



Poznań, 9 maja 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. Marcina Saskiego

Rozprawa doktorska mgr. inż. Marcina Saskiego, zatytułowana „Mechanosynteza nowych nieorganiczno-organicznych perowskitów halogenkowych na potrzeby fotowoltaiki”, zastała napisana w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Janusza Lewińskiego. W dniu 10 kwietnia 2025 r. otrzymałem drogą mailową elektroniczną wersję rozprawy z okrojoną rozdzielczością rysunków, natomiast pełna wersja pracy w postaci papierowej dotarła do mnie w dniu 7 maja.

Zgodnie z art. 187 ust. 3 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. Marcina Saskiego, a następnie odniosę się w swojej ocenie do powyższych punktów.

Recenzowana rozprawa doktorska została napisana w języku polskim w tradycyjnej formie. Biorąc pod uwagę **bardzo bogaty dorobek publikacyjny doktoranta** (4 publikacje bezpośrednio związane z tematem rozprawy, 6 innych publikacji, wszystkie w bardzo dobrych czasopismach, dwie dalsze prace w trakcie recenzji oraz trzy w przygotowaniu) należy pochwalić mgr. inż. Marcina Saskiego, że wybrał tradycyjną formę zamiast opisu wyodrębnionego cyklu prac. Forma tradycyjna jest pewnie bardziej czasochłonna w

przygotowaniu, ale przyjemniejsza do recenzowania i mające większe walory dydaktyczne dla przyszłych czytelników. Jest to szczególnie istotne w powiązaniu z tematyką pracy dotyczącą fotoogniw perowskitowych. Ten bardzo ważny i dynamicznie rozwijający się obszar badań jest jednocześnie bardzo młody, dlatego liczba dobrych opracowań w tej tematyce w języku polskim, do których można zaliczyć recenzowaną rozprawę, jest bardzo niewielka.

Moim zdaniem, rozprawa doktorska mgr. inż. Marcina Saskiego **zasługuje na znakomitą ocenę**. Rozprawa jest bardzo obszerna, liczy ponad 200 stron i zawiera ogromną liczbę prawie 400 odnośników literaturowych. Zawiera też ponad 110 starannie przygotowanych ilustracji. Napisana jest poprawnym i zrozumiałym językiem z przejrzystym podziałem na rozdziały. Autor nie ustrzegł się drobnych błędów gramatycznych, interpunkcyjnych lub literówek, ale pojawiają się one w całkowicie akceptowalnej liczbie, szczególnie biorąc pod uwagę dużą objętość rozprawy.

Cześć I rozprawy zawiera krótki lecz bardzo ambitnie i jasno sformułowany cel pracy. Cześć II zawiera szczegółowy, ponad 50-stronicowy przegląd literaturowy dotyczący usystematyzowania struktur perowskitowych (i pochodnych), samej mechanosyntezy oraz perowskitowych ogniw fotowoltaicznych. Na szczególną uwagę zasługuje uporządkowanie wiedzy na temat bogactwa różnych materiałów perowskitowych i ich klasyfikacji pod kątem właściwości krystalograficznych. Cześć III przedstawia dość zwięzłą część eksperymentalną. Pojawia się już tam jednak przykładowa lista naważek dla około 50 różnych struktur perowskitowych, które zostały wytworzone metodą mechanosyntezy i scharakteryzowane w ramach rozprawy. Daje to przedsmak tego, ile różnych próbek pojawia się w zasadniczej części IV pracy dotyczącej wyników własnych i ich dyskusji. Biorąc pod uwagę, że wiele materiałów wytworzono dla kilku różnych zawartości mieszanych jonów, daje to gigantyczną liczbę przebadanych struktur i uzmysławia ogrom pracy autora. Cześć IV podzielona jest na cztery rozdziały dotyczące badań różnych grup materiałów: pierwszy dotyczący perowskitów ołowiowo-halogenkowych oraz kolejne trzy poświęcone materiałom bezołowiowym (perowskity cynowo-halogenkowe, materiały bizmutowo-halogenkowe oraz materiały zawierające Cu, Pd, Fe lub Mn). Każdy z otrzymanych stabilnych materiałów scharakteryzowany jest za pomocą pomiarów XRD oraz absorpcji stacjonarnej, a wiele z nich

