247
- H7.** Prokhorov, A.A.; Minikayev, R.; Savchenko, D.V.; Lančok, J.; Prokhorov, A.D. *Comparative study of structural and magnetic properties of the Tb³⁺ ion doped into aluminum and gallium borate single crystals*, Materials Chemistry and Physics 2022, 275, an125251

W trzech publikacjach Habilitant jest pierwszym autorem, w jednym artykule na 2 miejscu, a w trzech artykułach na pozycji 3, co daje dobre podstawy uznania znaczącego wkładu dr. R. Minikayeva w powstanie tych publikacji. Konkluzja ta znajduje potwierdzenie w dołączonych oświadczeniach współautorów.

W zgłoszonych pracach, co zresztą sugeruje tytuł osiągnięcia habilitacyjnego, w wyselekcjonowanych grupach materiałów o potencjalnych właściwościach funkcjonalnych, Autor koncentruje się na określaniu struktury krystalicznej (często po raz pierwszy) lub też uszczegóławianiu bądź uzupełnianiu danych o charakterystykach strukturalnych pod wpływem zewnętrznych czynników, takich jak temperatura czy ciśnienie. Tego typu analiza pozwala wyciągać dość daleko idące wnioski odnośnie wpływu temperatury czy nieporządku chemicznego na właściwości sprężyste. Trzeba jednak podkreślić, że część spośród wybranych układów są to bardzo dobrze znane materiały, które zostały wcześniej szeroko przebadane w kontekście różnych właściwości fizyko-chemicznych (m.in. PbTe, referencyjny układ termoelektryczny, w którym ołów podstawiany jest cadmem, czy też układ α -MnTe, pośrednio nawiązujący do materiałów DMS, *diluted magnetic semiconductors* np. (Cd-Mn)Te).

Przedstawione jako osiągnięcie habilitacyjne publikacje, biorąc pod uwagę właściwości „funkcjonalne” badanych materiałów, można podzielić na trzy grupy:

- układy do konwersji termoelektrycznej (PbTe i Pb-CdTe) - prace [H1, H2],
- potencjalne układy altermagnetyczne (polimorficzne fazy związku MnTe) – praca [H3],
- izolatory tlenkowo-borowe o strukturze huntytu z możliwymi zastosowaniami magneto-optycznymi ($RM_3(BO_3)_4$ gdzie, M – pierwiastek metalu jak np. Al, Fe czy Ga, R – pierwiastek ziemi rzadkiej) – prace [H4-H7].

Docenić należy wyniki żmudnych badań ewolucji struktury krystalicznej w nieuporządkowanych stopach (Pb-Cd)Te, jako wynik wyrafinowanej analizy danych dyfrakcyjnych, uzyskanej na podstawie czasochłonnych pomiarów promieniowania X jak również z wykorzystaniem wiązki synchrotronowej. Niemniej, bardziej nowatorski charakter wydają się mieć badania układów boranów glinowych $RAI_3(BO_3)_4$ i galowych $RGa_3(BO_3)_4$ z pierwiastkami ziem rzadkich R , gdyż są to układy o złożonej strukturze krystalicznej, wymagające przy opracowaniu widm dyfrakcyjnych, zdecydowanie większego doświadczenia, wyobraźni i wnikliwości. Na podstawie analizy uzyskanych danych określono po raz pierwszy nie tylko parametry sieci, ale też pozycje atomowe (np. wyniki dla związków $YGa_3(BO_3)_4$ [H5] i $EuGa_3(BO_3)_4$ [H7] opublikowane zostały po raz pierwszy). Ponadto, dzięki dodatkowemu domieszkowaniu jonami metali przejściowych lub ziem rzadkich w związkach tych pojawiają się możliwości pogłębionych badań nie tylko struktury krystalicznej, ale też własności magnetycznych oraz optycznych.

Biorąc pod uwagę parametry bibliograficzne, dorobek naukowy dr R. Minikayeva (indeks $h=23$, 158 artykułów w bazie WoS, ~1900 cytowań, ~1650 bez autocytowań) jest zdecydowanie wyróżniający, choć należy zauważyć, że wpływ na to miał też dość długotrwały etap kariery naukowej „po doktoracie”. Z drugiej jednak strony, na podstawie lektury autoreferatu i publikacji będących podstawą osiągnięcia habilitacyjnego, wyłania się

bardziej zredukowany obraz dokonań i badań, ograniczonych do analizy aspektów krystalograficznych układów, bez głębszego wnikania w interesujące, często unikatowe własności fizyczne tych materiałów. Mogą pojawiać się wątpliwości co do gotowości Habilitanta do prowadzenia samodzielnych badań naukowych, przejawiającej się w kreowaniu czy choćby podejmowaniu nowych tematów badawczych, bądź też proponowaniu rozwiązań problemów naukowych z zastosowaniem alternatywnych podejść etc.

