



Dr hab. Marcin Ziólek, prof. UAM

Poznań, 10 sierpnia 2017 r.

Zakład Elektroniki Kwantowej

Wydział Fizyki

Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu

ul. Umultowska 85, 61-614 Poznań

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Kacpra Pilarczyka  
pt. “Information processing in molecular-scale systems  
based on carbon nanostructures”**

Rozprawa doktorska mgr. inż. Kacpra Pilarczyka poświęcona jest badaniom hybrydowych układów składających się z półprzewodników nieorganicznych, materiałów węglowych i związków organicznych pod kątem potencjalnego zastosowania w informatyce. Praca została wykonana w Akademickim Centrum Materiałów i Nanotechnologii Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie pod kierunkiem prof. dr. hab. Konrada Szaciłowskiego.

Podstawą recenzowanej pracy doktorskiej jest cykl pięciu publikacji, w których Pan Kacper Pilarczyk jest współautorem, i które ukazały się w bardzo dobrych czasopismach z dziedziny chemii i inżynierii materiałowej: *Coordination Chemistry Reviews*, *Chemical Communications*, *Advanced Electronic Materials*, *Journal of Materials Chemistry C* oraz *ChemPhysChem*. Publikacje poprzedzone są wstępem i komentarzem w języku polskim, który liczy około 50 stron i zawiera 12 rysunków. Załączone są także oświadczenia autora rozprawy oraz pozostałych współautorów publikacji o udziale poszczególnych osób w powyższych pracach. Na ich podstawie znacząca rola Pana Pilarczyka w powstaniu publikacji nie budzi żadnych wątpliwości. Jest to również potwierdzone pozycjami autora rozprawy na liście współautorów publikacji – mgr inż. Kacper Pilarczyk jest albo pierwszym współautorem (w 3 publikacjach) albo autorem korespondencyjnym (wspólnie z promotorem).



Tematem przewodnim cyklu publikacji są właściwości fotochemiczne i elektrochemiczne szerokopasmowych półprzewodników nieorganicznych (siarczku kadmu oraz tlenku tytanu), które są modyfikowane nanostrukturami węglowymi (wielościennymi nanorurkami węglowymi lub tlenkiem grafenu) oraz relatywnie małymi cząsteczkami organicznymi. Głównym celem tych modyfikacji jest stworzenie hybrydowych układów w nano-skali, w których kierunek fotoindukowanego przepływu prądu może zmieniać się w zależności od przyłożonego potencjału polaryzującego oraz zakresu spektralnego wzbudzenia. W efekcie, w zależności od wartości tych dwóch parametrów, można zaobserwować dominujący prąd anodowy, prąd katodowy, bądź też łączne występowanie obydwu kierunków przepływu prądu może skutkować wypadkowym prądem bliskim zero. Taki efekt, nazywany PEPS (*photoelectrochemical effect of photocurrent switching*), jest podstawą dalszej analizy stworzonych układów pod kątem możliwego zastosowania w elementach przetwarzających informację: zarówno opartych o standardowy system dwójkowy (*binary logic*), jak i system trójkowy (*ternary logic*) oraz logikę rozmytą (*fuzzy logic*). Autor rozprawy proponuje, jak zaprojektować odpowiednie bramki logiczne w poszczególnych systemach, w których danymi wejściowymi jest zakres długości fali wzbudzenia i/lub przyłożony potencjał, a danymi wyjściowymi jest odpowiedni zakres fotoprądów. Recenzowana praca doktorska łączy więc szczegółową analizę elektrochemiczną, strukturalną i spektroskopową badanych materiałów z propozycją zastosowania w informatyce. Takie wysoce interdyscyplinarne połączenie jest charakterystyczne, a zarazem bardzo nowatorskie, dla szerokiego kierunku badań prowadzonych w grupie promotora, prof. Konrada Szaciłowskiego.

Z osiągnięć przedstawionych w rozprawie warto wyróżnić przedstawienie sposobu interpretacji wyników w ramach systemu logiki rozmytej, pokazanego w publikacji P5 oraz pracy przeglądowej P1. Ciekawa jest także analiza kinetyczna przedstawiona w pracy P3, porównującej działanie stworzonego nanokompozytu do działania biologicznej synapsy. Wreszcie, na szczególną uwagę zasługuje, moim zdaniem, publikacja P4, w której mgr. inż. Kacper Pilarczyk oraz pozostali współautorzy proponują model możliwych dróg przekazu ładunku w złożonym hybrydowym układzie z nanocząstkami tlenku tytanu zmodyfikowanymi zarówno tlenkiem grafenu, jak i organicznymi pochodnymi chinonowymi.



Ponizej przedstawię kilka moich drobnych uwag i wątpliwości dotyczących rozprawy, które jednak w żadnym stopniu nie wpływają na moją jednoznacznie pozytywną ocenę recenzowanej pracy doktorskiej. Część z tych uwag może być przedyskutowana w trakcie obrony rozprawy:

