

Poznań, dnia 29 marca 2024 roku

prof. UAM dr hab. Anna Dyrdał  
Zakład Fizyki Mezoskopowej  
Instytut Spintroniki i Informatyki Kwantowej, Wydział Fizyki  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu  
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 2, 61-614 Poznań

## RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pana mgr. Abdula Khaliq

pt. *The Influence of Alloying GeTe with Sn and Mn on Magnetic Interactions and Magnetotransport Effects*

Pan magister Abdul Khaliq przygotował rozprawę doktorską pod tytułem „*The Influence of Alloying GeTe with Sn and Mn on Magnetic Interactions and Magnetotransport Effects*” w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie pod kierunkiem dr. hab. Łukasza Kilańskiego. Promotorem pomocniczym był dr Andrei Avdonin.

Rozprawa doktorska została napisana w języku angielskim i składa się ze streszczenia w języku polskim i angielskim, siedmiu rozdziałów oraz liczącego 394 pozycje spisu literatury. Autor załączył także spis publikacji i wystąpień konferencyjnych oraz wykaz skrótów i symboli używanych w rozprawie. Praca liczy w sumie 167 stron. Doktorant jest współautorem 16 publikacji, z czego 8 publikacji powstało w trakcie przygotowywania przedłożonej rozprawy doktorskiej. Wśród tych ośmiu prac mgr Khaliq jest pierwszym autorem w pięciu pracach z lat 2022-2023 (2x Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2x Journal of Alloys and Compounds, 1x Acta Physica Polonica), a w pozostałych trzech pracach, powstałych w latach 2020-2022, jest trzecim autorem (1x Physical Review B, 1x Materials Research Express, 1x Acta Physica Polonica).

Przedmiotem rozprawy są badania własności magnetycznych i transportowych stopów  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$  przy różnych koncentracjach jonów Mn i Sn. Jak podkreśla Autor, celem pracy było zbadanie i pokazanie możliwości kontroli uporządkowania magnetycznego w zależności od koncentracji paramagnetycznych jonów Mn i diamagnetycznych jonów Sn, a także zbadanie procesów rozpraszania nośników ładunku i procesów lokalizacji jakie mogą zachodzić w tej grupie materiałów w niskich temperaturach. Jest to tematyka ciekawa i jednocześnie aktualna. Badane kryształy należą do rodziny stopów półprzewodników IV-VI z niską koncentracją jonów magnetycznych, nazywanych rozcieńczonymi magnetycznymi półprzewodnikami (ang. *diluted magnetic semiconductors*, DMS). Materiały te wykazują wiele interesujących właściwości. Po pierwsze półprzewodniki IV-VI domieszkowane manganem charakteryzują się wysoką temperaturą Curie (około 200K), wiele z nich cechuje także spontaniczna ferroelektryczność (np. GeTe, SnTe) z wysokimi temperaturami krytycznymi (około 720K dla GeTe i do 98K dla SnTe). W tej klasie półprzewodników wyróżnić możemy także krystaliczne izolatory topologiczne. Zatem, badane przez Doktoranta materiały, z uwagi na występujące w nich sprzężenie typu spin-orbita i multiferroiczność (oraz możliwe wzajemne sprzężenie pomiędzy uporządkowaniem ferroelektrycznym i ferromagnetycznym), wydają się być bardzo obiecującymi materiałami do zastosowań w elektronice i elektronice spinowej. Co więcej,

szczegółowe badania tych materiałów w zależności od stopnia domieszkowania jonami Mn i Sn pozwalają znaleźć najbardziej optymalne stopy do praktycznych zastosowań.

Rozdział 1 stanowi wprowadzenie do przedłożonej rozprawy, w którym Doktorant w zwięzły ale klarowny sposób osadza swoje badania w szerszym aspekcie badań DMS pod kątem ich zastosowań w spintronice, a następnie prezentuje cele oraz zakres rozprawy.

