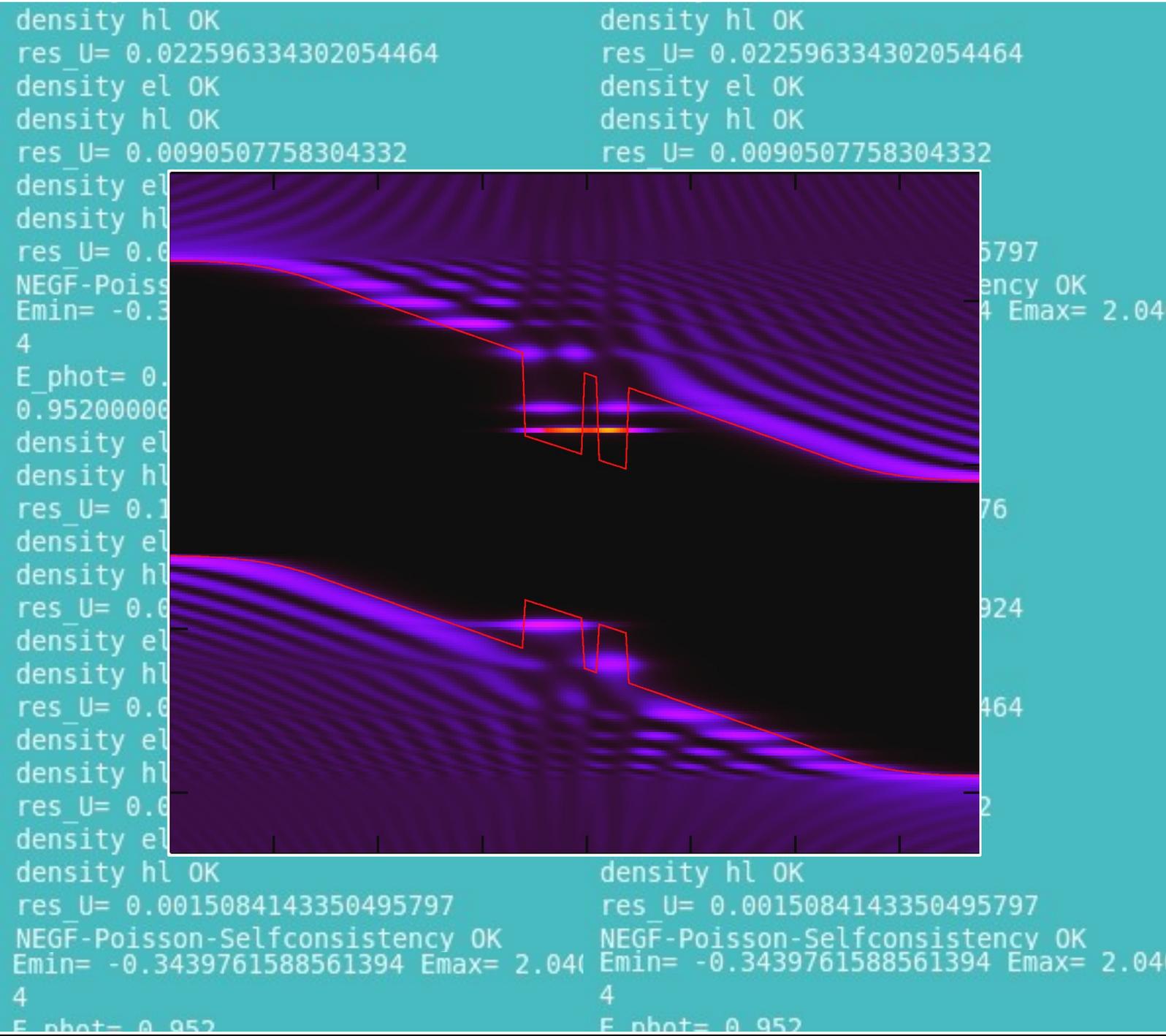


Emin= -0.3439761588561394 Emax= 2.044 Emin= -0.3439761588561394 Emax= 2.044  
E\_phot= 0.952 E\_phot= 0.952