dodatkowo za pomocą pomiarów stacjonarnej i czasowo-rozdzielczej fotoluminescencji, NMR oraz badań temperaturowych. Dla mieszanek różnych kationów, których badanie stanowi jeden z najistotniejszych celów rozprawy, wyznaczona została prawie zawsze zależność przerwy energetycznej oraz parametrów komórki elementarnej w funkcji zmiany względnego udziału danego kationu. W kilku przypadkach opisane są próby i wyniki stworzenia fotoogniw perowskitowych na bazie badanych materiałów, we współpracy z innymi grupami badawczymi. W szczególności, dla mieszanek ołowiowo-halogenkowej z kationem guanidyniowym (Gua) o wzorze strukturalnym $\text{Gua}_{0.05}\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.1}\text{PbI}_3$ uzyskano znakomitą wydajność konwersji światła na prąd $\text{PCE}=22\%$ (w warunkach standardowego oświetlenia 1Sun). Każdy z czterech rozdziałów części IV kończy się odrębnym podsumowaniem, natomiast ogólne podsumowanie całej rozprawy znajduje się w części V.

Jeśli chodzi o punkt (i) wspomnianych na początku kryteriów oceny rozprawy doktorskiej, to uważam, że **przygotowana rozprawa zdecydowanie potwierdza dużą wiedzę teoretyczną mgr. inż. Marcina Saskiego w dziedzinie prowadzonych przez niego badań.** Świadczą o tym nie tylko wspomniana część II rozprawy (przegląd literatury) oraz bardzo duża liczba referencji, ale także liczne odnoszenie się do istniejących badań, które pojawia się przy dyskusji wyników własnych w części IV.

Punkt (ii) ustawowych kryteriów oceny rozprawy doktorskiej dotyczy oceny umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez doktoranta. Rozprawa mgr. inż. Marcina Saskiego pokazuje, że znakomicie rozwinął on wymyśloną w grupie prof. Lewińskiego metodę mechanosyntezy materiałów perowskitowych i pochodnych. Potrafi też sprawnie zmierzyć i wyznaczyć podstawowe parametry stworzonych kryształów, krytycznie porównać je z dostępną wiedzą literaturową oraz zaproponować kierunki dalszego rozwinięcia badań. Dlatego, moim zdaniem, **w swojej rozprawie doktorskiej autor bezsprzecznie wykazał się umiejętnościami samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.**

Jeśli chodzi o ostatni punkt (iii) kryteriów oceny rozprawy, to również **zdecydowanie uważam, że praca doktorska mgr. inż. Marcina Saskiego stanowi bardzo oryginalne rozwiązanie problemu naukowego**. Samo wytwarzanie mechanoperowskitów jest bardzo nowatorskie i ma szansę stać się nowym standardem w dziedzinie wytwarzania materiałów perowskitowych. Przebadanie ogromnej liczby możliwych materiałów daje znakomite informacje o możliwych stabilnych strukturach, które często nie można było otrzymać innymi, „mokrymi” metodami za pomocą rozpuszczania prekursorów. Jestem przekonany, że wiele z nich będzie dalej badane i ma szansę dać obiecujące wyniki w dziedzinie fotowoltaiki, fotokatalizy lub diod emisyjnych. Za jedno z najważniejszych wyników rozprawy uważam pokazanie, że jony Gua (a także inne „przerośnięte” jony) można, do pewnego stopnia, wbudować w strukturę trójwymiarowego perowskitu halogenkowego. Bardzo ciekawe i obiecujące są również badania nad materiałami cynowymi i bizmutowymi, które nie zawierają toksycznego ołowiu. W szczególności, interesujące jest pokazanie niespodziewanych różnic we wbudowywaniu „przerośniętych” jonów między perowskitami ołowiovymi i cynowymi (większa możliwa ilość i większe zmiany przerwy energetycznej dla tych drugich).

