

dr hab. Maciej Ptak
Oddział Spektroskopii Optycznej
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego
Polskiej Akademii Nauk
Tel: 71 3954162
E-mail: M.Ptak@intibs.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Barbary Wilk

pt. „*Inkjet printing of perovskite solar cells*”

wykonanej pod kierunkiem **prof. dr. hab. inż. Roberta Kudrawca** (PWt) oraz **dr. Konrada Wojciechowskiego** (SRI) realizowanej w programie doktoratu wdrożeniowego we współpracy pomiędzy *Politechniką Wrocławską* i *Saule Research Institute*

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska mgr inż. Barbary Wilk pt. „*Inkjet printing of perovskite solar cells*” wykonana w programie doktoratu wdrożeniowego i stanowiąca cykl trzech monotematycznych publikacji naukowych oraz zgłoszenia patentowego. Przedłożona praca dotyczy opracowania rozwiązań dokumentujących postęp w projektowaniu nowoczesnych ogniw słonecznych bazujących na hybrydowych związkach typu perowskitu. Tematyka ta przyczynia się bezpośrednio do lepszego zrozumienia oraz rozwoju ogniw słonecznych, których pozycja i znaczenie wciąż rosną na światowym rynku odnawialnych źródeł energii. Jak sama Doktorantka zauważa, ogniwa słoneczne przyjazne środowisku produkujące tzw. czystą energię stanowią alternatywę dla obecnych, przestarzałych i niebezpiecznych metod pozyskiwania energii z kopalń. Światło słoneczne, obok wody i wiatru, jest gwarantowanym, nieustannym źródłem taniej energii, którego na dzień dzisiejszy jeszcze nie potrafimy racjonalnie i wydajnie wykorzystywać na dużą skalę. Obszar badawczy jest tym bardziej atrakcyjny, ponieważ wpasowuje się w bieżące potrzeby rynkowe. Rosnący popyt na tańszą i tzw. ekologiczną energię, a tym samym na m. in. wydajniejsze ogniwa słoneczne, szybko napędza rynek. Działania naukowców oraz przedsiębiorców muszą być współbieżne, powinny bowiem szybko sprostać rosnącym oczekiwaniom konsumentów i rozwiązaniom technologicznym, uwzględniającym również niską cenę produkcji ogniw, zrównoważone zużycie materiałów oraz zasady zielonej chemii. Ogniwa słoneczne zbudowane z warstw perowskitów hybrydowych osiągają wysokie zdolności konwersji energii ze światła słonecznego, ponad 25%, i na dzień dzisiejszy ich rozwój jest bardzo obiecujący. Dlatego też uważam, że podjęta tematyka jest zasadniczo ważna, ponieważ potrzeba pozyskiwania czystej oraz tańszej energii dotyczy niemal każdego człowieka. Praca doktorska mgr inż. Barbary Wilk stanowi reakcję na zapotrzebowanie rynku oraz nieustanną potrzebę udoskonalania ogniw słonecznych. Można tego dokonać m. in. poprzez modyfikację parametrów optoelektronicznych absorbujących warstw hybrydowych perowskitów organiczno-nieorganicznych.

Główną hipotezą pracy doktorskiej jest założenie, że technika druku strumieniowego z użyciem atramentu jest odpowiednia do wytwarzania wielkopowierzchniowych substratów perowskitowych oraz

innych warstw ogniw słonecznych. Celem rozprawy doktorskiej jest zrozumienie procesów krystalizacji hybrydowych perowskitów organiczno-nieorganicznych, opracowanie składu tuszy o odpowiednich właściwościach reologicznych i stabilności, dobór parametrów krystalizacji, optymalizacja parametrów wydruku oraz procesów wytwarzania i traktowania poszczególnych warstw funkcjonalnych. Do realizacji tych celów, jak Doktorantka zadeklarowała, wybrano jeden perowskit hybrydowy o mieszanym składzie kationów, perowskit quasi-2D, perowskit nieorganiczny oraz jedną z warstw funkcjonalnych. Doktorantka obrała właściwy kierunek badań do realizacji postawionych sobie zadań. W wyniku prac powstały 3 wieloautorskie publikacje naukowe opublikowane w periodykach naukowych oraz zgłoszenie patentowe. Ich spójny tematycznie cykl stanowi główną część rozprawy doktorskiej.

