



UNIwersytet
WARSAWSKI
Wydział Chemii



dr hab. Paweł W. Majewski, prof. ucz.

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa
pmajewski@chem.uw.edu.pl

Warszawa, 1 marca, 2024

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

mgr Agnieszki Pawłowskiej

pt. „*New type of organic memristive devices – principles of operation and possible application*”
przygotowanej pod opieką prof. Jakuba Rysza
na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego

Cele i pytania badawcze

Praca doktorska mgr Pawłowskiej poświęcona jest badaniom nad urządzeniem memrystywnym, składającym się z półprzewodzącego polimeru (P3HT) będącego warstwą aktywną urządzenia oraz, odizolowanego od niego warstwą dielektryka, polarnego polimeru (P4VP) będącego wraz z rezerwuarem jonów (kompleks Co(II) i jonomer PSS) na jego powierzchni modulatorem przewodnictwa memrystora.

Celem Autorki było zbadanie zasady działania nowego typu organicznego memrystora oraz scharakteryzowanie jego reakcji na różne bodźce. We wstępie pracy Autorka postawiła szereg pytań badawczych mających na celu zrozumienie działania oraz weryfikację potencjału zastosowań badanego urządzenia. Pytania badawcze dotyczyły: interakcji pomiędzy P3HT a P4VP i ich wpływu na przewodnictwo urządzenia, zasady działania badanego systemu, wpływu domieszkowania jonowego na działanie urządzenia, sposobu reagowania urządzenia na różnorodne bodźce, możliwości matematycznego opisu procesów zachodzących w urządzeniu, budowania połączeń między urządzeniami oraz możliwości emulacji niektórych funkcji neuronalnych za pomocą układu memrystorów lub ich modelu. Rozważania te miały na celu nie tylko zrozumienie fundamentalnych właściwości nowego typu urządzeń memrystywnych, ale także ocenę ich potencjalnych aplikacji w przyszłych. technologiach obliczeniowych m.in. możliwości uniknięcia ograniczenia von Neumanna. Centralnym punktem pracy jest analiza organicznego półprzewodnikowego urządzenia memrystywnego pracującego w konfiguracji tranzystora polowego, które charakteryzuje się unikalną zasadą działania, opartą na oddziaływaniach dalekiego zasięgu pomiędzy jonami w matrycy polimerowej a polem elektrycznym. Badania skupiły się na zasadzie działania, charakterystyce i dynamice procesów zachodzących w układzie z różnymi rodzajami jonów, co pozwoliło na stworzenie modelu fenomenologicznego odzwierciedlającego kluczowe cechy funkcjonalne memrystora. Praca zakończyła się badaniem potencjalnych zastosowań urządzeń memrystywnych w układach neuromorficznych, prezentując je jako obiecujące komponenty dla przyszłych jednostek obliczeniowych.



Treść pracy

Praca podzielona jest na 9 rozdziałów. Układ treści głównych rozdziałów pracy jest logiczny i schematyczny w sensie układu treści. Oprócz rozdziałów wstępnych (1 i 2) oraz krótkiego Rozdziału 3 omawiającego materiały i ogólnie techniki badawcze, Autorka zdecydowała się zaopatrzyć każdy z rozdziałów w osobny wstęp, omówienie streszczające jego treść i dodatkowe, szczegółowe omówienie prezentowanych technik i materiałów. Moim zdaniem jest to trafne rozwiązanie, pozwalające na płynne czytanie i analizę treści pracy bez konieczności wertowania tekstu.

Przyznam, że pewnym zaskoczeniem była dla mnie treść Rozdziału 1. W miejsce typowego wprowadzenia (Introduction), w którym spodziewałem się znaleźć omówienie działania i przegląd organicznych memrystorów, Autorka, po krótkim omówieniu ograniczenia von Neumanna i wykorzystania memrystorów w obliczeniach neuromorficznych, przedstawia bezpośrednio swoje wyniki. Jak się domyślam, jest to zabieg celowy, mający na celu szybkie przedstawienie odkrycia prezentowanego w pracy mające zachęcić do dalszej lektury. O ile można zrozumieć motywację Autorki stojącą za tą decyzją, pewien niedosyt u osób niezajmującej się daną tematyką, może pozostawiać brak odniesienia prezentowanych na wstępie wyników do stanu wiedzy i przykładów z literatury, szczególnie jeśli pada tu stwierdzenie: „*It is also noteworthy to notice the direction of conductance changes, as indicated by arrows, which is very uncommon*” i podobne w abstrakcie tj. „*extraordinary principle of operation*”. Nasuwają one automatycznie pytanie o to, na czym polega niezwykłość zmian przewodnictwa a jakiego typu zmiany byłyby typowe. Należy zaznaczyć, że informacja o tym, jak funkcjonują dotychczas odkryte i opisane memrystory oraz ich zwięzły przegląd znajdują się w kolejnym, ciekawym i bardzo dobrze opracowanym Rozdziale 2. Rozdział ten zawiera też informacje dotyczące modeli plastyczności pojedynczych neuronów i sieci neuronowych w odpowiedzi na sekwencyjnie docierające bodźce.