- 1) W publikacjach P2 i P5 tlenek tytanu modyfikowany jest wyłącznie związkami organicznymi. Choć w ogólności związki organiczne są związkami węgla, to jednak zawarte w tytule rozprawy sformułowanie „carbon nanostructures” kojarzy się bardziej ze strukturami w całości węglowymi, takimi jak np. grafen i nanorurki węglowe, których badanie pojawia się w pozostałych publikacjach (P1, P3-P4). Dlatego być może bardziej adekwatne byłoby dodanie w tytule rozprawy „carbon nanostructures and/or organic compounds”, tak jak zostało to ujęte w pierwszej tezie badawczej na stronie 27.
- 2) Str. 34 rozprawy, ostatni akapit: autor rozprawy podaje, streszczając publikację P3, że zaobserwowano wzmocnienia bądź osłabianie kolejnych szpilek fotoprądów. Tymczasem, w publikacji P3 udało mi się jedynie znaleźć przykład na wzmocnienie. Co ciekawe, w przeglądowej pracy P1 znajduje się na rys. 20b przykład trybu osłabiania, zaobserwowany dla takiej samej struktury hybrydowej (nanorurki węglowe na siarczku kadmu) jak w publikacji P3, ale bez dokładnego opisu warunków eksperymentalnych. Ciekaw jestem w związku z tym, w jakiej konfiguracji takie osłabienie zostało zaobserwowane.
- 3) Jedną z podstawowych technik eksperymentalnych wykorzystywanych w rozprawie są pomiary z wykorzystaniem spektrometru fotoelektrycznego, dające mapy uzyskiwanych prądów w funkcji przyłożonego potencjału polaryzującego i długości światła wzbudzającego. Dobrze byłoby podać wartości używanych gęstości mocy wzbudzającego światła (np. w  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ), aby można oszacować wydajność prądową badanych układów, a także móc porównać wartości liczbowe uzyskiwanych prądów dla różnych układów.
- 4) W pracy P3 pokazany jest ciekawy efekt narastania intensywności szpilek fotoprądów dla hybrydowego układu nanorek węglowych i siarczku kadmu, których kinetyka, dla określonych



przerw między impulsami światła, jest podobna do tej zaobserwowanej dla naturalnych synaps. Zaproponowany mechanizm takiego narastania opiera się na nasyceniu elektronowych stanów pułapkowych związanych z nanorurkami. W związku z tym wydaje się, że obserwowana kinetyka powinna zależeć nie tylko od przerw pomiędzy impulsami światła, ale również od natężenia impulsów i ich czasu trwania. Interesujące jest, czy autor badał taki efekt lub symulował go za pomocą elektrycznego obwodu zastępczego.

- 5) We wprowadzeniu oraz streszczeniach publikacji w języku polskim znajdują się rysunki, do których nie ma bezpośredniego odniesienia w tekście (dotyczy to rysunków nr 3, 5, 6 i 7). Pomimo czytelnych podpisów, byłoby lepiej, gdyby rysunki te zostały także krótko skomentowane w głównym tekście.
- 6) W moim odczuciu, streszczenia publikacji powinny bardziej skupiać się na zagadnieniach, w których udział doktoranta był dominujący, niekoniecznie na prezentowaniu całej publikacji.
- 7) Str. 8, początek pierwszego akapitu: zamiast „Pozostałe dwie prace ...” powinno chyba być „Dalsze dwie prace...”
- 8) Str. 18, początek pierwszego akapitu: zamiast „przełomu XIX i XX wieku” powinno chyba być „przełomu XX i XXI wieku”.
- 9) W kilku zdaniach użycie przecinków wydało mi się niepoprawne (np. drugie zdanie na str. 39).

Na bardzo pozytywną ocenę zasługuje dorobek naukowy autora rozprawy. Mgr inż. Kacper Pilarczyk, poza współautorstwem w publikacjach będących podstawą pracy doktorskiej, jest również współautorem w pięciu innych publikacjach w bardzo dobrych czasopismach, a także współautorem patentu i rozdziału w książce. Wygłosił referaty na 8 międzynarodowych konferencjach oraz był (lub jest) kierownikiem w dwóch projektach.

Podsumowując, moja ocena rozprawy doktorskiej mgr. inż. Kacpra Pilarczyka jest bardzo pozytywna. Praca stanowi interesujące połączenie pozornie odległych dziedzin wiedzy, jakimi są fotochemia i elektrochemia z informatyką. Autor wykazuje w swojej rozprawie dużą wiedzę w zakresie tworzenia nowych organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych, stosowanych



metod badawczych do ich charakterystyki, oraz w dziedzinie przetwarzania informacji, w szczególności działania bramek logicznych. Szeroki kontekst przyszłości rozwoju informatyki, jaki przedstawia we wstępie, świadczy też o pasji zgłębiania różnych tematów naukowych. Wszystko to potwierdza umiejętność prowadzenia przez niego pracy naukowej na wysokim poziomie i o dużym nowatorstwie. Rozprawa spełnia wszystkie wymagania dla prac doktorskich określone w art.13 *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r.* (tekst jednolity: Dz.U. 2014 poz. 1852 z późniejszymi zmianami), dlatego wnoszę o dopuszczenie mgr. inż. Kacpra Pilarczyka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, zwracam się z wnioskiem o wyróżnienie pracy doktorskiej przez Radę Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Zrealizowanie ambitnych celów, jakimi były postawione tezy rozprawy doktorskiej, wymagały od doktoranta dużej wiedzy z różnych dziedzin nauki, takich jak fizyka półprzewodników, spektroskopia, chemia fizyczna czy informatyka. Z jednej strony, uzyskane w rozprawie doktorskiej wyniki stanowią ważny wkład w badanie własności fotoelektrycznych półprzewodników szerokopasmowych modyfikowanych materiałami organicznymi oraz modnymi nanostrukturami węglowymi, które pokazują, jak tego typu hybrydowe materiały mogą diametralnie różnić się od zwykłych półprzewodników. Z drugiej strony, powiązanie parametrów fotoelektrycznych badanych układów z potencjalnym działaniem bramek logicznych, w tym bramek działających w szerszym systemie niż binarny, stanowi znaczne osiągnięcie interdyscyplinarne doktoranta. Wreszcie, na uwagę zasługuje również zdecydowanie ponadprzeciętny dorobek publikacyjny mgr. inż. Kacpra Pilarczyka, który zgromadził w krótkim czasie ostatnich pięciu lat.

M. Lisek