



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii

prof. dr hab. Konrad Szaciłowski

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Agnieszki Pawłowskiej
„New type of organic memristive devices – principles of operation and possible
application”**

Rozprawa doktorska pani Agnieszki Pawłowskiej poświęcona jest badaniom nad wielowarstwowymi elementami polimerowymi wykazującymi cechy pamięci. Przedstawiona do recenzji rozprawa wpisuje się w bardzo ważny nurt badań nad elementami elektronicznymi o właściwościach neuromimetycznych, czyli wykazujących podobieństwo funkcjonalne do neuronów, synaps lub też większych struktur biologicznych budujących układy nerwowe zwierząt i biorących bezpośredni udział w przetwarzaniu informacji. W pracy pani Agnieszki przeplatają się wątki czysto poznawcze (doświadczalne i teoretyczne) oraz aplikacyjne, związane z przetwarzaniem informacji (niestety tylko na poziomie modeli numerycznych, ale jest to zrozumiałe z uwagi na trudności konstrukcyjne bardziej złożonych układów neuromimetycznych zbudowanych z memrystorów).

Praca ma klasyczny, bardzo przejrzysty układ i jest bogato ilustrowana. Pracę otwiera krótkie wprowadzenie, które nie jest, jak to zwykle w rozprawach bywa, ogólnym przedstawieniem kontekstu badań, ale pokazuje genezę badań od strony doświadczalnej. Jest to bardzo ciekawe i nowatorskie pojęcie, które wskazuje na dojrzałość naukową Autorki. Przedstawienie genezy badanego układu i wyników wstępnych pomiarów, które były inspiracją do powstania recenzowanej pracy jest bardzo dobrym i ciekawym wprowadzeniem do rozprawy.

Kolejny rozdział „Theoretical background” skrótowo przedstawia główny obiekt badań – memrystory – oraz zarysowuje możliwość stosowania w fizycznych sieciach neuronowych.



Akademia Górniczo-Hutnicza
Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
tel. +48 12 617 5283, e-mail: szacilow@agh.edu.pl

Rozdział ten jest moim zdaniem nieco zbyt lakoniczny, i nie przedstawia istotnych kontrowersji nagromadzonych wokół pojęcia memrystora, a także powieła koncepcje memrystorowych sieci neuronowych przedstawione w literaturze bez głębszej analizy. Rozdział trzeci przedstawia głównych bohaterów pracy – materiały stosowane to wytwarzania badanych urządzeń, struktury przewodzące na podłożu oraz podstawy fizyczne stosowanych metod pomiarowych. W dalszej części rozdziału przedstawiono preparatykę próbek i szczegóły metodologii pomiarowej.

W rozdziale 4. Autorka prezentuje właściwości elektryczne polimeru P3HT oraz urządzeń wielowarstwowych z P3HT pokrytego warstwą Al_2O_3 a także Al_2O_3 i P4VP. Brak histerezy w krzywych prądowo-napięciowych dla tych urządzeń jest kluczowy do zrozumienia mechanizmów związanych z przełączeniem rezystywnym w bardziej złożonych strukturach. Rozdział piąty przedstawia złożone urządzenia wielowarstwowe wykazujące histerezę i pamięć plastyczną, ich możliwe modyfikacje oraz model teoretyczny. Opis tego urządzenia jest kontynuowany w rozdziale szóstym, gdzie opisano jego reakcje na szereg różnych bodźców elektrycznych.

Rozdział siódmy jest naturalną kontynuacją rozdziału piątego i przedstawia wpływ modyfikacji jonami wierzchniej warstwy polimerowej na zachowanie badanych urządzeń, a rozdział ósmy przedstawia właściwości obwodów złożonych z dwóch lub więcej memrystorów ora symulacje prostych zadań obliczeniowych w konwencji neuromorficznej. Pracę kończy krótkie podsumowanie oraz bibliografia.

Praca doświadczalne opisane w rozprawie były prowadzone z wielką starannością i dbałością o kontrolę wielu parametrów. Z podobną starannością Doktorantka wykonała cały szereg symulacji numerycznych badanych urządzeń. W przypadku części doświadczalnej można poczuć jedynie niewielki niedosyt, związany z brakiem zbadania wpływu temperatury na zachowanie badanych memrystorów polimerowych. Było by to szczególnie ciekawe w doświadczeniach, w których badano wpływ obecności różnych jonów na proces przełączenia zabrakło badania wpływu temperatury. Pomiar ten dałby mocniejszy dowód na wpływ ruchliwości jonów na proces przełączenia oraz umożliwiłby wyznaczenie energii aktywacji dla procesów transportu jonowego w badanych strukturach.