Rozdział 3, oprócz wspomnianego już opisu materiałów i metod badawczych, zawiera szczegółowy opis konstrukcji tranzystora i jego charakteryzacji na poszczególnych etapach powstawania, co jest niewątpliwym atutem tej pracy. Ta wyróżniająca dbałość o szczegóły eksperymentalne – przytoczę tu choćby porównanie sposobów przygotowania oczyszczenia podłoża z elektrodami – jest cennym elementem pracy stanowiącym świetny wstęp dla osób, które chciałyby powtórzyć lub kontynuować badania Autorki. Innym ciekawym przykładem, są wyniki jasno wykazujące zmiany przewodnictwa warstw P3HT w zależności od materiału strzykawkki lub pipety i czasu przechowywania roztworu użytego do nakrapiania materiału w procesie powlekania obrotowego. Warto byłoby w tym miejscu zastanowić się nad typem tworzywa, z którego wykonana była strzykawka i jej tłok i ich rozpuszczalnością w DCB, niemniej opisów tego typu intrygujących wyników trudno szukać w typowych publikacjach a niekiedy są zwyczajnie pomijane.

W Rozdziale 4 Autorka przedstawia charakterystykę morfologiczną (SEM) i wyniki profilowania składu chemicznego warstw memrystora techniką TOF-SIMS a także wyjaśnia kluczową rolę warstwy Al_2O_3 pomiędzy warstwa aktywną (P3HT) a jonoforową (P4VP) pełniącą rolę bariery dielektrycznej eliminującej przepływ ładunku pomiędzy warstwami.



Rozdział 5, 6 i 7 stanowią rdzeń pracy i zawierają charakteryzację funkcjonalną urządzenia skonstruowanego przez Autorkę poddawanego testom w różnych warunkach pracy. Doktorantka posłużyła się w tym celu kilkoma różnymi technikami pomiarowymi stosowanymi w zróżnicowanych wariantach pomiarowych. Wymienię tylko najważniejsze z nich takie jak pomiary przewodnictwa w trybie stałoprądowym w funkcji temperatury, spektroskopię impedancyjną, pomiar czasów relaksacji w odpowiedzi na zadany stopień napięciowy, rejestrację histerezy pętli prądowo-napięciowej a także odpowiedzi memrystora na serię impulsów napięciowych. Szeroko zakrojone i starannie przeprowadzone badania pozwoliły Autorce na zrozumienie mechanizmu działania memrystora na poziomie funkcjonalnym a także na stworzenie modelu fenomenologicznego precyzyjnie odzwierciedlającego jego charakterystykę. Model ten umożliwia przeprowadzenie symulacji układów neuromorficznych opisywanych w Rozdziale 8. Aby scharakteryzować i wyjaśnić działanie memrystora na poziomie molekularnym, Autorka przeprowadziła m.in. eksperymenty chemiczne polegające na domieszkowaniu warstwy PSS substancjami jonowymi o różnej mobilności jonów i określiła ich wpływ m.in. na responsywność i stałe czasowe procesu relaksacji. Dodatkowo przeprowadziła bardzo ciekawy eksperyment TOF-SIMS w warunkach in-operando polegający na badaniu zmian rozkładu jonów potasu na powierzchni memrystora w warunkach pracy urządzenia dostarczając bezpośrednio dowodów na poparcie tez Autorki.