Rozdział 2 zawiera opis fizyki rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych, DMS, a także przegląd najważniejszych osiągnięć w fizyce DMS na przestrzeni ostatnich dekad. Po dokonaniu, w podrozdziale 2.1, swego rodzaju zarysu historycznego dla DMS z rodziny II-VI, IV-VI i III-V, w rozdziale 2.2 Doktorant opisuje strukturę krystaliczną półprzewodników IV-VI, dyskutując możliwe krystaliczne przejścia fazowe oraz wpływ domieszkowania na strukturę krystaliczną. W podrozdziale 2.3 przedstawiona została syntetyczna charakterystyka własności fizycznych GeTe oraz innych związków polarnych. Doktorant podkreślił tutaj fakt, że ta grupa półprzewodników wykazuje bardzo silne oddziaływanie spin-orbita Rashby (szczególnie cienkie warstwy GeTe oraz SnTe), które umożliwia kontrolę stanu ferroelektrycznego w układzie, a w konsekwencji także kontrolę stanu ferromagnetycznego, w kontekście stopów typu  $Ge_{1-x-y}Sn_xMn_yTe$ . Są to tak zwane multiferroiczne półprzewodniki Rashby (ang. *multiferroic Rashba semiconductors*), które cieszą się obecnie bardzo dużym zainteresowaniem, dając możliwość konstruowania nowych elementów elektronicznych o wielu funkcjonalnościach związanych z przechowywaniem i przetwarzaniem informacji w jednym elemencie. Rozdział 2.4 zawiera teoretyczny opis źródeł magnetyzmu w rozcieńczonych półprzewodnikach magnetycznych. Doktorant opisuje tutaj możliwe oddziaływania wymienne między jonami magnetycznymi, takie jak oddziaływanie Zenera, nadwymiana, oraz mechanizm RKKY. W rozdziale 2.5 znajdujemy natomiast opis możliwych uporządkowanych stanów magnetycznych w DMS. Wykorzystując przybliżenie pola molekularnego oraz teorię Weissa, Autor wprowadza uporządkowanie ferro- i anty-ferromagnetyczne (podrozdział 2.5.1 i 2.5.2), a następnie charakteryzuje stany szkła spinowego – kanoniczne szkło spinowe i klasterowe szkło spinowe. Doktorant wskazuje podstawowe różnice pomiędzy stanem paramagnetycznym a stanem szkła spinowego oraz opisuje rolę oddziaływania RKKY w tworzeniu tego stanu, a także wyjaśnia sposoby rozróżniania tych stanów w pomiarach magnetycznych. Podrozdział 2.6 stanowi opis wybranych efektów magnetotransportowych. Doktorant wprowadza tutaj klasyczny, anomalny, spinowy oraz kwantowy efekt Halla oraz omawia procesy lokalizacji.

Rozdział 3 stanowi opis metod eksperymentalnych wykorzystywanych przez doktoranta. W podrozdziale 3.1 omówiona jest technika Bridgman'a oraz technika Bridgman'a-Stockbarger'a wzrostu kryształów, jaką wykorzystano do wyhodowania badanych w rozprawie próbek. Omówiona jest też metoda zastosowana do wycięcia i przygotowania geometrii odpowiedniej do pomiarów elektrycznych oraz sposób przytwierdzania kontaktów. Następnie Doktorant omawia techniki jakie wykorzystał do charakteryzacji próbek. I tak, do zbadania składu chemicznego wykorzystał spektrometrię fluorescencji rentgenowskiej (EDXRF), natomiast strukturę krystaliczną określił przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej wysokiej-rozdzielczości (HRXRD). Podstawy tych metod zostały zwięzłe opisane odpowiednio w podrozdziale 3.2 i 3.3. Dalsza część rozdziału skupia się na metodach magnetometrycznych i transportowych. Do badań magnetometrycznych Autor wykorzystał susceptometr/magnetometr LakeShore 7229, umożliwiający pomiary podatności magnetycznej w zmiennym polu o amplitudzie 10 Oe i częstotliwości do 10 kHz w zakresie temperatur od 4.2K-120K, oraz pomiary magnetyzacji w stałym polu magnetycznym do 90 kOe. Metody pomiaru podatności magnetycznej oraz pętli histerezy magnetycznej zostały opisane przez Doktoranta odpowiednio w podrozdziałach 3.4.2 i 3.4.3. Do pomiarów transportowych Autor wykorzystał dwa układy pomiarowe. Pierwszy układ umożliwił wykonanie pomiarów przewodnictwa elektrycznego (podłużnego i poprzecznego - holowskiego) w polach magnetycznych do 14 kOe i w zakresie temperatur między 4.3K – 300K. Drugi układ pomiarowy pozwolił doktorantowi wykonać pomiary magnetooporu oraz pomiary holowskie w polach do 130 kOe, w zakresie temperatur od 1.6K – 30K. Sposób przygotowania próbek

do pomiarów oraz schematy i opisy stanowisk pomiarowych zostały zawarte w podrozdziałach 3.5.1-3.5.3.