Poniżej przedstawię kilka moich drobnych uwag i pytań związanych z rozprawą. Nie umniejszają one w żadnym stopniu mojej zdecydowanie pozytywnej oceny całej pracy. Mam nadzieję, że przynajmniej niektóre z nich mogą ubogacić dyskusję w trakcie publicznej obrony rozprawy:

1. Autor w kilku miejscach swojej rozprawy (np. na stronach 13, 34, 51, 78) podkreśla długi czas życia ekscytonów w perowskitach i wiąże go z długim, nanosekundowym czasem życia fotoluminescencji (np. na str. 80, 87 i dalej). Wydaje mi się, że dla większości badanych materiałów perowskitowych czas życia ekscytonów (rozumianych tradycyjnie jako związana ze sobą para elektron-dziura, która dominuje np. w fotoogniwach organicznych, OPV) jest bardzo krótki (rzędu ułamków, maksymalnie pojedynczych pikosekund), gdyż rozdziela się one na swobodne, zdelokalizowane elektrony w paśmie przewodnictwa i dziury w paśmie walencyjnym (tak jak dla wielu półprzewodników nieorganicznych stosowanych w fotowoltaice). Dalsza rekombinacja swobodnych

- elektronów i dziur (lub przeniesienie ich do warstw kontaktowych) wpływa na czas życia luminescencji i jej stacjonarną intensywność (wydajność kwantową).
2. Na stronie 57 autor sugeruje, że początkowo używana mezoporowata warstwa TiO_2 została już całkowicie zastąpiona cienkimi warstwami transportującymi elektrony. Dla wielu wydajnych i stabilnych fotoogniw perowskitowych wciąż jednak stosuje się taką warstwę w niektórych konfiguracjach n-i-p, z tym, że jej grubość jest zdecydowanie mniejsza niż w np. ogniwach DSSC.
 3. Brakuje mi dokładniejszego opisu, w jaki sposób wyznaczana była przerwa energetyczna metodą Tauc'a (w części eksperymentalnej na str. 65 lub w dalszej części pracy), która jest jednym z istotnych wyznaczanych parametrów poszczególnych materiałów. Przykładowe wykresy (rys.74b, 75b-c) opisane są na osi Y tylko zdawkowo „Absorption”. Typową procedurą w metodzie Tauc'a dla pomiarów absorpcji metodą odbiciową jest przekształcenie otrzymanej refleksyjności w funkcję Kubelki-Munka (KM), a następnie przedstawienie na osi Y iloczynu tej funkcji i energii podniesionych do wykładnika n , który zmienia się wraz z rodzajem przejścia optycznego dla danej przerwy energetycznej ($n=2$ dla przejścia prostego dozwolonego, $n=1/2$ dla przejścia skośnego dozwolonego). Czy taka procedura była stosowana, czy też użyto jakiejś bardziej uproszczonej metody?
 4. Wyniki pomiarów czasowo-rozdzielczej emisji (TR-PL) przedstawiane są w postaci samych kinetyk zaniku, bez pokazania dopasowanej funkcji dwuwykładniczej, oraz przez podanie dwóch składowych czasów życia (τ_1 i τ_2) oraz czasu średniego (τ). Czy dwie składowe mają jakiś sens fizyczny, czy też służą tylko do polepszania jakości dopasowania? Jak obliczano średni czas życia? Jaka była jakość dopasowań?
 5. Na stronach 109-112 opisane jest wytworzenie bardzo wydajnych fotoogniw z mieszaniną kationów Gua, FA i Cs we współpracy z grupami z EPFL i Seulu. Nie ma jednak dokładnej informacji, w jakim zakresie zostały w niej użyte mechanoperowskity. Czy, podobnie jak we wcześniej opisanych badaniach (na stronach 76-77), ogniwa wykonano poprzez rozpuszczenie proszków mechanoperowskitów i wykorzystanie takich roztworów jako prekursorów do wytworzenia warstw aktywnych?
 6. Na stronie 111 podkreślone jest uzyskanie rekordowej wydajności w warunkach

pokojuowych („indoor”) fotoogniwa z użyciem kationu Gua ($PCE=45.6\%$) w stosunku do wcześniejszego rekordu ($PCE=43\%$). Autor podaje, że użyto oświetlenia o natężeniu 920 lux, nie ma jednak informacji o widmie tego światła. W przeciwieństwie do standaryzowanej wielkości oświetlenia w warunkach 1Sun (widmo AM1.5G), wyniki pomiarów wydajności w warunkach „indoor” mogą zależeć od widma użytego oświetlenia, dlatego dokładne porównywanie wydajności dla źródeł światła o potencjalnie różnym rozkładzie spektralnym nie ma większego sensu.

