



Wrocław University of Science and Technology

Department of Semiconductor Materials Engineering

Wrocław, 22 listopada 2025r.

Prof. Robert Kudrawiec
Katedra Inżynierii Materiałów Półprzewodnikowych
Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Politechnika Wrocławska
ul. Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław
Tel.: +48 723 645 481, Fax: +48 71 328 36 96
e-mail: robert.kudrawiec@pwr.edu.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Kruszyńskiej zatytułowanej
„Opracowanie i rozwijanie metod wytwarzania stabilnych ogniw słonecznych na
bazie perowskitów metalo-halogenkowych” i wykonanej pod opieką dr hab. inż.
Daniela Prochowicza w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk**

Praca doktorska Pani mgr Joanny Kruszyńskiej jest pracą eksperymentalną z fizyko-chemii ciała stałego, napisana jest w języku polskim i jej przedmiotem jest optymalizacja ogniw fotowoltaicznych wykonanych na bazie perowskitów metalo-halogenkowych.

Przez ostatnie lata metalo-halogenkowe perowskity cieszą się bardzo dużym zainteresowaniem w środowisku chemików, fizyków oraz naukowców zajmujących się inżynierią materiałową. Siłą napędową dla tych badań są bardzo obiecujące zastosowania perowskitów w ogniwach fotowoltaicznych. Stąd przez ostatnią dekadę z każdym rokiem coraz więcej naukowców zajmuje się tą tematyką, publikowanych jest coraz więcej prac i badanych jest coraz więcej aspektów od syntezy poszczególnych elementów ogniwa, poprzez różne modyfikacje w jego architekturze oraz badania procesów degradacji włączając w to różne metody badawcze. Doktorantka na rysunku 2.1 swojej dysertacji przedstawia liczbę publikacji naukowych w bazie Skopus wyszukaną pod hasłem „Perovskite Solar Cells” i warto tutaj zwrócić uwagę, że tylko za ubiegły rok tych prac jest ponad 33 tysiące! Nie da się tego wszystkiego nawet przeglądać, a co dopiero przeczytać i do tego odnieść się w dalszej części mojej recenzji.

Dużym wyzwaniem w badaniach organiczno-nieorganicznych perowskitów oraz ogniw słonecznych wytworzonych na ich bazie jest powtarzalność uzyskanych wyników, która jest bezpośrednio związana ze stabilnością perowskitów samych w sobie oraz stabilnością pełnych ogniw fotowoltaicznych wykonanych na bazie perowskitów. Dlatego oprócz prac nad poprawą wydajności ogniw szeroki nurt badań dotyczy zrozumienia procesów degradacji w tego typu strukturach, a w tym opracowania metod poprawy ich stabilności, a także zabezpieczania ogniw fotowoltaicznych przed degradacją wywołaną tlenem i parą wodną pochodzącą z powietrza. Niniejsza dysertacja poświęcona jest właśnie takim aspektom. Są to bardzo ważne zagadnienia dla pełnego opracowania technologii wytwarzania ogniw

unite!  University Network for Innovation,
Technology and Engineering



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Evaluated by
IEP INSTITUTIONAL
EVALUATION
PROGRAMME
www.iep-qaa.org

Wrocław University
of Science and Technology

Department of Semiconductor
Materials Engineering

27 Wybrzeże Wyspiańskiego St
50-370 Wrocław

T: + 48 71 320 35 50
T/F: + 48 71 328 07 77

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614

NIP: 896-000-58-51

Bank Account

37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



Wrocław University of Science and Technology

Department of Semiconductor Materials Engineering

fotowoltaicznych na bazie metalo-halogenkowych perowskitów, a w dalszym kroku ich komercjalizacji.

