



**Edgard Winter da Costa**

**Tecnologias alternativas para fabricação de  
células solares de elevada eficiência com  
redução de custo e consumo de Ge**

**Tese de Doutorado**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica do Departamento de Engenharia Elétrica da PUC-Rio.

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Patrícia Lustoza de Souza

Rio de Janeiro  
Setembro de 2022



**Edgard Winter da Costa**

**Tecnologias alternativas para fabricação de  
células solares de elevada eficiência com  
redução de custo e consumo de Ge**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica do Departamento de Engenharia Elétrica da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

**Prof.<sup>a</sup> Patrícia Lustoza de Souza**

Orientador

Departamento de Engenharia Elétrica – PUC-Rio

**Prof.<sup>a</sup> Izete ZanESCO**

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul –  
PUC-RS

**Prof. Alain André Quivy**

Universidade de São Paulo – USP

**Prof. Maurício Pamplona Pires**

Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

**Prof. Roberto Ribeiro de Avillez**

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 15 de Setembro de 2022

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

### Edgard Winter da Costa

Formado em Licenciatura em Física pelo Centro Federal Celso Suckow da Fonseca (Unidade Petrópolis) em 2016. Mestre em engenharia elétrica pela PUC-Rio em 2018. Trabalha na área de nanotecnologia pesquisando novos materiais e técnicas para melhorar a eficiência de células solares.

### Ficha Catalográfica

Costa, Edgard Winter da

Tecnologias alternativas para fabricação de células solares de elevada eficiência com redução de custo e consumo de Ge / Edgard Winter da Costa ; orientador: Patrícia Lustoza de Souza. – 2022.

126 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Elétrica, 2022.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Elétrica – Teses. 2. Células solares. 3. Germânio. 4. Crescimento epitaxial de III-V. 5. MOVPE. 6. Tecnologias alternativas. I. Souza, Patrícia Lustoza de. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Elétrica. III. Título.

CDD: 621.3

## **Agradecimentos**

Primeiramente à minha família, por sempre acreditar em mim, sempre me motivar e me ajudar incondicionalmente em todos os sentidos.

À orientadora Patrícia Lustoza de Souza por me acolher como orientando, pela confiança depositada em mim, pelos conhecimentos passados e pelo tratamento sempre gentil e atencioso.

Ao orientador e amigo do Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (Fraunhofer ISE), Jens Ohlmann, que fez total diferença durante meu tempo na Alemanha. Sempre muito atencioso, transformando qualquer pergunta em uma verdadeira aula, me ajudando e dando suporte no que fosse necessário.

Aos supervisores do departamento de materiais III-V e concentradores fotovoltaicos do Fraunhofer ISE, David Lackner e Frank Dimroth, que acreditaram em mim e me acolheram em um dos melhores institutos de energia solar do mundo.

Aos amigos do LabSem que estão sempre dispostos a ajudar: Rudy Kawabata, Marcelo Lessa, Elaine Nunes, Beatriz Vargas, Marcelo Rua, Daniel Micha, Germano Penello, Roberto Jakomin, Pedro Pereira, Luciana Dornelas e Dona Paulina.

Aos amigos do Fraunhofer ISE que foram essenciais durante minha estadia na Alemanha, sempre amigáveis e dispostos a ajudar em qualquer momento: à Sophie Stättner, por toda sua paciência e ajuda em diversos crescimentos no MOVPE e clivagens dos substratos de Ge e SiGe. Carmine Pellegrino, Malte Klitzke, Birte Godejohann, Robin Lang, Markus Feifel, Patrick Schygulla, Waldemar Schreiber, Jana Wulf, Jonas Grutke, Ivo Rahlff, Niklas Höner and Fadil Sahajad.

E a todas as entidades que foram imprescindíveis para minha formação com, oportunidades, projetos, financiamentos e ajudas: a Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) e ao departamento de engenharia elétrica; o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq); a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ); o Instituto Fraunhofer para Sistemas de Energia Solar (Fraunhofer ISE); a Agência Espacial Europeia (ESA) (4000128886/19/NL/FE); a AZUR SPACE Solar Power GmbH; a UMICORE;

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## Resumo

Winter da Costa, Edgard; Souza, Patrícia. **Tecnologias alternativas para fabricação de células solares de elevada eficiência com redução de custo e consumo de Ge**. Rio de Janeiro, 2022. 126p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Substratos de germânio (Ge) são utilizados para o crescimento de dispositivos optoeletrônicos III-V, como células solares. Porém, o Ge é uma matéria-prima crítica devido à sua disponibilidade limitada. Além disso, o substrato de Ge representa cerca de 30-40% dos custos totais de uma célula solar de junção tripla. Neste trabalho, foram crescidas amostras e células solares III-V sobre substratos de Ge com diferentes tecnologias (tec). Três diferentes tecs foram investigadas: 1) utilizando substratos de Ge com camadas porosas para crescer materiais III-V, sendo que a camada porosa é retirada para que o substrato possa ser reutilizado; 2) utilizando substratos mais finos e com menos processos de finalização da superfície, o que a deixa mais rugosa comparada a substratos comerciais; 3) substituindo o substrato de Ge por substratos alternativos que compreendam outros elementos, como um substrato de Si onde é depositado um *buffer* metamórfico de SiGe, no qual o parâmetro de rede foi ajustado até o chegar no de  $\text{Si}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}$ . Os substratos utilizados não são perfeitos como os substratos comerciais de Ge e podem gerar defeitos nas camadas de III-V subsequentes. Para investigar a influência desses substratos nas camadas III-V foram crescidas heteroestruturas duplas (HED) de AlGaInAs/GaInAs nos substratos das tecs 1 e 2 e HED de AlGaAs/GaAs nos substratos da tec 3. Suas propriedades foram avaliadas com AFM para obter a rugosidade média quadrática e possíveis defeitos da superfície, catodoluminescência para estimar a densidade de defeitos na estrutura e *Electron Channeling Contrast Imaging* para identificar os tipos de defeitos encontrados com CL. Além disso, para as amostras crescidas sobre os substratos tec 1, suas composições e espessuras foram investigadas por XRD e com fotoluminescência resolvida no tempo avaliou-se o tempo de vida dos elétrons. Nos substratos das tecs 2 e 3 também foram crescidas células solares de junção tripla, que foram processadas e caracterizadas por curvas I-V e EQE. Os resultados obtidos com todas as tecs levam a uma perspectiva otimista para um futuro com células solares mais baratas e que utilizem menos Ge.

## Palavras-chave

Células solares; Germânio; Crescimento epitaxial de III-V; MOVPE    Tecnologias alternativas.

## Abstract

Winter da Costa, Edgard; Souza, Patrícia (Advisor). **Alternative technologies for the fabrication of high efficiency solar cells with reduction of cost and Ge consumption.** Rio de Janeiro, 2022. 126p. Tese de doutorado – Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Germanium (Ge) substrates are used for the growth of III-V optoelectronic devices such as solar cells. However, Ge is a critical raw material due to its limited availability. Furthermore, Ge substrate accounts for about 30-40% of the total costs of a triple junction solar cell. In this work III-V samples and solar cells were grown on Ge substrates with different technologies (techs). Three different techs were investigated: 1) using Ge substrates with porous layers to grow III-V materials, in which the porous layer is removed so that the substrate can be reused; 2) using thinner substrates and with fewer surface finishing processes, which makes it rougher compared to commercial substrates; 3) replacing the Ge substrate with alternative substrates that comprise other elements, such as a Si substrate where a metamorphic SiGe buffer is deposited, in which the lattice parameter is gradually adjusted until it reaches  $\text{Si}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}$ . The substrates used are not as perfect as commercial Ge substrates and can generate defects in the subsequent III-V layers. To investigate the influence of these substrates on III-V layers, double heterostructures (DH) of AlGaInAs/GaInAs were grown on the substrates of techs 1 and 2 and DH of AlGaAs/GaAs on the substrates of tech 3. Their properties were evaluated with AFM to obtain the root mean square roughness and possible surface defects, cathodoluminescence to estimate the density of defects in the structure and Electron Channeling Contrast Imaging to identify the types of defects found with CL. Furthermore, for samples grown on tech 1 substrates, the compositions and thicknesses were evaluated by XRD, and with time-resolved photoluminescence, the lifetime of the electrons was evaluated. Triple junction solar cells were also grown on techs 2 and 3 substrates, which were processed and characterized by I-V and EQE curves. The results obtained with all techs lead to an optimistic perspective for a future with cheaper solar cells that use less Ge.

## Keywords

Solar cells; Germanium; III-V epitaxial growth; MOVPE; Alternative technologies.

# Sumário

1	Introdução	14
1.1	Obtenção de germânio	14
1.2	Produção de substratos de germânio	16
1.3	Uso de germânio em células solares	17
1.4	Objetivos	21
2	Tecnologias investigadas	23
2.1	Crescimento em substratos de germânio com custo reduzido	23
2.2	Crescimento em substratos de germânio poroso	26
2.3	Crescimento em substratos de SiGe	28
3	Conceitos e Técnicas	32
3.1	Semicondutores do grupo IV e III-V	32
3.2	Crescimento epitaxial	35
3.3	Crescimento de materiais do grupo III-V sobre grupo IV	38
3.4	Defeitos cristalinos	40
3.4.1	Microscopia de Força Atômica (AFM)	46
3.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	49
3.4.2.1	Catodoluminescência (CL)	52
3.4.2.2	<i>Electron channelling contrast imaging</i> (ECCI)	54
3.4.3	Eletroluminescência (EL) espacial	60
4	Resultados	63
4.1	Crescimento em substratos de germânio baixo custo	63
4.2	Crescimento em substratos de germânio poroso	76
4.3	Crescimento em substratos de SiGe	83
4.3.1	Amostras de nucleação de III-V em substratos de SiGe	86
4.3.2	Célula solar de junção única de SiGe	90
4.3.3	Desenvolvimento de <i>buffer</i> metamórfico para célula solar de junção tripla	93
4.3.4	Crescimento de células solares de junção tripla	101
5	Conclusões	107
	Referências bibliográficas	111
A	Apêndice A	120
A.1	Difração de Raios-X de alta resolução (HR-XRD)	120
A.2	Perfil Eletroquímico de Capacitância-Tensão (ECV)	122
A.3	Fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL)	124

## Lista de figuras

Figura 1.1	Técnica Czochralski <i>liquid encapsulated</i> para o crescimento cristalográfico de lingotes cilíndricos de germânio.	15
Figura 1.2	Etapas do processamento de substratos de germânio até se tornarem próprios para o crescimento epitaxial.	17
Figura 1.3	Curva I-V característica de uma célula solar (10).	18
Figura 1.4	Esquema de uma célula solar de junção tripla utilizada em artefatos espaciais.	20
Figura 2.1	Foto da superfície do substrato de Germânio chamado <i>basic</i> . A seta indica as marcas de polimento.	25
Figura 2.2	Esquema da camada III-V sobre substrato de germânio poroso, <i>lift-off</i> das camadas III-V e porosificação do germânio e recristalização da superfície.	27
Figura 2.3	a) Esquema do processo de porosificação do substrato de germânio. b) Duas camadas de germânio poroso normalmente utilizadas para <i>annealing</i> e experimentos subsequentes.	28
Figura 2.4	Estrutura do substrato projetado de SiGe	31
Figura 3.1	Estruturas cristalinas de diamante e <i>zincblende</i> . Os vetores $\vec{a}$ , $\vec{b}$ e $\vec{c}$ indicam o parâmetro de rede do Ge e do cristal <i>zincblende</i> de $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$	33
Figura 3.2	<i>Bandgaps</i> dos principais materiais semicondutores em função de seus parâmetros de rede. As linhas que ligam dois materiais indicam as características das ligas formadas entre eles. Linhas diretas e círculos fechados representam materiais com <i>bandgap</i> direto e linhas pontilhadas e círculos abertos indicam materiais com <i>bandgap</i> indireto	35
Figura 3.3	Esquema simplificado de um reator MOVPE.	36
Figura 3.4	Exemplo de crescimento.	38
Figura 3.5	Seção transversal de uma rede cristalina de GaAs crescida sobre Ge degrau com número par de monocamadas, gerando um domínio único e sobre Ge degrau com número ímpar de monocamadas, gerando um domínio antifásico.	39
Figura 3.6	Exemplos de alguns defeitos pontuais. (a) Vacância, (b) auto-intersticial, (c) substitucional e (d) intersticial causado por impureza (38).	40
Figura 3.7	(a) Estrutura cristalina no entorno da discordância. (b) Caminho átomo por átomo em torno da discordância. (c) Caminho átomo por átomo em torno do cristal sem discordância, reta final faltando para fechar o circuito é o vetor de <i>Burgers</i> (38).	42
Figura 3.8	(a) Materiais com parâmetros de rede diferentes. (b) Crescimento de materiais com parâmetros de rede diferente gerando tensão na rede. (c) <i>Misfit dislocation</i> sendo gerado como forma de relaxamento da tensão na rede (37).	43

- Figura 3.9 Exemplo da propagação de *misfit* e *threading dislocations* ao longo da estrutura (39). 44
- Figura 3.10 Parâmetros das células solares de GaAs em função da densidade de discordâncias por  $\text{cm}^2$  (40). 45
- Figura 3.11 (a) Esquema da mudança da estrutura cristalina causada por *stacking faults* observada por uma seção transversal. (b) Área de defeito causada pelo *stacking fault* (38) 45
- Figura 3.12 Esquema simplificado do funcionamento do AFM. 47
- Figura 3.13 (a) Imagem de AFM da superfície de GaP, a seta indica os defeitos do tipo *stacking fault* (43). (b) Imagem de AFM da superfície de Ge, a seta indica os defeitos do tipo *threading dislocation* (44). 48
- Figura 3.14 Esquema de funcionamento do MEV (45). 50
- Figura 3.15 (a) Sinais gerados pelo feixe de elétrons. (b) Esquema da formação de elétrons secundários e retroespalhados (45). 51
- Figura 3.16 Esquema do dispositivo de medição de catodoluminescência. 52
- Figura 3.17 Imagem de catodoluminescência na qual é possível observar uma área mais escura no canto inferior esquerdo devido ao posicionamento do espelho parabólico. 54
- Figura 3.18 Esquema de medição de *electron channeling contrast imaging*. 55
- Figura 3.19 Ilustração de uma rede cristalina em relação às trajetórias da entrada de elétrons.(a) condição de "canal fechado"ou alta interação entre elétrons e átomos (b) condição de "canal aberto", ou seja, os elétrons interagem minimamente com os átomos. (c) a presença de um defeito pode converter localmente um "canal aberto" em um "canal fechado" (48). 56
- Figura 3.20 Visão geral do padrão de canalização de elétrons obtido a partir da junção de várias imagens. A condição de canalização utilizada neste trabalho está indicada pela seta no vetor de difração  $\vec{g} = [400]$  (43). 58
- Figura 3.21 Exemplos de defeitos caracterizados por ECCI. (a) Amostra de GaP crescida sobre Si com a presença de *threading dislocations* (círculos verdes), *stacking fault pyramids* (círculos vermelhos), *stacking faults* (círculos azuis) e *misfit dislocations* (setas azuis) (43), (b) é uma amostra de GaAsP crescida sobre SiGe com a presença de *threading dislocations* (círculos verdes) (53) e (c) apresenta uma amostra de GaP crescida sobre Si com a presença de *misfit dislocations* (setas azuis) (54). 59
- Figura 3.22 Eletroluminescência espacial de uma célula solar de junção tripla. (a) EL espacial da junção do topo, (b) EL espacial da junção intermediária e (c) EL espacial da junção inferior (57). 61
- Figura 3.23 Esquema do sistema de medição de Eletroluminescência espacial 62
- Figura 4.1 Imagens AFM das superfícies dos substratos de Ge recebidos com  $2 \mu\text{m}^2$  (à esquerda) e  $10 \mu\text{m}^2$ (à direita). 64

- Figura 4.2 Imagens AFM em pequena escala ( $2 \mu m^2$ , à esquerda) e larga escala ( $10 \mu m^2$ , à direita) das superfícies da heteroestrutura dupla de  $Al_{0.5}Ga_{0.49}In_{0.01}As/Ga_{0.99}In_{0.01}As$  crescidas sobre os substratos de Ge recebidos. 67
- Figura 4.3 Imagens de catodoluminescência da heteroestrutura dupla de  $Al_{0.5}Ga_{0.49}In_{0.01}As/Ga_{0.99}In_{0.01}As$  crescido sobre o substrato de referência (a), *highrange* (b), *midrange* (c) e *basic* (d). 69
- Figura 4.4 Imagem ECCI mostrando as *threading dislocations* encontradas nas ultimas camadas da heteroestrutura dupla de  $Al_{0.5}Ga_{0.49}In_{0.01}As/Ga_{0.99}In_{0.01}As$  crescida sobre o substrato *basic*. 70
- Figura 4.5 Eletroluminescência espacial da Junção 1 (GaInP) (a, b, c) e Junção 2 (GaInAs) (d, e, f) para as células de junção tripla de  $2 \text{ cm}^2$  crescidas nos diferentes substratos de Ge. 71
- Figura 4.6 Comparação das curvas I-V das células solares crescidas nos diferentes substratos de Ge. 73
- Figura 4.7 Distribuição dos parâmetros  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$  e  $\eta$  entre todas as células crescidas nos diferentes substratos 74
- Figura 4.8 Comparação da eficiência quântica externa das células solares crescidas nos diferentes substratos 75
- Figura 4.9 Imagem de MEV da Seção transversal da heteroestrutura dupla de  $Al_{0.5}Ga_{0.49}In_{0.01}As/Ga_{0.99}In_{0.01}As$  crescida sobre o substrato de Ge poroso 77
- Figura 4.10 *Rocking curves* medidas por raio-x da heteroestrutura dupla crescida sobre o substrato de referência (curva preta) e sobre o substrato de Ge poroso (curva vermelha) 78
- Figura 4.11 Imagens AFM sobre o substrato de referência *epiready* (a), sobre o substrato de Ge poroso (b) e da superfície de  $Ga_{0.99}In_{0.01}As$  crescida sobre o substrato de referência (c) e sobre o substrato de Ge poroso (d). Atenção para as diferentes escalas 80
- Figura 4.12 Imagens de catodoluminescência mostrando defeitos não-radiativos na heteroestrutura dupla crescida sobre o substrato de referência (a) e sobre o substrato de Ge poroso (b) 81
- Figura 4.13 Imagem ECCI da superfície e interface da heteroestrutura dupla crescida sobre o substrato de Ge poroso mostrando *threading dislocations* encontrados 82
- Figura 4.14 Medida de TRPL da heteroestrutura dupla crescida nos substratos de referência (curva preta) e Ge poroso (curva vermelha) para um excesso de portadores de carga de  $6 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ . 83
- Figura 4.15 Imagens de AFM da superfície do substrato de SiGe antes de qualquer crescimento em diferentes escalas,  $2 \mu m^2$  (a),  $5 \mu m^2$  (b),  $10 \mu m^2$  (c) e  $20 \mu m^2$  (d). Os círculos verdes indicam defeitos encontrados. 85
- Figura 4.16 Imagens de ECCI (a) e de MEV (b) feitas na mesma posição no substrato. Círculos vermelhos são *threading dislocations* e círculos verdes são *misfit dislocations*. Imagens de ECCI (c) e AFM (d) mostrando defeitos idênticos mas em posições diferentes no substrato. 86

Figura 4.17 Perfil ECV da amostra de nucleação após a remoção da camada de nucleação com ácido clorídrico.	88
Figura 4.18 Imagens de AFM da superfície da camada de nucleação observada em $2 \mu m^2$ (a), $5 \mu m^2$ (b) e $10 \mu m^2$ (c). Os círculos verdes indicam defeitos policristalinos encontrados.	89
Figura 4.19 Imagens de ECCI e de MEV feitas na mesma posição na amostra de nucleação. Círculos vermelhos aparentemente são <i>threading dislocations</i> e círculos verdes são defeitos policristalinos	90
Figura 4.20 Estrutura da célula solar de junção única.	91
Figura 4.21 Curvas I-V e EQE das células solares de junção única.	92
Figura 4.22 Opções de <i>buffer</i> metamórfico do parâmetro de rede do $Si_{0.10}Ge_{0.90}$ para parâmetro de rede do GaAs.	94
Figura 4.23 Medida de refletância <i>in-situ</i> das amostras de <i>buffer</i> metamórfico de GaInP.	95
Figura 4.24 Medida de refletância <i>in-situ</i> das amostras de <i>buffer</i> metamórfico de AlGaAsP.	96
Figura 4.25 Imagens de AFM da superfície do <i>buffer</i> metamórfico de AlGaAsP observada em $2 \mu m^2$ (a), $5 \mu m^2$ (b) e $10 \mu m^2$ (c). Os círculos verdes indicam defeitos policristalinos encontrados.	96
Figura 4.26 Imagens de ECCI e de MEV feitas na mesma posição da amostra de <i>buffer</i> metamórfico de AlGaAsP. Círculos vermelhos são defeitos policristalinos, visíveis nas duas imagens.	97
Figura 4.27 Imagens de AFM da superfície da heteroestrutura dupla de $Al_{0.5}Ga_{0.5}As/GaAs$ sobre o <i>buffer</i> metamórfico de AlGaAsP observada em $2 \mu m^2$ (a), $5 \mu m^2$ (b) e $10 \mu m^2$ (c). Os círculos verdes indicam defeitos encontrados.	99
Figura 4.28 Imagens de CL e de MEV feitas na mesma posição da amostra de heteroestrutura dupla. Círculos vermelhos são defeitos policristalinos, visíveis nas duas imagens.	100
Figura 4.29 Imagens de ECCI e de MEV feitas na mesma posição da amostra de heteroestrutura dupla. Círculos vermelhos são defeitos policristalinos e os círculos laranjas são <i>threading dislocations</i> (pontos) e <i>misfit dislocations</i> (linhas).	101
Figura 4.30 Estrutura da célula solar de junção tripla.	102
Figura 4.31 Curvas I-V e EQE das células solares de junção tripla.	104
Figura 4.32 Imagem de MEV da célula solar de junção tripla. Círculos vermelhos indicam defeitos maiores em relação aos defeitos que já foram observados com outras técnicas (pontinhos brancos)	105
Figura 4.33 Imagem de MEV da célula solar de junção tripla após corte com FIB. Círculo azul indica a origem dos defeitos no substrato e os círculos vermelhos indicam os defeitos sendo amplificados no <i>buffer</i> metamórfico e se propagando até o metal de contato do topo da célula solar	106
Figura A.1 Esquema da difração de Bragg.	121
Figura A.2 Esquema da montagem do equipamento de raios-x para medida de <i>rocking curve</i> .	122
Figura A.3 Esquema do dispositivo para medição do perfil ECV.	123
Figura A.4 Esquema da montagem para medição de TRPL.	125

Figura A.5 Principais mecanismos de recombinação de pares elétron-buraco.(a) Recombinação radiativa, (b) recombinação *Auger* e (c) recombinação SRH (66).

