

dr hab. inż. Katarzyna Matras-Postolek, prof. PK

22.11.2022 r., Kraków

Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
k.matras@pk.edu.pl, tel. +48 126283059

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr Piotra Zawala
pt. „*Efekty neuromimetyczne w perowskitach i ich analogach*”

I. Podstawa opracowania

Podstawę formalną sporządzenia niniejszej recenzji stanowi pismo Pana prof. dr hab. Janusza Wolnego, Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne AGH z dnia 27 października 2022 r. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Akademickim Centrum Materiałów i Nanotechnologii Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie pod opieką dwóch promotorów prof. dr hab. Konrada Szaciłowskiego oraz prof. dr hab. Grzegorza Hessa. Niniejsza rozprawa doktorska została wykonana w ramach kilku projektów naukowych finansowanych m.in. przez Narodowe Centrum Nauki oraz Ministerstwo Edukacji i Nauki w ramach programu "Inicjatywa doskonałości - uczelnia badawcza".

II. Opis sylwetki kandydata

Mgr Piotr Zawal jest absolwentem Uniwersytetu Jagiellońskiego gdzie uzyskał w 2016 r. tytuł magistra w zakresie Chemii i Nanotechnologii. Na uwagę zasługuje będący na wysokim poziomie dorobek naukowy Kandydata. Jest on autorem i współautorem 9 publikacji naukowych o wysokim, sumarycznym współczynniku oddziaływania 65,339 i jednej monografii. Prace Doktoranta były cytowane 83 razy (bez autocytowań), według bazy Scopus na dzień 22.11.2022 r., Indeks Hirsha wynosił 6. Jest to znakomity wynik jak na tak wczesny etap kariery naukowej. Listę dorobku zamyka spis 4 wystąpień konferencyjnych w postaci prezentacji posterowych. Doktorant odbył też 3-miesięczny staż w Centre for Electronic Frontiers na Uniwersytecie w Southampton (Wielka Brytania) pod opieką dr Dimitry Georgiadou w ramach grantu Etiuda, którego jest kierownikiem. W latach 2015–2022 uczestniczył również w badaniach naukowych ujętych w kilku projektach naukowych



finansowanych przez Narodowe Centrum Badań jako kierownik (projekt Etiuda, Preludium) oraz jako wykonawca (projekt Maestro). Doktorant był również współorganizatorem Nocy Naukowców oraz warsztatów dla Uniwersytetu Dzieci.

III. Wybór tematyki badawczej, ocena pracy doktorskiej

Rozprawa doktorska Pana mgr Piotra Zawala jest pracą interdyscyplinarną z pogranicza fizyki półprzewodników, biologii, elektroniki, optoelektroniki i chemii materiałów. Jednym z głównych trendów współczesnej elektroniki i optoelektroniki jest poszukiwanie materiałów funkcjonalnych o pożądanych właściwościach w celu zastosowania ich jako aktywnych elementów do budowy urządzeń m.in. ogniw fotowoltaicznych, diod elektroluminescencyjnych, tranzystorów, memrystorów czy sieci neuronowych. W powszechnym przekonaniu to właśnie elektronika i optoelektronika są stymulatorem nie tylko postępu technologicznego, ale również w szerszym wymiarze decydują o rozwoju cywilizacyjnym. Czynnikiem determinującym dalszy rozwój tych dziedzin nauki i techniki jest opracowanie metod wytwarzania i modyfikacji nowych materiałów, w tym nanomateriałów półprzewodnikowych, zarówno nieorganicznych jak i organicznych, o kontrolowanych właściwościach elektrycznych i optycznych. Recenzowana praca doskonale wpisuje się zatem w ten trend. Przedmiotem recenzowanej rozprawy doktorskiej są badania eksperymentalne mające na celu opracowanie, charakterystykę oraz wyjaśnienie mechanizmu działania nowego typu układów memrystorowych z hybrydowych materiałów perowskitowych lub z materiałów o podobnym składzie i budowie. Memrystory są to elementy elektroniczne, w zasadzie działania przypominające biologiczne neurony, które potrafią jednocześnie przetwarzać i przechowywać dane, dzięki czemu nie ma potrzeby przesyłania ich pomiędzy dwoma rozdzielonymi układami. W efekcie, wykorzystanie memrystorów w nowoczesnych komputerach pozwoliłoby na zwiększenie ich wydajności, przy równoczesnej redukcji zużycia energii potrzebnej na ich funkcjonowanie. Z tego punktu widzenia, podjęta w pracy doktorskiej tematyka badawcza, jest aktualna i istotna dla rozwoju wspomnianych wyżej dziedzin nauki i techniki.