Recenzowana rozprawa doktorska składa się z sześciu rozdziałów i podsumowania, z czego rozdziały 4-6 przedstawiają oryginalne wyniki uzyskane przez doktorantkę i opublikowane w *Adv. Mat. Interf. 2022* (rozdział 4), *ACS Appl. Energy Mat. 2022* (rozdział 5) oraz wysłane do czasopisma (rozdział 6), a rozdziały 1-3 wprowadzają czytelnika do tematyki dysertacji i obejmują: rozdział 1 – formułuje cel rozprawy; rozdział 2 – nazwany „część teoretyczna” wprowadza zagadnienia potrzebne do opisu wyników uzyskanych przez doktorantkę; rozdział 3 – nazwany „część eksperymentalna” opisuje metody stosowane do osadzania cienkich filmów, materiały wyjściowe i odczynniki oraz stosowaną aparaturę. Podsumowując rozdziały wprowadzające czytelnika w tematykę dysertacji uważam, że czyta się je dobrze, w odpowiednich miejscach doktorantka odsyła czytelnika do odpowiedniej literatury i jej dobór jest poprawny ale chcę zaznaczyć, że przy tak obszernej literaturze do końca nie wiadomo czemu akurat te a nie inne prace zostały zacytowane w odpowiednich miejscach i dobrze by było gdyby doktorantka skomentowała to podczas obrony.

W dysertacji nie ma jednego rozdziału, który opisywałby *state-of-the-art* dla ogniw fotowoltaicznych na bazie metalo-halogenkowych perowskitów na moment złożenia rozprawy, a w miejsce tego każdy z rozdziałów z wynikami doktorantki (tj. rozdziały 4, 5 i 6) poprzedzony jest wprowadzeniem. Jest to typowe *Introduction* jakie pisze się w artykule aby umotywować podjęty problem badawczy oraz umieścić go na tle tego co do tej pory w tym obszarze zostało zrobione/zbadane.

Odnosząc się do zawartości rozprawy opisanej w rozdziałach 4-6 uważam, że doktorantka uzyskała bardzo interesujące wyniki, które mają dużą wartość naukową i stanowią istotny wkład do literatury przedmiotu.

W rozdziale 4 doktorantka wykazała, że można uzyskać poprawę wydajności i stabilności ogniw fotowoltaicznych na bazie MAPbI_3 modyfikując warstwę ETL. Do tego wykorzystano warstwy ZnO z aluminium osadzone metodą ALD. Nie mam uwag do tych wyników, zostały one już zrecenzowane i bardzo dobrze opublikowane w *Adv. Mat. Interf. 2022*. Ponadto te wyniki zostały już bardzo dobrze odebrane przez środowisko tj. były jak dotąd cytowane ponad 40 razy.

W rozdziale 5 doktorantka skoncentrowała się na próbie pasywacji defektów w warstwie perowskitu poprzez wykorzystane 1,3-dipodstawionych pochodnych mocznika. Tutaj doktorantce także udało się wykazać poprawę parametrów ogniw fotowoltaicznych, a wyniki te zostały opublikowane w *ACS Appl. Energy Mat. 2022* i były jak dotąd cytowane ponad 20 razy.

W rozdziale 6 badania doktorantki skoncentrowały się na nieorganicznych perowskitach, a dokładnie na badaniu wpływu jonów Pd^{2+} na właściwości strukturalne i optyczne CsPbI_2Br oraz wydajność i stabilność ogniw słonecznych wykonanych na bazie takich związków mieszanych. W tym wypadku doktorantka również uzyskała działające ogniwa fotowoltaiczne o poprawionej stabilności oraz

unite!



