

University of Groningen

Simulation of charge transport in organic semiconductors

van der Kaap, Niels

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2016

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

van der Kaap, N. (2016). *Simulation of charge transport in organic semiconductors*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. Rijksuniversiteit Groningen.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.



Samenvatting

Zonne-energie is een goede kandidaat voor de grootschalige opwekking van energie. Het opgetelde vermogen van al het zonlicht dat de aarde bereikt is vele malen groter dan de wereldwijde vraag naar energie. Het gedeelte van dit zonlicht dat daadwerkelijk kan worden omgezet in elektrisch vermogen is zowel afhankelijk van thermodynamische limieten, als van het type zonnecel. Er is daarom een grote behoefte aan goedkope, efficiënte en duurzame zonnecellen die zonlicht kunnen omzetten naar elektrisch vermogen. Organische zonnecellen hebben een laag gewicht, beschikken over goede mechanische eigenschappen en hebben bovendien het vooruitzicht op voldoende hoge efficiënties in de toekomst. Er dient echter nog veel werk te worden verzet voordat de efficiënties van deze cellen hoog genoeg zijn om de technologie economisch haalbaar te maken.

De efficiëntie van een organische zonnecel is afhankelijk van de werking van alle losse stappen in het opwekkingsproces. Deze losse stappen zijn de omzetting van fotonen in excitonen, de scheiding van excitonen in een vrij elektron en gat, het transport van de elektronen naar de kathode en van gaten naar de anode en de uiteindelijke extractie van deze ladingen aan de elektrodes. Het verbeteren van de efficiëntie van organische zonnecellen vereist een goed begrip van al deze individuele stappen. Hoewel hier al veel werk aan gedaan is, mist er vooralsnog een aantal details. In dit proefschrift worden enkele van deze details besproken die van invloed zijn op de transport- en recombinatie-eigenschappen van elektronen en gaten.

In tegenstelling tot anorganische halfgeleiders verloopt ladingstransport in or-

ganische halfgeleiders middels een fonon geactiveerd hop-proces, waarbij ladingen door een wanordelijke toestandsdichtheid bewegen. Er is daarom geen gesloten verzameling vergelijkingen die de dynamiek van het ladingstranport beschrijft. In plaats daarvan worden kinetische Monte Carlo methodes gebruikt, waarin een groot aantal ladingen wordt gesimuleerd die zich door de wanordelijke toestandsdichtheid verplaatsen middels het eerder genoemde hop-proces. Doorgaans wordt het hop-proces hierbij beschreven met een vergelijking die volgt uit de Miller-Abrahams theorie of de theorie van Marcus. Hoewel beide theoriën succesvol zijn gebleken in het beschrijven van resultaten bij lage aangelegde elektrische velden, falen ze voor hoge aangelegde elektrische velden. Bovendien voorspellen beide theoriën dat de geleidbaarheid verdwijnt bij temperaturen nabij 0 K, terwijl experimenten het tegendeel aantonen.

Het ladingstranport in organische halfgeleiders kan ook worden beschreven middels een nucleair tunnel-proces. Dit proces neemt aan dat ladingstranport wordt aangedreven door grondtoestand-oscillaties, die niet verdwijnen bij zeer lage temperaturen. In eerder werk is dit proces succesvol toegepast om de experimentele resultaten van veld effect transistoren bij lage temperaturen te verklaren. **Hoofdstuk 2** van dit proefschrift breidt de discussie over het nucleaire tunnel-proces uit naar gestapelde dunne-laags diodes. Hierbij worden de experimentele stroom-spannings karakteristieken van verschillende diodes gereproduceerd met een drift-diffusie simulatie. Hoewel de dikte van de actieve laag en de spanning over de elektrodes over een groot bereik worden gevarieerd, blijven de bijbehorende transporteigenschappen van de drift-diffusie simulatie bij nucleair tunnellen constant, terwijl dit bij Miller-Abrahams en Marcus theorie niet het geval is. Dit bewijst dat het nucleaire tunnel-proces in staat is om het ladingstranport in MEH-PPV onder alle omstandigheden te beschrijven.