Ogólny układ pracy doktorskiej jest logiczny, przejrzysty i zgodny z obowiązującymi wymaganiami. Dysertację otwiera spis treści, abstrakt oraz podziękowania. Następnie znajduje się krótki rozdział *Motivation and hypothesis*, który pełni również funkcję wprowadzenia do celu podjętych prac. W mojej opinii, rozdział ten zbyt lakonicznie formułuje owe zadania i zbyt ogólnie odnosi się do celów zaprezentowanych w poszczególnych publikacjach. Lepiej byłoby, gdyby Doktorantka zestawiała wszystkie cele główne i szczegółowe na początku autoreferatu. Brakuje mi również w tym miejscu umotywowania wyboru takich, a nie innych kationów organicznych zastosowanych w wykonanych syntezach, tj. formamidynowego (FA^+), metyloamoniowego (MA^+) oraz 4-fluorofenyloetyloamoniowego ($4F-PEA^+$).

Część teoretyczną stanowi 25 stronicowy opis aktualnego stanu wiedzy, podzielony na 3 rozdziały i zawierający 14 rysunków. Część teoretyczna oparta jest na 101 pozycjach literaturowych, które obejmują lata 1984-2022. Są one adekwatnie dobrane a ponad 85% źródeł literaturowych pochodzi z ostatniej dekady, co potwierdza aktualność podjętych badań.

Pierwszy rozdział części teoretycznej zatytułowany *Basic principles of solar cell operation* krótko wyjaśnia ogólne zasady działania ogniw słonecznych. Drugi rozdział *Perovskite solar cells* podaje bardzo ogólną definicję perowskitu, omawia zalety ogniw bazujących na perowskitach, m.in. przestrajalność właściwości optoelektronicznych, wpływ różnego rodzaju defektów strukturalnych na wydajny transport ładunków oraz traktuje o wysokim współczynniku absorpcji. Następnie Doktorantka omawia wyzwania technologiczne, jakim należy sprostać w produkcji ogniw. W następnych podrozdziałach mgr inż. Wilk tłumaczy budowę ogniw słonecznych oraz techniki ich wytwarzania, m. in. osadzania próżniowego i procesów z udziałem roztworów oraz przedstawia podstawy fizyki procesów krystalizacji. Trzeci rozdział części teoretycznej *Inkjet printing technique* jest poświęcony opisowi zasady działania druku strumieniowego z użyciem atramentu, wskazaniu rodzajów metod druku oraz kluczowych elementów budowy drukarek. Znaczna część poświęcona jest opisowi właściwości reologicznych samego tuszu i wpływu różnych parametrów na jakość wydruku, tj. lepkość, napięcie powierzchniowe, gęstość, prężność par, podatność na strumieniowanie. Ostatni fragment tej części opisuje wymagane parametry substratu do realizacji druku wysokiej jakości. Są to zwilżalność oraz metody aktywacji i oczyszczania powierzchni substratu.

Pierwsze rozdziały napisane są poprawnie, ale zawierają pewne błędy i niedociągnięcia, które należy wskazać w recenzji. Przede wszystkim są to błędy interpunkcyjne, powtórzeniowe oraz ortograficzne, tj. brakujące końcówki -s w trzeciej osobie liczby pojedynczej. W trakcie lektury tej części odczuwalny jest pośpiech w pisaniu rozprawy. Ponadto pojawiają się błędy merytoryczne:

