

Prof. Dr hab. Adam Pietraszko  
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych  
Polskiej Akademii Nauk, Wrocław

## **Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Marcina Kryńskiego pt.**

### **„Density Functional Theory Studies of Structure and Oxygen Diffusivity in $\delta$ – Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Type Compounds”**

**Praca wykonana na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej  
W 2015 roku**

Ocena ogólna

Przesłana do recenzji praca doktorska, napisana w języku angielskim, zawiera wyniki zastosowania metod *ab initio* do badań dwóch przewodników superjonowych Bi<sub>3</sub>YO<sub>6</sub> oraz Bi<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>. Praca pt. **„Density Functional Theory Studies of Structure and Oxygen Diffusivity in  $\delta$  – Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Type Compounds”** wykonana została przez mgr inż. Marcina Kryńskiego w Zakładzie IV Joniki Ciała Stałego Politechniki Warszawskiej pod opieką prof. dr hab. Franciszka Kroka. Tematyka rozprawy doktorskiej leży w podstawowym nurcie badań prowadzonych przez zespół naukowców tego Zakładu nad właściwościami kryształów przewodników jonowych typu  $\delta$  – Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, w tym dwóch przewodników superjonowych Bi<sub>3</sub>YO<sub>6</sub> i Bi<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>. We wcześniejszych pracach zespołu oznaczone zostały struktury krystaliczne, właściwości elektryczne, parametry migracji jonów jak i inne właściwości fizykochemiczne w szerokim zakresie temperatury: ( „Correlation of defect structure and ionic conductivity in delta-phase solid solutions in the (Bi<sub>3</sub> Nb O<sub>7</sub>) - (Bi<sub>3</sub> Y O<sub>6</sub>) system”, ( *Solid State Ionics* 2006r 177 1761 1765 Abrahams, I.;Kozanecka-Szmigel, A.;Krok, F.;Wrobel, W.;Chan, S.C.M.;Dygas, J.R.).

W ramach studium doktoranckiego mgr Marcin Kryński brał czynny udział w tych pracach.

Pracę magisterską mgr Marcin Kryński wykonał na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej, a od roku 2010 jest doktorantem na tym Wydziale. W tym okresie wyniki swoich badań opublikował w 5 pracach wielo-autorskich w czasopismach o obiegu międzynarodowym:

I.M. Kryński, W.Wrobel, C.E.Mohn, J.R. Dygas, M.Malys, F. Krok, I. Abrahams: *Trapping of oxide ions in  $\delta$ -Bi<sub>3</sub>YO<sub>6</sub>*, **Solid State Ionics** **264** (2014) 49-53

2.M. Krynski, W. Wrobel, J.R. Dygas, J. Wrobel, M.Malys, P. Śpiewak, K.J. Kurzydłowski, F. Krok, I. Abrahams: *Ab-initio molecular dynamics simulation of  $\delta$ -Bi<sub>3</sub>YO<sub>6</sub>*, **Solid State Ionics**, **245-246** (2013) 43 – 48

3.M.Leszczynska, X. Liu, W. Wrobel, M. Malys, M. Krynski, S.T. Norberg, S. Hull, F. Krok, I. Abrahams: *Thermal Variation of Structure and Electrical Conductivity in  $Bi_4YbO_{7.5}$* , **Chem. Mater.** **29** (2013) 326-336

4.M. Struzik, M. Malys, M. Krynski, M. Wojcik, J. Dygas, W. Wrobel, F. Krok, I. Abrahams: *Structural and electrical behavior in  $Bi_{14}YO_{22.5}$* , **Journal of Materials Chemistry A**, w druku.

5.M. Krynski, W. Wrobel, J. R. Dygas, M.Malys, F. Krok and I. Abrahams: *An ab initio study of oxide ion dynamics in type-II  $Bi_3NbO_7$* , **Journal of Materials Chemistry A**, w druku.