Kinetische Monte Carlo algoritmes vergen veel rekenkracht door het grote aantal iteraties dat is vereist voordat fysisch relevante informatie kan worden geëxtraheerd. Daarbij wordt dit probleem verergerd door het toevoegen van gedetailleerde eigenschappen zoals interacties tussen losse deeltjes. **Hoofdstuk 3** van dit proefschrift beschrijft een nieuwe parallelle aanpak voor dit type algoritme, waarbij het gehele algoritme wordt uitgevoerd op een grafische kaart. Deze aanpak maakt het mogelijk om grote simulaties in kortere tijd uit te voeren, wat statistisch gezien zinnellere data oplevert. Bovendien maakt het algoritme gebruik van een snelle methode om de Coulomb interacties tussen elektronen en gaten op een snellere manier uit te rekenen,

zonder dat afrondfouten optreden.

In **hoofdstuk 4** wordt de parallelle implementatie van het kinetische Monte Carlo algoritme uit hoofdstuk 3 gebruikt om de energetische relaxatie van ladingsdragers te onderzoeken. Het is goed mogelijk dat hoog energetische 'hete' ladingsdragers in de actieve laag van een organische zonnecel terechtkomen door fotonexcitatie of door injectie vanuit de elektrodes. Deze ladingen zijn mobieler dan gerelaxeerde ladingen die zich in de bodem van de toestandsdichtheid bevinden, aangezien ze zijn omringt door vrije transportlocaties met vergelijkbare energieniveaus. Het is daarom mogelijk dat hete ladingen het ladingstransport in organische zonnecellen en diodes domineren. Omdat dit betekent dat de stroom in dit geval niet meer beschreven kan worden met behulp van de theorie voor ruimteladingsbegrensde stromen, is het belangrijk om de implicaties van energetische relaxatie goed te begrijpen. In dit hoofdstuk worden zowel de effecten van geïnjecteerde als fotongeïnduceerde hete ladingsdragers onderzocht. Geïnjecteerde hete ladingen bereiken een energetische evenwichtspositie binnen 12 nm van het injecterende contact. De invloed van dit type hete ladingsdrager is daarom beperkt. Voor fotongeïnduceerde hete ladingsdragers is de impact afhankelijk van de hoeveelheid gegenereerde ladingsdragers per seconde. Alleen wanneer deze hoeveelheid groter wordt dan de waarde voor moderne zonnecellen, is een kleine afwijking ten opzichte van de ruimteladingsbegrensde stroom merkbaar. Hoofdstuk 4 concludeert dan ook dat de invloed van hete ladingsdragers op het ladingstransport onder operationele condities in organische zonnecellen verwaarloosbaar is.

Hoofdstuk 5 behandelt oppervlakterecombinatie van elektronen bij de anode en gaten bij de anode. Aangezien dit recombinatieproces de gewenste uitgangsstroom tegenwerkt, kan dit proces worden gezien als een verliesmechanisme. Experimenteel onderzoek naar dit type recombinatie is moeilijk, omdat er geen onderscheid gemaakt kan worden met bimoleculaire recombinatie. Met behulp van numerieke drift-diffusie simulaties is het echter mogelijk om deze twee vormen van recombinatie theoretisch te scheiden. De voornaamste parameter voor oppervlakterecombinatie is de oppervlakterecombinatiesnelheid. Aangezien er geen experimentele waarden bekend zijn voor deze parameter, behandelt het hoofdstuk eerst de theoretische onder- en bovenlimieten van deze parameter. Vervolgens wordt de relatie tussen bimoleculaire recombinatie en oppervlakterecombinatie onderzocht. Hierbij wordt gevonden dat oppervlakterecombinatie alleen een belangrijke rol speelt wanneer de hoeveelheid bimoleculaire recombinatie zeer laag is. Daarnaast worden de drift-diffusie simulaties

van een groot aantal verschillende zonnecellen bestudeerd. Deze analyse laat zien dat wanneer oppervlakterecombinatie dominant wordt, het verminderen van de oppervlakterecombinatiesnelheid leidt tot een toename van bimoleculaire recombina-
tie. Tenslotte worden de prestatieverbeteringen in organische zonnecellen door ladingsblokkerende lagen verklaard door een afname van bimoleculaire recombina-
tie, in plaats van een afname in oppervlakterecombinatie.