7. W tabeli 5 na stronie 112 wartość współczynnika wypełnienia (FF) dla referencyjnego ogniwa bez kationu Gua i oświetleniu 920 lux jest zaskakująco niska (54.4%) w porównaniu ze wszystkimi innymi wynikami ($>70\%$). Skąd może pochodzić taka rozbieżność dla najsłabszego oświetlenia? Czy statystyka dla tej próbki była odpowiednia?
8. W rozdziale IV.2.1 (str. 119) wspomniano o słabej stabilności perowskitów cynowych typu $ASnI_3$ w powietrzu (kilka minut). Czy taką samą niestabilność wykazywały dalsze mieszkanki cynowo-halogenkowe badane w tej części rozprawy?
9. W części IV.4 (str. 154-173) pokazanych jest kilka struktur i materiałów, które wykazują długofalowe przejścia d-d (np. dla Cu i Pd) oraz bardziej krótkofalową przerwę energetyczną (ok. 2 eV). Podkreślone jest możliwe wykorzystanie ich absorpcji długofalowej. Czy jednak taka absorpcja może być wykorzystana do transferu ładunków, skoro przejścia d-d są lokalne i znajdują się poniżej przerwy energetycznej? Ponadto, widma fotoluminescencji w tych układach badane były przy wzbudzeniu UV, dając często emisję w zakresie dużo bardziej krótkofalowym niż to odpowiadająca pasmowej przerwie energetycznej. Wskazuje to np. na istnienie jeszcze jakiś dodatkowych przejść lokalnych wzbudzanych w zakresie UV, które nie przenoszą energii do pasm przewodnictwa i walencyjnego. W jakim celu badana była ta emisja? Czy występowała jeszcze jakaś emisja ze struktury pasmowej po wzbudzeniu bardziej długofalowym?
10. O ile nie przeoczyłem takiego zestawienia, zabrakło mi w pracy zbiorczego rysunku pokazującego strukturalne wzory stosowanych i mieszanych anionów (MA, FA, Gua, Aca, Im, itd.), które mogłoby być pomocne dla czytelnika z gorszymi podstawami chemii, czyli na przykład dla mnie :)

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. inż. Marcina Saskiego zatytułowana „Mechanosynteza nowych nieorganiczno-organicznych perowskitów halogenkowych na potrzeby fotowoltaiki” spełnia wszystkie ustawowe kryteria warunkujące nadanie stopnia doktora, w związku z czym rekomenduję dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie **wnioskuje o wyróżnienie rozprawy**. Wniosek ten uzasadniam wysokim poziomem merytorycznym pracy oraz bardzo istotnym, moim zdaniem, wkładem w rozwój fotowoltaiki i badań nad materiałami perowskitowymi o dużym znaczeniu technologiczno-społecznym. Nowatorska metoda mechanosyntezy tych materiałów, którą doktorant bardzo szeroko rozwinął w swojej pracy, doprowadziła do poznania i scharakteryzowania wielu nowych kompozycji związków, które były trudne do osiągnięcia metodami „mokrej” chemii, dotychczas tradycyjnie stosowanymi do wytwarzania fotoogniw perowskitowych. Część z otrzymanych materiałów i wniosków z pracy, jak na przykład możliwość wbudowania dużych kationów guanidyniowych w strukturę perowskitu, została już z powodzeniem zastosowana w badaniach nad jeszcze bardziej stabilnymi i wydajnymi ogniwami i pojawia się w najnowszych doniesieniach literaturowych o nowych kompozycjach perowskitowych. Inne materiały i wnioski z pracy, w szczególności dotyczące perowskitów bezołowiowych, mają szansę zostać rozwinięte w niedalekiej przyszłości i przyczynić się do obniżenia toksyczności materiału stosowanego w tej dziedzinie fotowoltaiki. Wreszcie, sama mechanosynteza i jej zalety może stać się nowym sposobem uzyskiwania prekursorów do wytwarzania jeszcze lepszych warstw perowskitowych stosowanych w ogniwach.



Marcin Ziółek