

Prof. dr hab. inż. Vitalii Dugaev
Wydział Matematyki i Fizyki Stosowanej
Politechniki Rzeszowskiej
Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów

Rzeszów, 7 marca 2024 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr Abdula Khaliq
pt. "The influence of alloying GeTe with Sn and Mn on magnetic
interactions and magnetotransport effects"**

Przedmiotem rozprawy doktorskiej Pana mgr Abdula Khaliq jest badanie właściwości magnetycznych i ferroelektrycznych oraz właściwości transportowych (przewodnictwo i zjawisko Halla) w kryształach $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ domieszkowanych atomami Mn. Badania tego rodzaju od dawna wzbudzają duże zainteresowania ponieważ w tych materiałach grupy IV-VI najprawdopodobniej istnieje możliwość połączenia właściwości ferroelektrycznych i ferromagnetycznych w pewnym zakresie składowych elementów. Dlatego w takich materiałach istnieje możliwość manipulowania uporządkowaniem magnetycznym poprzez działanie pola elektrycznego. Z kolei, ferroelektryki-ferromagnetyki stanowią duże zainteresowanie dla możliwego zastosowania w elektronice i spintronice. Trzeba także zauważyć, że przedstawione w literaturze do tej pory wyniki stosownie stanu ferroelektrycznego i ferromagnetycznego w półprzewodnikach IV-VI z domieszkami magnetycznymi obejmują mały przedział koncentracji Mn, są w znacznym stopniu kontrowersyjne i nie do końca wiarygodne.

Praca doktorska Pana Abdula Khaliq jest pracą eksperymentalną, która składa się z siedmiu rozdziałów, z których pierwszy jest wstępem, drugi rozdział jest faktycznie ogólnym wprowadzeniem w fizykę półprzewodników magnetycznych i osobliwości zjawisk magnetotransportowych w takich półprzewodnikach. W kolejnych czterech rozdziałach zostały opisane właściwości charakterystyczne materiału próbek oraz wyniki pomiarów. Ostatni rozdział przedstawia wypunktowane konkluzje. Bibliografia obejmuje 394 źródła. Oddzielna lista przedstawia opublikowane własne prace Pana Abdula Khaliq, z których 8 bezpośrednio stosują się do tematu pracy doktorskiej, natomiast jeszcze 8 zostały opublikowane przed przejściem do doktoratu. Wyniki pracy doktorskiej zostały przedstawione na 9 konferencjach, jeszcze 12 prac przedstawione na konferencjach przed doktoratem. Można powiedzieć, że ze względu na ilość publikacji i dobór czasopism doktorant przedstawia dość imponujący dorobek naukowy. Cała praca doktorska posiada 167 stron, w tym 74 rysunki.

Praca doktorska została wykonana w Instytucie Fizyki PAN pod kierownictwem doktora habilitowanego Łukasza Kilańskiego oraz drugiego promotora dr. Andreia Avdonina. Mogę stwierdzić, że praca napisana bardzo dobrze, czyta się ją łatwo ze stałym zainteresowaniem. Widać również, że Pan Abdul Khaliq doskonale orientuje się w literaturze na temat zjawisk magnetoelektrycznych w półprzewodnikach magnetycznych, zna aktualny stan wiedzy na ten temat, rozumie fizykę zjawisk transportowych w półprzewodnikach i właściwości półprzewodników półmagnetycznych.

We wstępie (rozdział 1) został sformułowany główny cel pracy, który faktycznie można przedstawić jako znalezienie diagramu fazowego - tzn., wyjaśnienie, przy jakich koncentracjach Sn i Mn materiał GeSnMnTe jest ferromagnetykiem i ferroelektrykiem.

W rozdziale 2 doktorant opisuje półprzewodniki magnetyczne (diluted magnetic semiconductors) różnych rodzajów (półprzewodniki typu II-VI, IV-VI lub III-V z domieszkami magnetycznymi), najważniejsze mechanizmy oddziaływania między domieszkami magnetycznymi w półprzewodnikach oraz możliwości różnych uporządkowań momentów magnetycznych domieszek (ferromagnetyzm, antyferromagnetyzm, szkło spinowe i "szkło klastrerowe"). Prócz tego, w rozdziale 2.6 podano pewien opis zjawisk magnetotransportowych, takich jak klasyczny, anomalny, spinowy i kwantowy efekty Halla. Opisano także zjawisko lokalizacji elektronów w nieuporządkowanych materiałach. Niestety, nie podano opis mechnizmu uporządkowania ferroelektrycznego w GeSnTe, chociaż ten problem wiąże się z tematem pracy doktorskiej i literatura na ten temat istnieje. Trzeba zaznaczyć, że ten rozdział, chociaż w zasadzie jest dobrze napisany, nie jest bezpośrednio związany z tematem pracy doktorskiej i stosuje się raczej fizyki oddziaływań magnetycznych oraz zjawisk magneto-transportowych w półprzewodnikach.

