



WYDZIAŁ CHEMII

dr hab. Anna PIECHA-BISIOREK, prof. UWr
Zespół Ferroików i Półprzewodników
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: anna.piecha-bisiorek@uwr.edu.pl

Wrocław, 12-12-2025 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Joanny KRUSZYŃSKIEJ
pt. „Opracowanie i rozwijanie metod wytwarzania stabilnych ogniw słonecznych na
bazie perowskitów metalo-halogenkowych”.

Promotor: dr hab. inż. Daniel PROCHOWICZ, profesor Instytutu

W obliczu rosnących cen surowców oraz geopolitycznych napięć, odnawialne źródła energii stanowią kluczową alternatywę dla paliw kopalnych, zyskującą na znaczeniu zarówno w kontekście zmian klimatycznych, jak i rosnącego zapotrzebowania na energię. W tym aspekcie perowskity metalo-halogenkowe stanowią niezwykle atrakcyjną grupę materiałów wielofunkcyjnych, które, ze względu na swoje unikalne właściwości fizykochemiczne i możliwości aplikacyjne, przyciągają uwagę badaczy z całego świata. Dzięki względnie niskim kosztom produkcji, pożądanym właściwościom optycznym, a także możliwości ich modyfikacji poprzez zmianę składu, coraz częściej mówi się o ich roli w transformacji energetycznej, zwiększaniu bezpieczeństwa energetycznego i redukcji dwutlenku węgla. Na uwagę zasługuje również fakt, że sprawność konwersji energii perowskitowych ogniw słonecznych systematycznie rośnie, przekraczając obecnie wartość 27%.

Sukces hybrydowych związków perowskitowych w zastosowaniu do urządzeń fotoelektrycznych jest bezdyskusyjny, jednak, aby mogły one trafić do masowej produkcji i zastosowań komercyjnych, konieczne jest przełamanie barier związanych m.in. ze stabilnością (w tym trwałością chemiczną i mechaniczną), zwłaszcza w warunkach wysokiej temperatury i wilgotności, jak również toksycznością. Kluczowe strategie obejmują w tym zakresie m.in. modyfikację składu chemicznego, ulepszanie procesów wytwarzania cienkich warstw, a także stosowanie warstw ochronnych czy architektur tandemowych. Tym właśnie zagadnieniom poświęcona jest przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska autorstwa mgr inż. Joanny KRUSZYŃSKIEJ, zrealizowana w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w zespole Materiałów Półprzewodnikowych i Urządzeń Optoelektronicznych kierowanym przez dr. hab. Daniela Prochowicza, profesora Instytutu i jednocześnie promotora rozprawy.

Uważam, że podjęta tematyka, jak i zakres rozprawy doktorskiej, w pełni wpisuje się w światowy nurt badań naukowych prowadzonych w obszarze inżynierii materiałowej, i podjęcie jej realizacji należy uznać za w pełni uzasadnione.

Dysertacja doktorska ma postać monografii, liczącej 118 stron tekstu, wliczając w to rysunki, tabele oraz bibliografię (196 pozycji). Praca przedstawiona jest w sposób klasyczny z podziałem na wstęp i cel pracy, część teoretyczną, stanowiącą wprowadzenie do zagadnień zawartych w dysertacji, część eksperymentalną (doświadczalną) oraz autorskie wyniki z podsumowaniem. Tekst ilustrowany jest rysunkami, wykresami oraz tabelami. Dodatkowo,



Autorka rozprawy zamieściła wykaz stosowanych oznaczeń i skrótów, streszczenia (w języku polskim i angielskim) oraz wykaz publikacji stanowiących dorobek naukowy.

Na dorobek Doktorantki, związany z rozprawą doktorską, składają się dwie prace opublikowane w prestiżowych czasopismach z listy Journal Citation Reports (JCR) o wysokich współczynnikach wpływu, takich jak: *Advanced Materials Interfaces* czy *ACS Applied Energy Materials*, a kolejna publikacja jest aktualnie w recenzji. Dodatkowo, mgr inż. Joanna KRUSZYŃSKA jest współautorem dziewięciu publikacji niewchodzących w skład rozprawy doktorskiej oraz zgłoszenia patentowego. Dorobek naukowy Doktorantki uważam za imponujący, zarówno pod względem ilościowym, jak i jakościowym. Obejmuje on zarówno publikacje w renomowanych czasopismach naukowych, aktywny udział w projekcie badawczym oraz dwa staże naukowe. Tak dobrze ugruntowany dorobek jest dobrym prognostykiem na przyszłość, wskazując, że Doktorantka posiada potencjał do prowadzenia samodzielnych, innowacyjnych prac badawczych, a także do budowania własnej ścieżki naukowej w środowisku międzynarodowym.