Publikacje 1, 2 oraz 5 zawierają wyniki badań prezentowanych w rozprawie doktorskiej i w których doktorant jest pierwszym autorem. Wyniki swoich badań doktorant prezentował także na konferencjach krajowych i zagranicznych w formie prezentacji ustnej (5 razy) oraz w formie posterów (3 razy).

Jonowe przewodniki tlenowe budzą szerokie zainteresowanie, jako elektrolity stałe w związku z licznymi zastosowaniami w praktyce zwłaszcza w bateriach paliwowych. Kryształy  $\delta$ - $Bi_2O_3$  oraz kryształy  $(Bi_2O_3)_{1-x}(Y_2O_3)_x$  i  $(Bi_2O_3)_{1-x}(Nb_2O_5)_x$  należą do jonowych przewodników tlenowych o wysokim przewodnictwie np. rzędu  $1 \text{ S/cm}^2$  w 800K dla fazy  $\delta$ - $Bi_2O_3$ . Domieszkowanie atomami Yt lub Nb związku  $Bi_2O_3$  poszerza zakres istnienia fazy  $\delta$ - $Bi_2O_3$  do niższych temperatur. Kryształy o podstawieniu 25% ( $Bi_3YO_6$  i  $Bi_3NbO_7$ ) zostały wybrane przez autora rozprawy do badań metodami symulacji komputerowej. Badane kryształy  $Bi_2O_3$  w fazie regularnej  $\delta$  mają strukturę typu fluorytu opisaną grupą przestrzenną Fm-3m. Wysokie przewodnictwo kryształów  $\delta$ - $Bi_2O_3$  związane jest prawdopodobnie z wysoką polaryzowalnością kationów Bi jak i z wysoką koncentracją luk tlenowych w strukturze. W zależności od modelu struktury atomy tlenu mogą obsadzać w strukturze krystalicznej pozycje równoznaczne (Wyckoffa) typu 8c, z dwoma lukami lub z wszystkimi pozycjami z obsadzeniem statystycznym (75%), mogą one zajmować także pozycje 32f z obsadzeniem 18.75% oraz pozycje 48i. W ostatnich latach badania *ab initio* kryształów  $\delta$ - $Bi_2O_3$  przeprowadziło wiele zespołów badawczych na świecie, między innymi Mohan Chris E W pracach cytowanych poniżej przebadał on strukturalne i dynamiczne właściwości kryształów  $Bi_2O_3$  wykorzystując „Born–Oppenheimer ab initio molecular dynamic”:

1. **Ab initio molecular dynamics simulations of oxide-ion disorder in the  $\delta$ - $Bi_2O_3$** , PHYSICAL REVIEW B **80**, 024205 (2009),

2. **Oxide-Ion Disorder Within the High Temperature Phase of  $Bi_2O_3$** , PRL **102**, 155502 (2009) PHYSICAL REVIEW LETTERS.

Ocena rozprawy

Literatura cytowana w rozprawie zawiera 90 pozycji. Rozprawa doktorska o objętości 133 stron podzielona została na 6 rozdziałów. W pierwszej części zawiera ona streszczenie w



języku polskim i angielskim oraz wprowadzenie do badań eksperymentalnych przewodników szybkich jonów i teorii przewodnictwa jonowego. W kolejnym rozdziale omówiono właściwości struktury krystalicznej oraz defektów w wyjściowych kryształach  $\delta$  –  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  oraz w badanych związkach  $\text{Bi}_3\text{YO}_6$  i  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ . Część trzecia i czwarta zawierają dane dotyczące teorii metod *ab initio* oraz opis metod symulacji komputerowych. Dla pełniejszego zrozumienia obliczeń metodą funkcjonału gęstości elektronowej (DFT) autor krótko prezentuje przybliżenie Borna-Oppenheimera, równania Kohma-Shama, a także metodę pseudo-potencjału. Do symulacji komputerowych autor rozprawy używał pakietu VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), a obliczenia w znacznym stopniu zostały wykonane w Interdyscyplinarnym Centrum Obliczeniowym na Uniwersytecie Warszawskim. Do obliczeń metodą symulacji molekularnej dynamiki (MD), jako początkowych parametrów strukturalnych użyto danych eksperymentalnych z pomiarów XRD oraz neutronowych. Obliczenia zostały wykonane dla super komórki  $2 \times 2 \times 2$ , w przypadku  $\text{Bi}_3\text{YO}_6$  z 80 atomami i dla  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  z 88 atomami, w zakresie od  $700^\circ\text{C}$  do  $1100^\circ\text{C}$ . W czwartym rozdziale autor opisuje również algorytmy stosowane w analizie danych jak radialne (RDF) i kątowe (ADF) funkcje korelacji par, algorytmy do analizy wysokości barier energetycznych przy migracji jonów tlenu. Autor omawia także algorytm Badera, który wykorzystał do oznaczenia ładunku jonów.