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Wrocław University
of Science and Technology

Department of Semiconductor
Materials Engineering

27 Wybrzeże Wyspiańskiego St
50-370 Wrocław

T: + 48 71 320 35 50
T/F: + 48 71 328 07 77

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614

NIP: 896-000-58-51

Bank Account

37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



Wrocław University of Science and Technology

Department of Semiconductor Materials Engineering

wydajności i poprawę tą przypisała modyfikacją perowskitu wywołaną solwatowanymi kompleksami PdBr_2 . Wprowadzenie tych kompleksów do roztworu prekursorów perowskitu umożliwiło uzyskanie filmów perowskitowych o większych ziarnach oraz zmniejszonej rekombinacji niepromienistej co potwierdzono badaniami czasowo-rozdzielczej fotoluminescencji. Jednak nie znalazłem w tym rozdziale badań strukturalnych, które potwierdziłyby inkorporację palladu w części aktywnej w badanych ogniwach. Jest to o tyle istotne, że przy tej drugiej serii ogniw fotowoltaicznych dla który odnotowano poprawę wydajności i stabilności doktorantka posługuje się stechiometrią w której wskazuje na 1 i 2 % podstawienie palladu za ołów. Takie badania strukturalne opisane są dla innej serii warstw/ogniw perowskitowych, dla który nie odnotowano poprawy wydajności, i nie wiem w jaki sposób te wnioski co do składu przeniesiono dla kolejnej serii ogniw opisanych w tym rozdziale. Dlatego proszę aby doktorantka odniosła się do tego podczas obrony. Ponadto w przypadku perowskitu CsPbI_2Br pojawia się pytanie na ile ten materiał jest związkiem o jednoznacznie określonej stechiometrii (tj. każdy atom ołowiu otoczony jest 2 atomami bromu i 4 atomami jodu) a na ile kryształem mieszanym gdzie statystycznie atom ołowiu otoczony jest 2 atomami bromu i 4 atomami jodu co oznacza, że istnieją również otoczenia atomu ołowiu 3 atomami bromu i 3 atomami jodu oraz inne otoczenia. Wybranie CsPbBr_3 jako referencji do analizy NMR oraz komentarz na temat nieuporządkowania statystycznego dla referencyjnego perowskitu CsPbI_2Br świadczy o tym, że mamy tutaj do czynienia z kryształem mieszanym. Dlatego bardzo proszę do ustosunkowania się również do tej kwestii podczas obrony.

Ponadto mam inne pytania związane ze specyfiką podjętej tematyki. Na temat perowskitowych ogniw fotowoltaicznych z miesiąca na miesiąc przybywa ponad 500 artykułów i wiele z nich dotyczy aspektów poruszanych w niniejszej dysertacji. Stąd stan wiedzy w tej tematyce na początku prac nad doktoratem był zdecydowanie inny niż na jego końcu i podczas obrony chciałbym się dowiedzieć jak to wyglądało w tym wypadku, czy hipotezy badawcze ewoluowały z czasem i dlaczego doktorantka nie zdecydowała się na doktorat w formie zszywki z publikacji skoro część zasadnicza rozprawy to są trzy publikacje w których doktorantka jest pierwszym autorem, a promotor jest ostatnim autorem. Tutaj również warto nadmienić, że doktorantka jest współautorem dziewięciu innych publikacji w bardzo dobrych czasopiśmie oraz jednego zgłoszenia patentowego. Jest to imponujący dorobek jak na taki etap kariery naukowej (doktorantka). Jednak w mojej recenzji mogę się odnieść tylko do tego co jest zawarte w rozprawie doktorskiej bo ona stanowi dzieło naukowe doktoranta będące podstawą uzyskania stopnia naukowego.

Podsumowując całość dysertacji nie mam najmniejszych wątpliwości, że doktorantka w niniejszej rozprawie jednoznacznie dowiodła, że nie tylko posiada ogólną wiedzę teoretyczną w tej tematyce oraz dyscyplinie nauki chemiczne, która jest wymagana do uzyskania stopnia doktora, ale również potrafi tą wiedzę

unite! 
University Network for Innovation,
Technology and Engineering



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Evaluated by
IEP INSTITUTIONAL
EVALUATION
PROGRAMME
www.iep-qaa.org

