

Łódź, dnia 20.12.2023

dr hab. Paweł Kowalczyk, prof. UŁ
Kierownik Katedry Fizyki Ciała Stałego
Uniwersytet Łódzki
ul. Pomorska 149/153
90-236 Łódź
pawel.kowalczyk@uni.lodz.pl

Ocena rozprawy doktorskiej mgr Agnieszki Pawłowskiej

pt. „New type of organic memristive devices – principles of operation and possible application”

W przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej wykonanej pod kierunkiem prof. dra hab. Jakuba Rysza z Uniwersytetu Jagiellońskiego, mgr Agnieszka Pawłowska podejmuje tematykę związaną z badaniami organicznych urządzeń memrystywnych. W moim odczuciu materiał eksperymentalny zawarty w dysertacji jest bardzo bogaty a eksperymenty zostały bardzo dobrze przemyślane i metodycznie przeprowadzone. Z informacji zawartych na początku rozprawy wynika, iż pani Agnieszka Pawłowska jest współautorką 4 prac z czego 2 zostały już opublikowane w czasopismach naukowych, jedna dostępna jest jako preprint w arXiv a czwarta umieszczona została na liście prac z adnotacją, że jest preprintem. W jednym z tych preprintów (umieszczonym w arXiv) Doktorantka jest pierwszym Autorem i w pracy tej zebrane zostały wyniki dyskutowane w rozprawie doktorskiej. Wyniki swoich badań Autorka dysertacji prezentowała na dwóch konferencjach naukowych w tym na jednej w formie wystąpienia ustnego.

Dysertacja napisana została w języku angielskim i podzielona na dziewięć rozdziałów. W rozdziale pierwszym Autorka po krótkim wstępie przedstawia motywację związaną z podjętą tematyką badawczą. W moim odczuciu rozdział ten jest bardzo trudny w odbiorze ponieważ dość szeroko dyskutowane są w nim wyniki wstępne bez szerszego zarysowania tła prowadzonych badań. Poprawny wstęp wprowadzający w tematykę pracy przedstawiony został w rozdziale drugim. W rozdziale trzecim Autorka rozprawy przedstawia opis wykorzystanych technik pomiarowych oraz zastosowane materiały. W rozdziale czwartym Doktorantka skupia się na badaniach interakcji warstwy półprzewodzącej R-P3HT i izolującej P4VP. Z kolei rozdział piąty poświęcony został opisowi procesów odpowiedzialnych za działanie wytworzonych urządzeń. W rozdziale szóstym zbadana została odpowiedź wytworzonych układów na sygnały o różnym kształcie i zmiennej podstawie czasowej. W kolejnym rozdziale Doktorantka skupiła się na rozpoznaniu możliwości manipulowania obserwowanym zjawiskiem przełączania rezystywnego przez zastosowanie jonów o różnych rozmiarach będących dodatkami w jednej z warstw wytwarzanych urządzeń. W ostatnim, ósmym rozdziale, z kolei próbuje zweryfikować możliwość zastosowania wytworzonych układów do generacji liczb losowych i jako sztuczne perceptrony. Pracę kończą podsumowanie zawarte w rozdziale dziewiątym, spis literatury liczący 101 pozycji oraz podziękowania za finansowanie badań dla Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej oraz Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Stronę formalną przedstawionej do recenzji rozprawy oceniam dobrze. Praca jest bardzo estetyczna a rysunki dobrej jakości i czytelne. Wydaje mi się, że niektóre sekcje w pracy mogłyby zostać ułożone nieco inaczej a w szczególności wyniki wstępne i motywacja powinny być przedstawione po rysie historycznym przedstawionym w rozdziale drugim. Sądzę również, że należałoby poświęcić osobny podrozdział omówieniu postulowanego modelu fizycznego opisującego procesy odpowiedzialne za powstawanie pętli histerezy w rejestrowanych krzywych prąd-napięcie (w skrócie I-V). Pozwoliłoby to czytelnikowi na łatwiejsze przyswojenie koncepcji postulowanej przez Doktorantkę. Jednocześnie doskonale rozumiem formę na jakiej oparła się pani Agnieszka Pawłowska w swojej rozprawie – każdy kolejny eksperyment dostarczał pewnych przesłanek wskazujących na poszczególne elementy postulowanego modelu fizycznego. Taka forma jest w moim odczuciu bardzo dobra dla czytelnika znającego tematykę jednak utrudnia zrozumienie tekstu komuś słabiej zorientowanemu w obszarze badawczym uprawianym przez Doktorantkę. Brak takiego osobnego podrozdziału systematyzującego obserwacje jest moim największym zarzutem do formalnej strony pracy. W trakcie lektury dostrzegłem również kilka innych drobnych uchybień wymienionych poniżej:

