



Poznań, 15 grudnia 2025 r.

Prof. dr hab. Marcin Ziółek

Wydział Fizyki i Astronomii

Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu

ul. Uniwersytetu Poznańskiego 2, 61-614 Poznań

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Joanny Kruszyńskiej

Rozprawa doktorska mgr inż. Joanny Kruszyńskiej, zatytułowana „Opracowanie i rozwijanie metod wytwarzania stabilnych ogniw słonecznych na bazie perowskitów metalohalogenkowych”, zastała napisana w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie pod kierunkiem dra hab. inż. Daniela Prochowicza, prof. IChF. W dniu 24 października 2025 r. otrzymałem drogą mailową z sekretariatu Instytutu Chemii Fizycznej powiadomienie o powołaniu mnie na recenzenta oraz elektroniczną wersję rozprawy. Wersję drukowaną w formie książkowej otrzymałem tradycyjną pocztą 13 listopada.

Tematyka rozprawy dotyczy wytwarzania, charakterystyki i badania stabilności fotoogniw perowskitowych. Dla trzech różnych konfiguracji aktywnego materiału (standardowy perowskit z kationem metyloamoniowym - MA, perowskit z potrójnym kationem oraz nieorganiczny perowskit cezowy) wprowadzone zostały pewne modyfikacje w warstwie aktywnej lub w warstwie transportującej elektrony, które poprawiły wydajność oraz stabilność fotoogniw. Jest to tematyka bardzo aktualna, szczególnie biorąc pod uwagę ciągle wzrastającą liczbę publikacji poświęconych perowskitowym ogniom słonecznym, szybko rosnące rekordowe wydajności takich urządzeń i coraz częstsze próby komercjalizacji takich układów. Jednocześnie, stabilność urządzeń perowskitowych jest wciąż prawdopodobnie największym wyzwaniem przed dalszym rozwojem tej technologii. Warto także podkreślić, że tematyką tą zajmuje się wciąż niewiele grup w naszym kraju, a wydajności uzyskiwane dla referencyjnych fotoogniw perowskitowych wytwarzanych w grupie prof. Daniela Prochowicza należą do najlepszych w Polsce.

Zgodnie z art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, opinia recenzenta powinna zawierać ocenę: (i) czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora, (ii) czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej oraz (iii) czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. W związku z tym poniżej omówię ogólnie zawartość rozprawy doktorskiej mgr. inż. Joanny Kruszyńskiej, a następnie odniosę się w swojej ocenie do powyższych punktów.

Recenzowana rozprawa doktorska została napisana w języku polskim w tradycyjnej formie. Praca liczy około 120 stron, zawiera prawie 140 starannych ilustracji, 16 tabel oraz prawie 200 odnośników literaturowych. Pod względem edycyjnym i językowym nie mam żadnych zastrzeżeń do rozprawy. Początek rozprawy zawiera spis skrótów, spis treści osiągnięć naukowych doktorantki, streszczenia oraz krótki wstęp. Następnie, około 20-stronicowy rozdział 2 zawiera część teoretyczną, w której omówione są: struktura perowskitów, budowa fotoogniw perowskitowych, podstawy ich działania, sposób wyznaczania podstawowych parametrów fotowoltaicznych ogniwa oraz czynniki wpływające na niedostateczną stabilność fotoogniw. Część eksperymentalna, zaprezentowana w rozdziale 3, zawiera opis syntezy poszczególnych materiałów perowskitowych i wytwarzania fotoogniw, a także krótki przegląd stosowanej aparatury i współpracujących grup badawczych.

Najważniejsza część rozprawy, przedstawiająca uzyskane wyniki badań, zawarta jest w rozdziałach 4-6. Każdy z nich poświęcony jest innemu materiałowi perowskitowemu i innym modyfikacjom, które służą poprawie wydajności oraz stabilności urządzeń. Rozdział 4 dotyczy standardowego perowskitu MAPbI_3 , dla którego zaobserwowano poprawę parametrów fotoogniwa po zastosowaniu wytworzonych metodą ALD warstw AZO (tlenku cynku domieszkowanego glinem), w porównaniu do zwykłej warstwy ZnO jako materiału transportującego elektrony. W rozdziale 5 zaprezentowano modyfikację szeroko badanego i wydajnego perowskitu składającego się z trzech kationów (cezowego, MA oraz formamidyniowego – FA) wytwarzanego razem z mocznikiem (Ur) lub jego pochodnymi (Ph_2Ur oraz tBu_2Ur) w celu pasywacji defektów. Rozdział 6 przedstawia badania dla całkowicie

nieorganicznego perowskitu CsPbI_2Br domieszkowanego jonami Pd^+ .