W rozdziale 3 podano dokładny opis wykorzystanych metod hodowania monokryształów GeSnMnTe (metoda Bridgmana-Stockbargera), przygotowania próbek do pomiarów, charakteryzacja próbek, w tym także metoda badań struktury krystalicznej, wielkości namagnesowania i podatności magnetycznej. Te ostatnie są najważniejsze dla wyznaczenia możliwości uporządkowania ferroelektrycznego i ferromagnetycznego. Podano dokładny opis wykorzystanej aparatury i osiągalnej dokładności otrzymanych wyników.

W rozdziale 4 doktorant przedstawia wyniki charakteryzacji struktury i składu kryształów GeSnMnTe. Na podstawie badań rentgenowskich EDXRF stwierdzono, że w badanych próbkach rozkład elementów jest dość jednorodny. Przy małej koncentracji Sn krystaliczna symetria jest romboedryczna, co odpowiada ferroelektrycznemu GeTe. Przy zwiększeniu koncentracji Sn ($x > 0,184$) symetria regularna, ale istnieją także próbki z $x = 0,184$ i $x = 0,38$ o mieszanej symetrii. Niestety, nie jest do końca zrozumiało, czym jest ta mieszana faza. Przy większych koncentracjach Sn ($x > 0.4$) wszystkie kryształy mają regularną symetrię. W podanej Tabeli 1 zostały przedstawione wyniki charakteryzacji struktury krystalicznej badanych próbek. Cały ten rozdział jest bardzo ważny i ciekawy, chociaż niestety bardzo krótki (tylko 6 stron razem z rysunkami i tabelą).

Natomiast **rozdział 5** mieści dużo informacji, ponieważ w nim są przedstawione wyniki pomiarów podatności magnetycznej kryształów z Mn oraz histerezy magnetycznej. Interpretacja tych wyników pozwoliła na wyznaczenie magnetycznego diagramu fazowego (rys. 5.22), w którym przedziały koncentracji manganu od 0 do 0,04, od 0,04 do 0,06, od 0,06 do 0,07 i od 0,07 do 0,09 odpowiadają, odpowiednio, fazom paramagnetycznej, szkła spinowego, mieszanej fazy ferromagnetyk - szkło klastrerowe i fazy ferromagnetycznej. Nawet przy tym, że całkowita ilość próbek stanowiła tylko 11 i granice magnetycznych przejść fazowych nie były dokładnie wyznaczone, uważam, że

to jest bardzo ważny wynik pracy doktorskiej. Także została przedstawiona zależność temperatury Curie od koncentracji Mn, ale to są wyniki pewnych obliczeń na podstawie teorii. Moim zdaniem dokładność tych obliczeń może być dyskutowana.

W **rozdziale 6** przedstawiono zależności oporu od temperatury i od pola magnetycznego (magnetoopór) oraz przewodnictwa Halla w kryształach GeSnMnTe przy różnych koncentracjach składowych elementów. Na podstawie otrzymanych danych zostały także obliczone temperaturowe zależności gęstości nośników i ich ruchliwości.

W **podsumowaniu pracy (rozdział 7)** zaznaczono, że wszystkie postawione cele pracy doktorskiej są zrealizowane. Głównym wynikiem jest to, że zaobserwowano przejście fazowe do stanu ferroelektrycznego przy małych koncentracjach Sn ($x < 0,18$), przejście do stanu szkła spinowego przy koncentracji Mn od 0,04 do 0,06, szkła klastrowego od 0,06 do 0,07 i stanu ferromagnetycznego przy $0,07 < y < 0,09$.

Praca doktorska Pana Abdula Khaliqā sprawiła na mnie bardzo dobre wrażenie, ponieważ jest logicznie skoncentrowana na rozwiązaniu pewnych dobrze sformułowanych i, trzeba to zaznaczyć, dość trudnych zadań. Praca jest dobrze napisana, a przedstawione wyniki są bardzo dobrze zaprezentowane i opisane, dlatego nie mam żadnych wątpliwości co do ich wiarygodności.