Rozdział 8 jest swoistym zwieńczeniem pracy doktorskiej. Autorka skupia się w nim na symulacji sieci prototypowych połączeń neuronowych powstałych z połączeń modeli urządzeń memrystywnych oraz badaniu rzeczywistego urządzenia i ich reakcji na bodźce w różnych konfiguracjach. Testuje połączenia szeregowo, równoległe i w konfiguracji mostka składającego się z rezystorów i memrystorów, obserwując stabilność działania i ewentualne zniekształcenia sygnału. W dalszej części rozdziału Autorka ocenia model urządzenia pod kątem jego przydatności w sieciach neuronowych typu spiking, wykonując liczne testy, w tym eksperyment z dwiema alternatywnymi opcjami wyboru (2-AFC). Wyniki wskazują, że urządzenie i jego model dobrze radzą sobie w eksperymentach, oferując nową alternatywę dla urządzeń opisanych w literaturze, szczególnie jako elementy składowe sieci neuronowych typu spiking.

Praca zakończona jest zwięzłym podsumowaniem wymieniającym główne osiągnięcia pracy i spisem pozycji literaturowych.

Ocena strony formalnej pracy

Praca zawiera kilkadziesiąt ilustracji (wykresy z charakterystykami prądowo-napięciowymi urządzeń, schematy urządzeń i wyniki symulacji pracy memrystora i synaps neuromorficznych); są one czytelne i starannie, jednolicie sformatowane. Pod względem językowym praca napisana jest przejrzysto, zrozumiale i poprawnym pod względem gramatycznym i stylistycznym językiem angielskim. Doktorantka prowadzi narrację w sposób formalny, przeważnie stosując stronę bierną i czas przeszły.

Ocena strony merytorycznej

Autorka osiągnęła cele założone pracy i zweryfikowała postawione pytania badawcze. Pod względem merytorycznym praca prezentuje się wyróżniająco i zawiera przedstawioną w spójny sposób imponującą ilość wyników eksperymentalnych i symulacji wraz ze szczegółowym ich opisem i systematycznym



omówieniem. Na większość pojawiających się w trakcie czytania wątpliwości i pytań znalazłem odpowiedź w kolejnych rozdziałach pracy, jednak pozostaje kilka otwartych w pracy wątków, o których chciałbym porozmawiać z Autorką pracy.

Pierwszym jest obecność i rola dipoli elektrycznych w warstwie P4VP wynikająca z obecności soli kobaltu. Stwierdzenie ze str. 16 dotyczące wysokiego momentu dipolowego CoBr_2 , nie jest w zupełności ścisłe, bo związek ten występuje w roztworze w formie kompleksu z molekułami rozpuszczalnika a jego moment dipolowy zależy on od geometrii kompleksu i stopnia koordynacji ligandami. W szczególności, geometria i moment dipolowy kompleksu nie muszą być takie same dla kompleksu powstającego w roztworze w acetonitrylu oraz w otoczeniu ligandów P4VP. W otoczeniu ligandów pirydyny, m.in. w zależności od temperatury, kompleksy Co(II) mogą być polarne jak tetraedryczny $\text{Co(py)}_2\text{Cl}_2$ lub niepolarne jak kompleks oktaedryczny. Faktem jest, że niezależnie od geometrii kompleksu, wyniki pracy wskazują na pojawienie się spolaryzowanej warstwy na granicy P4VP; czy jest to jednak warstwa o trwałej czy indukowanej polaryzacji (pkt. 3 str. 66) i jaki jest jej kierunek tłumaczący opisywane zjawiska?

Drugim zagadnieniem jest wpływ „domieszek” jonowych (admixed ions) na przewodnictwo, responsywność i histerezę badanych urządzeń FET, opisywany w Rozdziałach 5-7 i systematycznie charakteryzowany pod kątem rodzaju jonów w Rozdziale 8. Choć, co do samej obecności tego efektu nie ma wątpliwości i prawdopodobnie polaryzacja stężenia jonów odpowiada za efekt histerezy memrystora (przekonujący wynik i piękne dane eksperymentu SIMS, Fig. 5.5.), to uważam, że podejmując ten wątek, Autorka niesłusznie porównuje i osobno analizuje efekty wywołane przez kationy i aniony. Ze względu na zachowanie elektroobojętności, pary jonowe mogą być wprowadzane są do materiału tylko jednocześnie, np. KCF_3SO_3 , NH_4Br i po dysocjacji materiału zarówno kation jak i anion mogą przemieszczać się w materiale prowadząc do polaryzacji elektrycznej. Stąd ilościowe rozpatrywanie ich osobnego wpływu w serii kationów lub anionów ma sens, tylko w przypadku ustalenia danego typu przeciw-jonu, co zresztą Autorka robi w Rozdziale 8 dla serii kationów amonowych. Natomiast, niezależnie od prawdziwości obserwowanego trendu i słuszności wyjaśnienia przedstawionego przez Autorkę, konkluzje dotyczące wpływu wielkości danego jonu w serii Na-PSS, K-PSS, Br-PSS, wydają się nieco przedwczesne bez uwzględnienia obecności pozostałych jonów (a w przypadku PSS niemobilnych polianionów).