Przedłożona do oceny dysertacja jest obszerna, liczy aż 396 stron. Recenzowana praca ma postać zbioru 7 publikacji naukowych, w tym jednego rozdziału monografii, opublikowanych w latach 2019-2021 w recenzowanych, prestiżowych czasopismach ujętych w Journal Citation Reports, m.in. *Advanced Electronic Materials* (IF 7,29), *Nanoscale* (IF 8,30),



Coordination Chemistry Reviews (15,3), *Journal of Materials Chemistry C* (IF 8,06). Publikacje te były łącznie cytowane 25 razy (stan z dnia 22.11.2022 r. według bazy Scopus). Na czas składania rozprawy publikacja pt. “*Leaky integrate-and-fire model and short-term synaptic plasticity emulated in a novel bismuth based diffusive memristor*” znajduje się w procesie recenzji. Na końcu rozprawy Doktorant przedstawił wymagane prawem oświadczenia współautorów potwierdzające jego dominujący wkład w przygotowanie wyżej wymienionych publikacji. Ponieważ publikacje są wieloautorskie, Doktorant w rozdziale 2 przedstawił szczegółowy zakres prac badawczych oraz fragmentów trzech pierwszych artykułów przeglądowych, za przygotowanie których był bezpośrednio odpowiedzialny. Ponadto, pragnę tu zaznaczyć, że w dwóch publikacjach Doktorant jest pierwszym i korespondencyjnym autorem. Świadczy to z pewnością o dużej samodzielności Kandydata, który nie tylko musiał wykonać większość prac laboratoryjnych ale również uczestniczył we wszystkich etapach procesu przygotowania publikacji naukowej.

Zbiór artykułów poprzedzony został obszernym przewodnikiem w języku polskim, liczącym łącznie 86 stron, zawierającym wprowadzeniem teoretycznym do tematyki badawczej, w tym podziału i zasad działania memrystorów (rozdziały 1.1-1.2.1), plastyczności synaps i efektów neuromimetycznych (rozdział 1.3), charakterystyki memrystorów opartych o hybrydowe materiały perowskitowe z uwzględnieniem ich właściwości optoelektronicznych (rozdział 1.2.2), krótkie sformułowanie celów badawczych i stosowanej metodyki badań (rozdział 1.4) oraz zwięzłe omówienie siedmiu artykułów (na każdy z nich Doktorant poświęcił około 5-6 stron). Tą część rozprawy kończą wnioski końcowe zebrane w krótkim podsumowaniu (3 strony) oraz lista zastosowanej literatury (120 pozycji). Dorobek naukowy Doktoranta oraz spis 18 rysunków wykorzystanych w przewodniku został umieszczony w pracy przed wstępem.

Biorąc pod uwagę złożoność tematyki badawczej pracy z pogranicza kilku dyscyplin naukowych, przewodnik do tematyki pracy doktorskiej oceniam bardzo pozytywnie, gdyż jest to dobrze napisany, wartościowy tekst wprowadzający czytelnika w tematykę memrystorów i sieci neuronowych, a także materiałów perowskitowych wykorzystywanych do ich opracowania. Doktorant w racjonalny sposób przedstawia główne założenia pracy doktorskiej, wybór zastosowanej metodyki badawczej a także wybór wykorzystania hybrydowych materiałów perowskitowych na bazie ołowiu oraz bizmutu jako elementów aktywnych do budowy elektronicznych układów neuromimetycznych. W tym miejscu nasuwa mi się pytanie