- Brak konsekwencji w stosowanym separatorze dziesiętnym – niekiedy kropka a niekiedy przecinek (np. drugi akapit na stronie 40).
- Na stronie 44 w drugim akapicie Doktorantka zapisuje grubość warstwy jako 44(15) nm. Jest to prawdopodobnie błąd.
- Oznaczenia osi na rysunkach 4.3 (str. 46) i 4.5 (str. 47) są bardzo małe i na jednym z rysunków oś Z nie została oznaczona.
- Na stronie 51 Autorka wprowadza hipotezę dalekozasięgowych oddziaływań (long-range interaction hypothesis) jednak pojęcie to nie jest wyjaśniane na poprzedzających stronach (z pominięciem Abstraktu) co utrudnia zrozumienie tekstu.
- Autorce zdarza się również używać w legendach na rysunkach skrótowe zapisy wykorzystywanych materiałów np. na rysunku 5.3b (strona 62) czy też 5.6 (str. 65) R-P3HT jest zapisane jedynie jako P3HT.
- Niektóre rysunki są nieco za szerokie i wykraczają poza prawy margines – np. Rys. 4.10, 5.5-5.9, 5.12.
- Na stronie 67 jest błędne odwołanie do rysunku 5.6 gdy tymczasem powinno być do rysunku 5.7.
- Na tej samej stronie Autorka najprawdopodobniej mylnie odwołuje się do rysunków 5.7a i 5.7b.
- Podpis pod rysunkiem 5.8 sugeruje, że jest to rysunek 58 (zabrakło kropki między numerem rozdziału a kolejnym numerem rysunku).
- Ostatnie zdanie pierwszego paragrafu ze strony 124 wskazuje na obecność w pracy pewnych danych, które w trakcie edycji pracy najprawdopodobniej zostały usunięte.

Merytoryczną stronę pracy oceniam wysoko. W rozdziale 3 Autorka opisuje zastosowane materiały i techniki pomiarowe. Na szczególną pochwałę zasługuje tu dogłębna analiza powtarzalności metod preparatyki i wskazanie konieczności wykorzystania narzędzi wykonanych ze szkła, które zapewnia znacznie większą powtarzalność eksperymentów.

W rozdziale czwartym Doktorantka skupiła się na opisie oddziaływania między warstwami półprzewodnikową i organiczną. W pierwszej kolejności opisane zostały próby separacji warstw z wykorzystaniem 5 i 9 nm Al_2O_3 oraz ich badania SIMS a następnie badania SEM dla grubości tlenku wynoszącego 44 nm. W pierwszej części tego rozdziału Autorka konkluduje, że próbka z warstwą

separującą o grubości 9 nm zapewnia odizolowanie warstw. Autorka jasno pokazuje wzrost przewodnictwa w budowanych urządzeniach po naniesieniu warstwy izolującej P4VP oraz dalszy wzrost po naniesieniu CoBr_2 . Przedstawione wyniki są przekonujące i jednocześnie świadczą o systematycznym podejściu Doktorantki do prowadzenia prac eksperymentalnych. Zabrakło mi jednak w tym rozdziale szerszej dyskusji hipotezy daleko zasięgowego oddziaływania między warstwami a co za tym idzie próby wyjaśnienia zmian przewodnictwa.

W rozdziale piątym Autorka opisuje szereg eksperymentów mających na celu potwierdzić postawioną hipotezę o wpływie jonów na zmianę przewodnictwa z liniowego na nieliniowe i pojawienia się efektów przełączania rezystywnego. Jest to bardzo ciekawa część pracy po raz kolejny wskazująca na przemyślane i systematyczne podejście do zrozumienia zachodzących w badanych próbkach zjawisk. W moim odczuciu szczególnie istotne są tu konkluzje podane w pięciu punktach na stronie 66 dysertacji, które są próbą wyjaśnienia obserwowanych zjawisk. Rozdział ten kończą dwa modele teoretyczne opisujące zaproponowaną hipotezę. Pierwszy z tych modeli bardziej dokładnie opisuje postulowany wpływ jonów na przewodnictwo jednak uzyskane wyniki symulacji w niewielkim stopniu zgadzają się z eksperymentem. Należy tu jednak podkreślić, że model replikuje histerezę obserwowaną w krzywych I-V. Z kolei wyniki uzyskane za pomocą drugiego z modeli dużo lepiej zgadzają się z eksperymentem, jednak ze względu na poczynione założenia model ten może być używany jedynie do jakościowego opisu obserwowanych zjawisk.

W rozdziale szóstym Doktorantka skupiła się na badaniach odpowiedzi wytworzonych układów w zależności od kształtu podanego sygnału napięciowego i jego częstotliwości. W szczególności badania częstotliwościowe pokazały, że silniejsze efekty przełączania rezystywnego obserwowane są dla stosunkowo niskich częstotliwości. Podano tu wyjaśnienie wskazujące na zjawisko dyfuzji jonów, które przy wysokich częstotliwościach nie zachodzą tak efektywnie a tym samym pętle histerezy zanikają gdy tymczasem przy niskich częstotliwościach są wyraźnie widoczne. W drugiej części tego rozdziału Doktorantka wykorzystwała swój jakościowy model do symulowania wyników podobnych do tych uzyskanych w eksperymentach.