Zanim przejdę do bardziej szczegółowego omówienia dorobku naukowego Habilitanta, pozwolę sobie na ogólniejsze stwierdzenie dotyczące oceny osiągnięć naukowców pracujących w większych grupach badawczych, którzy są dobrymi, a często wysokiej klasy specjalistami w bardzo wąskim obszarze zainteresowań naukowych. Przy wzrastających wymagach związanych z precyzyjnym i szeroko-rozumianym charakteryzowaniem próbek, z zastosowaniem wielu komplementarnych technik doświadczalnych, coraz trudniej jest bez wysoko, choć wąsko wykwalifikowanych specjalistów, uzyskać wyniki oryginalne i rzetelnie opracowane, a zatem wiarygodne. W przeciwnym razie, szanse opublikowania rezultatów badań w bardzo dobrych czasopismach naukowych, stają się niewielkie.

Od prawie 20 lat dr R. Minikayev pracuje w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie i zajmuje się szeroko rozumianymi badaniami strukturalnymi materiałów o różnych własnościach fizycznych. Należy podkreślić, że Habilitant pracował w znakomitych grupach badawczych kierowanych m.in. przez prof. Wojciecha Paszkowicza, prof. Tomasza Storego, prof. Wojciecha Szuszkiewicza oraz dr hab. Annę Niedźwiecką. Ostatnie 10 lat, dzięki nawiązaniu owocnej współpracy z Instytutem Fizyki Czeskiej Akademii Nauk w Pradze, Habilitant wykonywał pomiary i analizy struktur krystalograficznych m.in. w zespole kierowanym przez dr. Andrija Prokhorova. Podjął też współpracę z zespołem dr hab. Katarzyny Nowakowskiej-Langer z NCBJ w Świerku oraz z grupą dr hab. Serhia Nedilko w Narodowym Uniwersytecie im. Tarasa Szewczenki w Kijowie.

Ocena publikacji będących podstawą osiągnięcia habilitacyjnego

Prace H1, H2. W publikacjach H1-H2 na podstawie pomiarów XRD w zakresie temperatur 0-300K w próbkach monokrystalicznych PbTe oraz stopu (Pb-Cd)Te, przeprowadzono szczegółową analizę temperaturowej ewolucji parametrów strukturalnych, rozszerzalności termicznej, średniokwadratowych zmian pozycji Pb/Cd i Te oraz podsieciowych parametrów Debye'a na podstawie zmierzonych drgań termicznych. Użykane wyniki pozostają w dobrej zgodności z dostępnymi wynikami literaturowymi. Do bardzo interesujących należy zaliczyć wyniki badań XRD w funkcji ciśnienia ($0 < p < 4.5$ GPa), które pozwoliły na określenie właściwości sprężystych badanych próbek. Fitując ciśnieniowe zmiany objętości komórki elementarnej do równania stanu Bircha-Murnaghana, udało się oszacować wpływ podstawienia Cd na moduł sztywności oraz jego pochodną ciśnieniową w układzie PbTe. Ciekawym wynikiem jest wydedukowanie na podstawie wcześniejszych zależności temperaturowo-ciśnieniowych zmian parametru Gruneissena w funkcji T i stwierdzenie, że jego wartość wyraźnie spada w próbkach z (Pb-Cd)Te, co pozwala wnioskować o wpływie nieporządku chemicznego na własności mechaniczne. Do bardzo intrygujących, ale nie w pełni

wyjaśnionych, należy zaliczyć wyniki badań dyfrakcyjnych tego układu w wysokich temperaturach 300-1100 K. Silna nieliniowość zmian parametru sieciowego w przedziale temperatur 500-700 K została zinterpretowana jako efekt „opuszczania” pozycji krystalograficznych Pb przez atomy Cd i wchodzenie w pozycje międzywęzłowe, czy inne obszary np. pomiędzy krystalitami, a następnie „powrót” do tych pozycji przy większych temperaturach. Pojawia się pytanie, czy efektu nie można było zbadać innymi technikami dyfrakcyjnymi (np. przy użyciu neutronów) czy spektroskopowymi. Można mieć trochę niedosyt, że ciekawa procedura opracowania charakterystyk termostrukturalnych i sprężytych na podstawie pomiarów dyfrakcyjnych, zastosowana przy badaniu wpływu podstawienia Cd w PbTe, nie została opublikowana w czasopiśmie budzącym mniejsze kontrowersje niż związane z wydawnictwem MDPI.