Moje uwagi krytyczne dotyczą przede wszystkim:

- (1) Na str. 3 jest napisano, że "The spin-dynamics and potential barrier analysis demonstrate that the cluster-glass state constitute small size frozen ferromagnetic-like clusters with spin relaxation time just above the spin-glass limit". Dla mnie nie jest jasne, czy to twierdzenie autor przedstawia tutaj jak wynik własnych badań czy to jest wiadome z literatury? Nie podano cytowania prac na ten temat.
- (2) Ważnym elementem w mechanizmie uporządkowania magnetycznego jest układ elektronowy ponieważ oddziaływanie magnetyczne za pośrednictwem elektronów zależy od struktury pasm elektronowych (uważam, że byłoby dobrze przedstawić strukturę pasmową w zależności od składu $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$), położenia potencjału chemicznego, koncentracji nośników, masy elektronu. Z kolei, wszystkie te elementy są zależne od składu $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ i od koncentracji domieszki Mn. Moim zdaniem, było by dobrze wyjaśnić i przedyskutować w pracy doktorskiej jak i w jaki sposób parametr składu x może wpływać na właściwości magnetyczne i na magnetyczny diagram fazowy.
- (3) Dla mnie pozostaje niezrozumiałym, czy były wykorzystane wyniki pomiarów anomalnego efektu Halla (rozdział 6.3) dla potwierdzenia uporządkowania magnetycznego i magnetycznego diagramu fazowego przedstawionego w rozdziale 5 ?
- (4) W rozdziale 6 na str. 129 i 130 jest napisano, że zależność ujemnego magnetooporu od pola magnetycznego przy małej wartości pola H może być związana ze słabą lokalizacją. Oczywiście, że jest to możliwe, ale można byłoby wykorzystać dobrze znane wzory z teorii słabej lokalizacji i sprawdzić, o ile eksperymentalne krzywe na rys 6.4 mogą być opisane w ten sposób.

- (5) Oczywiście, są w pracy drobne mankamenty i literówki, chociaż nie jest ich dużo. Na przykład, "ichy też" oraz "połączenie uporządkowania ferromagnetycznego i ferroelektrycznych" na str. 5, " $Ge_{1-x-y}Sn_xMn_yTe$ " na str. 6, "ładunku" na str. 7. W równaniu (3.4) górna granica całkowania po t stanowi "2" – w jakich jednostkach? Na rys. 6.4(b) trudno zrozumieć, gdzie są krzywe dla $x = 0,4$, a gdzie dla $x = 0,6$?

Konkluzja

Reasumując, pragnę stanowczo stwierdzić, iż wymienione powyżej z obowiązku recenzenta mankamenty rozprawy Pana magistra Abdula Khaliqā nie wpływają na moją bardzo wysoką ocenę tej pracy. Rozprawa napisana jest w swojej zasadniczej części jasno i zrozumiale.

Szczegółowe zapoznanie się z treścią rozprawy oraz pokaźny dorobek naukowy Pana magistra utwierdziły mnie w przekonaniu o jego wysokich kwalifikacjach. Praca doktorska Pana magistra Abdula Khaliqā, wykonana pod opieką naukową kierownika - Pana dr hab. Łukasza Kilańskiego oraz drugiego promotora dr. Andreia Avdonina - jest oryginalnym rozwiązaniem kilku zagadnień naukowych, stanowiących **istotny wkład do obszaru wiedzy, który można określić jako eksperymentalne wyjaśnienie właściwości magnetycznych i transportowych oraz uporządkowania magnetycznego w półprzewodnikach $Ge_{1-x}Sn_xTe$ z domieszkami Mn w szerokim przedziale koncentracji Sn i domieszek Mn.**

Pokazuje ona także jego ogólną wiedzę w dziedzinie nowoczesnej fizyki ciała stałego i fizyki spinowo-zależnych zjawisk transportowych, takich jak anomalny i spinowy efekty Halla i lokalizacja kwantowa. Rozprawa charakteryzuje się indywidualnym wkładem Autora do rozwiązania omówionych wyżej zagadnień, a zatem pod kątem merytorycznym i metodologicznym spełnia wszystkie wymagania określone w art. 187 Ustawy z dnia 20.07.2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85, z póź. zm.). Niniejszym wnoszę o dopuszczenie Pana **mgr Abdula Khaliqā do dalszych kroków przewodu doktorskiego.**



7.03.2024