W Rozdziale 4 Autor opisał wyniki pomiarów strukturalnych. Po pierwsze, pomiary EDXRF umożliwiły doktorantowi określenie stężenia Sn i Mn w stopach z GeTe. Doktorant przeanalizował 11 próbek o prawidłowej stechiometrii z zawartością Sn w zakresie  $0.2 \leq x \leq 0.8$  i Mn w zakresie  $0.02 \leq y \leq 0.086$ . Wyniki te umożliwiły zbadanie wpływu koncentracji jonów Sn i Mn na strukturę krystaliczną  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ . Pomiary dyfrakcyjne wykonywane były w temperaturze pokojowej i wykazały, między innymi, dwa ważne strukturalne przejścia fazowe zachodzące ze zmianą zawartości jonów Sn i Mn. Mianowicie, w stopach  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$  z kompozycją dodatków stopowych dla których  $x+y \leq 0.45$ , Doktorant zaobserwował fazę romboedryczną o niskiej symetrii (grupa przestrzenna  $R3m$ ). Ta struktura odpowiada strukturze czystego GeTe, i posiada zniekształcenie wzdłuż kierunku  $[111]$ , które łamie symetrię względem inwersji, co prowadzi do pojawienia się ferroelektrycznej polaryzacji w kierunku  $[111]$ . W przypadku gdy kompozycja dodatków stopowych w  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$  spełnia warunek  $x+y \geq 0.45$ , Autor zaobserwował krystalograficzną strukturę kubiczną. Przejście do fazy o wysokiej symetrii (struktura kubiczna) zachodzi, gdy znaczna część jonów Ge jest wymieniona przez jony Sn, a więc struktura krystalograficzna stopu powinna w tym przypadku odzwierciedlać strukturę SnTe. Doktorant wnioskuje także, że kubiczna struktura otrzymana w badaniach dyfrakcyjnych w temperaturze pokojowej w próbkach bogatych w Sn wskazuje, że przejście do fazy ferroelektrycznej następuje poniżej temperatury pokojowej. Całość wyników uzyskanych w tym rozdziale bardzo ładnie podsumowuje wykres 4.3 prezentujący wartości stałej sieci w funkcji koncentracji jonów Sn, będący swego rodzaju diagramem strukturalnego przejścia fazowego z fazy romboedrycznej do kubicznej.

W Rozdziale 5 mgr Khaliq zawarł bardzo szczegółową dyskusję własności magnetycznych kryształów  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ . Doktorant prezentuje tu liczne zależności dynamicznej podatności magnetycznej otrzymane dla różnych stopów w funkcji pola magnetycznego i temperatury. Wyniki zawierają także zależności od częstotliwości oraz pomiary histerezy magnetycznej. Uzyskanie tak bogatego zasobu danych umożliwiło doktorantowi przeprowadzenie wielowątkowej analizy, opartej o fenomenologiczne prawa i teorie, w tym o teorię Curie-Weissa, prawo Arrheniusa, teorię Vogel'a-Fulcher'a, jak również bardzo szczegółową analizę natury uporządkowania magnetycznego w tych układach. Doktorant pokazał, między innymi, że w granicy bardzo niskich koncentracji Mn ( $y \leq 0.04$ ), badane stopy zachowują się jak paramagnetyki, natomiast stopy o znacznej koncentracji Sn wykazują bardzo duże zróżnicowanie uporządkowania magnetycznego. Doktorant wskazuje, że dla koncentracji Mn  $y \approx 0.05$  badane próbki wykazywały stan magnetycznie sfrustrowany z własnościami zbliżonymi do stanu kanonicznego szkła spinowego, w zakresie koncentracji  $0.05 \leq y \leq 0.07$  zachowanie próbek wskazuje na obecność stanu szkła klasterowego, natomiast przy wyższych stężeniach Mn próbki wykazywały uporządkowanie ferromagnetyczne. Tutaj należy podkreślić, że Autor przeprowadza analizę i wyciąga wnioski odnosząc swoje wyniki do bardzo licznych danych literaturowych. W tym kontekście za bardzo wartościowy uważam wykres 5.10 przedstawiający wartości wyznaczonych czasów relaksacji spinowej dla różnych materiałów z nieporządkiem magnetycznym, zebrane z licznych pozycji literaturowych oraz dla dwóch reprezentatywnych próbek badanych przez Doktoranta. Omówione w tym rozdziale wyniki bardzo ładnie podsumowuje podrozdział 5.3, w którym Autor konstruuje i omawia magnetyczny diagram fazowy dla stopów  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ , który stanowi jeden z najważniejszych wyników rozprawy. Rozdział zamyka dyskusja wyznaczonych przez Doktoranta, w oparciu o model Sherrington'a-Southern'a, stałych wymiany  $J_{pd}$  dla badanych stopów  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ . Otrzymane wyniki Autor konfrontuje także z licznymi danymi literaturowymi, co pozwala mu przygotować wykres stałej wymiany  $J_{pd}$  w funkcji koncentracji jonów Sn.