- 1) W rozprawie nadużywane jest słowo *lattice* w kontekście rzeczywistej struktury krystalicznej. Nie są to pojęcia zamienne i unikałbym jego stosowania.
- 2) Podobną uwagę mam do pojęć *atom* i *group*, kiedy jest mowa o jonach. Na str. 13 pojawia się również pojęcie *halide frame* opisujące podsić jonów halogenkowych. Lepszym byłoby *lead-halide framework*.
- 3) W mojej opinii rozdział 2.1 *Definition of perovskite* jest zbyt zwięzły. Owszem podaje definicję perowskitu nieorganicznego, ale Autorka nie wyjaśnia przełożenia na perowskity hybrydowe ze szczególnym uwzględnieniem wymiarowości, która jest ważnym parametrem. W części teoretycznej Autorka nie tłumaczy dokładnie, co rozumie pod pojęciem perowskitu. W publikacji [1] oraz na str. 16 heksagonalną fazę δ nazywa się nieperowskitową, a na str. 11 Autorka używa pojęcia *hexagonal perovskite structure*. W części teoretycznej dowiadujemy się o istnieniu niskowymiarowych perowskitów (quasi-2D, 2D, 1D i 0D), jednak nie zawsze jest jasne, co Autorka klasyfikuje jako strukturę typu perowskitu, a co nie. Ciekawym uzupełnieniem wstępu byłoby pokazanie struktur związku MAPI i FAPI, których poszczególne fazy są przytaczane. Podobnie warto byłoby krótko opisać struktury typu Ruddlesdena-Poppera (RP), których przedstawiciel jest tematem publikacji nr [2].
- 4) Wzór na str. 11 opisujący współczynnik tolerancji jest błędny, ponieważ czynnik w nawiasie z prawej strony równania nie powinien znajdować się pod pierwiastkiem. Ponadto parametr ten dla CaTiO_3 nie wynosi 1, a sam związek w temperaturze pokojowej nie posiada symetrii regularnej.
- 5) Na Rysunku 2.2b pokazana jest zależność energii od parametru składu (x) w $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$, która jest dopasowana funkcją kwadratową, ale w tekście Autorka pisze, że jest to *almost a linear relationship*.
- 6) Na str. 16 zamiast słowa *iodine* (jod) powinno zostać użyte *iodide* oznaczające anion jodkowy.
- 7) Informacja podana w zdaniu na str. 19, że jon ołowiu(II) może koordynować do 6 ligandów, jest nieprecyzyjna. Znane są kompleksy ołowiu(II) o wyższych liczbach koordynacji.
- 8) Definicja gęstości na str. 28 jest niepoprawna.
- 9) We wzorze opisującym liczbę Webera na str. 29 w mianowniku powinien być symbol opisujący napięcie powierzchniowe.

Ponadto w rozprawie pojawiają się skróty myślowe, np. w zdaniach: *This value represents 7000 times more energy needed daily by the whole planet* (str. 6), *Thus, the bandgap of the material must be suitable for a given light spectrum to be able to convert it into current* (str. 9), *There is a whole range of possible candidates which fit into the A, B, and X-site of perovskite cage* (str. 12). Oznaczenia pewnych stosowanych skrótów w rozprawie nie są tłumaczone w pierwszym miejscu występowania, np. PSC, ETL lub HTL. Niektóre nie są w ogóle wyjaśniane, np. PL, PET. Inne są wprowadzane, ale nie są stosowane w dalszej części pracy, np. PV. Wykaz skrótów i konsekwentne ich stosowanie ułatwiłyby czytanie rozprawy.

Ta część rozprawy zawiera również błędy edytorskie, tj. brakujące spacje czy brak konsekwencji w używaniu kursywy w oznaczeniach wielkości fizycznych. Brak jest również jednolitego zapisu dziesiętnego, zamiennie użyte są kropki oraz przecinki. W języku angielskim symbolem zapisu dziesiętnego jest kropka. Na str. 12 jeden z akapitów nie jest wyjustowany, na str. 13 w symbolu ołowiu we wzorach brakuje litery b, na str. 9 pojawia się *absorbed photos*, a na str. 14 i 23 symbol mikrometra

nie zawiera greckiej litery mi. W rozprawie doktorskiej nie powinien znaleźć się również skrócony zapis przeczenia *doesn't* (str. 25).