# A MICROSCOPIC THEORY OF QUANTUM WELL PHOTOVOLTAICS



Diss. ETH No. 17966

# A Microscopic Theory of Quantum Well Photovoltaics

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
ZURICH

for the degree of  
Doctor of Sciences, ETH Zürich

presented by  
URS AEBERHARD  
Dipl. phys., ETH Zürich  
born 28.7.1978  
citizen of Jegenstorf BE

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. M. Sigrist, examiner  
Dr. R.H. Morf, co-examiner  
Prof. Dr. J. Faist, co-examiner

2008

# Abstract

The main topic of this thesis is a theoretical investigation of the photovoltaic properties of semiconductor quantum well structures embedded in the intrinsic region of nanoscale *p-i-n* junctions. For that purpose, a microscopic theory of the dominant processes in such devices is formulated, based on the nonequilibrium Green's function formalism, and is implemented for numerical simulation.

Apart from the appealing generality and the novelty of the theoretical approach in the field of photovoltaics, the relevance of the research is given by the increasing importance of its main area of application, which is that of the quantum well solar cell as a high efficiency concept for solar energy conversion.

Quantum well solar cells are characterized by peculiarities that make it hard to assess their optoelectronic properties with conventional theories of transport and optical interband transitions in semiconductors: They are dominated by the quantum effects arising from the confined states in the quantum wells, and their operating point is far from equilibrium. A proper description of the relevant processes and the device characteristics, this combination and the unavoidable presence of carrier relaxation via scattering with phonons thus requires the use of a quantum kinetic transport theory, together with a microscopic theory of the electronic structure.

Such a theory is provided by the framework of the nonequilibrium Green's function formalism, also called Keldysh method, in combination with an empirical tight-binding basis. In this theory, physical characteristics such as density and current in systems driven out of equilibrium by the application of electrical or optical bias are determined by means of non-equilibrium quantum statistical mechanics. The central problem is the solution of Dyson's equations of motion for the steady state nonequilibrium Green's function. These Green's functions are nonequilibrium statistical ensemble averages of single-particle operators and contain all the required information about the system. Interactions among the constituents of the system are naturally included in terms of corresponding self-energies. For weak interactions, the latter can be obtained using standard many-body perturbation

theory methods, such as Wick expansions, Feynman-diagrams or functional derivative techniques.

To describe the fundamental processes in quantum well solar cells, which are photogeneration, transport, relaxation, radiative and non-radiative recombination, the Hamiltonians for the interactions of electrons and holes with photons, phonons and among each other are formulated and used to derive the corresponding self-energies. The coupling of the open quantum system to the environment represented by the emitter and collector contacts is achieved via the reduction of the semi-infinite contact regions into additional boundary self-energy terms.

The application of the theory to nanoscale *p-i-n* junctions, with plain bulk, single quantum wells or coupled double quantum wells in the intrinsic region, sheds new light on the effects of ultra-small dimensions, one-dimensional confinement and scattering on interband absorption and perpendicular transport in quantum well structures, like the joint density of states for radiative transitions between both quantized and continuum states and the availability and occupation of carrier escape channels as a function of the photon energy. Strong indications are found that the device performance can be enhanced using specific geometrical configurations of asymmetrically coupled quantum well structures.

# Zusammenfassung

Hauptthema der vorliegenden Arbeit ist eine theoretische Untersuchung der photovoltaischen Eigenschaften von Halbleiter-Quantentopfstrukturen eingebettet in die intrinsische Zone eines  $p-i-n$ -Kontakts. Zu diesem Zweck wird ein mikroskopisches Modell, basierend auf dem Nichtgleichgewichts-Green's-Funktionen Formalismus, erstellt und zur numerischen Simulation implementiert.

Nebst der Allgemeinheit und formalen Eleganz des theoretischen Ansatzes sowie seiner Neuartigkeit auf dem Gebiet der Photovoltaik beruht die Relevanz dieser Forschung auf der wachsenden Bedeutung ihres Hauptanwendungsgebietes, der Verwendung von Halbleiter-Quantenstrukturen in innovativen Hocheffizienz-Solarzellen.