Rozdział 6 zawiera bardzo obszerny opis wyników magnetotransportowych dla badanych stopów. Autor wykonał pomiary w szerokim zakresie temperatur (1.6K – 300K) w zewnętrznym polu magnetycznym do 130 kOe. W pierwszej części tego rozdziału Doktorant przedstawia wyniki pomiarów oporności,  $\rho_{xx}$ , i ruchliwości dziur,  $\mu_h$ , od temperatury, a następnie, bada mechanizmy rozpraszania, które mogą być odpowiedzialne za charakter przedstawionych zależności. Analiza wyników

przeprowadzona jest także w kontekście koncentracji Mn i Sn. Na podstawie uzyskanych wyników Autor wnioskuję, że w zależności od temperatury możemy wyróżnić dwa reżimy w transporcie: zakres niskotemperaturowy ( $T \leq 20\text{K}$ ), dla którego przewodnictwo nie zależy od temperatury i w którym dominuje rozpraszanie na domieszkach i defektach, oraz zakres wysokotemperaturowy ( $20\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ ), w którym obserwuje się mieszane mechanizmy rozpraszania, głównie elektron-elektron, elektron-fonon. W przypadku próbek w stanie szkła spinowego ( $y=0.047$ ) Doktorant wnioskuję o dominacji procesów rozpraszania typu  $s-d$ , lub elektron-magnon. Następnie, w podrozdziale 6.3, Autor analizuje wyniki pomiarów magnetooporu w stałej temperaturze, w zakresie pól  $-130\text{kOe} \leq H \leq 130\text{kOe}$ . Wszystkie zbadane stopy wykazują ujemny magnetoopór w temperaturach poniżej odpowiedniej temperatury krytycznej. Ostatnia część Rozdziału 6 poświęcona jest badaniom anomalnego efektu Halla w stopach  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ . Wyniki jednoznacznie odzwierciedlają stan magnetyczny kontrolowany koncentracją Mn. I tak, w próbkach z koncentracją  $y \leq 0.04$ , AHE jest bardzo słaby i obserwowany tylko w temperaturach do 4.2K. Przy koncentracjach  $y \geq 0.04$ , sygnał pochodzący od AHE był obserwowany w zakresie do temperatury krytycznej danego stopu i w polach do 4kOe. Dalej, doktorant wyznacza anomalną stałą Halla, oraz przeprowadza analizę prowadzącą do identyfikacji procesów rozpraszania (mechanizmy typu *skew scattering* i *side jump*) odpowiedzialnych za AHE w badanych próbkach. W wyniku przeprowadzonej analizy Doktorant wnioskuję, że w badanych stopach należy odrzucić hipotezę o dominacji jednego typu procesów rozpraszania. Dodatkowo, biorąc pod uwagę wartości przewodnictwa podłużnego  $\sigma_{xx} < 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}$  oraz skalowanie przewodnictwa anomalnego efektu Halla z przewodnictwem podłużnym, Doktorant wnioskuję o znikomym wkładzie mechanizmu typu wewnętrznego (ang. *intrinsic mechanism*). Uzyskane wyniki zebrane są na wykresach 6.9, 9.10 i 6.13. Rozdział kończy analiza ruchliwości nośników w analizowanych stopach. Na jej podstawie Autor uzyskał dodatkowe informacje dotyczące mechanizmów rozpraszania. W przypadku części badanych stopów zachowanie ruchliwości dziur w funkcji temperatury wskazują na rozpraszania nośników na fononowych modach optycznych sieci polarnej w zakresie temperatur poniżej  $T_{\text{max}}$  (gdzie  $T_{\text{max}}$  to temperatura dla której  $\mu_h$  przyjmuje maksimum) z możliwym rozpraszaniem indukowanym polaronem w wysokich temperaturach, tj. dla  $T \geq T_{\text{max}}$ .