dotyczące stabilności wspomnianych materiałów oraz memrystorów z nich otrzymanych w pracy. Jak słusznie P. Zawała wspomniał w przewodniku, hybrydowe materiały perowskitowe choć charakteryzują się unikalnymi właściwościami optoelektronicznymi, w tym wysokim współczynnikiem absorpcji światła w szerokim zakresie widma, ich główną wadą jest toksyczność spowodowana obecnością ołowiu w strukturze, a także bardzo niska stabilność. Jednym ze sposobów wydłużenia trwałości tych materiałów z równoczesnym zmniejszeniem ich toksyczności, jest podstawienie kationu ołowiu Pb^{2+} w strukturze perowskitu innym kationem np. Bi^{3+} . Takie podejście zastosował Doktorant w pracy. W dysertacji były badane efekty neuromimetyczne zarówno w elementach elektronicznych opracowanych z materiałów perowskitowych zawierających ołów (np. metyloamoniowy perowskit jodkowo-ołowiowy) jak i bizmut (np. jodobizmutan butyloaminy). W jaki sposób zastosowanie materiałów o zmodyfikowanym składzie wpłynęło na trwałość opracowanych memrystorów? Czy faktycznie, zgodnie z założoną tezą w przewodniku, układy elektronowe zawierające w swojej budowie materiał z kationami Bi^{3+} wykazywały się większą trwałością w porównaniu do memrystorów na bazie materiałów perowskitowych z ołowiem? Ta intrygująca właściwość, nierzadko decydująca o potencjalnym komercyjnym urządzeniach, zasługuje moim zdaniem na nieco szersze omówienie.

Bardzo ciekawym zagadnieniem opisanym we wstępie, które ma istotne znaczenie w interpretacji wyników w dalszej części pracy, jest opis mechanizmu przełączania rezystywnego w memrystorach oraz ich podział. Pewien niedosyt budzi w tym rozdziale brak schematycznego przedstawienia budowy przykładowego elementu elektronicznego memrystora. Rysunek taki na pewno pomógłby zrozumieć czytelnikowi sam mechanizm działania oraz jego zasadniczą budowę. Ponadto, rysunek 1.2. przedstawiający klasyfikację mechanizmów przełączenia rezystywnego, jest słabej jakości oraz mało czytelny. Na podstawie zmieszczonych rycin trudno rozpoznać, jaki mechanizm jest przedstawiony. Kończąc omówienie polskojęzycznej części pracy, z racji roli recenzenta, muszę jeszcze zwrócić uwagę na kilka bardzo drobnych niedociągnięć jak np. brak listy symboli i skrótów użytych w pracy, w kilku miejscach nie zostały podane jednostki na osiach wykresów (np. rysunek 1.1.), czy bardzo drobne błędy językowe np. „Wpływając z kolej na skład perowskitu...” (str. 37), „Koncentracja defektów być kontrolowana...” (str. 38).

Przechodząc do analizy artykułów, pragnę zwrócić uwagę, że praca wyróżnia się niezwykle systematycznością podjętych badań. Dobór zastosowanych metod badawczych



(m.in. pomiary prądowo-napięciowe, dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), spektroskopia absorpcyjna i transmisyjna (UV-Vis), modelowanie DFT) jest dobrze przemyślany, a ich wszechstronny i wzajemnie uzupełniający się charakter w mojej opinii pozwolił na zrealizowanie głównego celu rozprawy tj. powiązania własności fizykochemicznych cienkich warstw perowskitów i materiałów do nich analogicznych z efektami neuromimetycznymi. Doktorant wykazał, że za pomocą modyfikacji podstawowych właściwości optoelektronicznych perowskitowych materiałów hybrydowych oraz ich analogów można w pewnym zakresie kontrolować efekty neuromimetyczne zbudowanych z nich elementów elektrycznych.