Praca H3. W publikacji tej zbadano wysokotemperaturowe (300-1200K) zmiany komórki elementarnej fazy α -MnTe (sieć heksagonalna, typ strukturalny NiAs) na podstawie badań dyfrakcyjnych z użyciem promieniowania synchrotronowego. Uporządkowanie antyferromagnetyczne tej fazy z temperaturą Neela powyżej temperatury pokojowej, pozwala zaklasyfikować ten układ jako niezwykle atrakcyjny z punktu widzenia zastosowań spintronowych. Warto też dodać, że w MnTe ostatnio odkryto zachowania topologiczne, określane terminem altermagnetyzmu (np. Amin et al., *Nature* **636** (2024) 348). Na podstawie dopasowania precyzyjnych pomiarów metodą Rietvelda określono zmiany temperaturowych współczynników rozszerzalności, które wykazują efekt anizotropii, z uwagi na wzrost stosunku c/a . Ponadto powyżej 400K stwierdzono pojawianie się drugiej fazy MnTe2.

Prace H4-H7. Badania prowadzone we współpracy z Instytutem Fizyki CAS w Pradze dotyczyły kryształów $RM_3(BO_3)_4$, o strukturze huntytu, gdzie R to jony pierwiastków ziem rzadkich lub itru, a M to Al, Fe, Ga, Sc lub Cr, które charakteryzują się właściwościami fizyko-chemicznymi (wysoka temperatura topnienia, odporność na wilgoć, duża rozpuszczalność ziem rzadkich), umożliwiającymi ich wykorzystanie w urządzeniach laserowych czy scyntylacyjnych. Tak więc poszukiwanie nowych struktur w ramach tej grupy materiałów połączone z badaniem stabilności krystalicznej oraz charakterystykami strukturalnymi w wysokich temperaturach wydają się nie tylko w pełni uzasadnione, ale też bardzo cenne pod względem naukowym. Habilitant samodzielnie wykonał i opracował wyniki badań strukturalnych w warunkach normalnych i w wysokich temperaturach (300-1073 K) dla następujących próbek monokrystalicznych (cyt. z autoreferatu): „kryształ $TmAl_3(BO_3)_4$ domieszkowany o 0,1% jonami Cr^{3+} [H5], dwa kryształy $YAl_3(BO_3)_4$ domieszkowane 0,1% Cr^{3+} [H5] i 0,1% Co^{3+} [H4], dwa kryształy $EuAl_3(BO_3)_4$ domieszkowane 0,2% Tb^{3+} [H7], 0,2% Cr^{3+} [H5] i 0,2% Co^{3+} [H4] oraz trzy kryształy $YGa_3(BO_3)_4$ domieszkowany [H6] i dwa domieszkowane jonami 0,2% Cr^{3+} [H5] i 0,2% Er^{3+} [H6] i jeden kryształ $EuGa_3(BO_3)_4$ domieszkowany 0,2% Tb^{3+} [H7]”.

Dopasowanie metodą Rietvelda potwierdziło, że układy te krystalizują w strukturze huntytu (typ $Mg_3Ca(CO_3)_4$, grupa przestrzenna $R32$), zgodnie z modelem strukturalnym opublikowanym wcześniej dla boranów $YAl_3(BO_3)_4$ i $NdGa_3(BO_3)_4$. Badania pokazały, że modyfikacja komórki elementarnej dla różnych pierwiastków ziem rzadkich pozostaje w dobrej korelacji z rozmiarami podstawianego jonu R (Rys. 13). Dla badanych próbek uzyskano

ponadto zmiany objętościowego współczynnika rozszerzalności termicznej w szerokim zakresie temperatur (Rys. 15 oraz prace [H4-H7]).

Pokazanie anizotropowego charakteru zmian rozszerzalności cieplnej materiałów $RM_3(BO_3)_4$ wraz ze stwierdzeniem, że anizotropia boranów galowych jest większa niż boranów aluminiowych, należy uznać za jedno z najważniejszych i nowatorskich osiągnięć dr R. Minikayeva.

Ocena dorobku naukowego (bez uwzględniania prac [H1-H7]) oraz dydaktycznego

Habilitant swoje szerokie umiejętności w zakresie badań krystalograficznych i termostrukturalnych wykorzystał do określania zachowań strukturalnych wielu materiałów:

- układów nadprzewodzących: $La_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{1-x}Ni_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0.19$), w którym szczegółowo zbadał zmienność parametrów sieciowych oraz pozycji atomowych w funkcji zawartości Ni, co pozwoliło na wyciągnięcie nietrywialnych wniosków dotyczących deformacji oktaedrów tlenowych (praca *Spin-glass behavior in Ni-doped $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$* , A. Malinowski et al., Phys. Rev. B **84** (2011) 024409 - 117 cytowań) oraz dotycząca własności magnetycznych supersieci LSMO/YBCO (praca P. Przysławski et al., Phys. Rev. B **69**, (2004) 134428 - ponad 100 cytowań).

