

Stanisław Krukowski
Instytut Wysokich Ciśnień PAN
01-142 Warszawa
ul Sokołowska 29/37

Rada Naukowa
Instytutu Fizyki Molekularnej PAN
60-179 Poznań
Ul. M. Smoluchowskiego 17

Recenzja rozprawy habilitacyjnej dr Jakuba Kaczkowskiego
pt. *Wybrane właściwości związków bizmutu na bazie tlenków metali – obliczenia za pomocą*
teorii funkcjonału gęstości

Rozprawa habilitacyjna dr Jakuba Kaczkowskiego pt *Wybrane właściwości związków bizmutu na bazie tlenków metali – obliczenia za pomocą teorii funkcjonału gęstości* składa się z 8 publikacji naukowych opublikowanych w kilku czasopismach, w tym po 2 w Journal of Alloys and Compounds, w Journal of Materials Science i w Computational Materials Science oraz po jednej w Materials Chemistry and Physics oraz w Acta Physica Polonica A. Za wyjątkiem tej ostatniej, pozostałe czasopisma cieszą się wysoką renomą wśród fizyków zajmujących się różnymi zagadnieniami ciała stałego w tym również metodami obliczeniowymi. Artykuł w Acta Physica Polonica A jest materiałem z konferencji, co w zasadzie potwierdza jego status. Prace te mają niewielu współautorów, w czterech z nich dr Kaczkowski jest jedynym autorem, w trzech z nich jest dwu współautorów, pracy konferencyjnej z Acta Physica Polonica jest trzech współautorów. W przypadku dwu z nich dr Kaczkowski jest pierwszym autorem, w pozostałych dwu jest drugim, i jednocześnie ostatnim. Wskazuje to na fakt że program badawczy zawarty w tych pracach jest w ogromnym zakresie załoga dr Kaczkowskiego. Prace te zostały opublikowane w stosunkowo niedługim okresie 2014 – 2018r. a więc na przestrzeni 5 lat. Daje to dobry obraz intensywności działalności naukowej i stanowi dorobek uzasadniający podjęcie procedury nadania stopnia doktora habilitowanego.

Jakub Kaczkowski otrzymał stopień doktora w 2011 r. za prace doktorską pod tytułem *Wpływ defektów na właściwości elektronowe i magnetyczne wybranych półprzewodników o strukturze wurcytu* po kierunku prof. dr hab. Andrzeja Jezierskiego. Cykl prac habilitacyjnych potwierdza ciągłość metodologiczną w postaci modelowania własności wybranych ciał stałych za pomocą metod DFT, jednak obliczenia te dotyczą materiałów o innej strukturze i innych własnościach, w tym Bi₂Te₃ oraz azotków i tlenków. Należy uznać że nastąpiła drastyczna zmiana tematu co wiązało się z istotnymi modyfikacjami dotyczącymi metodologii pracy badawczej. Prace związane z rozprawą habilitacyjną są powiązane tematycznie, dotyczą blisko spokrewnionej rodziny związków bizmutu, są więc naturalną podstawą do występowania o nadanie stopnia doktora habilitowanego.

Niezależnie od zajmowania się tym tematem dr Kaczkowski uzyskał i opublikował inne wyniki naukowe. Dr Kaczkowski był współautorem 8 publikacji przed uzyskaniem stopnia doktora oraz 24 publikacji po uzyskaniu stopnia doktora. W sumie daje to 32 publikacje w okresie 2008 – 2018, czyli około 10 lat. Publikacje te były cytowane 174 raz, indeks Hirscha wynosi 8. W sumie daje to niezły ale nie imponujący wynik. Zważywszy że są to publikacje teoretyczne, wynik należy uznać za dobry.

W cyklu prac H1 – H8 dr Kaczkowski zajmował się związkami BiGaO_3 , BiAlO_3 , BiFeO_3 , BiNiO_3 oraz BiPd_2O_4 i BiPtO_3 . Są to związki stosunkowo niedawno zsyntetyzowane, badane ze względu na ich własności piezo oraz ferroelektryczne, co prowadzi do szeregu ważnych technicznie zastosowań, w ultrasonografach, pamięciach ferroelektrycznych i in. Ponieważ stosuje się często związki zawierające ołów, co jest szkodliwe dla zdrowia, więc poszukiwane są inne materiały piezo- i ferroelektryczne, nie zawierające ołowiu. Do naturalnych kandydatów należą więc związki bizmutu. Związki bizmutu nie są wysoce szkodliwe dla zdrowia, są nawet stosowane jako leki, więc daje to nadzieje na ich szerokie stosowanie w technice. Dr Kaczkowski ułożył prace H1 – H8 chronologicznie, jednak przy ich omówieniu będę posługiwał się kluczem materiałowym.