Na część eksperymentalną pracy składają się 3 wieloautorskie publikacje naukowe złożone do czasopism o bardzo wysokich współczynnikach wpływu (od 7.8 do 17.1):

[1] *Green Solvent-Based Perovskite Precursor Development for Ink-Jet Printed Flexible Solar Cells*, *ACS Sus. Chem. Eng.* **2021**, 9, 3920-3930 (10 autorów);

[2] *Inkjet Printing of Quasi-2D Perovskite Layers with Optimized Drying Protocol for Efficient Solar Cells*, *Adv. Mater. Technol.* **2022**, 2200606 (6 autorów);

[3] *New Fullerene Derivative as an n-Type Material for Highly Efficient, Flexible Perovskite Solar Cells of a p-i-n Configuration*, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30, 2004357 (14 autorów).

W publikacjach [1] i [2] Pani mgr inż. Wilk jest pierwszym a w pracy [3] drugim autorem. W żadnej z publikacji nie pełni funkcji autora korespondencyjnego. Przed każdą publikacją wyszczególniony jest dokładny wkład Doktorantki w powstanie prac. Nie jest on jednak jasny dla publikacji [2], ponieważ na str. 56 w części *Acknowledgments* zawarta jest informacja: *B.W. and S.S. contributed equally to this work*. Prosiłbym o dokładniejsze wyjaśnienie roli autorów w tej pracy. Ponadto dziwi mnie fakt, że dla żadnej z publikacji w rozprawie nie zostały zawarte suplementy, które przecież pełnią ich integralną część. Nie podano również liczby cytowań poszczególnych publikacji, tj. 12 dla [1] oraz 23 dla [3]. Publikacja [2] nie była jeszcze cytowana, ponieważ została opublikowana dopiero 6 lipca br. Zastanawiające jest również, dlaczego publikacja nr [1] nie została załączona w finalnej wersji, która jest dostępna na stronie wydawnictwa.

Celem publikacji [1] było zoptymalizowanie metody druku strumieniowego z użyciem atramentu w celu wydrukowania wielkopowierzchniowej warstwy perowskitu trójwymiarowego o składzie $\text{Cs}_{0.1}(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{0.9}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ na elastycznym podłożu oraz wytworzenie i scharakteryzowanie wydajności ogniwa słonecznego na jej bazie. Zaproponowano użycie mniej toksycznych rozpuszczalników w porównaniu do konwencjonalnych metod syntezy oraz modyfikatorów, tj. tiosemikarbazyd (TSC) oraz kwas mrówkowy, w celu sprawdzenia ich wpływu na jakość wytwarzanej warstwy perowskitu. Rolą Doktorantki w publikacji [1] była optymalizacja składu tuszu, przeprowadzenie prób rozpuszczalności oraz analiza reologiczna, charakterystyka dyfraktogramów, analiza widm UV-Vis, wielkości cząstek oraz wyników mikroskopowych uzyskanych warstw perowskitowych, optymalizacja grubości warstw, druku, warunków krystalizacji, dobór metod aktywacji substratu, wytworzenie ogniw słonecznych oraz pomiary ich charakterystyk.

Celem publikacji [2] było zoptymalizowanie składu tuszu oraz parametrów drukowania aby otrzymać perowskit quasi-2D o składzie $(4\text{F-PEA})_2\text{MA}_4\text{Pb}_5\text{I}_{16}$ oraz zbadać wpływ warunków późniejszego traktowania wydruków (szczególnie suszenia) na jakość i preferencje procesów krystalizacji warstwy perowskitowej. Ponadto postawionym zadaniem było również wytworzenie drukowanego ogniwa słonecznego na szklanym oraz elastycznym podłożu. Zadeklarowaną rolą mgr inż. Wilk w tej publikacji była optymalizacja składu tuszu, jego charakterystyka reologiczna, optymalizacja procesu drukowania oraz jego wykonanie, optymalizacja późniejszych procesów na warstwach po ich wytworzeniu.