Rozprawa kończy się podsumowaniem dorobku doktorantki oraz spisem literatury. Z przedstawionego dorobku wynika, że sama rozprawa oparta jest na trzech publikacjach z pierwszym współautorstwem doktorantki o stosunkowo dużej liczbie pozostałych współautorów (od 6 do 14): dwóch już opublikowanych w dobrych czasopismach *Advanced Materials Interfaces* (IF=4.4) oraz *ACS Applied Energy Materials* (IF=5.9) i jednej będącej w trakcie recenzji. Na bardzo pozytywną uwagę zasługuje także fakt, że mgr inż. Joanna Kruszyńska jest jeszcze współautorką 9 innych publikacji w bardzo dobrych czasopismach, co świadczy o tym, że doktorantka była ważnym członkiem grupy prof. Daniela Prochowicza i uczestniczyła aktywnie w wielu innych badaniach, nie związanych bezpośrednio z tematyką jej rozprawy.

Jeśli chodzi o punkt (i) wspomnianych wcześniej kryteriów oceny rozprawy doktorskiej, to uważam, że **przygotowana rozprawa potwierdza dużą wiedzę teoretyczną mgr inż. Joanny Kruszyńskiej w dziedzinie prowadzonych przez nią badań**. Świadczy o tym część teoretyczna rozprawy (rozdział 2), która w wystarczający sposób porusza wszystkie kwestie istotne z punktu widzenia celów rozprawy, cytując prawie 100 publikacji. Poza tym, wprowadzenia do każdego z trzech rozdziałów prezentujących wyniki badań własnych przedstawiają motywacje do podjęcia określonych prób poprawy stabilności i wydajności fotoogniw, poparte dużą znajomością wcześniejszych badań i licznymi referencjami. W części teoretycznej na uwagę zasługuje dość szczegółowy opis charakterystyki prądowo-napięciowej ogniwa z uwzględnieniem teorii opisującej idealne ogniwo fotowoltaiczne oraz omówienie mechanizmów powodujące degradację materiału perowskitowego wskutek szeregu czynników: wilgoci, temperatury, tlenu, promieniowania UV i obecności defektów w warstwach wytwarzanych metodą powlekania obrotowego.

Punkt (ii) ustawowych kryteriów oceny rozprawy doktorskiej dotyczy oceny umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez doktorantkę. Rozprawa mgr inż. Joanny Kruszyńskiej pokazuje, że autorka bardzo dobrze opanowała metodę wytwarzania

wydajnych fotoogniów barwnikowych. W szczególności, najlepsze wydajności dla fotoogniów na bazie MAPbI_3 wyniosły ponad 18% (rozdział 4), dla fotoogniów z potrójnym kationem – ponad 20% przed i prawie 22 % po najlepszej pasywacji (rozdział 5) a dla fotoogniów z CsPbI_2Br – około 14% (rozdział 6). Są to wartości zbliżone do tych uzyskiwanych w bardzo dobrych laboratoriach zagranicznych dla analogicznych kompozycji perowskitowych. Warto podkreślić, że wytwarzanie wydajnych fotoogniów perowskitowych metodami nakładania poszczególnych warstw za pomocą powlekania obrotowego wymaga znajomości wielu „kruczków” technicznych i szczegółów manualnych, które są rzadko komentowane w częściach eksperymentalnej publikacji, a także nabrania wprawy wynikającej z wykonania odpowiedniej liczby kilkuset próbek. Dlatego te umiejętności, które doktorantka nabyła dzięki wskazówkom promotora i własnemu doświadczeniu, są z pewnością wciąż unikalne w polskim środowisku naukowym i mogą być bardzo cennej w przyszłej samodzielnej karierze naukowej. Poza samym wytwarzaniem wydajnych urządzeń, mgr inż. Joanna Kruszyńska wykazała się w swojej rozprawie biegłością w wykonywaniu podstawowej charakterystyki fotoogniów, wyznaczaniu parametrów fotowoltaicznych ogniów słonecznych oraz badaniu ich stabilności. Ponadto, doktorantka z powodzeniem potrafiła wykorzystać szereg dodatkowych technik badawczych, takich jak pomiary stacjonarnej i czasowo-rozdzielczej fotoluminescencji, stacjonarną spektroskopię absorpcyjną w zakresie UV-VIS oraz podczerwieni, skaningową mikroskopię elektronową oraz spektroskopię impedancyjną. Dlatego, moim zdaniem, **w swojej rozprawie doktorskiej autorka bezsprzecznie wykazała się umiejętnościami samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.**

