

DISS. ETH NO. 29907

TRANSIENT AND FREQUENCY-DOMAIN  
SIMULATION OF MIXED ELECTRONIC-IONIC  
CHARGE TRANSPORT IN THIN-FILM DEVICES

A thesis submitted to attain the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH  
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by  
ANDREAS SCHILLER  
MSc ETH in Micro and Nanosystems, ETH Zurich  
born on 21.10.1987

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Ralf Hiptmair, examiner  
Prof. Dr. Beat Ruhstaller, co-examiner  
Prof. Dr. Juan Antonio Anta, co-examiner

2024



## ABSTRACT

---

Hybrid organic-inorganic perovskite compounds have established themselves as the most promising one among the emerging photovoltaic technologies, reaching efficiencies of 26.1% for single-junction and 33.9% for perovskite-silicon tandem solar cells. Perovskites are mixed electronic-ionic conductors, leading to characteristic measurement results, like e.g. current-voltage hysteresis or large capacitance at low frequencies, caused by the screening of the electric field by ionic charges accumulated at the interfaces.

A well established, commercial drift-diffusion simulation software for thin-film devices is extended to model mixed electronic-ionic transport. Unrealistically high ion accumulation at interfaces is suppressed by a steric potential model. The mobility difference of several orders of magnitude between electronic and ionic transport creates a numerically stiff problem.

This problem is solved in steady-state, transient, and frequency-domain. The steady-state solver primarily implements a damped, fully-coupled Newton algorithm, which uses an initial guess computed by a decoupled Gummel algorithm. A semi-analytical solution for the equilibrium ion distribution in steady-state reduces the number of equations to solve. In frequency-domain, a small signal approach is used to compute the linearized solution. A semi-implicit, transient Rosenbrock-Wanner algorithm for solving differential algebraic systems of equations is extended to support non-autonomous problems and discontinuities over time in the boundary conditions. The error estimation is optimized for the specific model and adaptive timesteps are introduced. Negative charge carrier densities are inhibited by a logarithmic variable transformation.

As the model is prone to numerical cancellation, precision is crucial for all solvers. Ways to improve the precision of an iterative matrix solver and of function evaluations are discussed and effects of cancellation are rectified.

Those various numerical methods are combined to improve the convergence behavior and numerical stability. The simulation software is then applied to a range of semiconductor thin-film devices:

An observed color change during turn on of sandwich polymer light-emitting electrochemical cells is traced back to a shift of the emission zone using optical simulations. Using a qualitative drift-diffusion device model, the emission zone shift can be ascribed to an imbalance of anion and cation mobility for both constant-voltage and constant-current operation. It is shown, that the voltage rise respectively current decrease after the point of peak performance is partially intrinsic and cannot be completely ascribed to degradation, as is often found in literature. The steric potential model is employed to avoid an unphysically strong accumulation of ions.

Illumination and voltage dependent electrochemical impedance spectroscopy measurement results of a perovskite solar cell are qualitatively reproduced by drift-diffusion simulations of a simplified device structure. Features at low frequencies sometimes ascribed to a photo-effect on ion conductivity can be entirely depicted by mixed electronic-ionic transport, but a photo-effect cannot be ruled out. Using the simulation results, the underlying physical processes causing these effects are unveiled.

A novel characterization technique for the detection of a photo-effect on ion conductivity, based on a qualitative analysis of illumination dependent capacitance measurements, is developed and applied to a perovskite solar cell. The measurements confirm the presence of a photo-effect on the ion conductivity. As an outlook, a physically motivated model extension to explain the photo-effect on ion conductivity is sketched.

A benchmark comparing simulations in an earlier and the present implementation shows a significant speedup of up to a factor of 400, especially for transient simulations. Automated algorithms greatly reduce the need for numerical adjustments by the user, improving the feasibility of the solvers for being used in automated fitting and optimization algorithms.

In the results of many characterization techniques, the parameters ion mobility and concentration are strongly correlated and only their product, the ion conductivity, can be fitted reliably. Using drift-diffusion simulations, several characterization techniques are evaluated for their feasibility to overcome this correlation.



## ZUSAMMENFASSUNG

---

Hybride organisch-anorganische Perowskit-Verbindungen haben sich als die vielversprechendsten unter den aufstrebenden Photovoltaik-Technologien etabliert und erreichen Wirkungsgrade von 26.1% für einfache und 33.9% für Perowskit-Silizium Tandem Solarzellen. Perowskite sind gemischte elektronisch-ionische Leiter, was zu charakteristischen Messergebnissen führt, wie z.B. Strom-Spannungs-Hysterese oder grosse Kapazität bei niedrigem Frequenzen, verursacht durch die Abschirmung des elektrischen Feldes durch an den Grenzflächen angesammelte Ionenladungen.