Rozprawa została opracowana niezwykle rzetelnie, a jej strona edytorska prezentuje wysoki poziom. Autorka zadbała o klarowną strukturę, poprawność językową oraz estetykę opracowania, opierając swoje analizy na najnowszych źródłach bibliograficznych.

Merytoryczna ocena pracy

Zasadniczym celem recenzowanej rozprawy doktorskiej było podjęcie próby poprawy parametrów użytkowych ogniw słonecznych opartych na perowskitach metalo-halogenkowych. Realizacja tego celu została oparta na strategii polegającej na chemicznej modyfikacji wybranych warstw ogniwa. Następnie, dokonano oceny wpływu zastosowanych modyfikacji zarówno na właściwości poszczególnych warstw funkcyjnych, jak i na parametry fotowoltaiczne oraz stabilność końcowych struktur ogniw.

W celu realizacji założonego celu Doktorantka opracowała następujące koncepcje modyfikacji warstw i podjęła odpowiadające im zadania badawcze:

1. modyfikacja warstw ZnO domieszkowanych jonami glinu(III) (AZO) pełniących rolę warstw ETL w ogniwie o strukturze FTO/ETL/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Au;
2. pasywacja defektów warstwy perowskitowej z wykorzystaniem pochodnych mocznika w ogniwie o strukturze FTO/SnO₂/CsFAMA/Spiro-OMeTAD/Au;
3. wprowadzenie jonów Pd²⁺ do nieorganicznego perowskitu o składzie CsPbI₂Br w ogniwie o strukturze FTO/SnO₂/CsPbI₂Br/Spiro-OMeTAD/Au;

Badania obejmowały zarówno charakterystykę morfologiczną i optyczną, jak i ocenę parametrów elektrycznych. Analiza parametrów fotowoltaicznych pozwoliła na określenie efektywności konwersji energii w zmodyfikowanych układach. Ponadto Doktorantka przeprowadziła testy stabilności, które wykazały wpływ zastosowanych rozwiązań na trwałość i odporność ogniw w warunkach długotrwałej eksploatacji.

W rozdziale zatytułowanym „Część teoretyczna”, Autorka zwięźle omówiła budowę i właściwości perowskitów metalo-halogenkowych przechodząc następnie do bardziej szczegółowego opisu dotyczącego podstaw działania oraz charakterystyki fotowoltaicznej perowskitowych ogniw słonecznych. Całość wieńczy podrozdział poświęcony aktualnym wyzwaniom związanym z rozwojem stabilnych perowskitowych ogniw słonecznych. W tej części omówiono wpływ czynników zewnętrznych, takich jak wilgoć, temperatura, promieniowanie UV czy działanie tlenu, na procesy degradacji materiałów perowskitowych oraz na trwałość całych struktur urządzeń. Przedstawiono również różnorodne strategie ograniczania negatywnego oddziaływania tych czynników, obejmujące m.in. zastosowanie



warstw ochronnych, modyfikacje składu chemicznego perowskitów, optymalizację architektury ogniw oraz wykorzystanie nowych materiałów transportujących. Podrozdział ten podkreśla znaczenie badań nad stabilnością perowskitowych ogniw słonecznych jako kluczowego elementu w procesie ich komercjalizacji i wdrażania do praktycznych zastosowań.

W rozdziale 3, stanowiącym część eksperymentalną pracy, zaprezentowano pełny wykaz zastosowanych materiałów wyjściowych oraz odczynników chemicznych, jak również opisano stosowaną aparaturę badawczą. Szczególną uwagę poświęcono metodom osadzania cienkich filmów, obejmującym zarówno techniki fizyczne, jak i chemiczne, które umożliwiły kontrolę grubości, jednorodności oraz właściwości powierzchniowych warstw. Ponadto szczegółowo przedstawiono sposób wytwarzania poszczególnych struktur ogniw słonecznych, uwzględniając warunki procesowe oraz parametry technologiczne, co pozwala na pełne odtworzenie procedury i zapewnia powtarzalność uzyskanych wyników.

W kolejnych rozdziałach (4-6) mgr inż. Joanna KRUSZYŃSKA przedstawia wyniki badań własnych, koncentrując się na:

1. Badaniu wpływu warstw ETL na bazie AZO wytworzonych metodą ALD na stabilność oraz wydajność perowskitowych ogniw słonecznych.