Rozdział V zawiera wyniki obliczeń dotyczących związku  $\text{Bi}_3\text{YO}_6$  (uzyskanych z obliczeń *ab initio* (DFT, MD)). A rozdział VI został poświęcony kryształom  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ .

Struktura krystaliczna  $\text{Bi}_3\text{YO}_6$  już w temperaturze pokojowej należy do układu regularnego z strukturą typu  $\delta$  –  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i jest wysoce zdefektowana. Badania geometrii położenia jonów tlenu dla tego związku pokazały zgodność z modelem Gattwa i Willsa (atomy tlenu rozłożone statystycznie w pozycjach 8c i 32f). Symulacje potwierdziły koordynację tetraedryczną dla jonów tlenu. Wykazały one także, że bariera energetyczna dla przeskoku wzdłuż kierunku  $\langle 110 \rangle$  jest wyższa niż dla kierunku  $\langle 100 \rangle$ . Obliczenia pokazały także, że prawie nie ma wpływu temperatury na energię tych barier (wysokość tych barier wynosi odpowiednio 0.86eV oraz 0.44eV). Trajektorie przeskoku jonów tlenu otrzymane z obliczeń MD odkryły, że 95% przeskoków zachodzi w kierunku krystalograficznym  $\langle 100 \rangle$ , 5% w kierunku  $\langle 110 \rangle$ , a 1% w kierunku  $\langle 111 \rangle$ . I tu nie stwierdzono znacznego wpływu temperatury (obliczenia były prowadzone dla zakresu temperatur od  $700^\circ\text{C}$  do  $1000^\circ\text{C}$ ).

Podobne obliczenia autor wykonał dla związku  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ . Obliczenia wykonano dla struktury typu II tego związku, wykazały one dwukrotnie mniejszą koncentrację luk



tlenowych w porównaniu z  $\text{Bi}_3\text{YO}_6$ . Kryształy  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  wykazują wielokrotnie niższe przewodnictwo jonowe w porównaniu z  $\text{Bi}_3\text{YO}_6$ . W wysokich temperaturach w kryształach  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  pojawia się wysokie nieuporządkowanie w podsieci tlenowej i w fazie regularnej typu  $\delta$  jony tlenu obsadzają nie tylko pozycje równoznaczne 8c i 32f, ale także pozycje 48i. Niestety to wysokie nieuporządkowanie nie przekłada się na wzrost przewodnictwa jonowego. Symulacje komputerowe wykazały, że podobnie jak w kryształach z itrem przy przeskokach jonów tlenu bardziej preferowany jest kierunek  $\langle 100 \rangle$  niż  $\langle 110 \rangle$ , a energia barier wynosi odpowiednio 0.38eV i 0.59eV. Wykorzystując w metodzie DFT możliwość obliczeń gęstości elektronowej autor przeprowadził badania struktury elektronowej obu związków i wykazał istnienie charakterystycznego orbitalu dla kationu bizmutowego związanego z wolną parą elektronową  $6s^2$  ulokowanej w kierunku luki tlenowej. Analiza gęstości elektronowej potwierdziła istnienie wiązań kowalencyjnych pomiędzy atomami tlenu i bizmutu oraz wiązań jonowych pomiędzy atomami itru z tlenem jak i niobu z tlenem.