- układów półprzewodnikowych: badania strukturalne słynnych związków GaN i AlN w strukturze wurcytu (praca W. Paszkowicz, S. Podsiadło, R. Mininayev, J. Alloys Compounds **382** (2004) 100 - cytowana ponad 113 razy), udział w badaniach własności topologicznych układu Pb(S-Se) (praca C. M. Polley et al., Phys. Rev. B **89**, (2014) 075317 cytowana 64 razy),

- wanadanów ziem rzadkich o strukturze typu cyrkonu (RVO_4 , gdzie $R = Sc, Y, La-Lu$): nowatorskie badania strukturalne i sprężyste w wysokich ciśnieniach.

Dr R. Minikayev jako członek wielu zespołów badawczych brał udział w projektach naukowych polskich i zagranicznych o bardzo wszechstronnej tematyce, które zostały zrealizowane m.in. w znanych ośrodkach synchrotronowych (DESY w Niemczech, ESRF we Francji, ALBA w Hiszpanii, ELETTRA we Włoszech) oraz z wykorzystaniem laserów na swobodnych elektronach (XFEL w Niemczech, SwissFEL w Szwajcarii).

Na podkreślenie zasługują też praktyczne umiejętności Habilitanta w projektowaniu i konstruowaniu stanowisk pomiarowych, m.in. do rentgenowskich badań dyfrakcyjnych oraz mikroskopii elektronowej w IF PAN w Warszawie, jak też przy budowie laboratorium Hard X-Ray we Włoszech.

Habilitant był kierownikiem projektów: „*High-pressure diffraction study of selected zirconite and scheelite-type rare-earth orthovanadates*” zrealizowanym w Hasylab w Hamburgu i „*In-situ high temperature microstructure evolution of (Ga,Mn)As*” zrealizowanym w ELETTRA w Trieście. W latach 2019-2021 kierował projektem bilateralnym NAWA „Badania nanocząsteczek wanadanowych do pozyskiwania światła z promieniowania ultrafioletowego” we współpracy z T. Shevchenko National University w Kijowie.

Recenzent jako wykładowca na co dzień związany z pracą dydaktyczną, chciałby podkreślić zaangażowanie Habilitanta w działalność pedagogiczną (mimo, że *explicite* nie jest ona uwzględniana w postępowaniach habilitacyjnych). Dr R. Minikayev był promotorem pomocniczym doktoratu (obrona w 2023), opiekunem magistrantów Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej (2024) oraz opiekunem stypendysty-beneficjenta Krajowego Funduszu na rzecz Dzieci ZDOLNI (2024).

Konkluzja końcowa

Krytyczne uwagi recenzenta dotyczące oceny osiągnięcia habilitacyjnego dr Romana Minikayeva, wynikające przede wszystkim z dość wąskiego spojrzenia na badane materiały funkcjonalne, nie mają bezpośredniego przełożenia na wysoką ocenę merytoryczną zawartości publikacji [H1-H7], jak też znaczenie uzyskanych wyników naukowych dla fizyki ciała stałego, w szczególności dla nauki o materiałach funkcjonalnych. Duże doświadczenie i umiejętności Habilitanta w zakresie badań krystalograficznych i termostrukturalnych, uzyskane podczas wielu lat pracy w znakomitych zespołach i ośrodkach naukowych, wpłynęły nadzwyczaj pozytywnie na bogaty i rozległy dorobek naukowy dr R. Minikayeva i wysokie parametry bibliometryczne. Pewne symptomy braku autonomii i odwagi w podejmowaniu nowych problemów, bądź też alternatywnych podejść do analizowanych zagadnień, wynikają jak można przypuszczać z pracy w silnych grupach badawczych, w których realizowane są precyzyjnie zdefiniowane i terminowe cele badawcze, co może ograniczać swobodę twórczą.

W podsumowaniu stwierdzam, że rozprawa habilitacyjna pt.: *Właściwości termostrukturalne wybranych półprzewodników i tlenków funkcjonalnych* spełnia formalne i zwyczajowe wymogi stawiane tego typu pracom i wnoszę o dopuszczenie dr R. Minikayeva do dalszych etapów postępowania habilitacyjnego.

Prof. dr hab. inż. Janusz TOBOŁA