W rozdziale tym Autorka przeprowadziła ogólną charakterystykę trzech warstw ETL, tj. niedomieszkowanej referencyjnej warstwie ZnO oraz dwóch warstwach AZO: AZO-1 (zakończonych impulsem $\text{Et}_2\text{Zn}+\text{H}_2\text{O}$) i AZO-2 (zakończonych impulsem $\text{Me}_3\text{Al}+\text{H}_2\text{O}$). Skład chemiczny powierzchni warstw określiła na podstawie widm XPS, a właściwości optyczne spektroskopią UV-Vis. W oparciu o wyniki badań właściwości elektrycznych wykazano poprawę parametrów takich jak koncentracja, ruchliwość elektronów oraz rezystywność dla wszystkich trzech otrzymanych warstw. Analiza z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów w zakresie nadfioletu umożliwiła skonstruowanie diagramów energetycznych, wskazując na korzystniejsze dopasowanie poziomów energetycznych warstw AZO (zwłaszcza AZO-2) skutkujące wyższą wydajnością i stabilnością ogniwa. Stwierdzono również wyższą stabilność termiczną cienkich filmów MAPbI_3 dla podłoży FTO/AZO-1 oraz FTO/AZO-2. Kolejny etap badań związany był z określeniem charakterystyk ogniw o architekturze FTO/(ZnO/AZO-1/AZO-2)/ MAPbI_3 /Spiro-OMeTAD/Au oraz zbadaniu dynamiki procesów transportu ładunku w obszarze złącza ETL/perowskit.

Uzyskane wyniki wskazują, że zakończenie procesu osadzania warstw tlenku cynku domieszkowanego glinem sekwencją impulsów $\text{Me}_3\text{Al} + \text{H}_2\text{O}$ (wariant AZO-2) prowadzi do istotnej poprawy jakości złącza ETL/perowskit. Ponadto, Autorka wykazała, że zastosowana modyfikacja sprzyja zarówno poprawie stabilności termicznej i chemicznej badanego układu, jak i zwiększeniu efektywności transportu nośników ładunków. Efekt ten wynika z ograniczenia procesów rekombinacji w obszarze złącza ETL/perowskit oraz poprawy przewodnictwa warstwy transportującej elektrony. Należy podkreślić, że zoptymalizowane struktury perowskitowe oparte na wariancie AZO-2 osiągnęły najwyższą sprawność fotowoltaiczną, wynoszącą 18,09%, co potwierdza skuteczność zastosowanej strategii inżynierii warstw funkcyjnych.

2. Badaniu wpływu 1,3-dipodstawionych pochodnych mocznika jako nowych związków pasywujących defekty w warstwie perowskitu na stabilność oraz wydajność perowskitowych ogniw słonecznych.

Głównym celem prowadzonych badań było określenie oraz porównanie wpływu mocznika i jego 1,3-dipodstawionych pochodnych, tj. 1,3-difenyłomocznika oraz



1,3-di(tert-butylo)mocznika, na właściwości perowskitu CsFAMA w kontekście pasywacji defektów strukturalnych oraz procesów degradacji materiału. Analiza obejmowała zarówno ocenę skuteczności zastosowanych związków w redukcji defektów punktowych, jak i ich wpływ na ograniczenie mechanizmów prowadzących do destabilizacji perowskitu w warunkach eksploatacyjnych. Porównanie roli/wpływu mocznika i jego 1,3-dipodstawionych pochodnych pozwoliło na wskazanie różnic w efektywności pasywacji oraz w zdolności do poprawy trwałości i wydajności otrzymanych ogniw słonecznych.

W oparciu o wyniki badań spektroskopowych oraz obliczeń kwantowo-mechanicznych stwierdzono, że zarówno 1,3-difenylo-mocznik, jak i 1,3-di(tert-butylo)mocznik wykazują wyraźnie silniejszą zdolność do pasywacji jonów Pb^{2+} niż niepodstawiony mocznik. Zastosowanie wspomnianych związków prowadzi ponadto do formowania warstw perowskitowych o większych ziarnach krystalicznych oraz znacząco zredukowanej gęstości centrów rekombinacji bezpromienistej, co z kolei przekłada się na zwiększenie stabilności i wydajności otrzymanych ogniw słonecznych. Zoptymalizowane struktury PSC z dodatkiem 1,3-difenylo-mocznika oraz 1,3-di(tert-butylo)mocznika osiągnęły sprawność fotowoltaiczną na poziomie odpowiednio 21,7 i 21,2%, potwierdzając skuteczność zaproponowanej metody pasywacji defektów.

3. Badaniu wpływu domieszkowania nieorganicznego perowskitu $CsPbI_2Br$ jonami Pd^{2+} na stabilność oraz wydajność perowskitowych ogniw słonecznych.

