



Sveučilište u Zagrebu

UNIVERSITY OF ZAGREB FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING
AND TECHNOLOGY

Floren Radovanović-Perić

DEVELOPMENT OF THIN FILM BULK HETEROJUNCTION ORGANIC
SOLAR CELLS BASED ON NOVEL SQUARINE DERIVATIVES

Doctoral dissertation

Mentor: Assoc. Prof. Ph.D. Vilko Mandić

Zagreb, 2024.



Sveučilište u Zagrebu

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU, FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJE

Floren Radovanović-Perić

RAZVOJ TANKOFILMNIH ORGANSKIH SOLARNIH ČELIJA
ZASNOVANIH NA VIŠEFAZNYM HETEROSPOJEVIMA NOVIH
SKVARAINSKIH DERIVATA

Doktorska disertacija

Mentor: izv. prof. dr. sc. Vilko Mandić

Zagreb, 2024.

Bibliographic information

University of Zagreb

Doctoral dissertation

Faculty of Chemical Engineering and Technology

Floren Radovanović-Perić

Faculty of Chemical Engineering and Technology

In this dissertation, previously prepared novel squaraine compounds were characterized for photovoltaic application in order to study the effect of molecular design on the ease of processing and performance of small molecule bulk-heterojunction solar cells. The synthesized squaraines act as electron donors and were thus blended with a model acceptor in order to fabricate photovoltaic devices.

Upon determining all of the necessary physical and optoelectronic properties, it was determined that prolonged alkyl chains at the ends of the molecule promote solubility in non-polar solvents, such as chloroform. Then, a preliminary study of the appropriate architecture and processing of organic semiconductor thin films was performed and the compounds were assembled into solar cells and characterized by their current-voltage characteristics.

Further optimization of the best two solar cells, SQ5c and SSQ-1 was performed in order to obtain a better nanomorphology of the layer, increasing the device parameters and efficiency. In-depth analysis was done on the best and worst performing solar cells, where atomic force microscopy and grazing incidence wide angle X-ray scattering were utilized to obtain an idea of the structure and morphology of the bulk-heterojunction and to investigate how different parameters (domain size, crystallinity, preferred orientation) affect the device performance.

Finally, best performing solar cells underwent a recombination study, where it was confirmed that a low hole mobility of the squaraine derivatives limits device performance by inducing a high charge carrier imbalance which hinders the transport. It was also revealed that by improving the crystallinity of the squaraine constituent of the bulk heterojunction, short-circuit current of the solar cell increases, most likely due to a better balance between charge carrier mobility.

Key words: squaraine, electron donor, bulk-heterojunction, solar cell

Sveučilište u Zagrebu

Doktorska disertacija

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Floren Radovanović-Perić

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

U ovoj disertaciji, prethodno pripravljeni novi derivati skvaraina, karakterizirani su za fotonaponske primjene u svrhu određivanja utjecaja molekulskog dizajna na lakoću obrade i učinkovitost solarnih ćelija zasnovanih na makro-heterospojevima malih organskih molekula. Sintetizirani skvaraini preuzimaju ulogu elektron donora te su se miješali sa modelnim elektron akceptorskim materijalom kako bi se pripravile solarne ćelije.

Nakon određivanja svih potrebnih fizikalnih i optoelektroničkih svojstava, pokazalo se kako produljeni alkilni lanci na krajevima molekule povećavaju topljivost u nepolarnim organskim otapalima, poput kloroforma. Zatim je obavljeno preliminarno istraživanje u svrhu određivanja prikladne arhitekture i metode sinteze tankih filmova organskih poluvodiča te su svi prikladni spojevi obrađeni u fotonaponske ćelije i opisani pomoću njihove strujno-naponske karakteristike.

Daljnja optimizacija dvaju najboljih sustava, SQ5c i SSQ-1, provedena je kako bi se postigla bolja nanomorfologija sloja te time poboljšali parametri solarne ćelije i njena učinkovitost. Dubinska analiza provedena je na najboljim i najlošijim sustavima, gdje su mikroskopija atomske sile i rendgensko raspršenje za široke kutove pri malom upadnom kutu upotrijebljeni kako bi se utvrdio utjecaj veličine domena, kristalnosti i preferirane orijentacije na rad solarne ćelije.

Naposljetku, mehanizmi rekombinacije ispitani su za najbolje solarne ćelije pri čemu je utvrđeno da niska pokretljivost šupljina skvarainskih derivata ograničava rad fotonaponskih ćelija jer stvara veliku neravnotežu s visokim pokretljivostima elektrona akceptorskog sloja. Isto tako, primijećeno je da povećanjem kristalnosti skvarainskog dijela filma, raste i struja kratkog spoja, najvjerojatnije zbog bolje ravnoteže pokretljivosti između nosioca naboja.

Ključne riječi: skvarain, elektron donor, makro-heterospoj, solarna ćelija