126

## Lista de tabelas

Tabela 4.1 Comparação das figuras de mérito das células solares crescidas com a célula comercial da *Azur Space* (3G30C Advanced).

76

# 1

## Introdução

Neste capítulo, são apresentados alguns detalhes básicos de como o germânio (Ge) é obtido da natureza, como se desenvolve a produção de substratos de Ge e como esses substratos são utilizados na produção de células solares de alta eficiência.

### 1.1

#### Obtenção de germânio

Descoberto em 1886 por um químico alemão chamado *Clemens Winkler*, o Ge é um elemento químico de número atômico 32 do grupo IV da tabela periódica. É considerado um material crítico pois até hoje não foram encontrados depósitos minerais naturais de Ge livre, ou seja, existem apenas minerais que contém baixas quantidades de Ge. Sua extração é um subproduto da produção de zinco e também pode ser encontrado nas cinzas de certos tipos de carvão após sua queima, o que gera uma alta emissão de CO<sub>2</sub>, aproximadamente 6000 kg CO<sub>2</sub> para cada 1 kg de Ge produzido (1, 2, 3). Atualmente, grande parte do Ge utilizado na indústria de semicondutores é reciclado, reduzindo assim o dano ao meio ambiente (4, 3, 5). Apesar de ter sido descoberto na Alemanha, atualmente não existe nenhum tipo de extração de Ge na Europa, sua extração acontece principalmente em países asiáticos, como a China (2).

O Ge foi um dos materiais pioneiros na indústria de semicondutores. Em 1947, os laboratórios Bell produziram o primeiro transistor de Ge, transformando-o em um material de extrema importância para o estudo de semicondutores. Durante os anos de 1950 a 1970, sua utilização cresceu exponencialmente, porém após o silício (Si) ultra puro passar a ser utilizado como principal matéria-prima na produção de transistores e outros componentes ele-

trônicos, a utilização de Ge caiu drasticamente. Somente nas últimas décadas, de 1990 e 2000, o Ge passou a ser considerado relevante na indústria de células solares por ter praticamente o mesmo parâmetro de rede do arseneto de gálio (GaAs) e ser mais resistente que o Si à radiação solar. Os substratos de Ge passaram a ser utilizados como junção base de células solares de junções triplas, utilizadas em dispositivos espaciais (6, 2).

A principal técnica de crescimento cristalográfico de Ge é a técnica Czochralski (CZ). A figura 1.1 demonstra o processo CZ, no qual o Ge é fundido a uma temperatura de  $937^{\circ}\text{C}$ , então uma vara giratória feita de Ge ultra puro é introduzida nessa mistura fundida para que ao ser suspensa, resfrie o Ge e ele comece a se cristalizar lentamente em seu entorno formando um lingote cilíndrico.

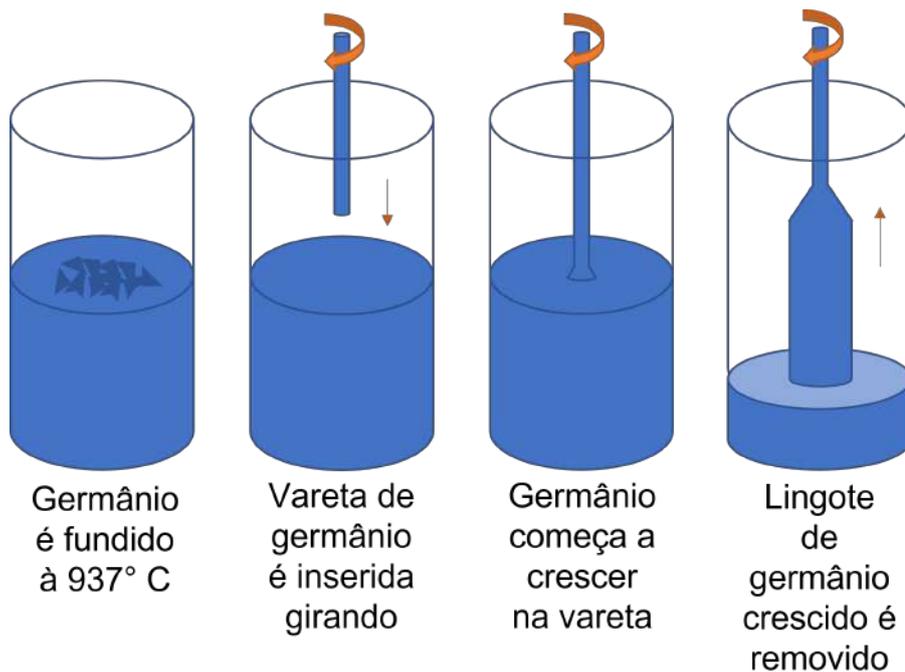


Figura 1.1: Técnica Czochralski *liquid encapsulated* para o crescimento cristalográfico de lingotes cilíndricos de germânio.

## 1.2

### Produção de substratos de germânio

Para a produção de qualquer dispositivo opto-eletrônico são necessários substratos, que são materiais base para o crescimento epitaxial de outros materiais, como materiais do grupo III-V da tabela periódica, por exemplo. São diversas as etapas de processamento para a obtenção dos substratos de Ge prontos para crescimento epitaxial (*epiready*). A Figura 1.2 apresenta o passo a passo do processo de obtenção dos substratos de Ge. Após o crescimento do lingote de Ge pelo método CZ, o mesmo é arredondado nas laterais e cortado em múltiplas lâminas. As lâminas, por sua vez, são polidas mecanicamente nas laterais e nas duas superfícies alternando diversas etapas de polimento com limpeza. Esses processos são determinantes para a espessura final do substrato. Após essas etapas mecânicas, os substratos são corroídos para remover quaisquer danos sofridos na superfície e também para aliviar qualquer tensão criada durante o processo mecânico. Em seguida, os substratos passam por um polimento químico-mecânico (CMP) para criar uma superfície com pouquíssima rugosidade, geralmente abaixo de 1 nm. Finalmente, uma etapa final de limpeza é aplicada para a obtenção dos substratos *epiready* (6, 2). Por se tratar de um produto comercial, maiores detalhes a respeito de cada processo, como tempo e velocidade de rotação de polimento, materiais utilizados, entre outras informações, não são disponibilizados para a comunidade científica.

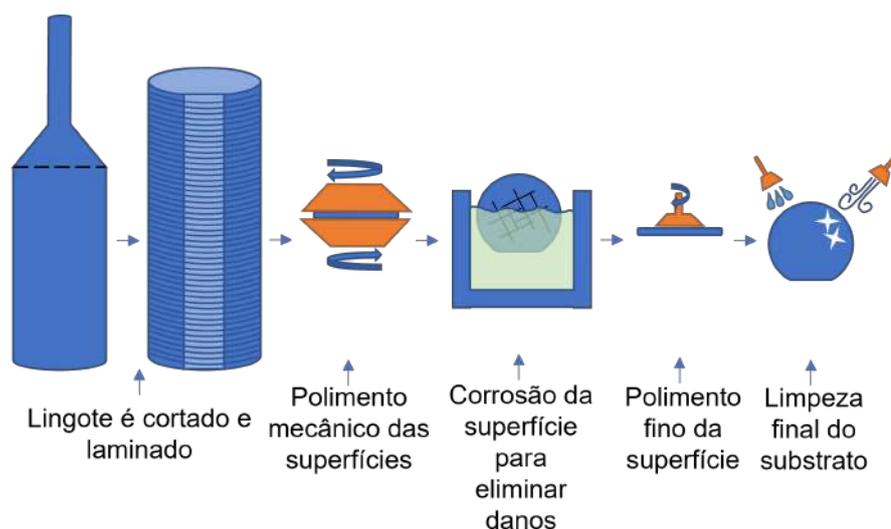


Figura 1.2: Etapas do processamento de substratos de germânio até se tornarem próprios para o crescimento epitaxial.

### 1.3

#### Uso de germânio em células solares

Células solares são dispositivos capazes de transformar energia solar em energia elétrica. Elas são construídas com materiais semicondutores que formam uma junção *pn*. Quando os fótons incidem na célula solar são criados pares elétron-buraco, que são drenados para as camadas de contato, gerando corrente e tensão elétrica (7, 8). As principais figuras de mérito de uma célula solar são retiradas da curva de corrente por tensão (*I-V*) que é a superposição da curva *I-V* do diodo da célula solar no escuro com a corrente gerada pela radiação eletromagnética. Essa radiação desloca a curva *I-V* para o quarto quadrante onde a energia pode ser extraída do diodo (9). A figura 1.3 apresenta uma curva *I-V* característica de uma célula solar.

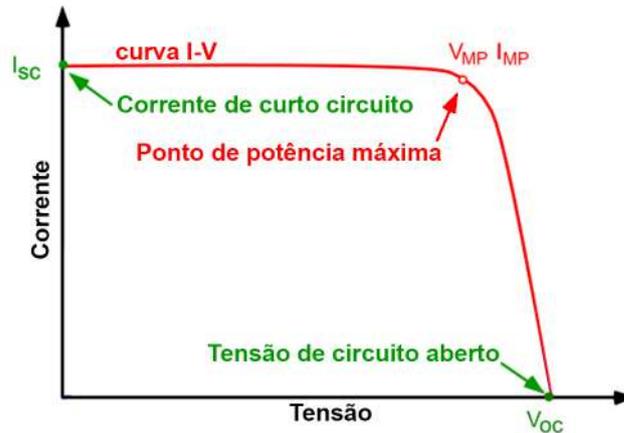


Figura 1.3: Curva I-V característica de uma célula solar (10).

As principais figuras de mérito de uma célula solar que podem ser retiradas de uma curva I-V são a corrente de curto circuito ( $I_{sc}$ ), tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), fator de forma ( $FF$ , do inglês *fill factor*) e a eficiência ( $\eta$ ) (11, 12). A corrente total de uma célula quando a resistência em série é igual a zero ( $R_s = 0$ ) e a resistência em paralelo tende ao infinito ( $R_p \rightarrow \infty$ ) é dada por:

$$I = I_{sc} - I_0 \left( e^{qV/kT} \right) \quad (1-1)$$

onde,  $I_0$  é a corrente de saturação de escuro,  $q$  é a carga elétrica,  $k$  é a constante de *Boltzmann* e  $T$  é a temperatura absoluta.

A  $I_{sc}$  é a corrente gerada quando a tensão na célula solar é zero. A  $I_{sc}$  ocorre devido à geração e coleta de portadores de carga. Para uma célula solar ideal, a  $I_{sc}$  e a corrente gerada pela luz são idênticas. Sendo assim, a  $I_{sc}$  é a maior corrente que pode ser extraída da célula solar.

A  $V_{oc}$  é a tensão máxima disponível de uma célula solar, e ocorre quando a corrente é igual a zero. A  $V_{oc}$  corresponde à polarização direta na célula devido à separação dos pares elétron-buraco na condição de circuito aberto. A  $V_{oc}$  é dada por:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \frac{I_{sc} + I_0}{I_0} \approx \frac{kT}{q} \ln \frac{I_{sc}}{I_0} \quad (1-2)$$

O fator de preenchimento,  $FF$ , é uma medida da quadratura da curva I-V e é sempre menor que um. Portanto, quanto mais retangular é o formato da curva I-V, maior será o  $FF$ . Sendo assim, o  $FF$  é dado por:

$$FF = \frac{V_{mp}I_{mp}}{V_{oc}I_{sc}} \quad (1-3)$$

onde  $V_{mp}$  e  $I_{mp}$  são os pontos de tensão e corrente que produzem uma potência máxima extraída ( $P_{mp}$ ).

A principal figura de mérito de uma célula solar é a eficiência ( $\eta$ ) que é utilizada para definir o desempenho de uma célula solar em relação a outras. A  $\eta$  é razão entre a energia gerada pela célula e a energia da luz incidente, e é dada por:

$$\eta = \frac{P_{mp}}{P_{in}} = \frac{FFV_{oc}I_{sc}}{P_{in}} \quad (1-4)$$

onde  $P_{in}$  é a potência da luz incidente, que para medidas de eficiência é dada por 1 kW/m<sup>2</sup>.

Além das figuras de mérito mencionadas acima, uma outra figura de mérito de uma célula solar é a eficiência quântica externa (EQE) que é a razão entre o número de portadores coletados pela célula solar e o número de fótons de uma determinada energia incidente na célula solar. A eficiência quântica é dada em função do comprimento de onda ou da energia(10).

Células solares comuns, como as células de Si, são formadas por apenas uma junção  $pn$  e absorvem apenas uma parcela do espectro solar. Para superar esse problema, é aplicado o conceito de células de junções múltiplas, no qual células solares que absorvem diferentes partes do espectro solar são empilhadas e ligadas em série com a finalidade de absorver uma maior parcela do espectro solar, aumentando a eficiência final do dispositivo. A figura 1.4 apresenta o esquema simplificado de uma célula solar de junção tripla, tipicamente utilizada em dispositivos espaciais, na qual o substrato de Ge é utilizado como 3<sup>a</sup> junção, o (In)GaAs é utilizado como 2<sup>a</sup> junção e o GaInP é utilizado como 1<sup>a</sup> junção. Por ter aproximadamente o mesmo parâmetro de rede do

GaAs, os substratos de Ge são amplamente utilizados como substratos para o crescimento de células solares de materiais III-V. Além disso, comparado aos substratos de GaAs, os substratos de Ge são menos propensos a defeitos e são mecanicamente mais resistentes, além de serem recicláveis (6).

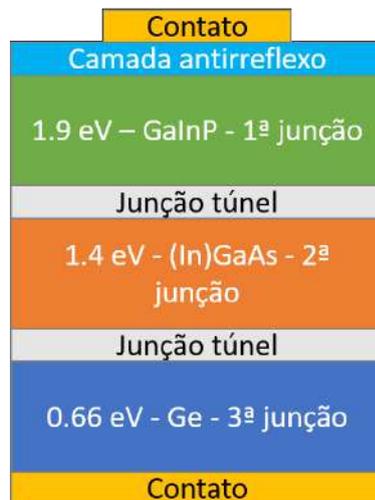


Figura 1.4: Esquema de uma célula solar de junção tripla utilizada em artefatos espaciais.

Atualmente existem cerca de 2500 satélites orbitando o espaço terrestre, porém, com novos projetos na área de telecomunicações, como o projeto *Starlink*, que pretende distribuir internet eficiente e de alta qualidade para todas as regiões do planeta, a previsão é de que em 10 anos cerca de 50 mil satélites estejam em órbita (13). Normalmente, os custos de se colocar um satélite em órbita não são tão importantes quanto o peso e a quantidade de combustível necessária para tal feito, porém, para esses projetos que pretendem colocar milhares de satélites em órbita, a redução de todos os custos é extremamente importante para sua viabilidade. Células solares de junção tripla são a principal fonte de energia para satélites e espaçonaves. Sua alta eficiência, aliada a uma ótima resistência à radiação solar, comparadas às células de Si, as tornam ideais para geração de energia no espaço (14). Contudo, apesar de mais eficiente, o custo de uma célula solar de junção tripla ainda é altíssimo se comparado ao de uma célula de silício. Como a

maior parte do custo de produção de uma célula solar de junção tripla, em torno de 30-40% do custo total, vem dos substratos de Ge, para projetos como o *Starlink*, células solares mais baratas são necessárias (15). Como a maior parte do substrato de Ge é simplesmente utilizada para estabilidade mecânica, uma quantidade significativamente maior de Ge é usada para fabricar as células solares do que o necessário para o desempenho da célula, que utiliza em torno de  $3 \mu\text{m}$  no processo de conversão de energia contra os quase  $280 \mu\text{m}$  restantes do substrato. Logo, é possível reduzir drasticamente o consumo de Ge e, conseqüentemente, o custo final das células solares de junções múltiplas utilizando substratos menos espessos e substratos especialmente projetados com menos concentração de Ge, como substratos de SiGe, ou ainda, reutilizando os substratos diversas vezes.

#### 1.4 Objetivos

Como discutido anteriormente, o Ge é um material relativamente raro, apesar de grande parte do Ge utilizado na indústria de semicondutores ser reciclado, sua extração por cinzas de carvão é altamente poluente devido à grande quantidade de  $\text{CO}_2$  despejada na natureza. Além disso, o custo do substrato na produção de uma célula solar chega a ser um terço do preço final do dispositivo. Portanto, o objetivo principal desse trabalho é crescer materiais III-V e/ou produzir células solares de alta qualidade em substratos que contenham Ge mas que são produzidos com diferentes tecnologias a fim de reduzir o consumo de Ge e/ou o custo de dispositivos.

No capítulo 2, são apresentadas as tecnologias de substratos utilizadas no crescimento de materiais III-V para dispositivos, assim como o objetivo a ser alcançado com cada uma delas.

No capítulo 3 são apresentados os conceitos e técnicas utilizados nesse trabalho, como o crescimento epitaxial usando metalorgânicos em fase vapor (MOVPE), características cristalográficas dos substratos de Ge, crescimento

epitaxial de materiais do grupo III-V em materiais do grupo IV e detalhes acerca da geração de defeitos em semicondutores, entre outros.

No capítulo 4 os resultados obtidos com cada uma das tecnologias são apresentados e discutidos.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho e, finalmente, nos apêndices são apresentadas, com mais detalhes, as técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho.

## 2

### Tecnologias investigadas

A fim de reduzir o consumo de Ge e/ou o custo em células solares de elevada eficiência, foram investigados o crescimento de materiais III-V de alta qualidade cristalina e/ou o crescimento de células solares de alta eficiência em substratos obtidos com diferentes tecnologias, que se propõem a atender essas demandas. Neste capítulo, os detalhes dessas tecnologias são apresentados, bem como o objetivo principal de cada uma delas.

#### 2.1

##### Crescimento em substratos de germânio com custo reduzido

Como visto no capítulo 1.2, são muitas as etapas para a produção de um substrato *epiready*, o que torna o substrato custoso. Se a quantidade de processos de polimento for reduzida, menor será o custo de produção dos mesmos. De acordo com a empresa produtora de substratos *Umicore*, com a redução dessas etapas de produção, é possível reduzir o custo do substratos em até 20% no valor final. O desafio é que quanto menos etapas de produção, mais rugosa é a superfície final do substrato, o que pode vir a causar uma série de consequências no crescimento de materiais III-V nessas superfícies, como defeitos cristalinos, por exemplo. Portanto, o objetivo desta proposta é a investigação da influência de diferentes acabamentos de superfície de substratos de Ge no crescimento de materiais III-V e, consequentemente, no desempenho de células solares de junções múltiplas III-V. Quatro acabamentos de superfície diferentes de substratos de Ge, chamados referência, *highrange*, *midrange* e *basic*, foram preparados pela *Umicore* e fornecidos para análise ao *Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme* (Fraunhofer ISE) para esses testes de crescimento. Todos os substratos têm os mesmos parâmetros, são

dopados tipo p (0,018-0,019 Ohm/cm), com 6° de *misct* e em torno de 180  $\mu m$  de espessura. Infelizmente, por questões de confiabilidade empresarial, a *Umicore* não pode informar quais e quantos processos na fabricação foram reduzidos ou modificados para a obtenção desses substratos. Porém, foi possível observar a olho nu quais substratos tinham mais marcas de polimento na superfície, indicando uma maior rugosidade. Além disso, os substratos eram mais finos (180  $\mu m$ ), o que também ajuda a reduzir os custos e a quantidade de Ge utilizada no substrato, que costuma ter em torno de 290  $\mu m$  de espessura.