Symulacje trajektorii migracji jonów tlenu pokazały preferowany kierunek  $\langle 100 \rangle$  dla obu związków oraz kierunek uporządkowania luk tlenowych w kierunku  $\langle 110 \rangle$  dla kryształu z Y oraz kierunek  $\langle 111 \rangle$  dla związków domieszkowanych Nb. Autor pokazał również, że stopień obsadzenia oraz czas przebywania jonów tlenu rośnie, jeżeli rośnie liczba jonów domieszki w otoczeniu tlenu. Autor stwierdził, że w obu związkach występują różne mechanizmy pułapkowania jonów tlenu. W  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  proces pułapkowania jonów tlenu zachodzący w otoczeniu jonów Nb powoduje tylko lokalne przeskoki jonów tlenu wokół jonów Nb, co zmniejsza daleko zasięgową dyfuzję jonów tlenu.

Ostatnia część rozprawy zawiera zwięzłe konkluzje wynikające z przeprowadzonych badań metodami *ab initio*.

#### Podsumowanie.

Autor w rozprawie oszczędnie dokonuje porównań wartości parametrów charakteryzujących właściwości otrzymanych z symulacji komputerowych z wielkościami tych parametrów zmierzonych eksperymentalnie.

Oba związki pokazują Arrheniusowski typ zależności temperaturowej współczynnika dyfuzji z energiami aktywacji 0.48eV dla  $\text{Bi}_3\text{YO}_6$  i 1.6eV dla  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ . Interesującym faktem jest, że wyliczona energia aktywacji dla związku  $\text{Bi}_3\text{YO}_6$  jest niższa od wyznaczonej eksperymentalnie (0.61eV). W przypadku  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  jest odwrotnie (exp. 0.86eV).

Rozprawa napisana jest przejrzyście i starannie, choć autor nie unikną drobnych błędów językowych i pomyłek w tekście polskim i angielskim. Błędy te nie wpływają na wysoką ocenę rozprawy.

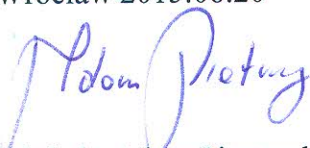
W podsumowaniu chciałbym zauważyć, że praca doktorska mgr Marcina Kryńskiego dotycząca niezwykle interesujących kryształów, jakimi są superjonowe przewodniki typu  $\text{Bi}_3\text{YO}_6$  i  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ , wnosi wiele nowych informacji dotyczących mechanizmu migracji jonów tlenu i struktury rozkładu defektów uzyskanych przy zastosowaniu metodą *ab initio*. Autor wykazał się dobrym opanowaniem metod symulacji komputerowych *ab initio* (metod funkcjonału gęstości elektronowej (DFT), molekularnej dynamiki (MD) i innych metod obliczeniowych), a także sporą wiedzą dotyczącą fizyki przewodnictwa jonowego.

Uzyskane przez autora wyniki w znaczącym stopniu uzupełniają wiedzę pozyskaną z danych eksperymentalnych i wyjaśniają po części wysokie przewodnictwo jonowe w badanych związkach.

W związku z powyższym stawiam wniosek o dopuszczenie mgr inż. Marcina Kryńskiego do kolejnych etapów procedury nadania stopnia doktora z zakresu fizyki.

W związku z wysokim poziomem ocenianej rozprawy stawiam wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr inż. Marcina Kryńskiego pt. **„Density Functional Theory Studies of Structure and Oxygen Diffusivity in  $\delta$  –  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  Type Compounds”**. Praca spełnia wymogi ustalone przez Radę Wydziału Fizyki dla wyróżnień prac doktorskich. Doktorant jest współautorem 5 publikacji, występował z licznymi prezentacjami na międzynarodowych konferencjach, jest on także aktywnym uczestnikiem badań naukowych prowadzonych przez zespół Zakładu Joniki Ciała Stałego.

Wrocław 2015.08.20



Prof. dr hab. Adam Pietraszko