Jeśli chodzi o ostatni punkt (iii) kryteriów oceny rozprawy, to również **zdecydowanie uważam, że praca doktorska mgr inż. Joanny Kruszyńskiej stanowi bardzo oryginalne rozwiązanie przynajmniej kilku problemów naukowych.** Przede wszystkim każda z trzech modyfikacji zaproponowanych w trzech rozdziałach rozprawy (4, 5 i 6) doprowadziła zarówno do poprawy wydajności, jak i stabilności fotoogniów. Dla fotoogniwa MAPbI_3 po wytworzeniu warstw AZO zamiast referencyjnego ZnO jako materiału transportującego elektrony średnia wydajność fotoogniów wzrosła z ok. 15.5% do ok. 18% (tabela 4.5) a stabilność po 100 h pracy

była prawie dwukrotnie większa (rys. 4.15). Dla perowskitu z podwójnym kationem (CsFAMA) po dodaniu difenylomocznika (Ph_2Ur) średnia wydajność wzrosła z ok. 20% do ponad 21% (tabela 5.4) a stabilność po 90 dniach poprawiła się prawie dwukrotnie (rys. 5.19). Wreszcie, dla po raz pierwszy pokazanemu wbudowywaniu jonów palladu w strukturę perowskitu cezowego doktorantka uzyskała dla najlepszej konfiguracji $\text{CsPb}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{I}_2\text{Br}(2)$ przy użyciu kompleksów PdBr_2 solwatowanych benzonitrylem poprawę średniej wydajności z 13% do prawie 16% (tabela 6.4) oraz kilkukrotne wydłużenie czasu, w ciągu którego perowskit nie rozkłada się pod wpływem powietrza atmosferycznego (rys. 6.16). Dodatkowo, w każdym z tych trzech przypadków zostało wykonanych szereg pomiarów różnymi technikami, które wyjaśniła przyczynę poprawy parametrów (szybszy transport elektronów do warstw AZO, większe ziarna i zmniejszenie rekombinacji dla pochodnej mocznika i wprowadzonych jonów Pd^+). Na szczególną uwagę zasługuje, moim zdaniem, wytrwałość doktorantki w rozwiązywaniu problemu naukowego, pomimo początkowych niezbyt obiecujących wyników. Mam tutaj na myśli niewiele lepsze albo nawet gorsze parametry ogni w po zastosowaniu niepodstawionego mocznika w rozdziale 5 czy też niesolwatowanego PdBr_2 w rozdziale 6. Dopiero dalsza praca i kolejne modyfikacje doprowadziły do osiągnięcia spodziewanego celu, czyli uzyskania wydajniejszych i bardziej stabilnych ogni słonecznych.

Na koniec przedstawię kilka moich drobnych uwag i pytań związanych z rozprawą:

1. Wykresy Tauca, na podstawie których doktorantka wyznaczała przerwę energetyczną materiałów, są mało precyzyjne, zwłaszcza że część eksperymentalna nie wyjaśnia stosowanej dla nich metodologii. Prawidłową przerwę energetyczną wyznacza przecięcie stycznej z osią $Y=0$, tymczasem wykresy na rys. 4.5 (str. 56) i 6.3 (str. 93) nie pokazują żadnych jednostek na osi Y i sugerują nawet, że przecięcie jest dla wartości ujemnych na osi Y.
2. W przypadku dwóch rysunków zauważyłem pomyłki przy oznaczeniu odpowiednich próbek: na wykresie 4.17b ZnO powinno być oznaczone na niebiesko, nie na czarno, natomiast na rysunku 5.15 zamieniono oznaczenie b) i c) (kąty zwilżania powinny być

większe dla próbki z Ph_2Ur). W oryginalnych publikacjach doktorantki odpowiednie rysunki są poprawne, dlatego pomyłka pojawiła się pewnie przy adaptacji tych rysunków do rozprawy.