A ordem do menos rugoso para o mais rugoso, observadas pelos riscos de polimento visíveis a olho nu da superfície, foi referência, *highrange*, *midrange* e *basic*. Essas características se provaram verdadeiras com as medidas de microscopia de força atômica (AFM) da superfície desses substratos, apresentadas no capítulo 4. A figura 2.1 mostra a superfície da amostra *basic*, a de superfície mais rugosa, vista a olho nu, na qual é possível observar as marcas deixadas pelo polimento mais áspero. Infelizmente a câmera utilizada não conseguiu captar com definição as marcas de polimento deixadas nos outros substratos.

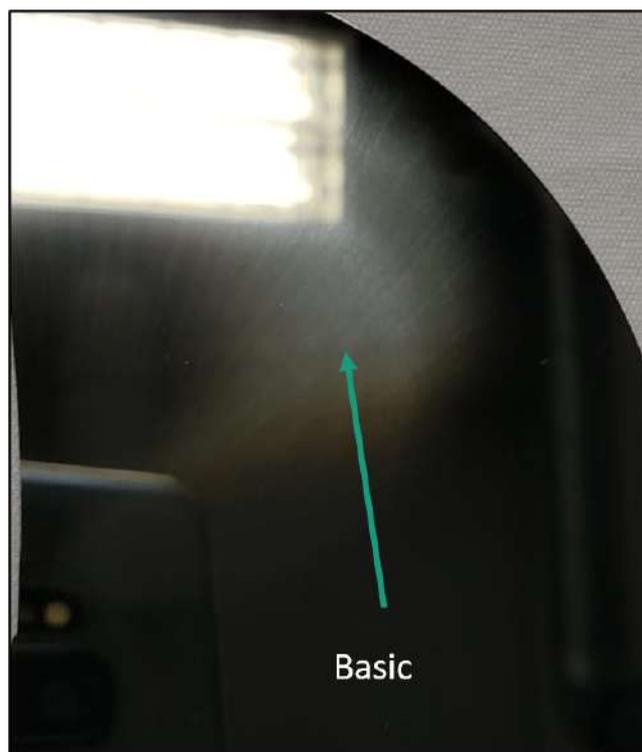


Figura 2.1: Foto da superfície do substrato de Germânio chamado *basic*. A seta indica as marcas de polimento.

Como esses substratos são protótipos inovadores que podem vir a ser um novo produto da *Umicore*, não existe nenhuma literatura a respeito da redução dos processos de produção dos substratos de Ge e tampouco sobre os efeitos desses substratos no crescimento de camadas epitaxiais III-V.

Para esta tecnologia foram feitas imagens de AFM nos substratos antes do crescimento para detectar a rugosidade da superfície e possíveis defeitos. Uma heteroestrutura dupla casada de  $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,49}\text{In}_{0,01}\text{As}/\text{Ga}_{0,99}\text{In}_{0,01}\text{As}$  foi crescida e sua superfície também foi avaliada com AFM para obter a rugosidade e possíveis defeitos. Medidas de catodoluminescência (CL) também foram feitas para estimar a densidade de defeitos. A fim de analisar os tipos de defeitos encontrados com CL, imagens de *Electron Channeling Contrast Imaging* (ECCI) foram feitas. Finalmente, células solares de junção tripla foram crescidas, processadas e caracterizadas por curvas de corrente por tensão (I-V) e eficiência quântica externa (EQE), e seus defeitos foram analisados por

eletroluminescência (EL)

## 2.2

### Crescimento em substratos de germânio poroso

Uma abordagem para reduzir o consumo de Ge e o custo do substrato é a técnica de *lift-off* epitaxial (ELO), que permite a reutilização dos substratos de Ge. A ELO vem sendo aplicada com sucesso na produção de células solares em substratos de GaAs (16, 17). Comparado com o GaAs, o Ge tem a vantagem de possuir maior resistência mecânica, o que pode permitir a ELO em substratos maiores sem quebrar (2). Existem atualmente duas maneiras de realizar uma ELO. Primeiro, corroendo seletivamente uma camada sacrificial de AlAs, que tem uma desvantagem considerável, devido ao lento processo de corrosão seletiva (18), e segundo, usando substratos porosos de Ge (PoGe) que possuem uma camada porosa sob a superfície para um *lift-off* mecânico das camadas III-V crescidas epitaxialmente, como pode ser visto na Figura 2.2. Essa porosificação pode ser feita por litografia de nanoimpressão (NIL) combinada com corrosão iônica reativa (RIE) ou pode ser feita por corrosão eletroquímica bipolar (19, 20). Os substratos de PoGe utilizados nesse trabalho foram produzidos de acordo com a segunda opção, que permite o controle do tamanho dos poros em relação à profundidade, variando os parâmetros de corrosão, tais como densidade da corrente, tempo de corrosão e duração dos pulsos de passivação (19, 20, 21, 22).

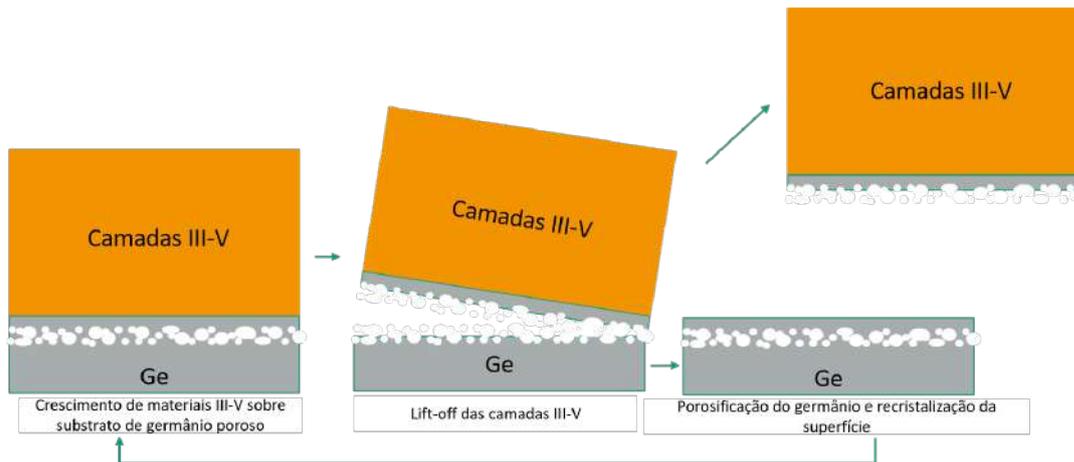


Figura 2.2: Esquema da camada III-V sobre substrato de germânio poroso, *lift-off* das camadas III-V e porosificação do germânio e recristalização da superfície.

Este tipo de abordagem já é utilizado com sucesso desde os anos 80 em substratos de silício (23), que podem ser facilmente encontrados como produto comercial. Para os substratos de Ge há muitos estudos tentando desenvolver este processo de corrosão, porém suas etapas de porosificação e recristalização ainda não são completamente compreendidas. Resultados promissores acerca do crescimento de células solares III-V sobre estes substratos foram apresentados em 2019 e são baseados no processo combinado NIL e RIE, mencionados anteriormente (24). Dado que a etapa NIL é bastante complexa, uma abordagem eletroquímica proporcionaria uma vantagem decisiva devido não apenas à variedade de parâmetros de processo que podem ser utilizados, mas também a sua implementação seria mais simples. O procedimento experimental esquemático, bem como uma estrutura porosa potencialmente adequada para o *annealing* e, conseqüentemente, para o crescimento epitaxial III-V, são mostrados na Figura 2.3.

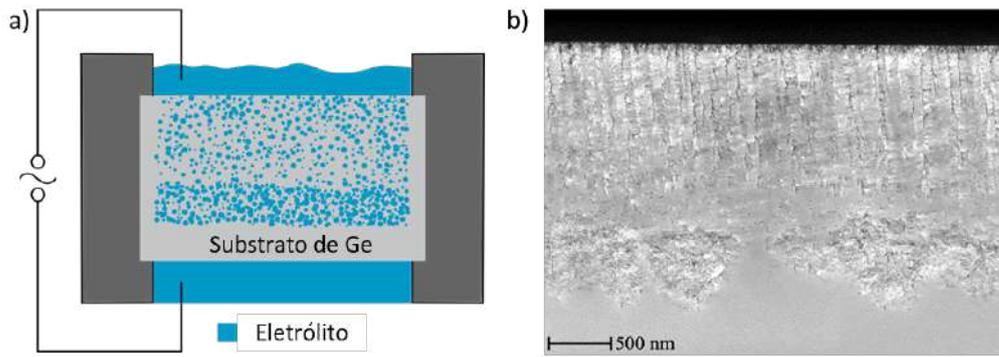


Figura 2.3: a) Esquema do processo de porosificação do substrato de germânio. b) Duas camadas de germânio poroso normalmente utilizadas para *annealing* e experimentos subsequentes.

Independentemente do processo de porosificação escolhido, a questão que permanece é como o crescimento epitaxial dos semicondutores III-V é influenciado pelos substratos de PoGe. Os defeitos causados pela reorganização das camadas, por exemplo, podem influenciar as propriedades estruturais e opto-eletrônicas das camadas III-V. Embora a resposta a esta pergunta seja de grande relevância, quase não existe literatura sobre este tópico.

Para esta tecnologia, resultados de uma heteroestrutura dupla casada de  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.49}\text{In}_{0.01}\text{As}/\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{As}$  crescida diretamente em substratos de PoGe por MOVPE e sua caracterização são apresentados. A estrutura crescida foi avaliada por AFM, difração de raios-x de alta resolução (HR-XRD), CL, ECCI e fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL) e os resultados comparados aos de uma mesma estrutura depositada em um substrato Ge de referência *epiready*.

### 2.3 Crescimento em substratos de SiGe

Outra possibilidade para reduzir o consumo de Ge é substituir o substrato de Ge puro por um substrato alternativo que envolva outros elementos. Uma solução promissora é baseada em um substrato de Si. Nesse substrato de Si é depositado um *buffer* metamórfico de SiGe no qual o parâmetro de rede pode ser ajustado até o parâmetro de rede do Ge ou próximo ao Ge. Ao depositar

GaAs e GaInP, é possível criar uma célula de junção tripla com uma célula inferior de SiGe semelhante às células de junção tripla padrão que utilizam substratos de Ge. Espera-se que com esses substratos obtenha-se o desempenho no fim de vida útil semelhante ao das junções triplas padrão.

Espera-se também que a camada absorvedora da junção de SiGe esteja abaixo de  $3 \mu\text{m}$ , levando a uma redução significativa no uso de Ge. Além disso, a densidade do Si é cerca de duas vezes menor que a densidade do Ge, de modo que é possível fabricar células mais leves. E, finalmente, mas não menos importante, esta tecnologia poderia levar a uma redução significativa em relação ao custo/Watt: em primeiro lugar, porque os substratos de Si estão prontamente disponíveis em tamanhos de até 300 mm de diâmetro; em segundo lugar, porque o custo dos substratos de SiGe em relação aos substratos de Ge poderia ser reduzido.

Segundo a companhia *Amberwave*, uma fabricante de SiGe sobre Si, depositando um *buffer* metamórfico de SiGe com uma meta de 90% de Ge, incluindo uma camada absorvedora de  $2 \mu\text{m}$  de SiGe, depositada em um substrato de 8 polegadas de Si/SiGe, tem um custo de 27 euros por substrato que podem ser alcançados quando volumes de produto de 1000 m<sup>2</sup> de área de substratos por ano são produzidos. Entretanto, sabe-se muito pouco sobre os parâmetros eletro-ópticos do SiGe na composição proposta de 90% Ge. Além disso, as nucleações de III-V sobre substratos de Si, assim como em substratos de Ge, têm sido investigadas extensivamente, enquanto a heteronucleação em ligas de SiGe foi muito pouco investigada até o momento. Outro fator importante é que o descasamento do coeficiente de expansão térmica entre Si, Ge e compostos III-V como GaAs está em torno de 45%. Para camadas espessas de Ge ou III-V em Si, isto pode levar a rachaduras após o crescimento. Portanto, é necessário testar se as células solares de junção tripla de SiGe/GaAs/GaInP suportariam os ciclos térmicos das missões típicas de satélites de comunicação, ou qual seria a restrição de espessura dessas células

para que não ocorram rachaduras.

O uso de *buffer*s metamórficos de  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  partindo de um substrato de Si até o parâmetro de rede do Ge vem sendo reportado desde 1998, porém apenas servindo de estabilidade mecânica para o crescimento de GaAs (25). Este modelo, apesar de reduzir o consumo de Ge, não utiliza o substrato como junção ativa. Tipicamente esse *buffer* metamórfico tem aproximadamente 12  $\mu\text{m}$  e utiliza substrato de Si com *misct* de  $6^\circ$  em torno do plano  $\langle 110 \rangle$  e sua composição termina em Ge (26, 27). Utilizando este conceito, em 2005, foi demonstrada uma célula solar de GaAs sobre substrato de Ge/SiGe/Si (utilizado apenas para estabilidade mecânica) que atingiu uma eficiência de 15.5 % para o espectro AM0 (26). Já em 2006, foi reportada uma célula solar de junção dupla de GaInP/GaAs também sobre um substrato utilizado apenas para estabilidade mecânica de Ge/SiGe/Si com uma eficiência de 16.8 % para o espectro AM1.5 (27). E por último, em 2014 foi reportado o primeiro uso de SiGe como camada ativa. Uma célula solar de junção dupla crescida a partir de um substrato de Si e utilizando um *buffer* metamórfico até  $\text{Si}_{0.18}\text{Ge}_{0.82}$  como primeira junção e uma segunda junção, com o mesmo parâmetro de rede,  $\text{GaAs}_{0.84}\text{P}_{0.16}$ , atingiu uma eficiência de 18.9 % para o espectro AM1.5 (28).

O objetivo dessa proposta é crescer materiais III-V sobre o substrato projetado de  $\text{Si}_{0.10}\text{Ge}_{0.90}$  e crescer uma possível célula solar de junção tripla de SiGe/GaAs/GaInP que poderia ser uma substituição mais econômica e de baixo consumo de Ge comparado às células solares de junção tripla atuais (Ge/GaInAs/GaInP) utilizadas em dispositivos espaciais. Como primeira tentativa, precisa-se testar a nucleação de material III-V e saber se é possível obter uma célula de junção simples antes de tentar uma de junção tripla. Além disso, para crescer uma célula de junção tripla de  $\text{Si}_{0.10}\text{Ge}_{0.90}$ /GaAs/GaInP é necessário o desenvolvimento de um segundo *buffer* metamórfico até atingir o parâmetro de rede do GaAs. Uma célula solar de  $\text{Si}_{0.10}\text{Ge}_{0.90}$ /GaAsP/GaInP

sem a necessidade de um segundo buffer metamórfico também é possível, porém seria necessário todo um estudo de simulações, parâmetros elétricos, além do desenvolvimento de junções túnel eficazes para esse tipo de célula. Como o Fraunhofer ISE já produz com sucesso células de Ge/Ga(In)As/GaInP, fica mais rápido e fácil desenvolver apenas um *buffer* metamórfico até o parâmetro de rede do GaAs.

Os substratos foram projetados pelo Fraunhofer ISE a partir de substratos de Si com *misct* de 6° em <111> e encomendados à empresa *Amberwave* que tem uma longa experiência na criação de *buffers* de SiGe. A Figura 2.4 apresenta a estrutura do substrato de p-SiGe, a partir de um substrato de Si seguido por um *buffer* metamórfico de p-SiGe até atingir Si<sub>0.10</sub>Ge<sub>0.90</sub>, depois um *back surface field* (BSF) altamente dopado p de Si<sub>0.10</sub>Ge<sub>0.90</sub> seguido por um buffer de p-Si<sub>0.10</sub>Ge<sub>0.90</sub> menos dopado e, por último, uma *capping layer* de Ge com apenas 9 nm. A ideia inicial é que essa última camada de Ge facilite a nucleação, uma vez que há um conhecimento aprofundado da nucleação III-V sobre Ge no Fraunhofer ISE.

A estrutura representa apenas a base da junção, portanto, é apenas dopada p. O emissor será formado por difusão de fósforo (P) no material. Este processo é similar ao crescimento de camadas III-V em substratos de p-Ge.

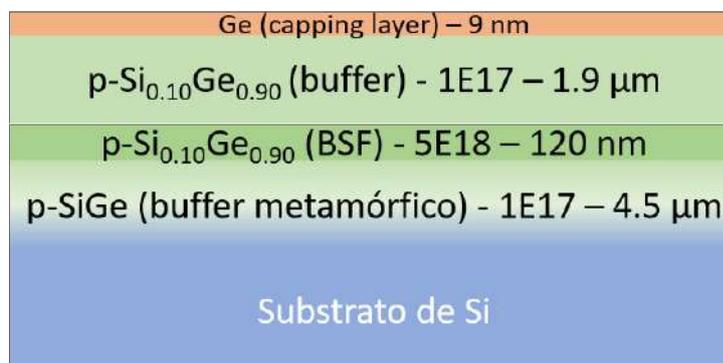


Figura 2.4: Estrutura do substrato projetado de SiGe

## 3

### Conceitos e Técnicas

Nesse capítulo, são apresentados os conceitos e técnicas utilizados nesse trabalho para o crescimento de materiais III-V sobre os substratos fabricados com diferentes tecnologias apresentados no capítulo anterior.

#### 3.1

##### Semicondutores do grupo IV e III-V

Os semicondutores são geralmente classificados de acordo com sua resistividade a temperatura ambiente, que varia de  $10^{-2}$  a  $10^9$  ohm-cm. De acordo com a teoria de bandas (29), essas propriedades surgem do fato de que os materiais semicondutores têm um pequeno intervalo de bandas (*bandgap*), o que os distingue dos materiais isolantes. O *bandgap* representa a energia mínima necessária para um elétron ser promovido do topo da banda de valência (BV) para o fundo da banda de condução (BC) e a partir daí conduzir corrente. Como cada material semicondutor tem um *bandgap* de energia diferente, a condutividade varia para cada material (30).

Os materiais utilizados neste trabalho são semicondutores do tipo IV e do tipo III-V. Os materiais do grupo III-V utilizados, como AlAs, GaAs, InAs, InP e GaP têm *bandgaps* diretos, ou seja, esses materiais têm o topo da BV e o fundo da BC alinhados para o mesmo vetor de onda, bastando absorver um fóton para criar um par elétron-buraco. Quando um material tem um *bandgap* indireto, como os materiais Ge e Si do grupo IV, suas BV e BC estão desalinhadas (os extremos da BV e da BC ocorrem para vetores de onda diferentes), ou seja, para gerar um par elétron-buraco é necessária a interação do elétron com um fônon (uma partícula associada à vibrações da rede) adicional para conservação de momento (31).

A maioria dos materiais usados para fazer dispositivos semicondutores, como células solares, são formados a partir de estruturas cristalinas. Um cristal ideal consiste em um grupo de átomos repetido periodicamente de maneira a reduzir a energia total do conjunto. A base de uma rede cristalina pode ser definida por um conjunto de pontos matemáticos obtidos por translações sucessivas dos pontos da célula unitária, que por sua vez é definida pelos três vetores primitivos  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$ , conforme mostrado na figura 3.1. Os parâmetros de rede são as distâncias mínimas nas três direções espaciais entre os pontos matemáticos formados pela rede e são obtidos através do módulo dos vetores primitivos.

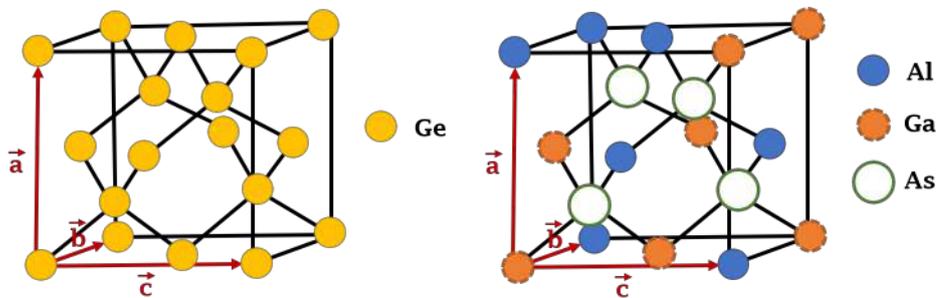


Figura 3.1: Estruturas cristalinas de diamante e *zinblende*. Os vetores  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$  indicam o parâmetro de rede do Ge e do cristal *zinblende* de  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$

A estrutura tridimensional cristalina pode ser dividida em 14 estruturas básicas diferentes, denominadas redes de Bravais. Os materiais do grupo IV utilizados nesse estudo se cristalizam em uma estrutura de diamante. Já os materiais semicondutores III-V usados neste estudo se cristalizam em uma estrutura denominada *zinblende*, devido ao formato do mineral sulfeto de zinco ( $\text{ZnS}$ ) encontrado na natureza. A célula unitária da estrutura diamante e da estrutura *zinblende* é formada por duas sub-redes cúbicas de faces centradas (fcc) entrelaçadas. A diferença é que todos os átomos da estrutura diamante são do mesmo elemento enquanto que na estrutura *zinblende* cada subcélula de face centrada é ocupada por elementos da mesma coluna da tabela periódica, III ou V, e podem ser trocados com outros da mesma coluna para

formar ligas ternárias ou mesmo quaternárias. As ligas ternárias e quaternárias podem ter diferentes parâmetros de rede e diferentes *bandgaps* dependendo da porcentagem dos diferentes átomos contidos na liga. Na figura 3.1 podem ser observadas a estrutura diamante (Ge) e a estrutura *zincblende* com duas redes emaranhadas: uma formada por átomos do grupo V da tabela periódica, neste caso As, e outra formada por elementos do grupo III, neste caso Ga e Al. Esta configuração representa uma liga de  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  em que cada elemento do grupo III está conectado por uma ligação tetraédrica covalente a quatro elementos do grupo V (7).