Wrocław University
of Science and Technology

Department of Semiconductor
Materials Engineering

27 Wybrzeże Wyspiańskiego St
50-370 Wrocław

T: + 48 71 320 35 50
T/F: + 48 71 328 07 77

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614

NIP: 896-000-58-51

Bank Account

37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



Wrocław University of Science and Technology

Department of Semiconductor Materials Engineering

przełożyć na praktykę czego dowodem są działające ogniwa fotowoltaiczne wytworzone na bazie metalo-halogenkowych perowskitów. Chciałbym również podkreślić, że niniejsza dysertacja jest bardzo dobrze zredagowana (znalezione przeze mnie literówki i uwagi co do sformułowań są bardzo nieliczne i podane są na końcu niniejszej recenzji).

W związku z powyższym uważam, że rozprawa doktorska Pani mgr Joanny Kruszyńskiej spełnia wszystkie wymagania stawiane przez ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity: Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.) oraz zwyczajowo przyjęte kryteria w środowisku fizyko-chemii ciała stałego. Dlatego wnioskuję o dopuszczenie mgr Joanny Kruszyńskiej do publicznej obrony niniejszej rozprawy oraz wnioskuję o jej wyróżnienie.

Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie rozprawy

Chciałbym podkreślić, że w wielu wypadkach doktoraty z obszaru półprzewodników (tj. obszaru na którym mocno „cięży” aspekt użytkowy) kończą się stwierdzeniem, że uzyskane wyniki będą miały znaczenie dla przyrządów półprzewodnikowych. W tym wypadku mamy do czynienia z sytuacją w której ogniwa fotowoltaiczne powstały i mają bardzo dobre parametry dlatego **za wyróżnieniem tej rozprawy przemawiają działające ogniwa fotowoltaiczne o bardzo dobrych parametrach.** Ponadto chciałbym podkreślić, że podjęta tematyka nie jest niszowa, zajmują się nią bardzo dobre grupy badawcze we wiodących ośrodkach naukowych dlatego tym bardziej trudno jest zaistnieć w takiej tematyce. To, że wyniki uzyskane przez doktorantkę zaistniały w tej tematyce tj. dostrzegane są przez środowisko naukowe zajmujące się tą tematyką świadczą cytowania artykułów doktorantki, ponad 40 cytowań pracy w *Adv. Mat. Interf.* 2022 (rozdział 4) oraz ponad 20 cytowań pracy w *ACS Appl. Energy Mat.* 2022 (rozdział 5).

Robert Kudrawiec

Robert Kudrawiec

Uwagi redakcyjne i komentarze:

Strona 22 (komentarz): „stanowią płytke defekty” to rozróżnienie ze względu na energię defektów nie jest do końca właściwe w półprzewodnikach; Właściwy podział na płytke i głębokie defekty powinien być ze względu na potencjał jaki je opisuje, a nie energię aktywacji defektu (krótko-zasięgowy (obejmujący do 2-3 parametrów sieci) lub długo-zasięgowy tj. obejmujący więcej parametrów sieci);

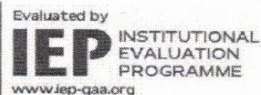
Strona 28: powinno być „koncentracjach nośników” a nie „stężeniach nośników” bo jest to niewłaściwa ‘kalka’ z angielskiego;

Strona 50 (komentarz): Nie wiem dlaczego do obliczeń DFT trój-wymiarowych perowskitów stosowano funkcjonal vdW-DFT, który stosuje się raczej do dwu-wymiarowych perowskitów;

Strona 69 (komentarz): wakansje a nie wakacje; „niewysyczone koordynacyjnie jony metali” – te defekty mają swoją nazwę i będą to wakansje halogenkowe, które już wymieniono ogólnie jako wakansje;



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Wrocław University
of Science and Technology
Department of Semiconductor
Materials Engineering

27 Wybrzeże Wyspiańskiego St
50-370 Wrocław

T: + 48 71 320 35 50
T/F: + 48 71 328 07 77

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Account
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434