Celem publikacji [3] było wytworzenie elastycznej warstwy materiału do transportu elektronów (ETM) za pomocą techniki druku strumieniowego, która pozwoliłaby uniknąć częstych problemów i ograniczeń związanych ze standardowo używanym estrem metylowym kwasu fenylo-C61-masłowego (PCBM). Na taki materiał zaproponowano fulerenową pochodną estru *n*-heksylowego kwasu [6,6]-fenylo-C61-masłowego (PCBC6), która ma zwiększoną rozpuszczalność w niepolarnych rozpuszczalnikach. Porównano właściwości i charakterystyki ogniw słonecznych wykonanych na bazie obu warstw oraz samego fulerenu C₆₀. Rolą mgr inż. Wilk w publikacji [3] było zoptymalizowanie składu i właściwości tuszu, parametrów drukowania strumieniowego, wykonanie wydruków oraz charakteryzacja warstw i pomiary właściwości uzyskanych ogniw opartych na warstwie perowskitu o składzie Cs_{0.04}(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.96}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})₃. Rolą Autorki w publikacji [3] było zoptymalizowanie składu tuszu, procesu drukowania, wykonanie wydruków, charakteryzacja warstw oraz uzyskanych ogniw słonecznych. W publikacjach [1] oraz [2] Doktorantka planowała eksperymenty, koordynowała prace oraz zajmowała się pisaniem manuskryptów, w publikacji [3] wskazała swój udział jako pomoc w pisaniu manuskryptu.

Do realizacji celów w publikacjach [1]-[3] zastosowano różnorodność metod eksperymentalnych, tj. technikę dynamicznego rozpraszania światła (DLS), skaningową mikroskopię elektronową (SEM), mikroskopię sił atomowych (AFM), dyfrakcję rentgenowską (XRD), pomiary widm fotoluminescencji (PL), magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), absorpcyjnych, pomiary tensjometrii optycznej, fotonapięcia (TPV), fotoprądu (TPC) oraz charakterystyk prądowo-napięciowych. Rezultaty doświadczalne uzupełniają obliczenia dla wybranych kompleksów przeprowadzone przy użyciu teorii funkcjonału gęstości (DFT).

Publikacje [1]-[3] z pewnością przeszły rzetelne recenzje zgodnie z wysokimi wymaganiami tak znakomitych czasopism, ale mam jednak kilka pytań dotyczących zawartych w nich treści:

- 1) W jaki sposób potwierdzano skład chemiczny otrzymanych drukowanych związków w publikacjach [1] i [2]? Ze wzorów chemicznych wynika, że finalne składy różnią się od stosunków molowych użytych substratów. W jakim celu dodawano NH₄Cl oraz w jaki sposób sprawdzono, że perowskit w publikacji [2] nie jest zanieczyszczony jonami chlorkowymi?
- 2) Zastosowane rozpuszczalniki w publikacji [1] scharakteryzowane są jako *nonhazardous (Abstract)*, *nontoxic (Introduction, Conclusions)*, przy czym w części *Results and Discussion* znajdujemy informację, że *GBL (...) is one of the least hazardous solvent candidate*. Czy te informacje się nie wykluczają?
- 3) W jaki sposób zmierzono widma absorpcyjne drukowanych powłok zaprezentowanych na Rysunku 1f w publikacji [1]?
- 4) Na str. D w publikacji [1] w analizie Rysunku 1e można przeczytać, że *the XRD pattern of this layer showed the coexistence of multiple nonperovskite phases*. Czy udało się stwierdzić jakie są to fazy? Rysunek 1e sugeruje, że dodatek samego TSC powoduje częściowe powstawanie fazy opisywanej jako perowskitowa.
- 5) Dokładności rozmiarów z pomiarów DLS na str. F w publikacji [1] są podane do drugiego miejsca po przecinku dla cząstek rzędu kilku nm. Ile wykonano pomiarów, aby potwierdzić taką dokładność oraz jaki jest błąd pomiarowy metody?
- 6) Jakie największe powierzchnie wydruków warstw funkcjonalnych przy użyciu druku strumieniowego udało się Pani otrzymać?