Przy okazji analizy powyższych zjawisk warto skonstatować, że wpływ na mobilność jonów w danym elektrolicie ma ich efektywny promień wraz z otoczką solwatacją i oddziaływanie z molekułami rozpuszczalnika i innymi substancjami obecnymi w otoczeniu jonu. W roztworach wodnych, mniejszy ale za to silniej hydratowany Na^+ wykazuje mniejszą mobilność niż większy K^+ . Z kolei jony K^+ tworzą z niektórymi sulfonianami słabo rozpuszczalne w wodzie kompleksy. W tym kontekście zasadnym jest pytanie o interakcje obecnych w warstwie PSS jonów ze szkieletem polianionowym polimeru a także z wodą obecną w tym polimerze (o jej obecności można się przekonać podgrzewając w powietrzu powyżej 100°C nałożoną z roztworu wodnego warstwę PSS i obserwując zmianę jej grubości). Czy obecna w warstwach woda może wpływać na działanie urządzeń FET hydratuąc jony lub sprzyjając dyfuzji jonów kobaltu i przekraczaniu przez nie granicy PSS-P4VP?



Moją uwagę zwróciła również asymetria czasów relaksacji i zmian szerokości ich rozkładu przy odwróceniu znaku napięcia polaryzującego urządzenie (Fig. 6.5). Jak wynika z Rozdziału 3 i ilustracji (Fig. 5.13), geometria elektrod pomiarowych jest symetryczna, jakie jest więc źródło asymetrii odpowiedzi układu?

Z obowiązku recenzenta wymienię moje uwagi krytyczne dotyczące strony technicznej pracy, nie wpływające na jej wysoką ocenę merytoryczną, przytaczając je w porządku występowania w tekście. 1. W abstrakcie pojawiają się: drobne potknięcia językowe np. ang. zaimki „its”, „systems phenomenological”, polskie „urządzenia memrystywne są badane [...], jako nowych systemów dynamicznych”. 2. Niekonsekwentne stosowane skrótów i symboli np. R-R-P3HT i R-P3HT, symbol G lub C dla przewodnictwa. 3. Jako chemika, zdziwiło mnie wymienienie wzorów chemicznych np. Ag, SiO₂, CoBr₂ w wykazie skrótów (abbreviations). 4. W Rozdziale 3 nie podano jednostek masy cząsteczkowej wykorzystanych polimerów i nie wymieniono również źródła i masy, PMMA; z tekstu można wnioskować, że naniesiono ten polimer podobnie jak PSS po rozpuszczeniu w wodzie podczas gdy PMMA nie jest w niej jest rozpuszczalny, 5. Równanie 3.5 powinno być $d \sim \omega^{-0.5}$, 6. Przebiegi prądowe w Rozdziale 8 (Fig. 8.7, 8.9 i 8.10) wydają się być wstawione w różnej rozdzielczości z dość dużym zniekształceniem czcionek i podpisów osi, 7. W przypadku domieszek jonowych nie sprecyzowano o jaki % i względem jakiej wartości odniesienia chodzi, 8. zastanowiło mnie użycie słów „parallely” i „non-organic” w tekście zamiast typowo stosowanych w danym kontekście „in-parallel” (oporniki) i „inorganic” (zw. chemiczne).

Podsumowanie

Podsumowując, uważam, że praca doktorska mgr Pawłowskiej pt. „*New type of organic memristive devices – principles of operation and possible application*” w pełni spełnia wymogi zapisane w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 20 lipca 2018 r. dotyczące nadania stopnia doktora w dyscyplinie nauk fizycznych. Doktorantka wykazała się świetną umiejętnością planowania i przeprowadzenia prac eksperymentalnych oraz biegłością analizy i syntezy zgromadzonych danych. Dlatego wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Uważam również, że z uwagi na wysoki poziom merytoryczny, szeroki zakres przeprowadzonych prac jak i czytelny sposób prezentacji wyników rozprawa zasługuje na wyróżnienie, o które niniejszym wnioskuje.

Paweł W. Majewski

Paweł
Majewski;
Uniwersytet
Warszawski

Digitally signed
by Paweł
Majewski;
Uniwersytet
Warszawski
Date: 2024.03.05
00:13:56 +01'00'