Para fabricar heteroestruturas, isto é, pilhas de diferentes materiais semicondutores, é desejável que os materiais tenham parâmetros de rede semelhantes, de preferência o mesmo. Isso evita a formação de defeitos ao longo da pilha e suas interfaces. A figura 4.22 apresenta os *bandgaps* dos principais materiais semicondutores III-V binários em função de seus parâmetros de rede. As linhas que ligam um material a outro são representações de combinações ternárias entre os dois materiais binários. Como exemplo, pode-se citar a linha que liga o InP ao GaP formando o material ternário  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ , na qual  $x$  representa a fração de átomos de Ga frente aos átomos de In na formação do cristal. Portanto, a melhor escolha dos materiais para a construção de um dispositivo semicondutor é aquela que garanta que os mesmos estejam numa mesma linha vertical neste gráfico.

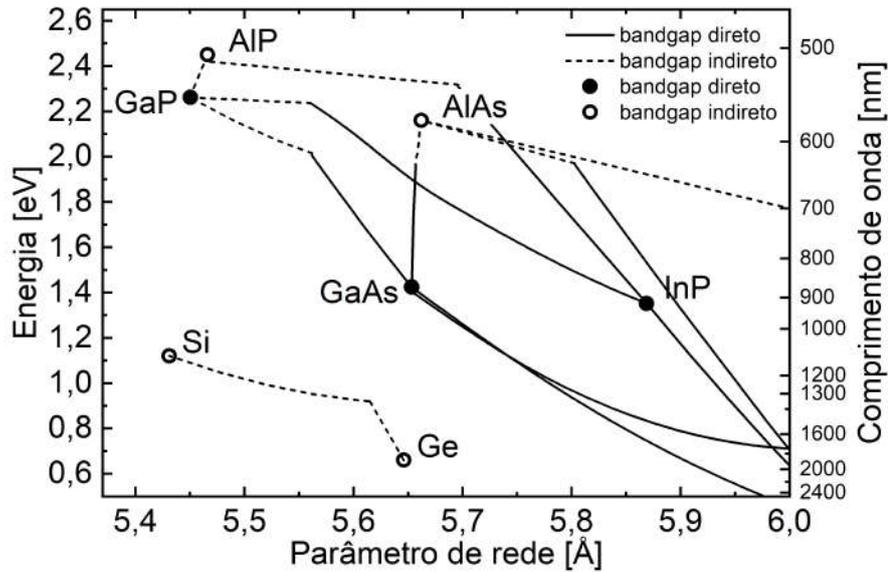


Figura 3.2: *Bandgaps* dos principais materiais semicondutores em função de seus parâmetros de rede. As linhas que ligam dois materiais indicam as características das ligas formadas entre eles. Linhas diretas e círculos fechados representam materiais com *bandgap* direto e linhas pontilhadas e círculos abertos indicam materiais com *bandgap* indireto

### 3.2 Crescimento epitaxial

As amostras estudadas neste trabalho foram produzidas em um reator de crescimento epitaxial utilizando o método de epitaxia usando metalorgânicos em fase vapor (MOVPE, do inglês metal-organic vapour phase epitaxy), modelo AIXTRON G4-AIX2600-TM. O reator utiliza reagentes químicos para produzir camadas de semicondutores do grupo III-V. Alguns desses reagentes são hidretos metálicos, constituídos por metais do grupo V ligados a átomos de hidrogênio, como fosfina ( $PH_3$ ) e arsina ( $AsH_3$ ), outros são compostos metalorgânicos, formados a partir de metais do Grupo III ligados a compostos orgânicos ( $C_nH_m$ ). Conforme mostrado na Figura 3.3, o reator controla o fluxo do gás precursor do material semiconductor, que é introduzido em uma câmara a uma determinada pressão e temperatura, para que ocorra uma reação química e seus átomos sejam depositados no substrato para formar cada camada da

amostra. Este processo é chamado de crescimento epitaxial. Além disso, o reator controla a temperatura do substrato por meio de resistências, que são ajustadas às condições ideais de crescimento com base no material de cada camada. Além de transferir calor das resistências para o substrato, o suscepter também é responsável por manter o substrato em constante rotação, o que mantém a uniformidade de sua superfície durante todo o processo de crescimento.

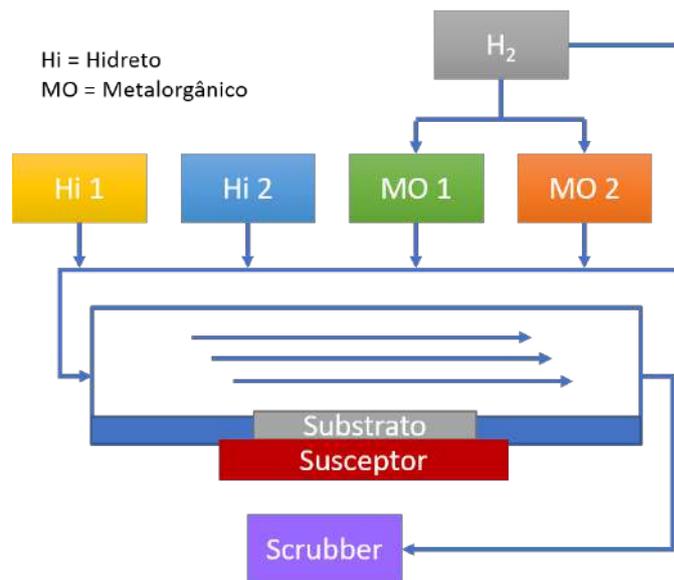
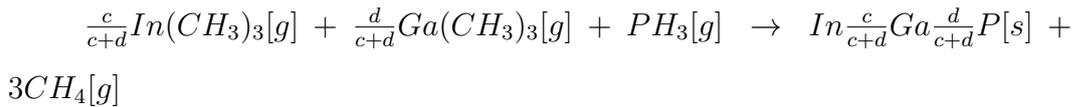
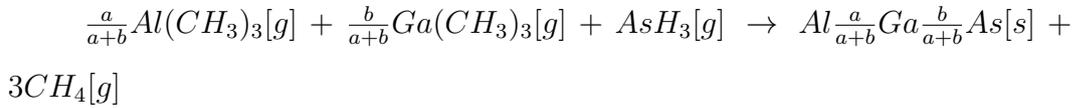


Figura 3.3: Esquema simplificado de um reator MOVPE.

Como cada material inserido na câmara possui propriedades diferentes, é necessário um alto grau de controle sobre os parâmetros de pressão, vazão de fluxo de gás, temperatura e tempo de deposição para manter a qualidade cristalina da amostra e reduzir o número de defeitos estruturais na interface e em sua superfície.

Para crescer as amostras desse trabalho, foram utilizadas as fontes precursoras de *trimetil-gálio* (TMGa), *trimetil-índio* (TMIn), *trimetil-alumínio* (TMAI), *dimetil-zinco* (DMZn), *diterciário-butilseleneto* (DTSe), *tetrabromometano* (CBr<sub>4</sub>), *dietiltelúrio* (DETe), *trimetil-antimônio* (TMSb), *silano* (SiH<sub>4</sub>), *arsina* (AsH<sub>3</sub>), *fosfina* (PH<sub>3</sub>) e também *hidrogênio* (H<sub>2</sub>) como gás de carreamento.

Na equação abaixo, podemos ver, por exemplo, como o reagente gasoso (g) é convertido no composto semicondutor sólido (s) das ligas AlGaAs e InGaP. Por esta reação, o subproduto ( $CH_4$ ) do gás metano é eliminado.



Um exemplo do esquema de crescimento dentro do reator pode ser observado na figura 3.4. Neste exemplo, quando em contato com a superfície quente do substrato, as moléculas do gás precursor são quebradas e os átomos do metal ganham liberdade para se mover na superfície do substrato, encontrando locais de menor energia para se ligar e se tornar parte da rede cristalina. Se a temperatura for muito baixa, os átomos não têm energia suficiente para se mover livremente no substrato até encontrar um local na rede que minimize a energia, o que pode criar defeitos estruturais na amostra. Por outro lado, se a temperatura for muito alta, os átomos ligados serão desorvidos. Portanto, para evitar possíveis defeitos, um bom controle de temperatura deve ser mantido durante todo o processo de crescimento. Além disso, se o crescimento não for bem calibrado, as impurezas dos precursores, como hidrogênio e carbono, podem se ligar à rede e também criar defeitos estruturais.

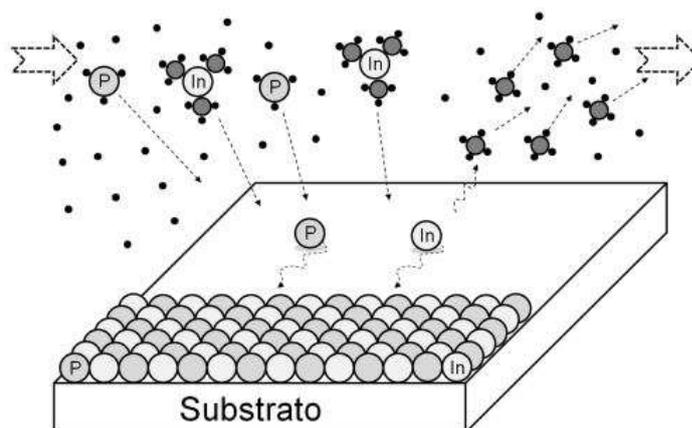


Figura 3.4: Exemplo de crescimento, no qual moléculas dos gases precusores são quebradas de maneira que os átomos metálicos se associam a uma posição de menor energia na rede cristalina e os subprodutos de carbono e hidrogênio são eliminados. Fonte: (32)

Durante todo o crescimento, a temperatura e refletância das amostras são controladas *in-situ* por um equipamento chamado *EpiCurveTT* da empresa *Laytec*. Esse equipamento analisa e combina em tempo real a temperatura da amostra e a refletância da amostra em 3 diferentes comprimentos de onda, 950 nm, 633 nm e 405 nm. A medida da refletância em 950 nm revela informações acerca da temperatura real (*true temperature*) do crescimento, espessura das camadas crescidas e taxa de crescimento. A medida da refletância em 633 nm e 405 nm também revela informações acerca da espessura das camadas e da taxa de crescimento. Além disso, a refletância em 405 nm revela informações a respeito da qualidade da interface entre os materiais e da rugosidade da superfície.

### 3.3

#### Crescimento de materiais do grupo III-V sobre grupo IV

Para crescer epitaxialmente materiais do grupo III-V sobre materiais do grupo IV é necessário um controle rígido da interface formada e da interdifusão dos átomos III e V no material do grupo IV e vice-versa. Tanto o Si quanto o Ge, quando cristalizados formam degraus em sua superfície. Quando esses degraus têm um número par de monocamadas atômicas a estrutura cristalina

crescida sobre esses substratos se mantém em um domínio único. No entanto, quando os degraus tem um número ímpar de monocamadas atômicas, ligações III-III ou V-V indesejadas acontecem e formam uma região defeituosa chamada domínio antifásico (APD, do inglês anti-phase domain) que se propaga ao longo de toda estrutura, agindo como um centro de recombinação não radiativa e podendo levar a perdas de eficiência no dispositivo (33, 34). A figura 3.5 apresenta a seção transversal de uma rede cristalina de GaAs crescida sobre Ge com degrau com número par de monocamadas, gerando um domínio único e sobre Ge com degrau com número ímpar de monocamadas, gerando um domínio antifásico (demarcado pela linha tracejada).

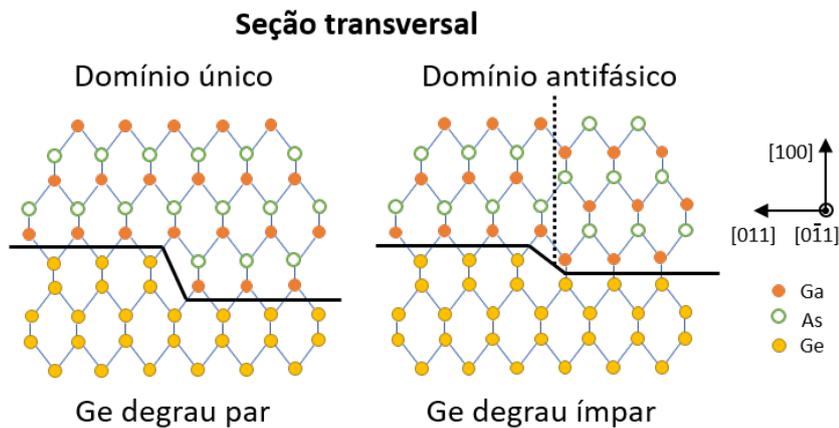


Figura 3.5: Seção transversal de uma rede cristalina de GaAs crescida sobre Ge degrau com número par de monocamadas, gerando um domínio único e sobre Ge degrau com número ímpar de monocamadas, gerando um domínio antifásico.

Para obter uma superfície com degraus pares e evitar a formação de APDs é necessário utilizar substratos com uma determinada orientação e angulação (*misct*). Idealmente esses degraus pares são obtidos com substratos preparados com um *misct* maior que  $5^\circ$  (35, 36). Todos os substratos de Ge e SiGe utilizados nesse trabalho possuem um *misct* de  $6^\circ$  em torno do plano [111].

Além da formação de degraus pares na superfície, para obter um domínio único, a nucleação de materiais III-V sobre substratos do grupo IV também

precisa ser muito bem controlada, pois, independente do *misct* do substrato, outros defeitos cristalinos podem vir a ser gerados durante o crescimento epitaxial.

### 3.4

#### Defeitos cristalinos

Qualquer alteração na perfeita rede cristalina infinita de um material é considerado um defeito. Todos os cristais reais contêm imperfeições que podem ser defeitos pontuais, lineares, superficiais ou volumétricos, e que perturbam localmente o arranjo regular dos átomos. A presença desses defeitos pode modificar significativamente as propriedades dos sólidos cristalinos (37).

**Defeitos pontuais:** são defeitos na rede cristalina causados pela remoção de átomos de um sítio (vacância), pela introdução de átomos de um mesmo elemento que os outros que compõem a rede mas fora do parâmetro de intersítio da rede (auto-intersticial), como pode ser observado na figura 3.6. Átomos de impureza em um cristal, como os utilizados na dopagem dos semicondutores, podem ser considerados defeitos pontuais substitucionais (quando substituem um átomo da rede) ou intersticiais (quando se localizam fora do intersítio da rede), e desempenham um papel importante nas propriedades físicas dos materiais. Um outro defeito pontual possível ocorre quando um átomo do grupo III troca de lugar com um átomo do grupo V (antissítio) (38).

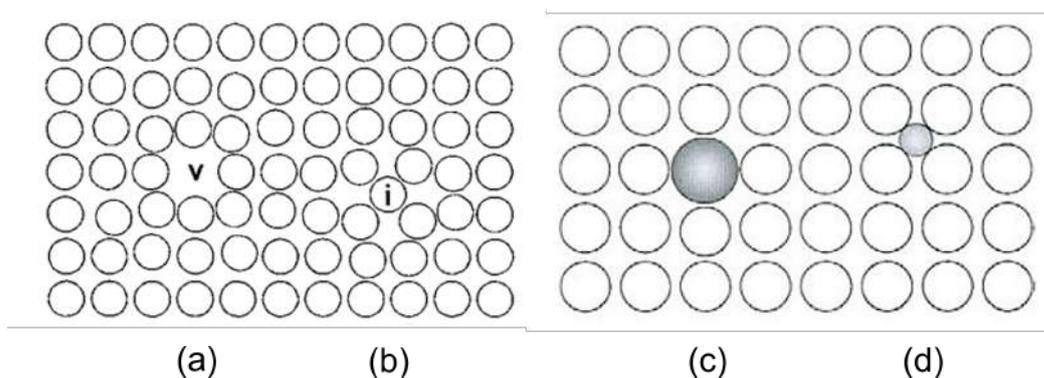


Figura 3.6: Exemplos de alguns defeitos pontuais. (a) Vacância, (b) auto-intersticial, (c) substitucional e (d) intersticial causado por impureza (38).

**Defeitos lineares ou de linha (discordâncias):** As discordâncias (em inglês, *dislocations*) representam defeitos unidimensionais na estrutura cristalina que funcionam como centros de recombinação não radiativa e podem influenciar negativamente a eficiência das células solares, por exemplo. Uma discordância é um desvio linear da estrutura cristalina. As discordâncias são caracterizadas por um par de vetores:  $\vec{l}$ , ao longo da linha de discordância e  $\vec{b}$ , o vetor de *Burgers* que é definido pelo procedimento do circuito de *Burgers*. O procedimento circuito de *Burgers* pode ser observado na figura 3.7. O procedimento inicia-se selecionando um caminho no entorno da discordância (figura 3.7a), depois conta-se átomo por átomo do caminho em sentido horário (figura 3.7b), depois um outro caminho de mesmo tamanho em uma região do cristal sem discordâncias é escolhido e a contagem átomo por átomo é feita com o mesmo número de passos da contagem anterior no entorno da discordância. Este circuito *Burgers* no cristal sem discordâncias não fechará. O passo da falha no fechamento, no sentido que seria tomado caso fosse fechado, é o vetor *Burgers* (figura 3.7c). Como a estrutura cristalina dos materiais utilizados nesse trabalho correspondem à estrutura *zinblende* ou diamante, qualquer vetor de translação da rede cristalina pode ser o vetor de *Burgers* de uma discordância. A energia de uma discordância é proporcional ao quadrado da magnitude do vetor de *Burgers* associado ( $E \propto \tilde{\mathbf{b}}^2$ ). Para minimizar a energia total do sistema, o vetor de *Burgers* é geralmente o vetor de translação mais curto (que na estrutura *zinblende* e diamante é  $\vec{b} = \frac{a}{2} \langle 110 \rangle$ ) (37).

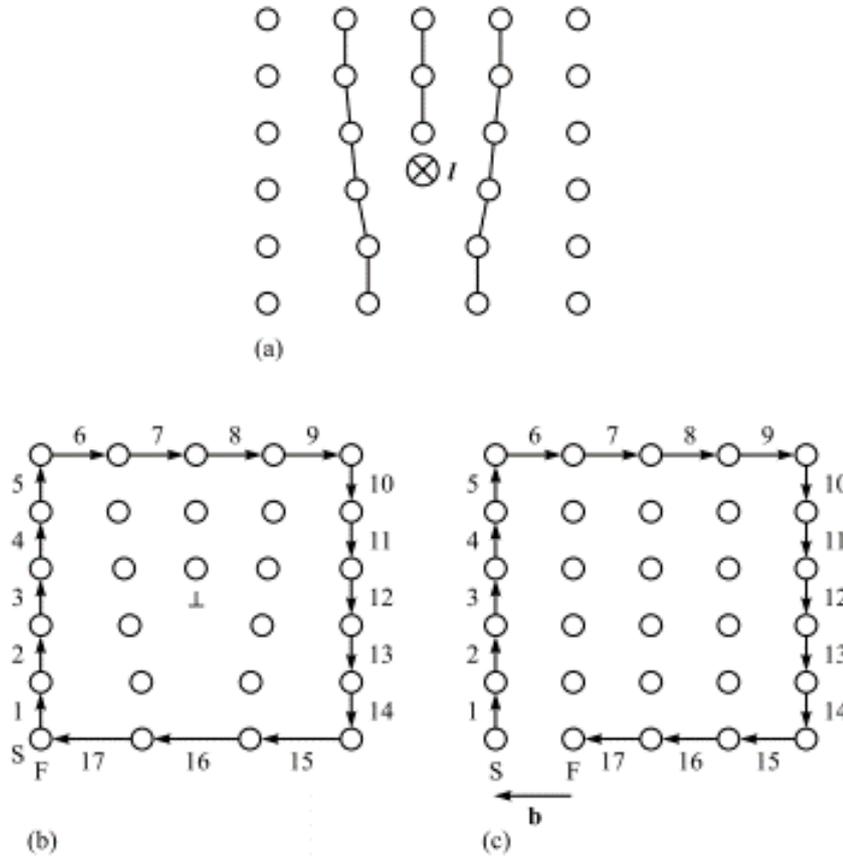


Figura 3.7: (a) Estrutura cristalina no entorno da discordância. (b) Caminho átomo por átomo em torno da discordância. (c) Caminho átomo por átomo em torno do cristal sem discordância, reta final faltando para fechar o circuito é o vetor de *Burgers* (38).