Eine gut etablierte, kommerzielle Drift-Diffusions Simulationssoftware für Dünnschichtzellen wird erweitert, um gemischten elektronisch-ionischen Transport zu modellieren. Unrealistisch hohe Ionenansammlungen an Grenzflächen werden durch ein sterisches Potentialmodell unterdrückt. Der Mobilitätsunterschied von mehreren Grössenordnungen zwischen elektronischem und ionischem Transport kreiert ein numerisch steifes Problem.

Dieses Problem wird stationär, transient und im Frequenzbereich gelöst. Der stationäre Löser implementiert hauptsächlich einen gedämpften, vollständig gekoppelten Newton Algorithmus, der Anfangsbedingungen, welche durch einen entkoppelten Gummel Algorithmus berechnet werden, verwendet. Eine semianalytische Lösung für die Gleichgewichts-Ionenverteilung im stationären Zustand reduziert die Anzahl der zu lösenden Gleichungen. Im Frequenzbereich wird Ansatz für kleine Signale zur Berechnung einer linearisierten Lösung verwendet. Ein semi-impliziter, transientser Rosenbrock-Wanner Algorithmus zur Lösung differenzieller algebraischer Gleichungssysteme wird erweitert, um nicht-autonome Probleme und zeitliche Diskontinuitäten in den Randbedingungen zu unterstützen. Die Fehlerschätzung wird für das spezifische Modell optimiert und adaptive Zeitschritte werden eingeführt. Negative Ladungsträgerdichten werden durch eine logarithmische Variablentransformation verhindert.

Da das Modell anfällig für numerische Auslöschung ist, ist die Präzision für alle Löser von entscheidender Bedeutung. Es werden Möglichkeiten zur Verbesserung der Präzision eines iterativen Matrixlösers und von Funktionsauswertungen diskutiert und Effekte von Auslöschung behoben.

Diese verschiedenen numerischen Methoden werden kombiniert, um das Konvergenzverhalten und die numerische Stabilität zu verbessern. Die Simulationssoftware wird dann auf eine Reihe von Halbleiter-Dünnschichtzellen angewendet:

Eine beobachtete Farbveränderung beim Einschalten von Sandwich Polymer licht-emittierender elektrochemischer Zellen wird mit Hilfe optischer Simulationen auf eine Verschiebung der Emissionszone zurückgeführt. Unter Verwendung eines qualitativen Drift-Diffusions Modells kann die Verschiebung der Emissionszone auf ein Ungleichgewicht der Anionen- und Kationenmobilität sowohl für den Betrieb unter konstanter Spannung als auch unter konstantem Strom zurückgeführt werden. Es wird gezeigt, dass der Spannungsanstieg respektive der Stromabfall nach dem Punkt mit der höchsten Leistung teilweise intrinsisch ist und nicht vollständig der Degradation zugeschrieben werden kann, wie es in der Literatur häufig gemacht wird. Um eine unphysikalisch starke Ansammlung von Ionen zu vermeiden, wird das Modell des sterischen Potentials angewendet.

Beleuchtungs- und spannungsabhängige elektrochemische Impedanzspektroskopie Messergebnisse einer Perowskit-Solarzelle werden durch Drift-Diffusions Simulationen eines vereinfachten Zellaufbaus qualitativ reproduziert. Merkmale bei niedrigen Frequenzen, die manchmal einem Photoeffekt auf die Ionenleitfähigkeit zugeschrieben werden, können vollständig durch einen gemischten elektronisch-ionischen Transport beschrieben werden. Ein Photoeffekt kann allerdings nicht ausgeschlossen werden. Anhand der Simulationsergebnisse werden die zugrunde liegenden physikalischen Prozesse, die diese Effekte verursachen, enthüllt.

Eine neuartige Charakterisierungstechnik zur Untersuchung des Photoeffekts auf die Ionenleitfähigkeit, basierend auf einer qualitativen Analyse beleuchtungsabhängiger Kapazitätsmessungen, wird entwickelt und auf eine Perowskit Solarzelle angewendet. Die Messungen bestätigen das Vorhandensein eines Photoeffekts auf die Ionenleitfähigkeit. Als Ausblick wird eine physikalisch motivierte Modellerweiterung zur Erklärung des Photoeffekts skizziert.

Ein Vergleich von Simulationen in einer früheren und der aktuellen Implementierung zeigt eine deutliche Beschleunigung bis zu einem Faktor von 400, insbesondere bei transienten Simulationen. Automatisierte Algorithmen reduzieren die Notwendigkeit numerischer Anpassungen durch den Benutzer erheblich und verbessern die Eignung der Löser für die Verwendung in automatisierten Anpassungs- und Optimierungsalgorithmen.

In den Ergebnissen vieler Charakterisierungstechniken korrelieren die Parameter Ionenmobilität und -konzentration stark und nur ihr Produkt, die Ionenleitfähigkeit, kann zuverlässig gemessen werden. Mithilfe von Drift-Diffusions Simulationen werden verschiedene Charakterisierungstechniken auf ihre Eignung zur Überwindung dieser Korrelation untersucht.