W skład rozprawy doktorskiej wchodzi 7 publikacji naukowych, z których trzy pierwsze mają charakter przeglądowy, stanowiąc obszerne wprowadzenie teoretyczne do tematyki niniejszej pracy. W publikacji pt. „*Halogen-containing semiconductors: From artificial photosynthesis to unconventional computing*”, (praca nr 1) zostały przedstawione najważniejsze zagadnienia dotyczące hybrydowych perowskitowych materiałów, ich właściwości optoelektronicznych i strukturalnych oraz możliwości ich kontroli. Z kolei, publikacja nr 2 pt. „*From Oscillatory Reactions to Robotics: A Serendipitous Journey Through Chemistry, Physics and Computation*” oraz publikacja nr 3 pt. „*In-materio neuromimetic devices: dynamics, information processing and pattern recognition*” opisują budowę i zasady działania memrystorów, a także możliwość ich zastosowania w tzw. fizycznie nieklonowalnych funkcjach (z ang. physically unclonable function, PUF) (praca nr 2) oraz w sztucznych sieciach neuronowych, będących podstawą sztucznej inteligencji (praca nr 3).

Przedmiotem publikacji pt. „*Synaptic plasticity, metaplasticity and memory effects in hybrid organic-inorganic bismuth-based materials*” (praca nr 4) jest otrzymanie oraz charakterystyka nowych memrystorów, w którym warstwę aktywną stanowił jodobizmutan metyloamoniowy umieszczony pomiędzy dwoma elektrodami ITO i górną elektrodą miedzianą. W pierwszej kolejności, cienkie warstwy aktywne o zróżnicowanym składzie, zostały przebadane za pomocą następujących technik: SEM, XRD, spektroskopii absorpcyjnej i transmisyjnej UV-Vis, a następnie po napyleniu miedzianej elektrody, zostały przebadane za pomocą pomiarów prądowo-napięciowych. Doktorant potwierdził, że wybrane efekty neuromorficzne takie jak uczenie i zapominanie oraz metaplastyczność mogą zależeć m.in. od struktury, a dokładnie od ilości defektów strukturalnych cienkich warstw perowskitowych. Ponadto, został zaproponowany fizyczny mechanizm odpowiedzialny za przełączanie



rezystywne memrystora, który został powiązany z modulacją wysokości bariery Schottky'ego na złączu półprzewodnik/metal poprzez zapełnianie i opróżnianie stanów pułapkowych w pobliżu złącza. Jednak najważniejszym osiągnięciem przedstawionym w tej publikacji jest opracowanie procedury modulacji metaplastycznej odpowiedzi synaptycznej memrystora, poprzez wzmocnienie lub osłabienie jego wagi synaptycznej, a więc jednej z ważniejszych właściwości tego typu układów elektronicznych.

W kolejnej publikacji pt. „*Bismuth triiodide complexes: Structure, spectroscopy, electronic properties, and memristive properties*” (praca nr 5) Doktorant podjął się skutecznej próby powiązania efektów neuromimetycznych układów elektronowych zbudowanych z cienkiej warstwy kompleksu bizmutu z dużymi ligandami organicznymi o wzorze $[\text{BiI}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_{1.5}]_4$, a rodzajem metalu wykorzystanego do napylenia górnej elektrody. W pracy P. Zawal wykorzystał dwa metale o różnej pracy wyjścia, tj. miedź i złoto. W tej części rozprawy wykazał, że zmieniając jedynie metal elektrody, charakter krzywej uczenia memrystora ulega zmianie z hebbowskiego na antyhebbowski, co jest konsekwencją przeciwnej orientacji bariery Schottky'ego na złączu półprzewodnik/metal.

W następnych etapach badań Autor podjął się dalszych prób udoskonalania technologii wytwarzania memrystorów z hybrydowych materiałów perowskitowych na bazie ołowiu o kontrolowanych właściwościach, czego efektem było opublikowanie pracy pt. „*Light-Induced Synaptic Effects Controlled by Incorporation of Charge-Trapping Layer into Hybrid Perovskite Memristor*” (praca nr 6). Celem niniejszej pracy było wytworzenie i zbadanie możliwości indukowania efektów neuromimetycznych we wspomnianych układach za pomocą światła. W artykule opisano sztuczną synapsę zbudowaną z metyloamoniowego jodku ołowiu, w której wykorzystano dodatkową warstwę nanocząstek azotku węgla (C_3N_4), której obecność w strukturze urządzenia pozwoliła na zmianę odpowiedzi synaptycznej indukowanej światłem na wskutek modyfikacji bariery na złączu perowskit/ C_3N_4 lub $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ITO}$. Doktorant w artykule zaproponował mechanizm wyjaśnienia tego zjawiska. Jak słusznie zauważył, jednym z czynników odpowiedzialnym za takich efekt jest zdolności azotku węgla do pułapkowania ładunku.