W pracach H1 oraz H5 dr Kaczkowski zajmował się własnościami BiGaO_3 . Jest to temat stosunkowo nowy, pierwsza praca z obliczeniami *ab initio* na ten temat pojawiła się w 2007 roku. W sumie prac na temat obliczeń *ab initio* jest siedem, w tym dwie prace dr Kaczkowskiego. W innych pracach wyznaczono podstawowe własności fizyczne związku w tym strukturę krystalograficzną i stałe sieciowe, przerwę energetyczną i własności optyczne i termoelektryczne. Dr Kaczkowski dołożył do tego obliczenia dotyczące własności elektronowych, w tym przerwy energetycznej w zaawansowanych modelach obliczeniowych, w tym w hybrydowym modelu Heyd, Scuseria i Ernzerhof (HES) wykazując że BiGaO_3 jest w strukturze rombowej jest półprzewodnikiem o skośnej przerwie energetycznej równej 1,88 eV. Obliczył stabilność energetyczną związku w strukturach: jednoskośnej, tetragonalnej oraz rombowej. Najniższą energię ma odmiana rombowa, wyższą jednoskośna, a najwyższą tetragonalna. Otrzymał parametry sieciowe w dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi. W zależności od zastosowanego przybliżenia stałe sieciowe różniły się od wartości eksperymentalnych o 1% oraz 2.8% dla funkcjonu PBE oraz mniej niż 1% dla funkcjonu HSE. Jest to bardzo dobra zgodność. Otrzymał stałe elastyczne dla odmiany rombowej. Zostały również obliczone i przeanalizowane własności elektronowe BiGaO_3 . Wyzначył jakościowo charakter wiązań i wykazał związek tych własności ze stanami atomowymi poszczególnych atomów. Ponadto dr Kaczkowski otrzymał widma fononowe BiGaO_3 . W ramach ich analizy wykazał istnienie miękkiego modu drgań sieci co wskazuje na istnienie strukturalnego przejścia fazowego.

W pracy H5 autor zajął się badaniem własności ciśnieniowych BiGaO_3 . Wskazał że przybliżenie LDA błędnie wskazuje jako najbardziej stabilną fazę jednoskośną perowskitu podczas gdy przybliżenie GGA-PBE prawidłowo wskazuje fazę rombową piroksenu. Otrzymał przejścia fazowe podczas zwiększania ciśnień: z fazy rombowej piroksenu do fazy jednoskośnej perowskitu w ciśnieniu 3,5 GPa, do struktury romboedrycznej – przy 5,2 GPa, następnie do struktury rombowej perowskitu przy 7,4 GPa. Ciśnienie dla pierwszego z przejść wykazuje doskonałą zgodność z wynikiem eksperymentalnym 3,2 GPa, w drugim wynik doświadczalny jest 6,3 GPa, natomiast trzecie przejście jest w ciśnieniu 9,8 GPa. W sumie zgodność z wynikami doświadczalnymi jest stosunkowo dobra. Również zmiany objętości podczas przejść są w niezłej zgodności z eksperymentem. Autor sugeruje współistnienie trzech odmian krystalograficznych w ciśnieniu około 5 GPa, co daje interesujące możliwości. Wyniki te są do pewnego stopnia potwierdzone obserwacjami współistnienia fazy jednoskośnej i romboedrycznej w pokrewnym kryształ mieszanym $\text{BiFe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_3$. Ponadto autor otrzymał duże wartości polaryzacji elektrycznej stosując model Clausius-Mosotti, co daje możliwości zastosowań technicznych. W sumie autor w znaczący sposób zwiększył wiedzę o własnościach BiGaO_3 , co niewątpliwie wpłynie na rozwój tych badań w przyszłości.

Kolejnym układem badanym przez autora jest pokrewny kryształ BiAlO_3 . Również ten układ był badany metodami obliczeniowymi od 2007 roku. W sumie poświęcono temu układowi 17 prac, tzn. znacznie więcej. Dlatego też własności tego układu są znacznie lepiej zbadane. Do kompletu własności podobnie jak w przypadku BiGaO_3 , można dodać własności

wakansji tlenowych i domieszek ziem rzadkich oraz własności powierzchniowe. Autor dodał podobny zestaw własności jak w poprzednim przypadku: przerwa energetyczna w zaawansowanym modelu hybrydowym, stałe elastyczne oraz własności fononowe. Ponadto otrzymał ładunki Borna oraz wielkość polaryzacji elektrycznej. Nie zostały stwierdzone anomalie typu miękki mod w BiAlO_3 i związana z tym hipoteza o istnieniu strukturalnego przejścia fazowego. W sumie wyniki autora uporządkowały znaczny zakres wiedzy na temat tego związku i stanowią dobrą bazę dla przyszłych badań.