As discordâncias mais frequentemente observadas nesse trabalho são os *threading dislocations* e os *misfit dislocations*, que são ambas discordâncias de 60°, que se refere ao ângulo entre o vetor de *Burgers* e a linha de discordância (esse ângulo só é possível de ser observado com imagens de MET). Ao crescer uma camada com parâmetro de rede diferente do parâmetro de rede do substrato é gerada uma tensão na estrutura que é dada por:

$$f = \frac{|a_s - a_c|}{a_c} \quad (3-1)$$

onde  $a_s$  é o parâmetro de rede do substrato e  $a_c$  o parâmetro de rede da camada crescida. À medida que a espessura da camada aumenta acima do valor crítico, uma parte cada vez maior da tensão gerada é acomodada por

um número crescente de *misfit dislocations*. Ou seja, a partir da espessura crítica começa a ser energeticamente favorável o relaxamento da tensão através da introdução de uma rede de *misfit dislocations* na interface como pode ser visto na figura 3.8 (37, 38).

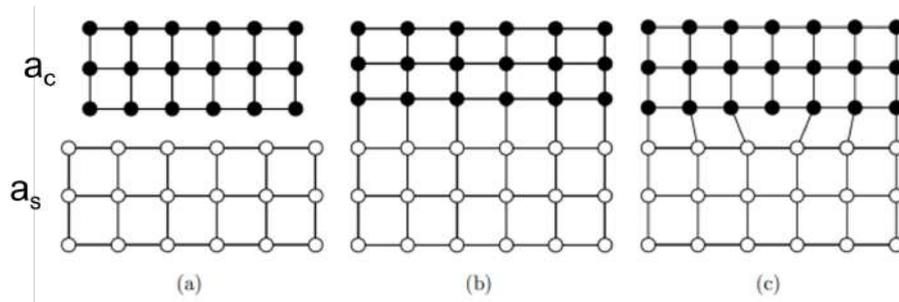


Figura 3.8: (a) Materiais com parâmetros de rede diferentes. (b) Crescimento de materiais com parâmetros de rede diferente gerando tensão na rede. (c) *Misfit dislocation* sendo gerado como forma de relaxamento da tensão na rede (37).

Os *misfit dislocations* são perpendiculares à direção de crescimento. No entanto, as discordâncias sempre precisam terminar em uma superfície, seja a superfície lateral ou superior. Logo as extremidades dos *misfit dislocations* serão sempre pares de *threading dislocations*, que são discordâncias que atravessam todas as interfaces até parar em alguma superfície, como pode ser observado na figura 3.9. A diferença principal entre *misfit* e *threading dislocations* é o sentido em que essas discordâncias se encontram no cristal. Sendo assim, nas imagens de ECCI e CL, os *threading dislocations* aparecem como pontos (por estarem perpendiculares à superfície superior) e os *misfit dislocations* aparecem como linhas (por estarem paralelos à superfície superior) (37, 39).

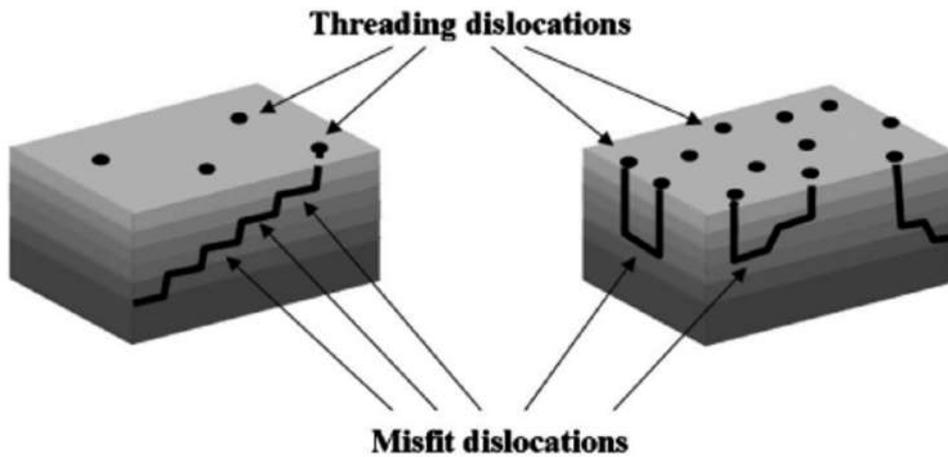


Figura 3.9: Exemplo da propagação de *misfit* e *threading dislocations* ao longo da estrutura (39).

Os *threading dislocations* também podem ser gerados durante o processo de cristalização CZ. Portanto, substratos podem conter certas quantidades de *threading dislocations* em sua superfície que serão propagados ao longo de todas as camadas crescidas (37). As discordâncias agem como centros de recombinação não-radiativa reduzindo a corrente de curto-circuito e aumentando a corrente de fuga, e são o mecanismo de perda predominante em células solares de filmes finos. Os centros de recombinação causados pelas discordâncias reduzem o tempo de vida dos portadores minoritários e, conseqüentemente, o comprimento de difusão. A figura 3.10 mostra como o aumento da densidade de discordâncias reduz os parâmetros de uma célula solar de GaAs (40). É possível observar que uma densidade de discordâncias a partir de  $1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$  começa a afetar os parâmetros da célula solar e acima de  $1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ , a eficiência da célula solar começa a ser afetado drasticamente.

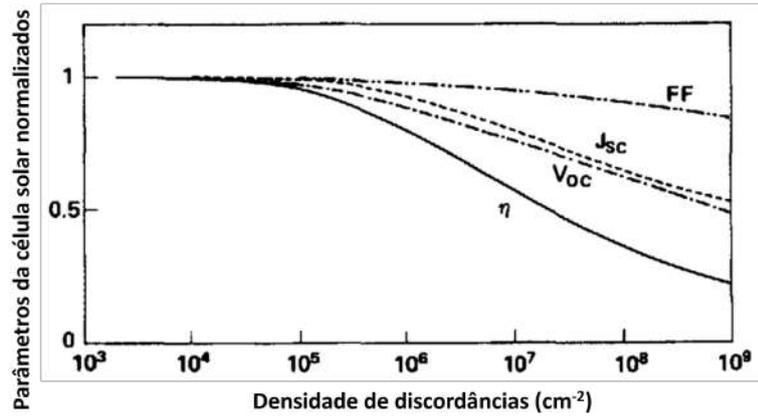


Figura 3.10: Parâmetros das células solares de GaAs em função da densidade de discordâncias por  $\text{cm}^2$  (40).

**Defeitos superficiais ou defeitos de área:** São superfícies livres ou interfaces entre defeitos volumétricos. A superfície livre está presente em todas as amostras, nela estão ligações frágeis ou ligações abertas dos átomos da rede. As interfaces que cercam todos os tipos de defeitos de volume são defeitos de superfície. *Stacking faults* são um exemplo de defeitos de área pois são formados por planos nos quais a sequência de átomos da estrutura cristalina é alterada (38).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821117/CA

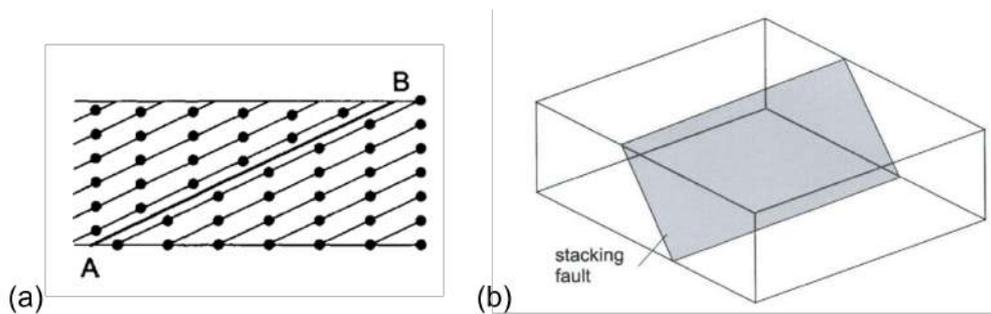


Figura 3.11: (a) Esquema da mudança da estrutura cristalina causada por *stacking faults* observada por uma seção transversal. (b) Área de defeito causada pelo *stacking fault* (38)

**Defeitos volumétricos:** São qualquer volume que se diferencie em estrutura, composição ou orientação do resto do cristal (37).

Neste trabalho, para identificar possíveis defeitos utilizamos as técnicas de AFM, CL e ECCI descritas nas próximas subseções.

### 3.4.1

#### Microscopia de Força Atômica (AFM)

A primeira caracterização de defeitos feita após o crescimento das amostras é a microscopia de força atômica (AFM). A tecnologia de AFM é usada para fazer medições precisas da topografia da superfície de materiais com resolução vertical de até 0,5 *Angstroms*. A figura 3.12 ilustra o princípio de funcionamento do AFM. A medida da deflexão de um braço (cantiléver), cuja extremidade possui uma agulha fixa, é lida por um sensor fotoelétrico por meio de um feixe de laser focado na extremidade do braço e refletido no detector. Essa deflexão é causada por forças interatômicas atrativas ou repulsivas entre a agulha e a superfície à medida que a agulha se move sobre a amostra através de um circuito de *feedback* que procura manter a força entre a ponta e a superfície constante. A varredura da superfície é feita em duas dimensões ( $x$  e  $y$ ). Todas as informações medidas pelo fotodetector são enviadas para um computador, que utiliza um software específico para formar uma imagem. As imagens formadas pelo AFM são, então, mapas da topografia entre a ponta e amostra e a altura (41, 42).

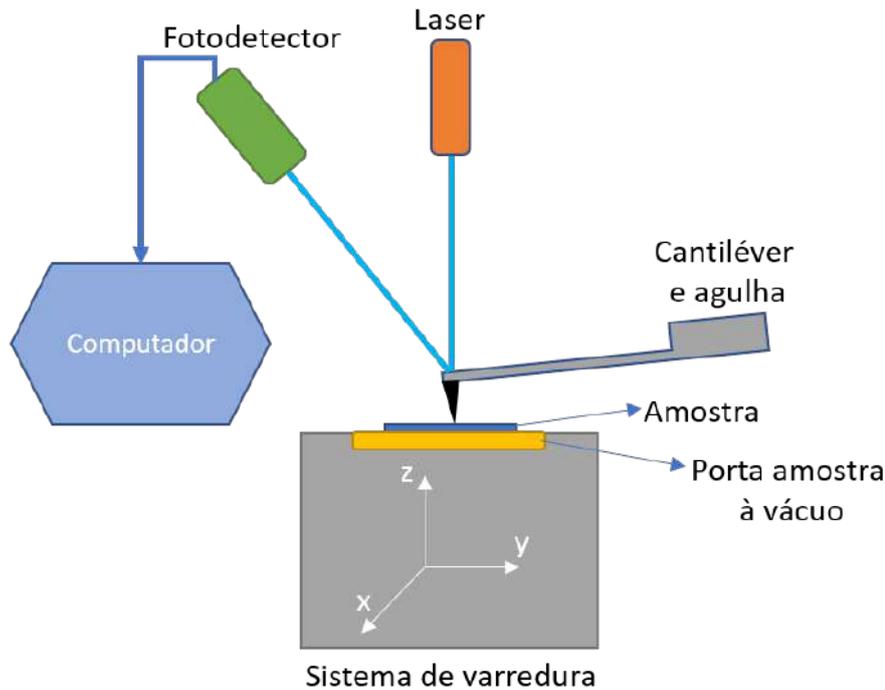


Figura 3.12: Esquema simplificado do funcionamento do AFM.

As medidas desse trabalho foram feitas em um AFM da marca *Parker* modelo *XE-150*, no modo de operação oscilante de não-contato. Nesse modo, é aplicada uma onda senoidal no cantiléver, que oscila a uma determinada frequência muito próxima à superfície ( $<15$  nm). Quando a ponta passa por diferentes alturas na superfície da amostra, as forças interatômicas entre a superfície e a agulha variam a frequência de oscilação do cantiléver que é lido pelo detector. Por ser um modo onde não há contato entre a agulha e a superfície, se trata de uma caracterização não destrutiva. Neste trabalho, as imagens de AFM foram utilizadas para avaliar a rugosidade da superfície dos substratos e de amostras crescidas e para avaliar qualitativamente a homogeneidade da superfície e, em uma primeira instância, a presença de defeitos. A medida da rugosidade utilizada foi o valor quadrático médio (RMS, do inglês *root mean square*), que é uma medida estatística da grandeza de uma quantidade variável. Neste contexto, é medido o valor médio dos desvios quadráticos em relação à altura média de toda a superfície medida.

A figura 3.13 apresenta imagens de AFM de algumas superfícies com defeitos encontradas na literatura. A figura 3.13a apresenta uma imagem de AFM da superfície de GaP (fosfeto de gálio) crescido sobre Si na qual é possível observar a presença de *stacking faults* (43). Já a figura 3.13b apresenta uma imagem de AFM da superfície de Ge crescido sobre Si, na qual é possível observar a presença de *threading dislocations* (44). No entanto, somente a técnica de AFM não é suficiente para afirmar qual é o tipo de defeito observado na superfície. Tendo em vista que defeitos gerados durante o crescimento se propagam por todas as camadas ou por parte das interfaces entre as camadas, é necessário o auxílio de outras técnicas para determinar com exatidão qual o tipo de defeito observado. No caso da figura 3.13a, os *stacking faults* foram confirmados com imagens de ECCI e os *threading dislocations* da figura 3.13b foram confirmados com imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

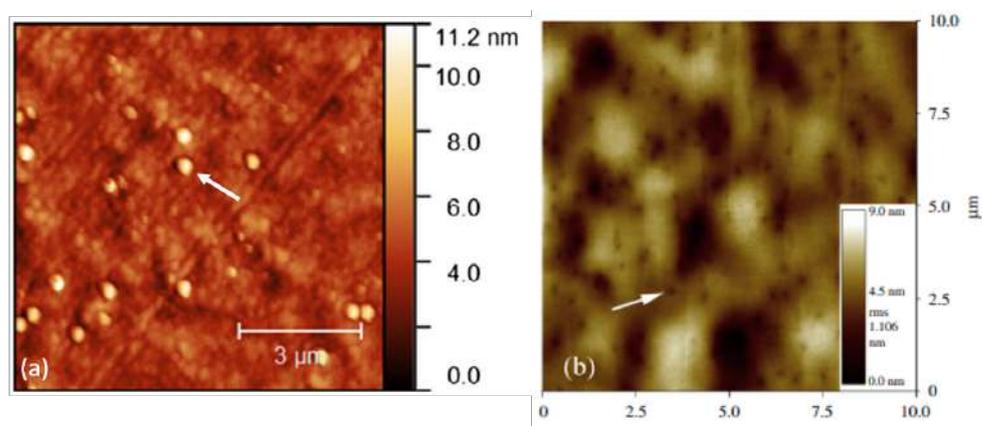


Figura 3.13: (a) Imagem de AFM da superfície de GaP, a seta indica os defeitos do tipo *stacking fault* (43). (b) Imagem de AFM da superfície de Ge, a seta indica os defeitos do tipo *threading dislocation* (44).

Neste trabalho utilizou-se, além das imagens de AFM, imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ECCI para analisar e determinar os defeitos encontrados nas amostras estudadas.

### 3.4.2

#### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Neste trabalho foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) *Hitachi SU – 70* para fazer imagens da superfície, CL e ECCI. A figura 3.14 mostra os componentes padrão de um MEV. No topo está o canhão de elétrons que emite o feixe de elétrons. Esse feixe passa por vários pares de lentes condensadoras, uma lente objetiva e bobinas de deflexão antes de finalmente atingir a amostra. Com as lentes condensadoras, o feixe de elétrons é convergido até ficar fino e é focalizado na amostra com a lente objetiva. Normalmente, a largura do feixe quando atinge a amostra é de 10 a 20 nm. As bobinas de deflexão permitem que a superfície da amostra seja escaneada linha por linha em  $x$  e  $y$ . O processo do MEV é comparável à estrutura da imagem em uma televisão de tubo. A magnificação  $M$  resulta da proporção da área examinada da amostra  $W$  para o tamanho exibido no *display*  $L$  e pode ser definida em uma ampla faixa (cerca de 10 a 300.000 vezes). Dentro do MEV é feito um alto vácuo ( $10^{-4}$  a  $10^{-6}$  Pa), que, na coluna, serve para garantir que o feixe de elétrons chegue à câmara da amostra o mais livre possível, ou seja, os elétrons não são desviados ou desacelerados por colisões com outras partículas no caminho. O vácuo na câmara da amostra destina-se a minimizar a interação da amostra com outros átomos ou moléculas e, assim, aumentar a qualidade da medição (45).

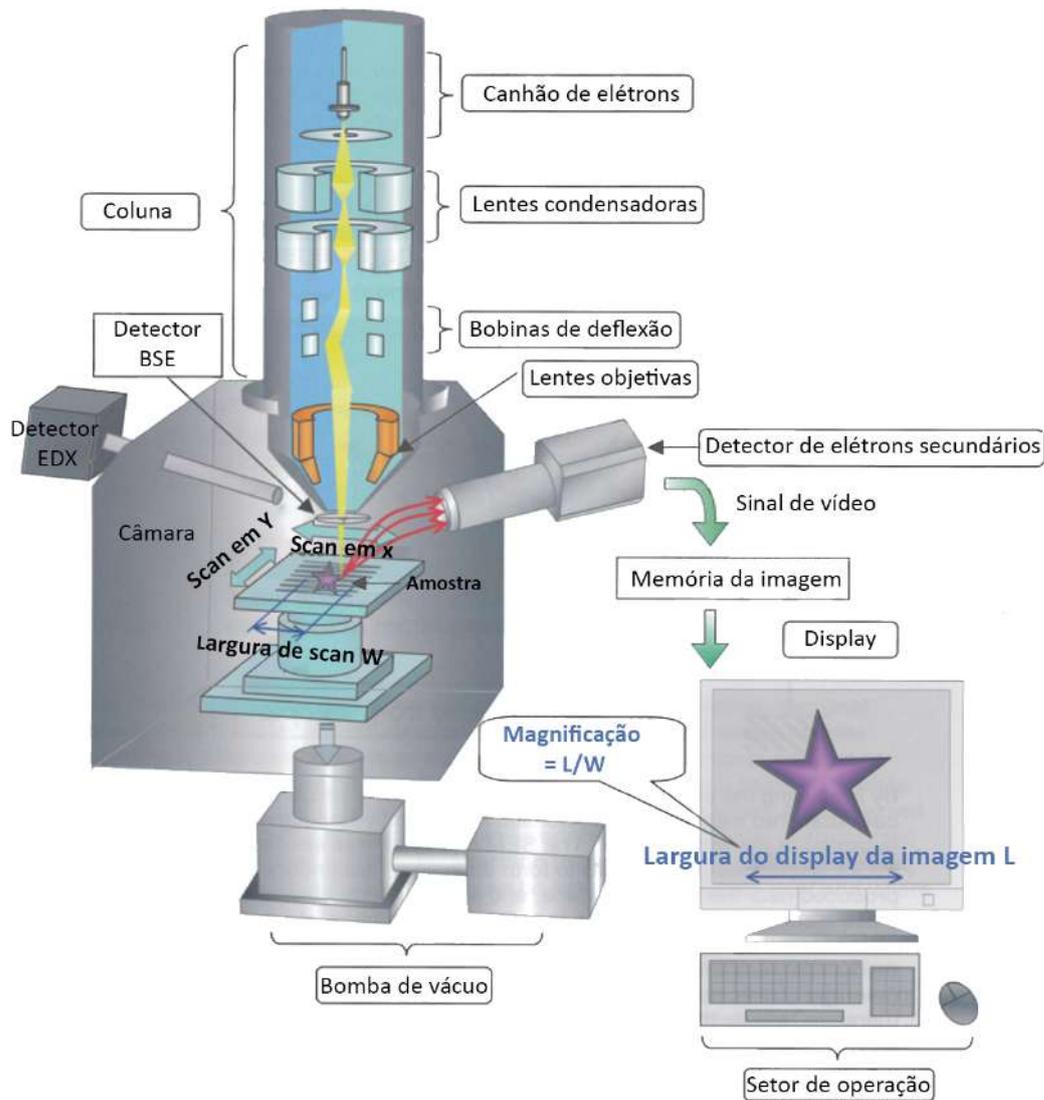


Figura 3.14: Esquema de funcionamento do MEV (45).

Ao irradiar a amostra com o feixe de elétrons no vácuo, são gerados sinais como elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BSE), raios X característicos e catodoluminescência, conforme pode ser observado na figura 3.15a. O MEV usa principalmente SE ou sinais de BSE para formar imagens. Os elétrons secundários são gerados próximo à superfície da amostra, e as imagens SE obtidas pela detecção desses elétrons refletem a estrutura topográfica fina da amostra. Os BSE são elétrons que são refletidos quando atingem os átomos que compõem a amostra. Portanto, a imagem BSE reflete a distribuição da composição da superfície da amostra. Além disso, um detector

de raios-X também pode ser instalado no MEV para análise elementar. Sendo assim, o MEV pode ser usado não apenas para observar a superfície de uma amostra, mas também como um analisador de raios-X (45, 46).