Pomimo staranności w przygotowaniu rozprawy Doktorantka nie uniknęła kilku braków, pomyłek lub niedopatrzeń, które jednak nie wpływają na moją jednoznacznie pozytywną ocenę pracy.

1. Na stronie Rys. 1.4 przedstawiono (str. 6) po raz pierwszy przebieg pętli histerezy dla badanych memrystorów polimerowych z komentarzem, że jest to przebieg bardzo nietypowy. Jest o prawda, ale czy w tym przypadku można mówić o memrystorach, skoro jedną z podstawowych cech jest memrystora jest „ściśnięta pętla histerezy” (pinched hysteresis loop), w której kierunek przebiegu pętli jest odmienny.¹ W klasycznych memrystorach przy przejściu przez zero stan układu (HRS lub LRS) pozostaje niezmienny. W badanym przez Doktorantkę układzie przebieg pętli wskazuje na zmianę stanu przewodnictwa w zerze. W jaki sposób można to wytłumaczyć od strony mechanistycznej i jakie to może mieć konsekwencje dla procesów neuromimetycznych.
2. Na stronie 9 Doktorantka stwierdza, że od tej pory prawdziwych memrystorów, które zgodnie z przewidywania L. Chua wykazywały by zależność pomiędzy przyłożonym napięciem, a strumieniem magnetycznym. Na dowód tego cytuje, świetną skądinąd, pracę Sashy Vongehra w 2015 roku. Tymczasem w 2019 roku w *Journal of Applied Physics* ukazała się praca pod znamionym tytułem „ Φ memristor: Real memristor found”,² przedstawiająca doświadczalną realizację memrystora (jedyną do tej pory) zgodną z oryginalną teorią L. Chua. Ponadto, wobec kontrowersji, które narosły wokół pojęcia memrystora bardzo wskazane by było przedstawienie argumentów za i przeciw używaniu tego pojęcia, a także krytyczne spojrzenie zarówno na definicję memrystora, jak i towarzyszący jej formalizm matematyczny. Szkoda też, że Doktorantka nie podjęła się przeprowadzenia testu, czy badane elementy są rzeczywiście memrystorami.^{3,4}
3. Na stronie 10 Doktorantka pisze „Memristive devices can be also based on their ability to store information.”, po czym wspomina o pamięci ulotnej i trwałej. Co Autorka dokładnie miała w tym miejscu na myśli?
4. W Tabeli 3.10 (strona 35) Doktorantka podaje parametry warstw wchodzących w skład wielowarstwowych memrystorów polimerowych. Na jakiej podstawie stwierdzono, że

¹ Shyam Prasad Adhikari; Maheshwar Pd. Sah; Hyongsuk Kim; Leon O. Chua „Three Fingerprints of Memristor”, *IEEE Trans. Circ. Syst.*, 2013, 60, 3008.

² Frank Z. Wang, Ling Li, Luping Shi, Huaqiang Wu, Leon O. Chua „ Φ memristor: Real memristor found”, *J. Appl. Phys.* 2019, 125, 054504.

³ Yuriy V. Pershin, Jinsun Kim, Timir Datta, Massimiliano Di Ventra „An experimental demonstration of the memristor test” *Physica E*, 2022, 142, 115290.

⁴ Yuriy V. Pershin, Massimiliano Di Ventra „A simple test for ideal memristors” *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2019, 52, 01LT01.

bromek kobaltu tworzy warstwy atomowej grubości? Jeśli CoBr_2 był użyty do modyfikacji warstwy poli(4-winylopirydyny) to można się spodziewać, że modyfikacja nastąpiła w całej grubości warstwy, zwłaszcza, że warstwa była modyfikowana w acetonitrylowym roztworze bromku kobaltu.