Podsumowując, całość rozprawy oceniam bardzo pozytywnie. Doktorant zebrał i opracował bardzo dużo oryginalnych i ciekawych wyników eksperymentalnych oraz przeprowadził ich szeroką analizę. Wymagało to opanowania i zrozumienia wielu ważnych metod eksperymentalnych (badania strukturalne, magnetometryczne, transportowe). Co ważne, wyniki jakie Doktorant otrzymał konfrontował z danymi literaturowymi. Dzięki temu praca jest bardzo wartościowa i pokazuje realne zainteresowanie doktoranta tematyką. Przeprowadzone badania strukturalne, magnetometryczne i transportowe w zależności od koncentracji jonów Sn i Mn są bardzo istotne z punktu widzenia poszukiwania najbardziej optymalnych składów stopów do zastosowań w elektronice i spintronice. Wśród najważniejszych wyników należy wskazać wyniki przedstawione na wykresach 5.10, 5.16, 5.22, 5.23, 5.24, 6.9-6.13.

Z powinności recenzenckiej muszę zaznaczyć, że rozprawa zawiera wiele niedociągnięć edytorskich. W tekście można znaleźć liczne literówki, część zdań nie jest do końca zrozumiała, część wzorów nie posiada odnośnika do literatury, a w kilku miejscach mamy błędne odesłanie do wzoru (jak na przykład na stronie 118, gdzie Autor odsyła do wzoru 3.15, chociaż taki w rozprawie nie istnieje). Powyższe kwestie nie wpływają jednak na moją ogólną bardzo dobrą ocenę rozprawy.

Na zakończenie mam drobną uwagę. W całości rozprawy Doktorant podkreśla, że jego stopy są multiferroiczne, jednak poza badaniami strukturalnymi, gdzie stwierdzono obecność fazy z romboedryczną strukturą krystaliczną, która wskazuje na istnienie fazy ferroelektrycznej, praktycznie nie ma dyskusji dotyczącej własności ferroelektrycznych, szczególnie brak dyskusji sprzężenia faz

ferroelektrycznej i ferromagnetycznej. Doktorant wspomina w części wstępnej o możliwości realizacji multiferroicznych półprzewodników Rashby (*multiferroic Rashba semiconductors*), który uznaje się obecnie za bardzo obiecującą klasę materiałów, głównie w kontekście zastosowań dla spintroniki. Z tego względu, w rozprawie trochę mi zabrakło tego aspektu. Czy istnieją obecnie znane Doktorantowi badania dotyczące realizacji multiferroicznego półprzewodnika Rashby w stopach GeTe z jonami Mn, które wskazywałyby na multiferroiczność kontrolowaną oddziaływaniem Rashby? Czy doktorant potrafi zaproponować pomiary transportowe jakie należałoby wykonać aby zweryfikować istnienie takiego stanu?

Podsumowując, stwierdzam, że przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska, *The Influence of Alloying GeTe with Sn and Mn on Magnetic Interactions and Magnetotransport Effects*, spełnia ustawowe i zwyczajowe wymagania stawiane pracom doktorskim oraz wnoszę o dopuszczenie magistra Abdula Khaliq'a do dalszych etapów postępowania w procesie o nadanie mu stopnia naukowego doktora nauk fizycznych.

  
Anna Dyrdał