Przedmiotem ostatniej publikacji naukowej pt. „*Leaky integrate-and-fire model and short-term synaptic plasticity emulated in a novel bismuth-based diffusive memristor*” (praca nr 7) włączonej do cyklu – moim zdaniem jednej z najważniejszych – było opracowanie z nowo syntezowanego związku jodobizmutanu butyloamoniowego memrystora o ulotnej pamięci.

Duży osiągnięciem było również zaobserwowanie i opisanie nowego rodzaju efektu neuromimetycznych opartego o filamentowy mechanizm przełączania rezystywnego. Jak Autor pokazał, przełączanie w tym memrystorze oparte jest o migrację wakancji jodkowych w polu elektrycznym, które tworzą przewodzący filament powodujący przejście układu ze stanu niskiej konduktywności (tzw. stan HRS) do wysokiej konduktywności (tzw. stan LRS). Nietrwałość wakancji jodkowych powoduje spontaniczny powrót do HRS i odpowiada za ulotną pamięć urządzenia. Opracowany memrystor zbudowany był z aktywnej warstwy jodobizmutanu butyloamoniowego osadzonej na elektrodzie ITO oraz napyłonej warstwy Ag. Natomiast, jak podaje Doktorat, aby zapobiec reakcji pomiędzy Ag a warstwą aktywną, wykorzystano dodatkowo cienką warstwę polimetakrylanu metylu (PMMA). Jak wiadomo PMMA raczej nie należy do polimerów przewodzących czy nawet polimerów półprzewodzących. W tym miejscu chciałbym zapytać, czy zastosowanie dodatkowej warstwy polimerowej PMMA pomiędzy elektrodą Ag a warstwą aktywną miało wpływ na zarejestrowane efekty neuromimetyczne? Uwaga ta nie stanowi krytyki, lecz raczej punkt wyjścia do dalszej dyskusji nad tymi jakże ciekawymi badaniami.

Podsumowując, jestem przekonana, że przedstawiona do oceny rozprawa Pana mgr Piotra Zawaly, stanowi bardzo wartościowy przyczynek do wiedzy o wytwarzaniu i mechanizmach wyjaśniających sposób działania nowego typu układów memrystorowych z hybrydowych materiałów perowskitowych lub z materiałów o podobnym składzie i budowie. Autor umiejętnie zaplanował badania i poprawnie zinterpretował wyniki, które zostały opublikowane w 4 zrecenzowanych artykułach. Badania eksperymentalne zostały uzupełnione bardzo obszernym przeglądem literaturowym w postaci 3 publikacji naukowych. Różnorodność zastosowanych metod stanowi potwierdzenie dużego doświadczenia i zaangażowania Doktoranta w pracę badawczą, jak również jest dowodem jego ogromnego potencjału w roli naukowca i eksperymentatora.

III. Podsumowanie i wnioski końcowe

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pana mgr Piotra Zawaly pt. „*Efekty neuromimetyczne w perowskitach i ich analogach*” stanowi oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego spełniając tym samym wszystkie kryteria zwyczajowe i formalne stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 Ustawy z dnia



20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668). Wnoszę zatem do Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie o dopuszczenie mgr Piotra Zawala do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Z uwagi na wysoką wartość merytoryczną rozprawy, rzetelność prowadzonych badań, a także znakomity jak na tak wczesny etap kariery dorobek naukowy, wnioskuję o wyróżnienie ocenianej pracy.

Katarzyna Miron-Pastalka