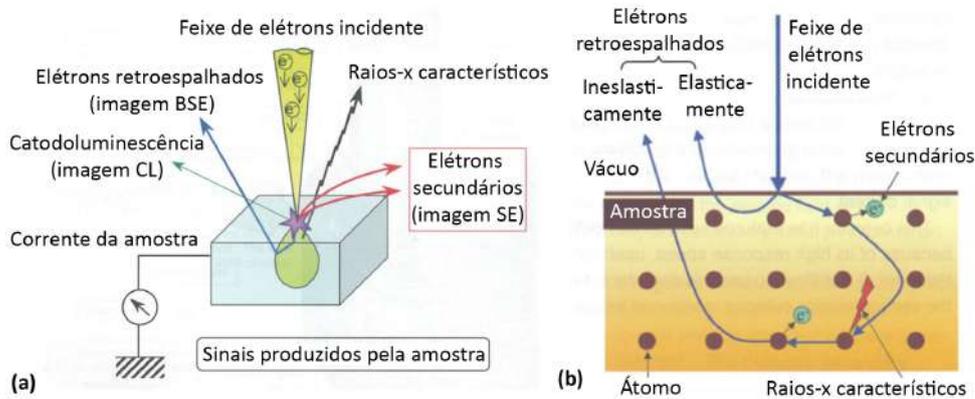


Figura 3.15: (a) Sinais gerados pelo feixe de elétrons. (b) Esquema da formação de elétrons secundários e retroespalhados (45).

Os SE e os BSE podem ser detectados em um MEV padrão. Um elétron que entra na amostra e sai após uma série de processos de espalhamento (elástico ou inelástico) através da superfície de entrada é chamado de BSE, como pode ser observado na figura 3.15b. A razão entre os elétrons retroespalhados e os elétrons incidentes é chamada "refletividade do elétron", que depende fortemente do número atômico, razão pela qual a detecção dos BSE fornece informações sobre a composição da amostra. Com cada processo de espalhamento inelástico desses BSEs, um SE pode ser liberado da amostra. Esses SEs têm uma baixa energia, na faixa de algumas dezenas de eV, sendo provenientes dos 10 nm superiores da amostra. Portanto, a detecção dos SEs fornece informações sobre as propriedades da superfície da amostra. As imagens de MEV são geradas principalmente pela detecção de SEs. A resolução espacial dessas imagens pode chegar a até 10 nm. Além disso, a profundidade de campo do MEV é maior que a dos microscópios ópticos. O microscópio utilizado nesse trabalho é equipado com um detector adicional para medir CL e os BSE podem ser utilizados para medir ECCI. Detalhes sobre essas duas técnicas estão descritos nas subseções abaixo.

### 3.4.2.1 Catodoluminescência (CL)

Na catodoluminescência (CL) o feixe de elétrons do MEV é usado para excitar os elétrons na amostra. Os fótons que são emitidos assim que esses elétrons que foram excitados voltam ao seu estado fundamental servem como um sinal de medição. Quando a amostra apresenta defeitos, como por exemplo *threading* e *misfit dislocations*, o tempo de vida dos portadores de carga minoritários é reduzido nesses defeitos, uma vez que ocorre uma recombinação não-radiativa aumentada. Onde há recombinação radiativa, um sinal proporcional à intensidade é detectado. Portanto, os defeitos não radiativos aparecem como pontos escuros na imagem (37, 47).

A figura 3.16 apresenta o esquema do dispositivo de medição de CL. O feixe de elétrons do MEV atinge a amostra através de um orifício no espelho. A luz que é produzida pela amostra após a recombinação dos portadores de carga gerados é captada por este espelho parabólico e transmitida ao detector. O detector utilizado nesse sistema foi uma fotomultiplicadora (PMT) que detecta em uma faixa de 100 nm a 900 nm.

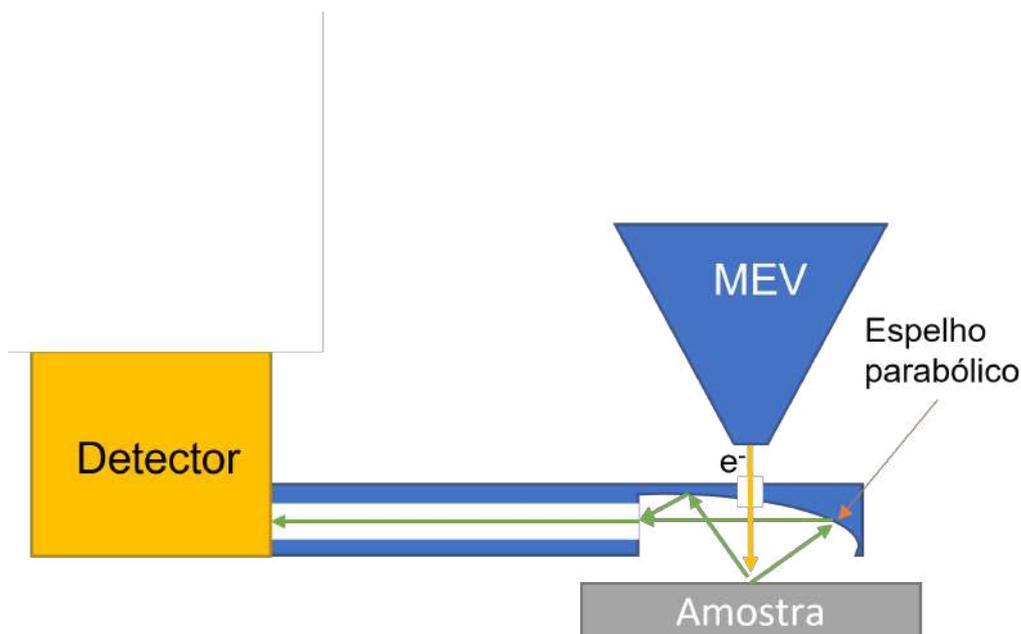


Figura 3.16: Esquema do dispositivo de medição de catodoluminescência.

As imagens de CL apresentadas neste trabalho foram feitas a uma distância de 6.3 mm a 6.5 mm entre a amostra e o espelho com uma magnificação de 800 vezes. As imagens foram feitas com uma resolução de 512 x 512 px com um tempo por pixel de 1000  $\mu$ s. Para estimar a densidade de defeitos, foram feitas de 3 a 5 imagens em diferentes pontos da superfície para cada amostra. Em princípio, nenhuma preparação especial é necessária, para que as medições de CL possam ser realizadas em qualquer amostra. A densidade de defeitos é dada pela quantidade de defeitos observada na imagem dividida pela área, como mostra a equação abaixo:

$$DD = \frac{D}{A} \quad (3-2)$$

na qual DD é a densidade de defeitos, D é a quantidade de defeitos e A é a área da imagem.

Para fazer a medida é necessário fazer manualmente o posicionamento correto do espelho para uma medição bem-sucedida, o que acaba sendo difícil porque ele só pode ser ajustado aproximadamente. Isso é um problema na medida, pois significa que a captura homogênea da luz não pode ser garantida, ou seja, algumas áreas da amostra parecem mais escuras do que outras. Isso acaba impossibilitando a comparação quantitativa da intensidade do sinal entre diferentes medições. A figura 3.17 mostra um exemplo de imagem de CL na qual é possível observar essa área mais escura no canto inferior esquerdo causada pelo mal posicionamento do espelho parabólico.

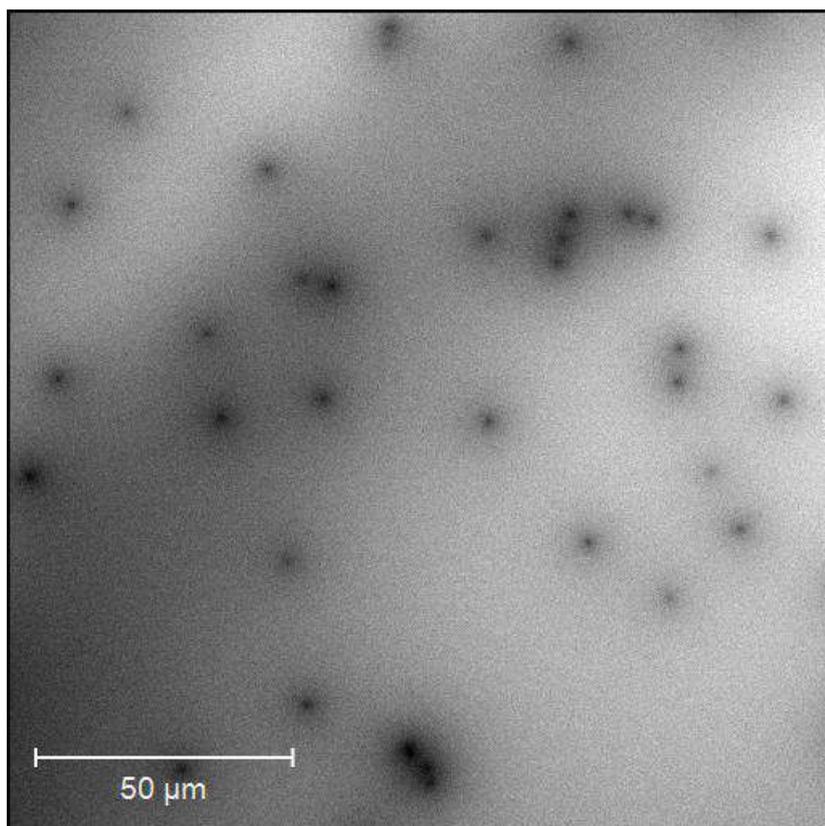


Figura 3.17: Imagem de catodoluminescência na qual é possível observar uma área mais escura no canto inferior esquerdo devido ao posicionamento do espelho parabólico.

Para identificar os tipos de defeitos observados com CL, é necessário fazer medidas auxiliares com outras técnicas de imagem, como MEV, ECCI ou microscopia eletrônica de transmissão (TEM). O próximo tópico aborda os princípios da medida de ECCI, a principal técnica utilizada neste trabalho para identificação de defeitos cristalinos nas amostras.

#### 3.4.2.2

##### ***Electron channelling contrast imaging (ECCI)***

Para identificar quais os tipos de defeitos gerados em uma amostra, seja ela um substrato puro ou uma amostra crescida, é necessário utilizar alguma técnica de microscopia. Normalmente utiliza-se a técnica de TEM. Porém medidas de TEM são caras, difíceis de se fazer e demandam muito tempo de preparo da amostra. Além disso, para se obter imagens de TEM

é necessário que um pedaço de seção transversal seja removido da amostra, o que acaba por destruir parte da amostra. Nesse trabalho, para identificar o tipos de defeitos nas amostras, utilizamos uma técnica diferente chamada *electron channeling contrast imaging* (ECCI), que não destrói as amostras e a princípio só necessita de um MEV com um detector de BSE, como mostra a figura 3.18.

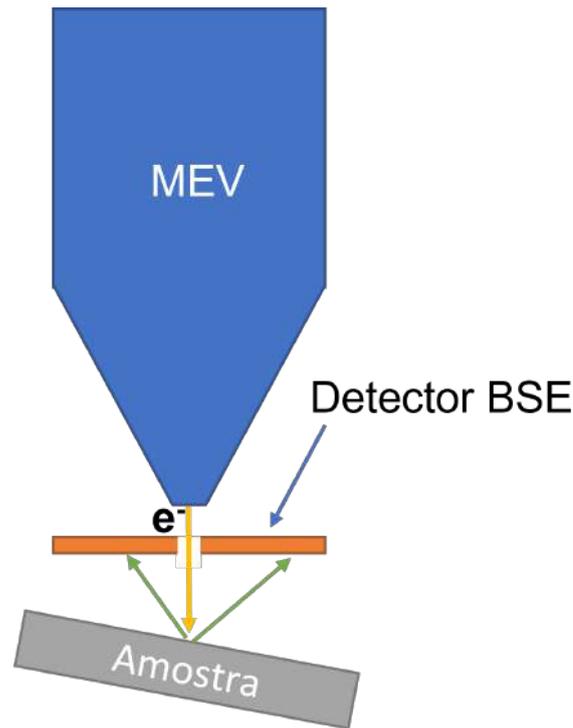


Figura 3.18: Esquema de medição de *electron channeling contrast imaging*.

As medidas de ECCI, são feitas a partir do controle das condições de canalização do feixe de elétrons nos planos cristalinos da amostra. Os elétrons do feixe que penetram no cristal podem ser descritos por ondas de *Bloch*, que indicam as probabilidades locais de encontrar elétrons na amostra. Se os máximos dessas probabilidades periódicas coincidirem com a posição dos núcleos atômicos no cristal, há um aumento da interação entre os átomos no cristal e os elétrons penetrantes, o que significa que a intensidade dos BSE é maximizada (canais fechados), caso contrário, a intensidade dos BSE é minimizada (canais abertos). A Figura 3.19 mostra este princípio de forma

simplificada. No caso da figura 3.19a (canais fechados) a condição de orientação dos elétrons que chegam na amostra coincide com a posição dos átomos da rede, o que leva a uma interação máxima dos elétrons com os núcleos atômicos e, conseqüentemente, a uma alta intensidade de BSE. No entanto, se o feixe de elétrons incidente for orientado em um ângulo diferente em relação aos planos da rede como mostra a figura 3.19b (canais abertos), os elétrons penetram mais profundamente na amostra porque interagem minimamente com os núcleos atômicos nos planos de rede e, portanto, menos sinal de BSE é coletado. Se houver um defeito estrutural no cristal como na figura 3.19c, a penetração dos elétrons será perturbada localmente nesta posição, ou seja, os canais nas proximidades do defeito que antes estavam abertos, agora estarão fechados e vice versa. Portanto, ao varrer o feixe de elétrons sobre esse defeito, a intensidade dos BSE aumenta (ou diminui) localmente. Conseqüentemente, não é o defeito em si que é visualizado, mas sim seu campo de tensão, que altera o ângulo dos planos da rede na vizinhança do defeito (48, 49, 50).

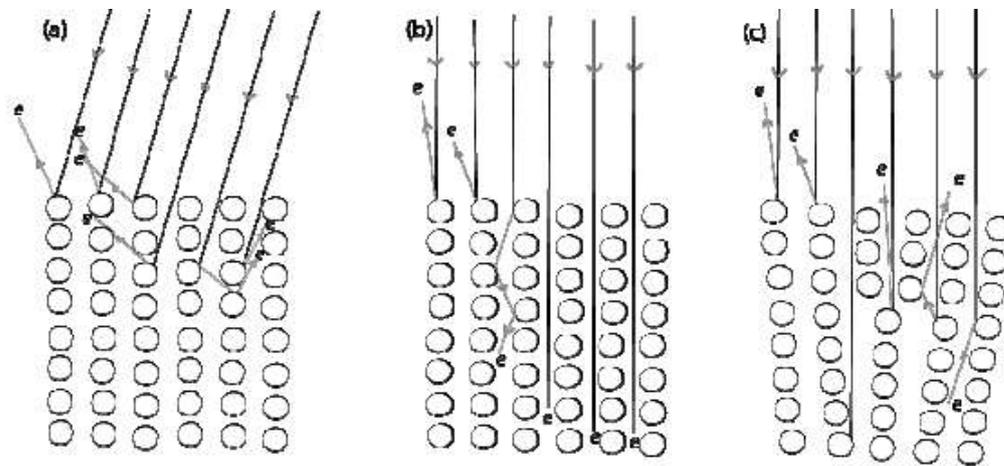


Figura 3.19: Ilustração de uma rede cristalina em relação às trajetórias da entrada de elétrons. (a) condição de "canal fechado" ou alta interação entre elétrons e átomos (b) condição de "canal aberto", ou seja, os elétrons interagem minimamente com os átomos. (c) a presença de um defeito pode converter localmente um "canal aberto" em um "canal fechado" (48).

Para poder visualizar e caracterizar os defeitos de forma reproduzível, a amostra deve ser orientada em ângulos definidos em relação ao feixe de elétrons

incidente. Para alinhar adequadamente o cristal, sua orientação em relação ao feixe de elétrons primário deve ser determinada. Isso é feito alinhando o feixe a um determinado ponto do padrão de canalização de elétrons (ECP, do inglês *electron channeling pattern*) referente a um plano cristalino. Em ampliações baixas (60x), o movimento de varredura do feixe de elétrons garante que muitos canais sejam acessados em uma ampla faixa angular, levando a grandes variações nos BSE e à formação de um ECP na imagem resultante. Esses ECPs se parecem e podem ser relacionados com as bandas “tipo Kikuchi” que são observadas ao se fazer imagens de TEM (51, 52). A figura 3.20 mostra uma imagem formada pela montagem de várias pequenas imagens formando o ECP com as condições de difração referente aos planos cristalinos. Para a condição de difração correspondente, o ponto marcado desejado do ECP é alinhado com o eixo óptico do microscópio. Para as imagens feitas nesse trabalho, alinou-se o eixo óptico do microscópio à condição de canalização do vetor de difração  $\vec{g} = [\bar{4}00]$  que possui um maior contraste para a observação dos defeitos encontrados nas amostras analisadas nesse trabalho.

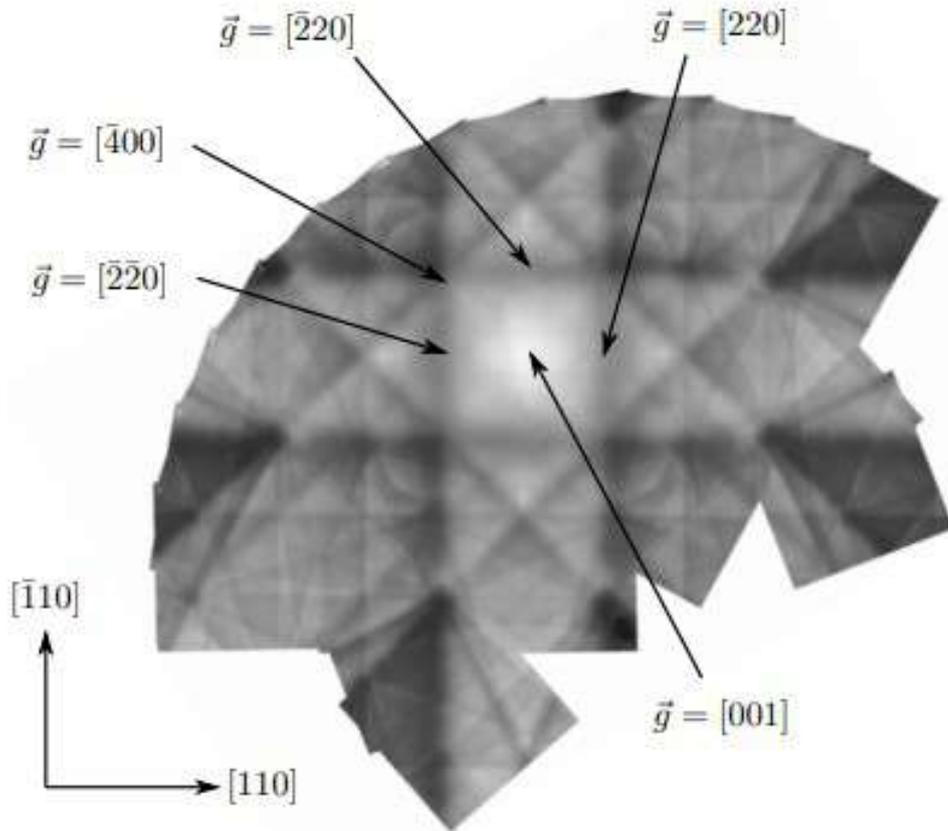


Figura 3.20: Visão geral do padrão de canalização de elétrons obtido a partir da junção de várias imagens. A condição de canalização utilizada neste trabalho está indicada pela seta no vetor de difração  $\vec{g} = [400]$  (43).

Após orientar o eixo óptico em relação à condição de canalização desejada, é necessário ampliar suficientemente a imagem, em torno de 5000x para poder observar os defeitos na amostra. As medidas de ECCI foram feitas na potência máxima do MEV, em torno de 30 kV e 2.5 nA, a uma distância entre o detector de BSE e a amostra de 8 nm, e as imagens foram feitas com uma resolução de 1000 px x 1000 px e um tempo por pixel de 1000  $\mu$ s. Para cada amostra foram feitas de 3 a 5 imagens em diferentes posições de sua superfície. A contagem da densidade de defeitos é feita da mesma forma que a contagem feita com as imagens de CL, com a equação 3-2.

Os tipos de defeitos observados foram analisados e comparados qualitativamente aos encontrados na literatura para sua apropriada identificação. A imagem 3.21 mostra alguns dos principais defeitos encontrados na literatura

que foram caracterizados por ECCI. A figura 3.21a apresenta uma amostra de GaP crescida sobre Si com a presença de *threading dislocations* (círculos verdes), *stacking fault pyramids* (círculos vermelhos), *stacking faults* (círculos azuis) e *misfit dislocations* (setas azuis). A figura 3.21b apresenta uma amostra de GaAsP crescida sobre SiGe com a presença de *threading dislocations* (círculos verdes). A figura 3.21c apresenta uma amostra de GaP crescida sobre Si com a presença de *misfit dislocations* (setas azuis) (43, 53, 54).