W niniejszym rozdziale Autorka zastosowała inżynierię kompozycyjną (w pozycji B), polegającą na domieszkowaniu nieorganicznego perowskitu $CsPbI_2Br$ jonami Pd^{2+} , w celu zbadania wpływu takiej modyfikacji na właściwości powstałych warstw o składzie ogólnym $Cs(Pd)_x(Pb)_{1-x}I_2Br$. Wykazano, że wykorzystanie kompleksów $PdBr_2$ solwatowanych acetonitrylem (kompleks 1), a zwłaszcza benzonitrylem (kompleks 2), jako źródła jonów Pd^{2+} , wpływa znacząco na poprawę jakości warstw perowskitowych. Przeprowadzona analiza wskazała, że powstałe filmy charakteryzują się jednorodną strukturą, większymi ziarnami krystalicznymi oraz obniżoną gęstością centrów rekombinacji bezpromienistej. Efektem wprowadzonej modyfikacji była poprawa parametrów fotowoltaicznych osiągająca rekordową wydajność konwersji energii na poziomie 16,4% dla ogniwa z warstwą o składzie $CsPb_{0.98}Pd_{0.02}I_2Br$ (kompleks 2). Dodatkowo, ww. układ charakteryzował się wyższą trwałością i stabilnością, zachowując około 75% początkowej wydajności po 500h ekspozycji na działanie powietrza atmosferycznego, jak również 90% początkowej wydajności po 500h ciągłego naświetlania w atmosferze gazu obojętnego.

Wyniki te jednoznacznie wskazują na potencjał solwatowanych kompleksów metali jako skutecznego narzędzia w projektowaniu bardziej wydajnych i stabilnych nieorganicznych perowskitowych ogniw słonecznych. Należy podkreślić, iż uzyskane wyniki nie tylko potwierdzają słuszność zastosowanej metody, lecz także otwierają nowe perspektywy dla dalszej optymalizacji materiałów perowskitowych poprzez świadome kształtowanie ich składu chemicznego.

W recenzowanej dysertacji przedstawiono trzy strategie poprawy parametrów wybranych ogniw o określonych składach i architekturze, których skuteczność została jednoznacznie potwierdzona. Rozważania przeprowadzono w sposób klarowny, a dobór i zastosowanie metod badawczych należy uznać za trafny. Cel sformułowany we wstępie został w pełni osiągnięty. Rezultaty badań zostały opublikowane w uznanych czasopismach naukowych, stądących z wysokich standardów selekcji i recenzji, co dodatkowo wzmacnia ich wiarygodność i w pewnym stopniu ogranicza możliwość formułowania ewentualnych



zastrzeżeń ze strony recenzenta. Podczas obrony chciałabym jednak zapytać Doktorantkę o jeden z najcenniejszych rezultatów Jej pracy – tj. o tę część wiedzy i zdobytych umiejętności, którą można określić mianem nabytego doświadczenia i/lub inżynierskiego spojrzenia na problem.

Przedstawione rezultaty odnoszą się do konkretnych, odrębnych przypadków ogniw, z których każdy mógłby stanowić samodzielny problem badawczy. Zasadne jest zatem pytanie o możliwość uogólnienia uzyskanych wyników oraz o potencjalną stosowalność proponowanych rozwiązań w odniesieniu do ogniw o innym składzie materiałowym i odmiennej architekturze. Czy można spodziewać się efektu synergii w przypadku zastosowania wybranych strategii jednocześnie? Czy można sformułować hierarchię problemów które należy zdiagnozować w przypadku chęci poprawy parametrów użytkowych nowego ogniwa? I wreszcie – czy da się sformułować ogólne wnioski i/lub określić korelację pomiędzy poprawą trwałości i parametrów sprawności?