Kolejnym układem badanym przez autora razem ze współautorami był BiFeO_3 , będący przedmiotem prac H2, H3 i H8. Badania tego związku są znacznie bardziej zaawansowane, opublikowano 101 prac, poczynając od pierwszej opublikowanej w 2005 roku. W związku z tym jest dokładnie przebadany, i autorzy dołożyli tylko pewną część wiedzy na ten temat w swoich trzech pracach. W pracach H2, H3 i H8 badano tylko pewne struktury, te o grupie przestrzennej romboedrycznej, dwu rombów oraz jednoskośnej. Otrzymano podstawowe własności fizyczne, zgodne z doświadczeniem oraz wcześniejszymi pracami. Ponadto badania obejmowały zagadnienia domieszkowania pierwiastkami ziem rzadkich oraz roztworu stałego $\text{Bi}_x\text{Y}_{1-x}\text{FeO}_3$. Wyniki sugerują że podstawienie atomu ziem rzadkich w miejsce atomu bizmutu prowadzi do przejść fazowych z fazy romboedrycznej do fazy rombowej poprzez zmniejszenie różnic energii pomiędzy tymi odmianami. Wykazano że podstawienie atomu ziem rzadkich nie wpływa znacząco na własności ferroelektryczne kryształu. W przypadku roztworu itru następuje przejście fazowe przy 10% atomowych itru. Zbadano zachowanie energii tworzenia w funkcji stężenia itru i lantanu otrzymując niemonotoniczne zależności. Otrzymana zmiany entalpii w funkcji ciśnienia są również niemonotoniczne. Własności te mogą mieć duże znaczenie przy zastosowaniu związków opartych o BiFeO_3 w elektronice. W tym przypadku autorzy dołożyli istotny fragment tych własności do już istniejącej znacznej wiedzy na temat BiFeO_3 .

Ostatnią grupą materiałów badanych w rozprawie były BiNiO_3 oraz BiPd_2O_4 , badane w pracach H6 i H7. Związki te wykazują uporządkowanie ładunkowe. Związek BiNiO_3 został zsyntetyzowany stosunkowo niedawno w roku 2002 za pomocą metody wysokotemperaturowo-wysokociśnieniowej. W przypadku tego związku znalazłem trzy publikacje ab initio, w tym jedną autora. Dla odmiany w przypadku BiPd_2O_4 opublikowana została wyłącznie teoretyczna praca autora. W związku z tym prace autora dostarczają dominującej części wiedzy o tych układach. Oczywiście istnieją prace doświadczalne poświęcone BiNiO_3 . Prace autora dotyczyły szeregu własności, w tym własności elektronowych materiału, własności magnetycznych związanych z obecnością niklu w tym stanie podstawowego. Otrzymano strukturę pasmową materiału. Badając własności ciśnieniowe wykazano że w ciśnieniu 3,5 GPa zachodzi przejście od struktury trójskośnej do rombowej co wiąże się z zanikiem uporządkowania ładunkowego $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{NiO}_3$. Podobne zmiany zaobserwowano w przypadku domieszkowania lantanem. W badaniach eksperymentalnych fakt uporządkowania ładunkowego nie był dyskutowany. Podobne wyniki dotyczące uporządkowania ładunkowego otrzymano w pracy H8 dla BiPd_2O_4 . W tym przypadku uporządkowanie wynika z dwu położzeń atomów palladu w sieci. Uporządkowanie ładunkowe nie było badane eksperymentalnie gdyż materiał ten został otrzymany stosunkowo niedawno, w 2012 roku. Otrzymane wyniki są bardzo interesujące i będą stanowić impuls do badań tych materiałów w przyszłości.

W podsumowaniu przeglądu prac stwierdzam że autor otrzymał szereg interesujących i nowych wyników dotyczących nowych materiałów stosunkowo niedawno zsyntetyzowanych i badanych. Badania te przyczynia się do postępu prac badawczych nad tymi materiałami i do ich zastosowania w technice w przyszłości.

Otrzymane wyniki były prezentowane na międzynarodowych konferencjach naukowych. Dr Kaczkowski wygłosił 4 prezentacji ustnych oraz zaprezentował 28 plakatów.

Dr Kaczkowski jest również recenzentem w szeregu międzynarodowych czasopism naukowych.

Dr Kaczkowski kieruje jednym grantem NCN, oraz był wykonawcą (doktorantem) grantu promotorskiego. Odbił krótki jedno-miesięczny staż naukowy w Forschungszentrum Julich, Niemcy. Jest to bardzo dobry ośrodek badawczy o renomie światowej.

Podsumowując ocenę dorobku naukowego, organizacyjnego i dydaktycznego stwierdzam że dr Kaczkowski spełnia wymogi związane z uzyskaniem stopnia doktora habilitowanego. W związku z tym zgodnie z Art. 26 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dziennik Ustaw Nr 65 poz. 595 wraz ze zmianami w Dziennik Ustaw z 2005 roku Nr 164, poz. 1365, Dziennik Ustaw z 2016 poz. 882 i 1311 oraz Dziennik Ustaw z 2017r poz. 859) wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Molekularnej PAN o dopuszczenie dr Jakuba Kaczkowskiego do dalszego postępowania kwalifikacyjnego w celu nadania stopnia doktora habilitowanego nauk fizycznych.

St. Krukowski

Prof. dr hab. Stanisław Krukowski

Warszawa 24.02.2020