W rozdziale siódmym Doktorantka opisała wstępne wyniki eksperymentów związanych z dodawaniem innego typu jonów do warstwy PSS w budowanych urządzeniach. Jak sama Autorka twierdzi wyniki te wymagają dalszych prac eksperymentalnych ale pewne zależności potencjalnie mogą być odczytane z tych pierwszych badań. W szczególności wydaje się, że rozmiar jonów wpływa na ich ruchliwość w matrycy PSS a tym samym na obserwowane zależności I-V.

W rozdziale ósmym zbadane zostały możliwe wykorzystania wytworzonych urządzeń charakteryzujących się obecnością pętli histerezy dla krzywych I-V. Doktorantka pokazuje, że najprawdopodobniej urządzenia te nie będą mogły być wykorzystane do generacji liczb losowych ze względu na zależność wartości płynącego prądu w danym momencie czasowym od tych płynących przez układ w przeszłości. Wydaje się jednak, że możliwe jest wykorzystanie zbudowanych modułów jako perceptronów.

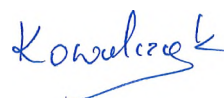
W trakcie lektury przedstawionej do recenzji pracy nasunął mi się szereg uwag i pytań, które wymienione są poniżej:

- Na stronie 42 rozprawy Autorka omawia wzrost warstwy separującej Al_2O_3 . Założyła tam liniową zależność grubości od czasu pylenia. Założenie to bazuje na trzech punktach pomiarowych a co więcej wolny parametr b jest większy od zera co jest niezgodne z intuicyjnym założeniem, że dla czasu pylenia wynoszącego zero sekund spodziewana grubość warstwy wynosi zero nanometrów. Czy Autorka rozważyła inne typy krzywych opisujących obserwacje eksperymentalne?
- Wyniki przedstawione w rozdziale 4 wydają się pozostawać w sprzeczności z wynikiem pokazanym na rysunku 1.3 w rozdziale 1 (strona 5). W rozdziale 1 pokazane zostało, że wzrost grubości izolatora P4VP zmniejsza przewodnictwo (ekstrapolując przedstawioną krzywą do zera spodziewać się można znacznego spadku rezystancji) natomiast w moim odczuciu wyniki pokazane w rozdziale 4 sugerują, że obecność P4VP jednak wpływa na wzrost przewodności. Z czego mogą wynikać te różnice w uzyskanych wynikach?
- Rysunek 5.3b (strona 62): jaka jest przyczyna powstania nieznacznych nieliniowości w pokazanej krzywej I-V?
- Rysunek 7.3 (strona 106), 7.4 (strona 108), drugi akapit na stronie 107: dlaczego pierwszy przebieg przedstawiony na rysunku 7.3 jest różny od pierwszego przebiegu z rysunku 7.4b. Wskazuje to na całkowicie inaczej działające urządzenia testowane w tych dwóch eksperymentach a w szczególności na różne przewodnictwo próbek zawierających Br-.
- Autorka komentuje obserwacje związane z pojawiającymi się zaburzeniami w krzywych $I(t)$ dla małych napięć na stronie 123 i sugeruje, że może to być związane z propagacją zniekształceń (distortions) między połączonymi szeregowo urządzeniami. Wyjaśnienie to jest bardzo enigmatyczne i ja go nie rozumiem. Poprosiłbym tu o szerszy komentarz dotyczący możliwych kanałów propagacji zniekształceń. Komentarz w podobnym tonie pojawia się również na stronie 124 w ostatnim zdaniu drugiego akapitu i dotyczy urządzeń połączonych równolegle.
- Punkt 2, strona 150: Autorka podsumowując swoją pracę stwierdza, że transport jonów w warstwie PSS wpływa na przewodnictwo warstwy R-P3HT. W pracy zabrakło mi wyjaśnienia podstaw fizycznych zachodzącego zjawiska.

Podsumowanie

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Agnieszki Pawłowskiej związana jest z badaniem procesów przełączania rezystywnego w organicznych urządzeniach budowanych w oparciu o półprzewodnik R-P3HT. Rozprawa przygotowana przez mgr Agnieszkę Pawłowską stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i wskazuje jednoznacznie o dogłębnej wiedzy w dyscyplinie oraz o zdolności do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktorantkę. Niewielkie uchybienia edytorskie występujące w rozprawie nie wpływają znacząco na jej poziom naukowy i mają jej pozytywną ocenę. Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Agnieszki Pawłowskiej spełnia warunki stawiane przez Ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce i wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do publicznej obrony rozprawy.

dr hab. Paweł Kowalczyk, prof. UŁ



Dokument podpisany
przez Paweł Kowalczyk
Data: 2023.12.20
18:26:45 CET