Auf Quantentopfstrukturen basierende Solarzellen sind charakterisiert durch Eigenheiten, die den Zugang zu ihren optoelektronischen Eigenschaften mittels konventioneller Theorien für Transport und optische Übergänge in Halbleitern erschweren, wenn nicht gar verunmöglichen: Sie werden einerseits beherrscht durch die Quanteneffekte hervorgerufen von lokalisierten Zuständen in den Quantentöpfen, und andererseits befindet sich ihr Arbeitspunkt weit vom Gleichgewicht entfernt. Aufgrund dieser Kombination und der unerlässlichen Berücksichtigung von Ladungsträger-Relaxation durch Streuung an Gitterschwingungen verlangt eine geeignete Beschreibung der relevanten Prozesse und der resultierenden Bauteil-Charakteristik nach einer quanten-kinetischen Transporttheorie, zusammen mit einer mikroskopischen Theorie der elektronischen Bandstruktur.

Eine Theorie der gesuchten Art findet sich im Nichtgleichgewichts Green's-Funktionen Formalismus - auch *Keldysh*-Methode genannt - unter Verwendung einer Tight-Binding Basis. In dieser Theorie werden physikalische Größen wie Ladungsträgerdichten und -ströme in Systemen, die durch Anlegen einer elektrischen Spannung oder durch optische Anregung aus dem Gleichgewicht gebracht werden, mittels Methoden der Nichtgleichgewichts-quanten-statistischen Mechanik ermittelt. Das zentrale Problem ist das Lösen der Dyson-Gleichungen welche die Bewegungsgleichungen der Green'schen Funktionen für den stationären Nichtgleichgewichtszustand darstellen. Die Green'schen Funktionen sind dabei

Nichtgleichgewichts-statistische Erwartungswerte für Einteilchen Operatoren und enthalten die gesamte benötigte Information über das System. Wechselwirkungen zwischen den Konstituenten des Systems werden auf eine natürliche Weise durch entsprechende Selbstenergien berücksichtigt. Für schwache Wechselwirkungen können diese unter Verwendung üblicher Methoden der Vielteilchen-Störungsrechnung bestimmt werden.

Um die grundlegenden Prozesse in Quantentopf-Solarzellen zu beschreiben, nämlich die Erzeugung von Elektron-Loch Paaren durch Photonabsorption, Ladungsseparation und -transport zu den Kontakten, die Relaxation durch Streuprozesse sowie strahlende und nichtstrahlende Rekombination, werden die Terme des Hamiltonian für die Wechselwirkung von Elektronen und Löchern mit Photonen, Phononen und unter sich bestimmt und zur Herleitung der entsprechenden Selbstenergien verwendet. Die zur Beschreibung von Transportphänomenen notwendige Kopplung des offenen quantenmechanischen Systems an die Umgebung (in Form der Kontakte) wird durch zusätzliche Rand-Selbstenergieterme berücksichtigt.

Die Anwendung der Theorie auf  $p-i-n$  Dioden mit Ausdehnungen unterhalb des  $\mu\text{m}$ -Bereichs, für homogene Strukturen, einzelne Quantentöpfe sowie gekoppelte Doppeltopf-Systeme in der intrinsischen Zone, zeigt die Effekte äusserst kleiner Dimensionen, Quantisierung und Streuung an Gitterschwingungen auf die Interband-Absorption und den Transport normal zur Schichtrichtung, wie etwa die kombinierte Zustandsdichte für optische Übergänge zwischen quantisierten sowie kontinuierlichen Zuständen oder die Verfügbarkeit und Besetzung von Transport-Kanälen zur rascheren Entleerung tiefliegender Subbänder als Funktion der Photonenergie. Dabei finden sich Anzeichen für die Möglichkeit einer Verbesserung der photovoltaischen Leistung unter Verwendung spezifischer geometrischer Konfigurationen asymmetrisch gekoppelter Quantentopfstrukturen.