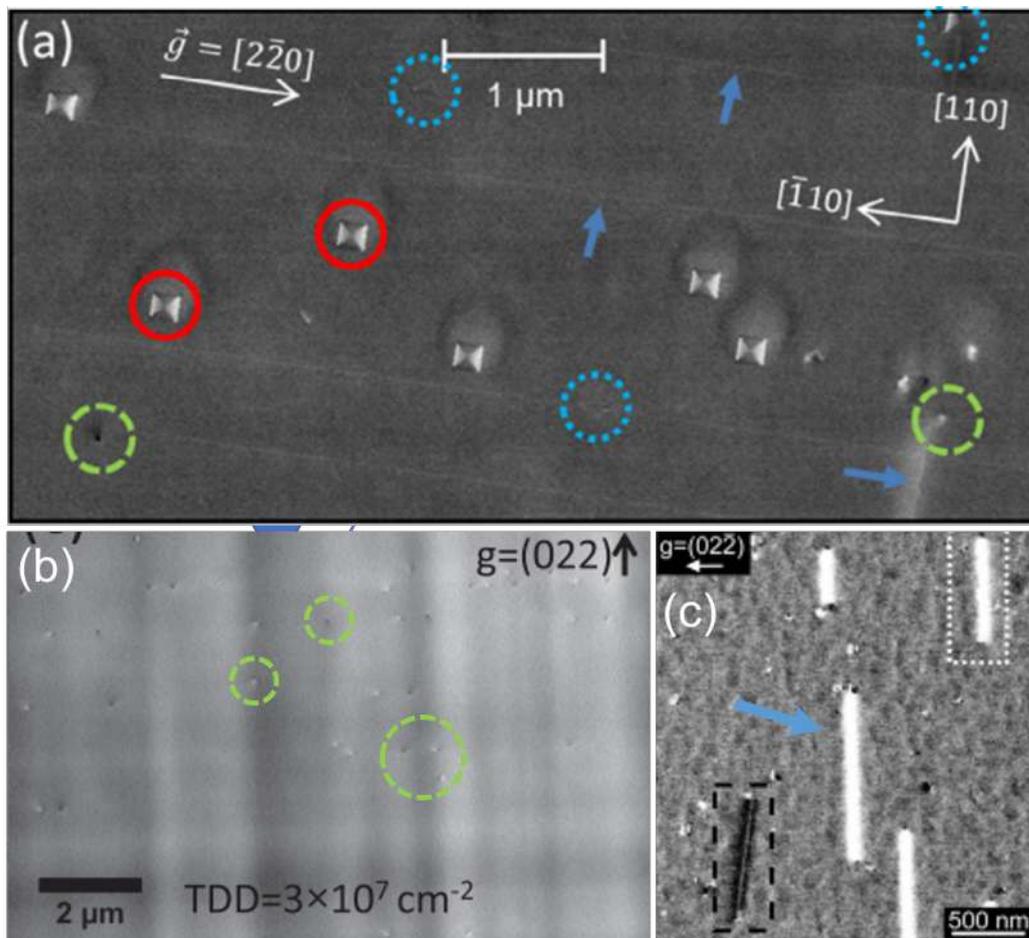


Figura 3.21: Exemplos de defeitos caracterizados por ECCI. (a) Amostra de GaP crescida sobre Si com a presença de *threading dislocations* (círculos verdes), *stacking fault pyramids* (círculos vermelhos), *stacking faults* (círculos azuis) e *misfit dislocations* (setas azuis) (43), (b) é uma amostra de GaAsP crescida sobre SiGe com a presença de *threading dislocations* (círculos verdes) (53) e (c) apresenta uma amostra de GaP crescida sobre Si com a presença de *misfit dislocations* (setas azuis) (54).

### 3.4.3 Eletroluminescência (EL) espacial

Além das técnicas de caracterização de defeitos mencionadas acima, uma outra técnica foi utilizada para caracterizar os defeitos nas células solares de junção tripla, a EL espacial. Ao aplicar uma tensão com polarização direta em uma célula solar, os portadores minoritários são injetados nas junções  $p-n$  que, por sua vez, são afastados do equilíbrio. Ao tentar alcançar o estado de equilíbrio novamente, o sistema emite radiação por meio da recombinação radiativa de portadores que é captada por uma câmera CCD. Como defeitos nas células agem como centros de recombinação não-radiativa, os mesmos aparecem como áreas pretas na imagem de eletroluminescência, podendo assim ser identificados. Como cada junção absorve e emite fótons em faixas de comprimento de ondas diferentes, é possível separar e analisar a eletroluminescência de cada junção por meio de filtros e câmeras sensíveis apenas aos comprimentos de onda desejados (55, 56, 57, 58). A figura 3.22 mostra uma imagem de EL espacial de uma célula solar de junção tripla, na qual é possível observar os defeitos em cada junção da célula solar. As linhas horizontais são os contatos metálicos (*fingers*) da célula.

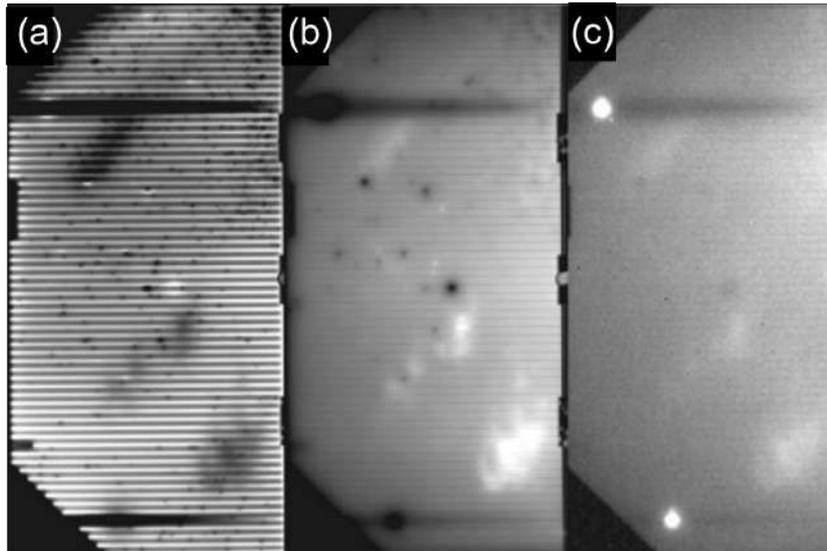


Figura 3.22: Eletroluminescência espacial de uma célula solar de junção tripla. (a) EL espacial da junção do topo, (b) EL espacial da junção intermediária e (c) EL espacial da junção inferior (57).

A figura 3.23 mostra o esquema utilizado para medição da eletroluminescência das células solares utilizadas nesse trabalho. As imagens de EL para a célula superior e intermediária são adquiridas com uma câmera CCD de Si e os comprimentos de onda desejados são separados por meio de filtros. Uma segunda câmera CCD com sensor HgCdTe é usada para a célula inferior, porém, infelizmente, essa câmera estava quebrada e não foi possível medir a EL da célula de Ge.

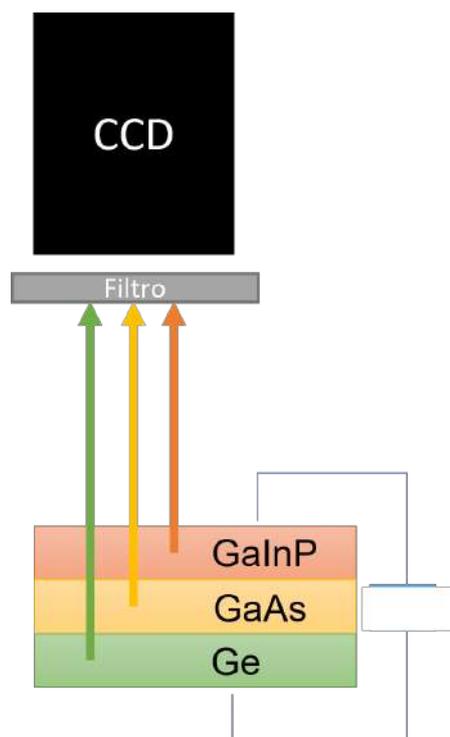


Figura 3.23: Esquema do sistema de medição de Eletroluminescência espacial

Outras técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho estão descritas nos apêndices.

## 4 Resultados

Nesse capítulo, são apresentados os resultados obtidos com o crescimento de materiais III-V para cada uma das tecnologias estudadas.

### 4.1 Crescimento em substratos de germânio baixo custo

Ao inspecionar os substratos de Ge recebidos a olho nu, os *highrange* apresentam uma superfície mais lisa, com imperceptíveis marcas de polimento, comparado com os *midrange* e *basic* que apresentam mais marcas de polimentos na superfície, respectivamente. Já os substratos de Ge de referência exibem uma superfície semelhante a um espelho, sem defeitos ou marcas de polimento visíveis. Essas observações foram confirmadas com uma investigação por AFM. A figura 4.1 mostra imagens de AFM das superfícies de Ge de todos os substratos alternativos e do substrato de referência com suas respectivas rugosidades médias quadráticas (RMS) observados em uma escala menor ( $2 \mu m^2$ , à esquerda) e em uma escala maior ( $10 \mu m^2$ , à direita). Quando observadas, tanto pela escala menor quanto pela escala maior, a rugosidade RMS aumenta gradativamente da amostra de referência (a-b) para a amostra *highrange* (c-d), *midrange* (e-f) e *basic* (g-h). Ao observar as superfícies nas imagens obtidas em menor escala, nota-se uma maior homogeneidade, no entanto, sobre a ótica da escala maior, é possível observar as diferentes marcas (linhas) deixadas pelos processos de polimento para os substratos alternativos, o que não acontece para o substrato de referência que tem o processo CMP completo. Isso porque a dimensão dessas marcas só permite observação na escala maior. Os valores do pico ao vale destas marcas diferem significativamente para os três diferentes substratos alternativos. A rugosidade RMS mostra esta tendência quantitativa.

vamente, uma vez que os valores aumentam significativamente para o substrato *basic*, em comparação com o substrato *highrange*. Observando em pequena escala, apenas a amostra *highrange* (c) mostra uma rugosidade RMS < 1 nm, comparável ao substrato de referência (a) e espera-se que seja o mais adequado para uma epitaxia III-V de alta qualidade.

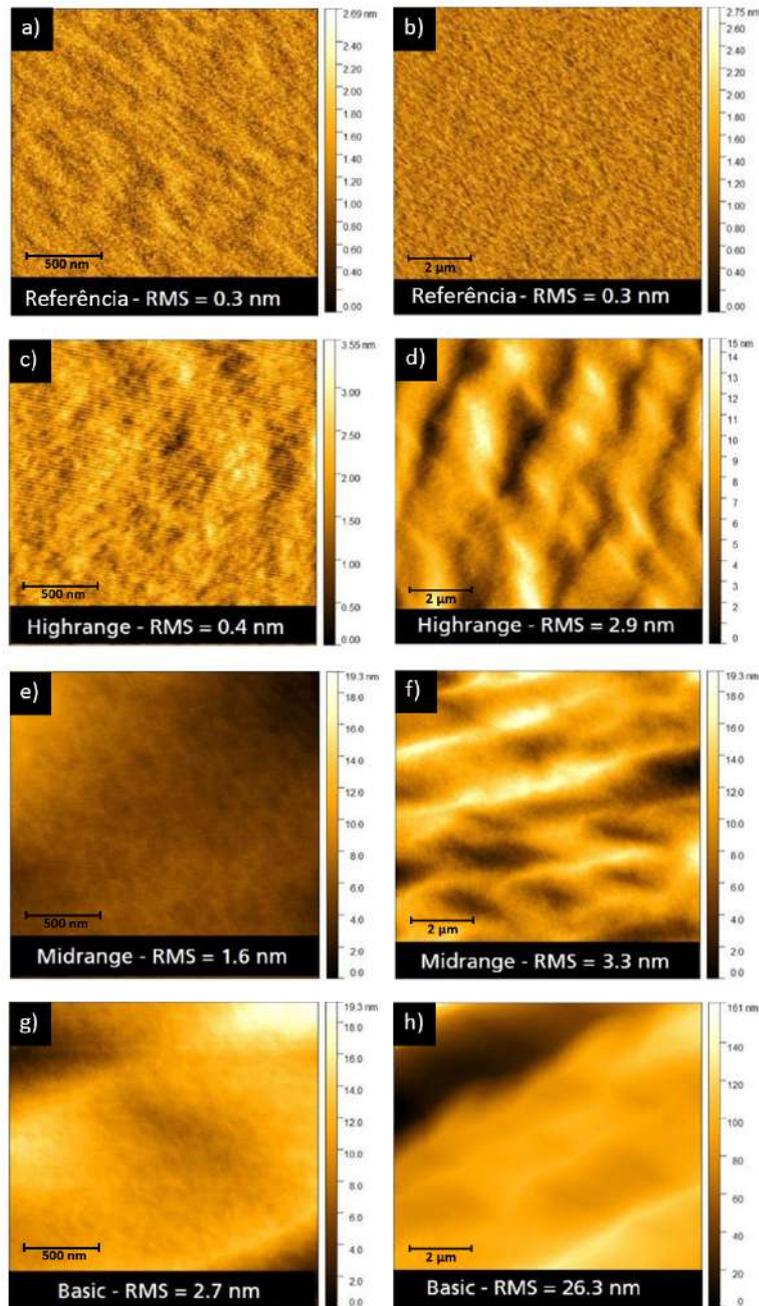


Figura 4.1: Imagens AFM das superfícies dos substratos de Ge recebidos com  $2 \mu\text{m}^2$  (à esquerda) e  $10 \mu\text{m}^2$  (à direita).

Além das marcas deixadas pelo polimento, nenhum outro tipo de defeito cristalino na superfície dos substratos foi observado, como *threading dislocations*, *misfit dislocations*, *stacking faults*, entre outros. Entretanto, a ausência desses defeitos cristalinos na superfície, não é prova de uma qualidade superficial aceitável. O acabamento da superfície pode vir a causar defeitos em grande e pequena escala na estrutura cristalina dos materiais III-V crescidos sobre ela. Para testar a última afirmação, heteroestruturas duplas de  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.49}\text{In}_{0.01}\text{As}/\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{As}$  foram crescidas nos substratos recebidos. Estas estruturas foram investigadas por AFM, CL e ECCI para verificar defeitos estruturais e superficiais. A figura 4.2 apresenta as imagens de AFM da superfície da última camada presente na heteroestrutura crescida e suas respectivas rugosidades RMS observadas numa escala menor ( $2 \mu\text{m}^2$ , à esquerda) e numa escala maior ( $10 \mu\text{m}^2$ , à direita). As imagens observadas na escala menor mostram uma rugosidade RMS similar, com o valor para a amostra sobre o substrato *midrange* (e) apresentando um valor até menor (0.66 nm) que o observado na amostra sobre o substrato de referência (0.75 nm), o que indica que o crescimento não foi afetado localmente para amostras crescidas sobre esses substratos. Todas as superfícies exibem a típica estrutura de degraus, presente devido às condições de crescimento e ao *misct* ( $6^\circ$ ) dos substratos. No entanto, observando as imagens sobre a ótica da escala maior, a amostra de referência (b) permanece praticamente com o mesmo valor RMS da rugosidade (0.8 nm) de quando observada na escala menor (0.75 nm), o que é esperado para uma amostra crescida casada (com o mesmo parâmetro de rede do substrato) sobre um substrato *epiready*. Entretanto, as amostras crescidas sobre os substratos alternativos mostraram um aumento da rugosidade RMS da amostra sobre o substrato *highrange* até a amostra sobre o substrato *basic*. Fica claro, então, que esse aumento da rugosidade RMS (na escala  $10 \mu\text{m}^2$ ) para as amostras crescidas sobre os substratos alternativos em comparação com a amostra crescida sobre o substrato de referência se deve às marcas de

polimento da superfície dos substratos que continuam visíveis mesmo após o crescimento da heteroestrutura dupla. Como essas marcas de polimento são muito largas, da ordem de mais de  $2 \mu m$ , é mais fácil de observá-las nas imagens de área maior, portanto observa-se um aumento expressivo da rugosidade RMS nas imagens  $10 \mu m^2$ , já que o programa faz uma média dos desvios quadrática em relação à altura média da área da imagem para calcular o valor da rugosidade RMS. Além das, ainda presentes, marcas de polimento, nenhum tipo de defeito cristalino na superfície das amostras foi observado.

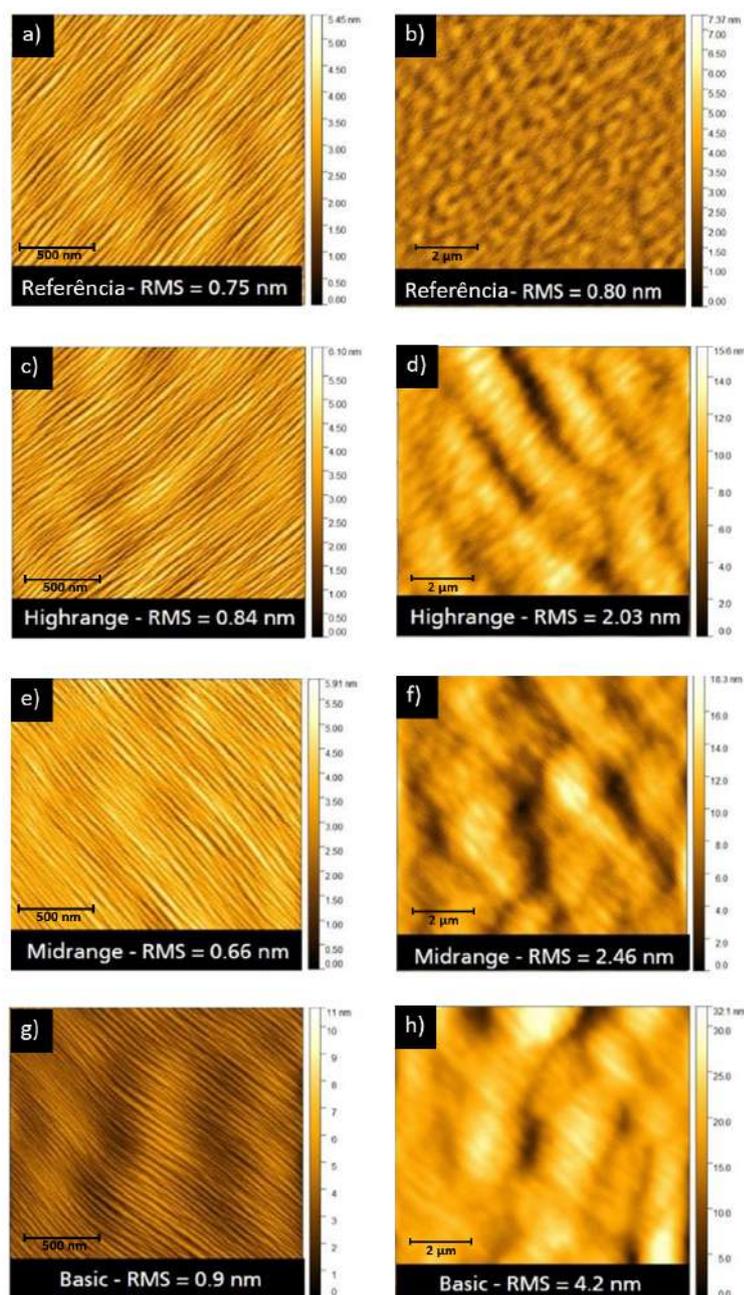


Figura 4.2: Imagens AFM em pequena escala ( $2 \mu m^2$ , à esquerda) e larga escala ( $10 \mu m^2$ , à direita) das superfícies da heteroestrutura dupla de  $Al_{0.5}Ga_{0.49}In_{0.01}As/Ga_{0.99}In_{0.01}As$  crescidas sobre os substratos de Ge recebidos.

A análise das imagens de CL permite a detecção de defeitos não-radiativos em cristais III-V, utilizando a luminescência criada com excitação por um feixe de elétrons dentro de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) com uma resolução muito alta, de 1 nm/15 kV. As áreas brilhantes in-

dicam a ausência de defeitos e alta qualidade do material, enquanto as manchas escuras revelam centros de recombinação não-radiativa. A heteroestrutura dupla de  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.49}\text{In}_{0.01}\text{As}/\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{As}$  reduz a recombinação não-radiativa nas superfícies pois os pares elétron buraco gerados na barreira se movem para o material de *bandgap* de energia mais baixo, aumentando a recombinação radiativa nessa região. Esse mecanismo reduz a probabilidade de armadilhamento dos portadores de carga em estados de superfície, diminuindo a recombinação não-radiativa. Essa diminuição da recombinação não-radiativa realça o contraste dos defeitos (pontos pretos) permitindo uma melhor investigação da densidade de defeitos e, conseqüentemente, da qualidade cristalina da amostra. A figura 4.3 mostra as imagens CL das heteroestruturas duplas crescidas nos quatro diferentes acabamentos dos substratos com sua densidade de defeitos detectada. As baixas densidades de defeitos observadas são muito promissoras: a amostra *midrange* apresenta praticamente a mesma densidade que a amostra de referência, enquanto a amostra *basic* apresenta apenas uma ordem de magnitude maior que a referência. Densidades de discordâncias abaixo de  $1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$  não devem afetar o desempenho de uma célula solar (40).