Ponadto, w pracach [1]-[3] nie udało się ustrzec od drobnych błędów:

- 1) Na Rysunkach 1e, 3a oraz 3b [1] jest niepotrzebnie podana jednostka na osi OY, skoro nie ma zaznaczonych wartości liczbowych, na Rysunku 2b [1] oś OY nie jest w ogóle podpisana.
- 2) Brak konsekwencji w stosowaniu skrótu oznaczającego jednostki umowne, raz jest *a.u.*, innym razem *arb. u.* lub *arb. units* [1] i [2].
- 3) W publikacji [2] na str. 5 z 12 dyfraktogram nazwany jest niepoprawnie widmem (*spectrum*).

Ostatnią część rozprawy doktorskiej stanowi informacja o zgłoszeniu patentowym nr EP22461539.3 z 25/04/2022 pt. *A PEROVSKITE STRUCTURE, A PHOTOVOLTAIC CELL AND A METHOD FOR PREPARATION THEREOF*. Dokument ma trzech współautorów, Doktorantka jest pierwszym z nich. Wkład w przygotowanie zgłoszenia Autorka określa jako wynalazek, dowiedzenie wynalazku w postaci osadzania oraz charakteryzacji warstw, testy nowych materiałów oraz wsparcie w definiowaniu twierdzeń, jak i w samym pisaniu wniosku. Ze względu na poufność zgłoszenia, załączony opis do rozprawy doktorskiej jest bardzo krótki i składa się z opisu kontekstu wynalazku, samego wynalazku oraz jego znaczenia technologicznego. Wynalazek dotyczy modyfikacji warstwy SnO₂ transportującej elektrony poprzez dodatek zarodków wielkości 1-20 nm, które powodują krystalizację preferowanej, aktywnej fazy drukowanego perowskitu CsPbI₃ w relatywnie niskich temperaturach oraz powodują wzrost stabilności termodynamicznej tej fazy na podłożu.

Rozprawę zamykają krótkie konkluzje oraz lista referencji. Wyciągnięte wnioski są poprawne i bazują na przeprowadzonych eksperymentach i analizach zaprezentowanych w rozprawie doktorskiej. Wszystkie postawione cele zostały zrealizowane. Do największych osiągnięć zaprezentowanych w rozprawie doktorskiej mgr inż. Barbary Wilk należy zaliczyć:

- 1) Zoptymalizowanie składu tuszu oraz parametrów drukowania strumieniowego warstwy złożonego trójwymiarowego perowskitu Cs_{0,1}(FA_{0,83}MA_{0,17})_{0,9}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})₃.
- 2) Określenie wpływu modyfikatora (TSC) w składzie tuszu oraz wpływu jego form tautomerycznych na mechanizm krystalizacji warstwy perowskitowej z użyciem metod eksperymentalnych oraz obliczeń DFT.
- 3) Wytworzenie ogniwa słonecznego o powierzchni 1 cm² na bazie drukowanej warstwy perowskitu Cs_{0,1}(FA_{0,83}MA_{0,17})_{0,9}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})₃ (PET/IZO/PEDOT:PSS/perowskit/C₆₀/BCP/Ag) metodą druku strumieniowego oraz wykonanie jego charakterystyk, w tym określenie wydajności konwersji energii na 11,4%.
- 4) Zoptymalizowanie składu tuszu do wydrukowania filmów perowskitu quasi-2D o składzie głównego komponentu (4F-PEA)₂MA₄Pb₅I₁₆. Określenie wpływu DMSO jako modyfikatora.
- 5) Wyjaśnienie wpływu suszenia w różnych warunkach na charakterystykę procesów krystalizacji, preferencje orientacji warstwy perowskitowej, ilość powstających składników w fazie perowskitowej.
- 6) Wykonanie ogniw słonecznych o powierzchni 1 cm² na sztywnym (szkło) i elastycznym (PET) podłożu, szkło/ITO/PTAA/perowskit/C₆₀/BCP/Ag. Zbadanie wpływu suszenia na charakterystyki prądowo-napięciowe wykonanych ogniw oraz określenie wydajności konwersji energii. Najlepsze rezultaty (13%) osiągnięto dla ogniwa na podłożu stałym. Najlepszy wynik dla elastycznego podłoża (10,6%) jest jednym z najwyższych raportowanych dotychczas dla perowskitów quasi-2D.