3. Wykresy zaników fotoluminescencji (rysunki 4.16, 5.9 oraz 6.15) powinny mieć jednostki na skali Y (intensywności emisji), chociażby dlatego, aby rozróżnić, czy skala jest liniowa czy logarytmiczna (obydwa podejścia są równie często stosowane do pokazania zaników emisji).
4. Zauważyłem pewne niekonsekwencje przy interpretacji wyników pomiarów elektrochemicznej impedancji i użytym modelowaniu. W rozdziale 4 (rys. 4.17b) wysokoczęstotliwościowe półkole przypisane jest do procesu transferu nośników ładunku, a niskoczęstotliwościowe – do procesów rekombinacji. Z kolei w rozdziale 6 (rys. 6.12) wysokoczęstotliwościowe półkole (zmierzone w tych samych warunkach co dla rys. 4.17b, czyli po ciemku przy napięciu polaryzującym równym napięciu otwartego ogniwa V_{oc}) przypisane jest do procesu rekombinacji nośników ładunku. Która interpretacja jest zdaniem autorki bardziej poprawna?
5. W rozdziale 4 dyskutowane są różnice w wynikach uzyskanych dla warstw AZO różniących się nałożoną ostatnią warstwą (AZO-1 i AZO-2). Na podstawie zmierzonych 8 ogniw tego samego typu w granicach podanego błędu statystycznego wydajności próbek AZO-1 i AZO-2 są podobne (tabela 4.5). Pozostałe pomiary (fotoluminescencja, stabilność, impedancja, pomiar V_{oc} w funkcji intensywności światła) wskazują na lepsze zachowanie próbki AZO-2. Ciekaw jestem, czy w tych dodatkowych pomiarach też stosowano jakąś statystykę (zmierzono więcej próbek tego samego typu), czy też wykonano je wyłącznie dla najlepszego ogniwa.
6. Na stronie 75 autorka pisze, że zastosowanie tBu_2Ur oraz Ph_2Ur spowodowało uzyskanie nieco większych ziaren krystalitów niż dla referencyjnej próbki lub próbki z zastosowanym samym Ur. Jednak niepewności wyznaczenia wielkości ziaren przedstawione w tabeli 5.2 wskazują raczej, że w granicach błędu wielkości ziaren są takie same.
7. W rozdziale 6 poprawę wydajności fotoogniw czesowych CsPbI_2Br uzyskano poprzez zastosowanie kompleksów jonów palladu solwatowanych w acetonitrylu i benzonitrylu.

Cytowana jest tam praca [195], w której autorzy donoszą o pozytywnym wpływie acetonitrylu na wydajność innych, formamidyniowych fotoogniów perowskitowych. W rozprawie pokazane jest, że warstwy CsPbI_2Br z dodatkiem wyłącznie acetonitrylu oraz benzonitrylu bez kompleksów palladu i w ilościach równoważnych ich zawartości w kompleksach nie poprawiają morfologii warstw tak, jak po zastosowaniu palladu (rys. 6.13 i 6.14). Czy doktorantka sprawdzała także wpływ tych rozpuszczalników (acetonitrylu lub benzonitrylu) na samą wydajność i stabilność ogniów CsPbI_2Br bez palladu?

Powyższe uwagi i komentarze nie umniejszają oczywiście w żadnym stopniu mojej zdecydowanej pozytywnej oceny całej pracy. Będę wdzięczny, jeśli doktorantka odniesie się do nich podczas swojej obrony.

Podsumowując moją recenzję, stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Joanny Kruszyńskiej, zatytułowana „Opracowanie i rozwijanie metod wytwarzania stabilnych ogniów słonecznych na bazie perowskitów metalo-halogenkowych”, spełnia wszystkie ustawowe kryteria warunkujące nadanie stopnia doktora, w związku z czym rekomenduję dopuszczenie doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Marcin Ziółek