Podsumowanie

Przedstawioną do recenzji rozprawę doktorską pt. „Opracowanie i rozwijanie metod wytwarzania stabilnych ogniw słonecznych na bazie perowskitów metalo-halogenkowych” oceniam bardzo wysoko, akcentując przede wszystkim aktualność podjętej problematyki oraz jej znaczną nowość naukową. Na szczególne podkreślenie zasługuje również wyraźny wymiar aplikacyjny pracy, który dodatkowo zwiększa jej wartość i znaczenie praktyczne. Pani mgr inż. Joanna KRUSZYŃSKA w pełni zrealizowała cel pracy doktorskiej, jakim było opracowanie strategii poprawy stabilności ogniw słonecznych bazujących na perowskitach metalo-halogenkowych poprzez odpowiednią modyfikację chemiczną warstw funkcjonalnych. Autorka wykazała się bardzo dobrą znajomością zagadnienia, co znajduje odzwierciedlenie zarówno w trafnie dobranym zakresie badań, jak i w umiejętnym wykorzystaniu literatury przedmiotu oraz w logicznie sformułowanych wnioskach. Rozprawa stanowi niepodważalny dowód, iż Doktorantka posiada umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych, obejmujących dobór narzędzi badawczych, analizę uzyskanych wyników oraz konstruowanie wniosków. Uzyskane wyniki mają istotne znaczenie poznawcze, poprzez pogłębianie wiedzy o procesach fizykochemicznych zachodzących w układach półprzewodnikowych, jak i aplikacyjne, otwierając perspektywy dla wdrożeń przemysłowych oraz komercjalizacji innowacyjnych technologii fotowoltaicznych.

Podsumowując, po zapoznaniu się z przedstawioną do oceny rozprawą doktorską mgr inż. Joanny KRUSZYŃSKIEJ stwierdzam, że w pełni spełnia ona wszelkie wymogi formalne stawiane tego typu opracowaniom zgodnie z art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce. W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Joanny KRUSZYŃSKIEJ do dalszych etapów przewodu doktorskiego, jak również wnoszę o wyróżnienie rozprawy.



Signed by / Podpisano
przez:

Anna Piecha-Bisiorek
Uniwersytet
Wrocławski

Date / Data: 2025-12-
12 13:44

dr hab. Anna PIECHA-BISIOREK, prof. UWr
Zespół Ferroików i Półprzewodników
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: anna.piecha-bisiorek@uwr.edu.pl

Wrocław, 12-12-2025 r.

**Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej
Pani mgr inż. Joanny KRUSZYŃSKIEJ
pt. „Opracowanie i rozwijanie metod wytwarzania stabilnych ogniw słonecznych
na bazie perowskitów metalo-halogenkowych”.**

Recenzowana rozprawa doktorska zasługuje na wyróżnienie ze względu na znaczną nowość naukową uzyskanych wyników oraz ich istotny wkład w rozwój badań nad technologiami fotowoltaicznymi. Autorka podjęła się realizacji aktualnego i niezwykle wymagającego problemu, związanego z opracowaniem oraz doskonaleniem metod wytwarzania stabilnych ogniw słonecznych opartych na perowskitach metalo-halogenkowych poprzez chemiczną modyfikację wybranych warstw ogniwa. Tematyka pracy wpisuje się w światowe trendy i wyzwania związane z badaniami materiałów perowskitowych, a uzyskane rezultaty otwierają nowe perspektywy rozwoju fotowoltaiki nowej generacji. Należy podkreślić, iż problematyka związana z poprawą stabilności i zwiększeniem efektywności ogniw perowskitowych jest obecnie jednym z kluczowych kierunków rozwoju tej technologii.

Do najważniejszych osiągnięć przedstawionych w recenzowanej pracy zaliczam:

1. Opracowanie i wytworzenie stabilnego i wydajnego ogniwa perowskitowego opartego na warstwie AZO-2;
2. Określenie wpływu 1,3-dipodstawionych pochodnych mocznika na jakość i stabilność filmu perowskitowego oraz stabilność i parametry fotowoltaiczne otrzymanych PSC;
3. Określenie wpływu domieszkowania nieorganicznego perowskitu CsPbI_2Br jonami Pd^{2+} na stabilność i parametry fotowoltaiczne otrzymanych perowskitowych ogniw słonecznych.

Zastosowane podejście badawcze cechuje się wysokim stopniem innowacyjności, zarówno w zakresie optymalizacji procesów technologicznych, jak i w analizie czynników wpływających na trwałość oraz efektywność otrzymanych ogniw. Uzyskane wyniki nie tylko poszerzają dotychczasowy stan wiedzy w obszarze fotowoltaiki, lecz także otwierają nowe perspektywy dla ich praktycznych zastosowań w produkcji stabilnych i wydajnych ogniw słonecznych. Należy również podkreślić rzetelność i komplementarność przeprowadzonych badań, powtarzalność uzyskanych wyników, a także oryginalność zaproponowanych rozwiązań. Praca wyróżnia się zarówno pod względem merytorycznym, jak i aplikacyjnym, co czyni ją wartościowym wkładem w rozwój technologii perowskitowych.

Wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Joanny KRUSZYŃSKIEJ uważam zatem za w pełni uzasadnione.



Signed by / Podpisano
przez:

Anna Piecha-Bisiorek
Uniwersytet
Wrocławski

Date / Data: 2025-12-
12 13:45