5. Wynik przedstawiony na Rys. 6.2 nie jest wystarczająco jasno opisany. Jak dokładnie zostały zmierzone krzywe prądowo-napięciowe – czy potencjał był skanowany liniowo, czy też w miejscach zaznaczonych punktami były przykładane schodki potencjału od odpowiedniej amplitudzie i czasie trwania? Ta sama niejednoznaczność dotyczy rysunku 6.3. Byłby on znacznie klarowniejszy, gdyby zamiast liczby kroków na osi odciętych pokazano czas. Wtedy analiza czasów relaksacji (strona 87-88) była by klarowniejsza.
6. Analiza stabilności przełączenia została potraktowana bardzo pobieżnie i pomiary nie zostały właściwie zaplanowane i przeprowadzone. Dobra praktyka pomiarów stabilności memrystorów obejmuje badanie stabilności dla co najmniej miliona cykli,⁵ a tymczasem w pracy przedstawiono zaledwie pięć (Rys. 6.6) albo trzy (Rys. 7.2) cykle. Jest to zdecydowanie niewystarczające do stwierdzenia odwracalności i stabilności przełączenia.
7. Wyniki przedstawione na rysunkach 6.7 i 6.8 nie są spójne. Jak rozumiem, panele (a) przedstawiają identyczny pomiar a panele (b) odpowiednio represję i relaksację. Dlaczego przebiegi krzywych potencjacji dla obu przypadków są znacząco różne.
8. Tabela 7.1 przedstawia parametry czystego PSS oraz PSS zawierającego domieszki. Jak rozumiem, do matrycy PSS wprowadzano jony sodowe i bromkowe z odpowiednim przeciwjonem. Skąd wiadomo, że obserwowane zmiany są związane z wprowadzeniem jonów przedstawionych w tabeli, a nie przeciwjonów zawartych w stosowanych w doświadczeniu solach?
9. Jaka może być przyczyna drastycznych zmian w plastyczności memrystora po dodaniu jonów bromkowych do warstwy PSS (Rys. 7.6)?
10. Wyniki przedstawione we wstępnej części rozdziału 8 (strony 119-124) dla pomiarów prądowo-napięciowych dla obwodów złożonych z dwóch lub więcej memrystorów są

⁵ Mario Lanza, Rainer Waser, Daniele Ielmini, J. Joshua Yang, Ludovic Goux, Jordi Suñe, Anthony Joseph Kenyon, Adnan Mehonic, Sabina Spiga, Vikas Rana, Stefan Wiefels, Stephan Menzel, Ilia Valov, Marco A. Villena, Enrique Miranda, Xu Jing, Francesca Campabadal, Mireia B. Gonzalez, Fernando Aguirre, Felix Palumbo, Kaichen Zhu, Juan Bautista Roldan, Francesco Maria Puglisi, Luca Larcher, Tuo-Hung Hou, Themis Prodromakis, Yuchao Yang, Peng Huang, Tianqing Wan, Yang Chai, Kin Leong Pey, Nagarajan Raghavan, Salvador Dueñas, Tao Wang, Qiangfei Xia, Sebastian Pazos „Standards for the Characterization of Endurance in Resistive Switching Devices”, *ACS Nano* 2021, 15, 17214.

przetawione w dość niejasny sposób. Szkoda, że przez analogię do pojedynczych memrystorów nie pokazano krzywych histerezy, albo choć nie porównano profili czasowych prądu dla obwodów i pojedynczych memrystorów. Przez to cel tych badań i ich wyniki są trudne do zrozumienia.

11. Czy pojedyncze memrystory też wykazują chaotyczne fluktuacje prądu podobne do tych z rys. 8.3, 8.4, 8.11 i 8.12? Co jest przyczyną tych fluktuacji? Szkoda, że nie przeprowadzono analizy fourierowskiej tych sygnałów – spektroskopia szumu dla memrystorów jest bardzo cennym narzędziem pomiarowym, które pomaga w poznaniu mechanizmu odpowiedzialnego za przełączenie rezystywne.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca spełnia wszystkie kryteria zwyczajowe i formalne stawiane rozprawom doktorskim. Biorąc pod uwagę niewielką ilość niedopatrzeń i wysoki poziom merytoryczny rozprawy, staranność w prowadzeniu badań oraz wnikliwą interpretację wyników uważam, że przedstawiona mi rozprawa doktorska pani mgr Agnieszki Pawłowskiej „New type of organic memristive devices – principles of operation and possible application” spełnia warunki określone w ustawie Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (Dz. U. 2020, poz. 85 z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie mgr Agnieszki Pawłowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Co więcej należy zauważyć, iż rozprawa została wydrukowana dwustronnie, dzięki czemu spełnia warunki określone w paragrafie 1c Uchwały Prezydium Rządu z dnia 29 lipca 1950 roku w sprawie oszczędności w zużywaniu papieru (M.P. 1950.A-89.1116).

Jednocześnie, z uwagi na wysoką wartość merytoryczną rozprawy, nowatorski charakter badań, bardzo dobre połączenie prac doświadczalnych i symulacji numerycznych, wnikliwe obserwacje i podjęcie prób zbadania wpływu jak największej liczby czynników na badane układy, a także staranność prowadzonych badań wnoszę o wyróżnienie pracy.

Signed by / Podpisano przez:



Konrad Szaciłowski
Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica w
Krakowie

Date / Data: 2024-01-05 09:25