- 7) Wykonanie elastycznych ogniw na bazie zmodyfikowanego estru oraz perowskitu $\text{Cs}_{0.04}(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{0.96}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ o powierzchni 1 cm^2 oraz o wysokiej konwersji energii (18,4%) i porównanie ich właściwości z ogniwami przygotowanymi na bazie innych materiałów ETM, tj. C_{60} oraz PCBM. Uzyskanie porównywalnych wyników (17%) dla analogicznych ogniw otrzymanych metodą druku strumieniowego na podłożu elastycznym.
- 8) Potwierdzenie, że metoda druku strumieniowego jest odpowiednia dla przygotowywania wielkopowierzchniowych warstw ogniw słonecznych na bazie hybrydowych perowskitów.

Lista odnośników zawiera błędy edytorskie i niepełne informacje, nie są też uwzględnione indeksy we wzorach chemicznych, w niektórych przypadkach podano wszystkich autorów, w pewnych tylko pierwszego. Odnośnik nr 15 nie zawiera danych autora oraz informacji, że rozdział pochodzi z rozprawy doktorskiej pt. *Crystal structure and defect property predictions in ceramic materials* Marka R. Levy'ego z 2005 r. (a nie z 1988r., jak podaje Doktorantka).

Rozprawa doktorska nie zawiera informacji o pozostałym dorobku i aktywności naukowej Doktorantki. Ponadto do rozprawy nie dołączono streszczenia w języku polskim wymaganego w ustawie, ale jest ono dostępne w Biuletynie Informacji Publicznej Politechniki Wrocławskiej.

Rozprawa doktorska mgr. inż. Barbary Wilk niewątpliwie zawiera cenne i nowe dane dotyczące otrzymywania perowskitowych ogniw metodą druku strumieniowego. Wyniki zawarte w publikacjach [1]-[3] z pewnością przyczynią się do rozwoju metody. Rozprawa doktorska jest wartościowa i systematyczna, przedstawia oryginalne rozwiązanie problemu badawczego. Dobór metod eksperymentalnych, jak i właściwe planowanie eksperymentów, z pewnością dowodzą odpowiedniej wiedzy i dojrzałości naukowej mgr inż. Barbary Wilk. Pracę doktorską oceniam wysoko i nie mam wątpliwości w znaczny wkład Doktorantki w powstanie publikacji [1]-[3] i zgłoszenia patentowego. Dysertacja jasno wskazuje, że mgr Wilk zyskała odpowiednią wiedzę, by prowadzić i samodzielnie koordynować badania naukowe oraz rozwijać metodę druku strumieniowego. Błędy, które zostały przeze mnie wskazane nie obniżają wartości merytorycznej oraz mojej pozytywnej oceny dysertacji.

Reasumując, uważam, że przedłożona rozprawa doktorska Pani mgr inż. Barbary Wilk spełnia wszystkie wymagania nakładane na prace doktorskie w art. 190 ust. 2 i art. 183 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tj. Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). W związku z powyższym, wnioskuję do Wysokiej Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Fizyczne na Politechnice Wrocławskiej o dopuszczenie Pani mgr. inż. Barbary Wilk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Maciej Ptas