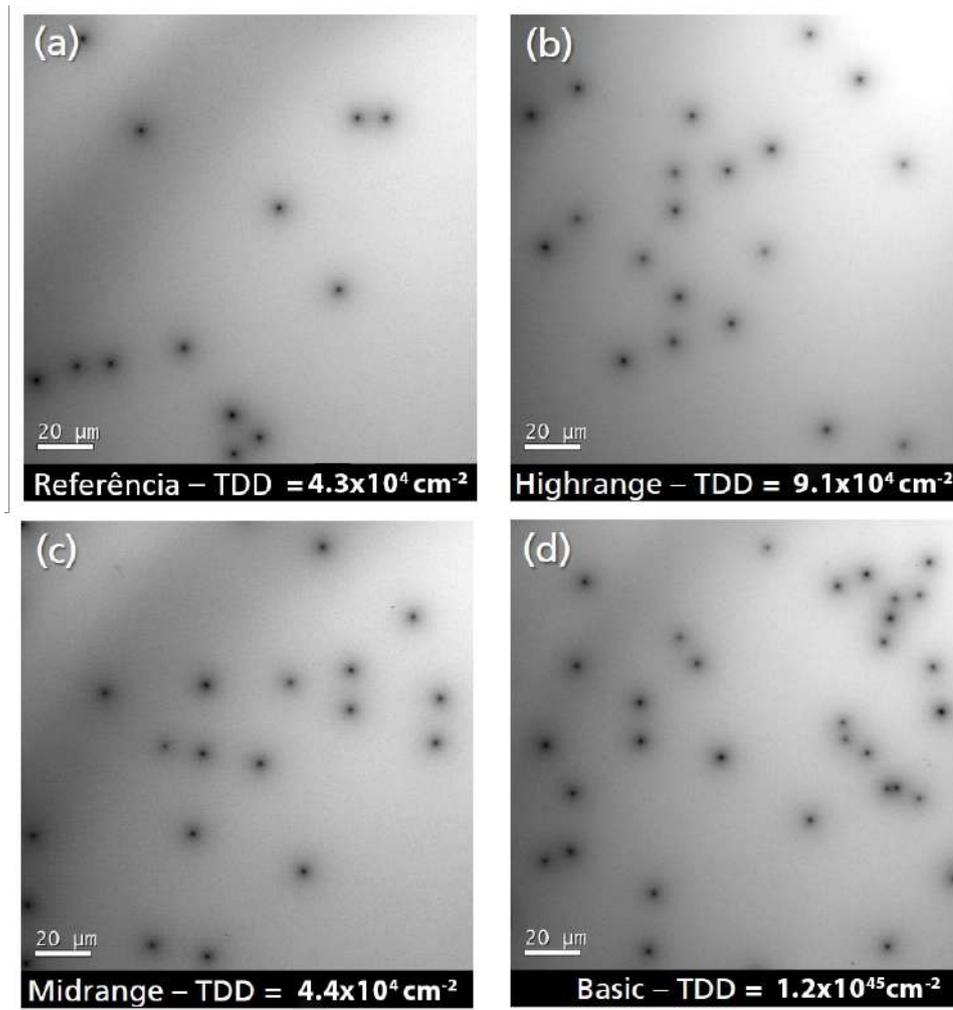


Figura 4.3: Imagens de catodoluminescência da heteroestrutura dupla de  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.49}\text{In}_{0.01}\text{As}/\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{As}$  crescido sobre o substrato de referência (a), *highrange* (b), *midrange* (c) e *basic* (d).

A técnica de caracterização ECCI foi usada para identificar os tipos de defeitos não-radiativos detectados pelas imagens CL. A técnica permite a identificação de defeitos estruturais dentro dos primeiros 150 nm próximos à superfície. A figura 4.4 mostra uma imagem ECCI da heteroestrutura dupla crescida sobre o substrato *basic*. A superfície rugosa, observada por AFM, devido às marcas de polimento, também é visível nesta imagem. Os únicos defeitos estruturais detectáveis nesta imagem são *threading dislocations*, que podem ser observados na imagem ampliada à direita. Todas as amostras investigadas neste trabalho exibem apenas esse tipo de discordância e nenhum outro defeito nesta escala.

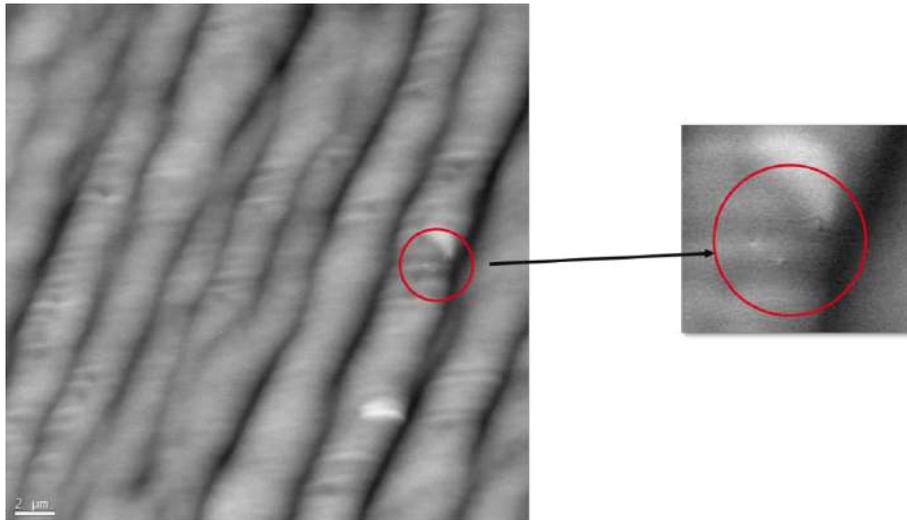


Figura 4.4: Imagem ECCI mostrando as *threading dislocations* encontradas nas últimas camadas da heteroestrutura dupla de  $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,49}\text{In}_{0,01}\text{As}/\text{Ga}_{0,99}\text{In}_{0,01}\text{As}$  crescida sobre o substrato *basic*.

Como os resultados obtidos com a heteroestrutura dupla foram bastante promissores, então células solares de junção tripla casadas de GaInP/GaInAs/Ge foram crescidas nestes substratos e processadas na empresa *AZUR Space*, que fabrica e comercializa células de junção tripla para uso no espaço. Infelizmente devido a um erro de processamento, a célula de junção tripla crescida sobre o substrato *basic* foi processada invertida, impossibilitando sua medição. Como não havia mais substratos *basic* para crescimento e processamento, os resultados das células solares de junção tripla serão apresentados apenas para os outros substratos recebidos, referência, *highrange* e *midrange*. Para cada substrato foram produzidas 12 células solares de 4 cm<sup>2</sup>. As células selecionadas foram então medidas para avaliar a electroluminescência espacial (EL), a EQE e I-V.

O mapeamento de EL espacial permite a detecção de defeitos numa área maior e, portanto, a observação mais evidente de defeitos de tamanhos na escala de micrômetros em comparação com o AFM, CL ou ECCI. Nesta técnica, a eletroluminescência das diferentes sub-células é detectada individualmente. Assim como na CL, um defeito age como um centro de recombinação não ra-

diativa, o que resulta em um ponto escuro na imagem de EL. Observando as imagens EL (Figura 4.5), a densidade de defeitos aumenta para células solares sobre os substratos *highrange* e *midrange* em comparação com as células sobre o substrato de referência. Também podemos observar que J1 (sub-célula GaInP) é mais afetada quando comparada a J2 (sub-célula GaInAs). É possível observar uma baixa densidade de defeitos na célula J1 também no substrato de referência, indicando que possivelmente o crescimento de GaInP é mais sensível em comparação com o GaInAs. Não foi encontrado nada a respeito do GaInP ser mais sensível a defeitos que o GaInAs na literatura, porém seriam necessários mais crescimentos e processamentos de células solares para entender o que foi observado. A configuração usada no equipamento não é capaz de medir a EL da célula de Ge da base, portanto nenhuma imagem da célula J3 pode ser obtida.

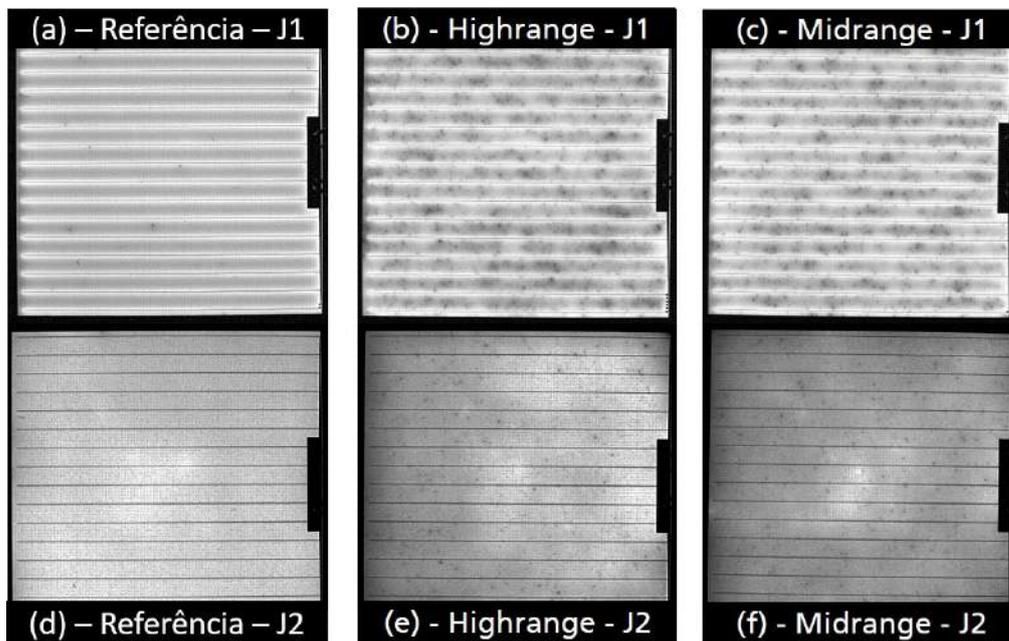


Figura 4.5: Eletroluminescência espacial da Junção 1 (GaInP) (a, b, c) e Junção 2 (GaInAs) (d, e, f) para as células de junção tripla de  $2 \text{ cm}^2$  crescidas nos diferentes substratos de Ge.

As curvas I-V das melhores células nos substratos de referência, *highrange* e *midrange* estão plotadas na Figura 4.6. As figuras de mérito

também estão incluídas para as três diferentes células solares de junção tripla. Embora não haja impacto na densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ), pode ser observada uma pequena perda na tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) de cerca de 50 mV para as células sobre os substratos *highrange* e *midrange*. A principal perda foi observada no *Fillfactor* ( $FF$ ) (aprox. 5%) resultando em uma diminuição de aproximadamente 2% na eficiência absoluta ( $\eta$ ). Além disso, as células sobre os substratos *highrange* e *midrange* apresentaram uma resistência paralela ( $R_p$ ) ligeiramente menor, mas nenhum impacto da resistência em série ( $R_s$ ) pode ser observado. Curiosamente, o acabamento da superfície do substrato *midrange* resultou em uma eficiência ligeiramente melhor da célula solar em comparação com o substrato *highrange*. Isto está de acordo com a menor densidade de defeitos na análise por CL da heteroestrutura dupla, ainda que estas densidades de defeitos não devam influenciar a eficiência da célula solar. O valor reduzido de  $V_{oc}$  obtido nas células crescidas nos substratos *highrange* e *midrange* em comparação com as células crescidas no substrato de referência possivelmente foi causado pela alta concentração de defeitos maiores, da ordem de microns, observados com as medidas de EL espacial, uma vez que esses defeitos agem como centros de recombinação não-radiativa (criando estados intermediários no *bandgap* dos materiais e reduzindo o tempo de vida dos portadores minoritários) reduzindo a  $V_{oc}$ .

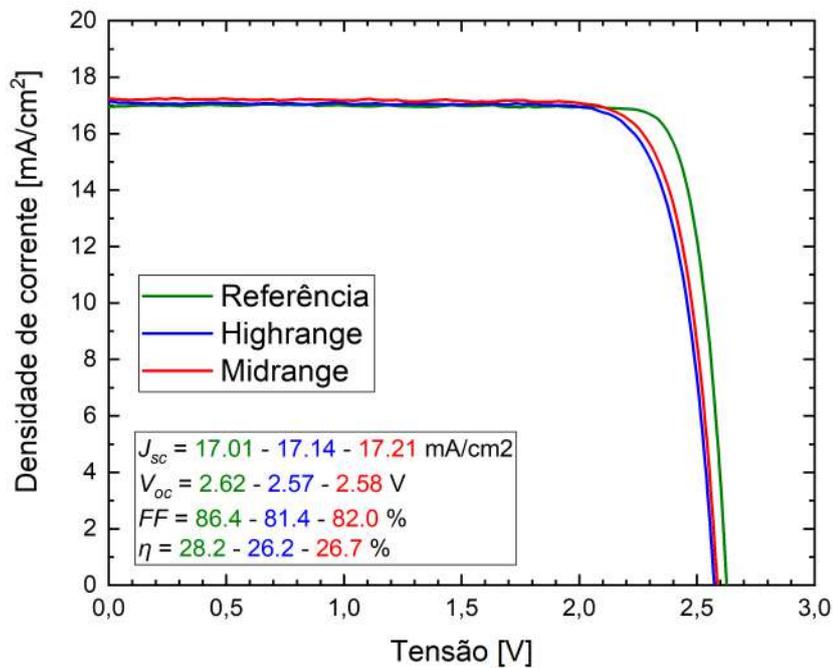


Figura 4.6: Comparação das curvas I-V das células solares crescidas nos diferentes substratos de Ge.

A variação em desempenho das células solares para os diferentes substratos é mostrada na Figura 4.7, onde as características  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$  e  $\eta$  são plotadas para todas as 12 células solares nos diferentes substratos. A distribuição entre todas as células é muito pequena para todos os substratos, indicando que os crescimentos e processamentos foram homogêneos. Novamente, no geral, as células crescidas no substrato *midrange* apresentam uma performance ligeiramente melhor do que as células crescidas no substrato *highrange*.

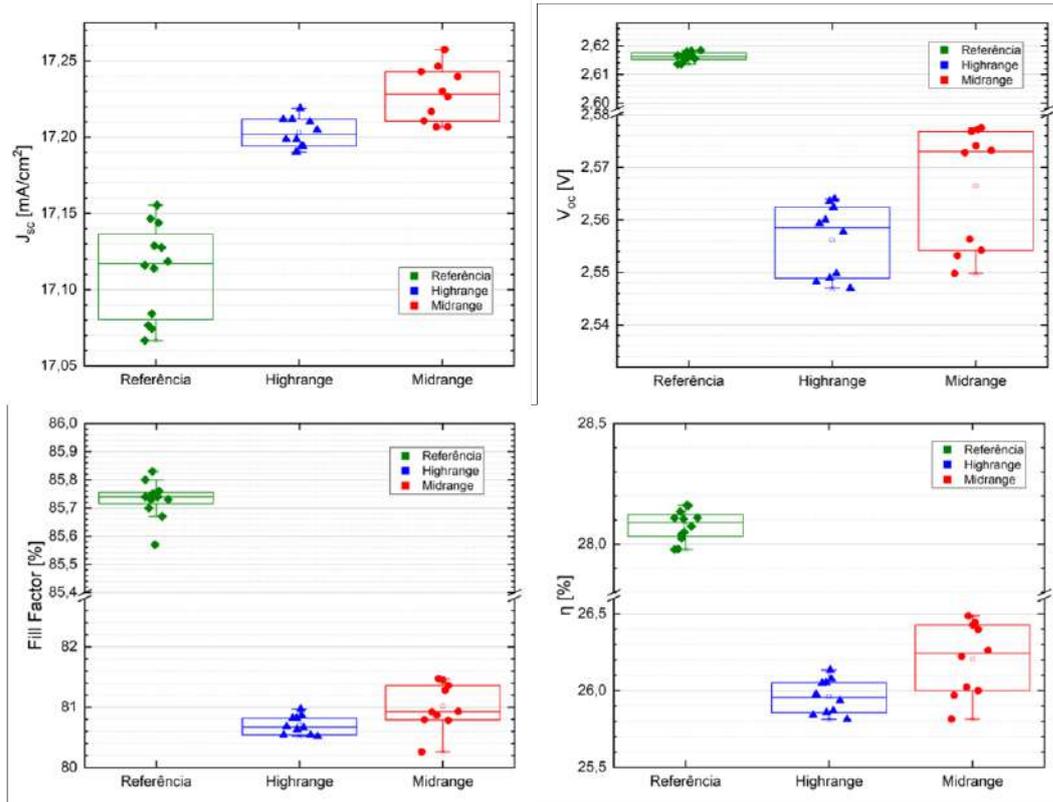


Figura 4.7: Distribuição dos parâmetros  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$  e  $\eta$  entre todas as células crescidas nos diferentes substratos

Finalmente, a eficiência quântica externa (EQE) das sub-células individuais crescidas nos diferentes substratos é plotada na Figura 4.8. Não é possível observar diferenças na EQE para as células J1 e J2 entre todas as variações de substrato. Entretanto, a EQE da J3 é reduzida para amostras *highrange* e *midrange*, particularmente na faixa de comprimento de onda menor desta sub-célula, entre aproximadamente 900 nm e 1100 nm. Nestes comprimentos de onda, a EQE reduzida é provavelmente causada por uma maior recombinação na superfície do emissor ou na interface entre o *front surface field* e o emissor desta sub-célula, pois é justamente nessa região que se encontra a superfície da célula de Ge, onde haviam inicialmente as marcas causadas pelo polimento, causando uma maior recombinação nessa região e, conseqüentemente, uma menor EQE.

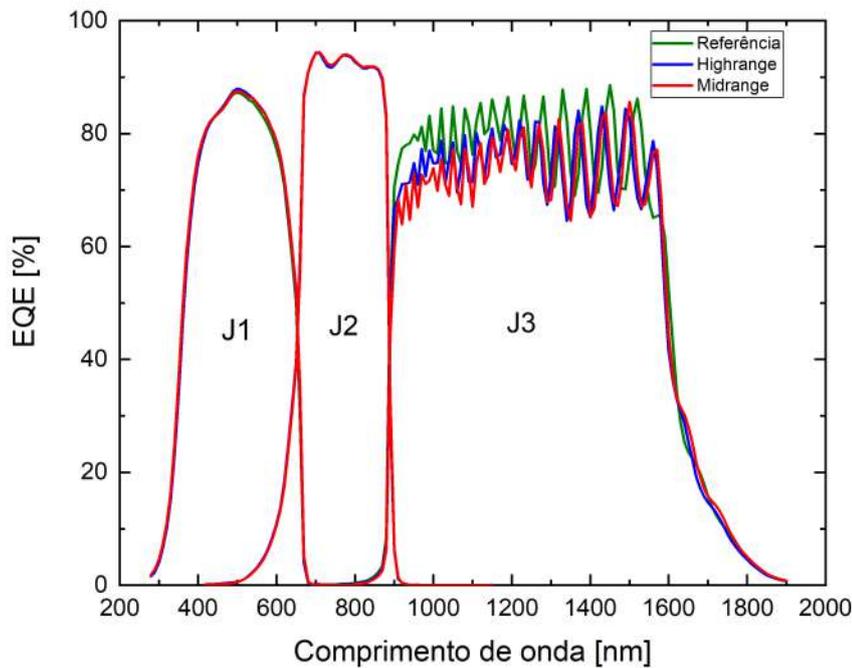


Figura 4.8: Comparação da eficiência quântica externa das células solares crescidas nos diferentes substratos

Como as células solares foram processadas na *AZUR Space* com o mesmo processamento que é feito em suas células comerciais, pode-se comparar as células solares de junção tripla desse trabalho com uma célula vendida pela *AZUR*. A tabela 4.1 apresenta os parâmetros de desempenho obtidos com as células solares de junção tripla desse trabalho com os parâmetros de desempenho da célula comercial de junção tripla *3G30C Advanced* da *Azur* (59). É possível observar que em todas as figuras de mérito, as células crescidas nesse trabalho apresentam valores inferiores aos valores para a célula da *Azur*. Como era esperado, a célula de referência foi a célula que mais se aproximou dos valores da célula da *Azur* com apenas  $J_{sc} = 0,22 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 80 \text{ mV}$ ,  $FF = 0,3\%$  e  $\eta = 1,3\%$  a menos que a célula *3G30C*. Portanto, se em crescimentos futuros for feita uma otimização da estrutura para que a célula crescida no substrato de referência alcance os mesmo parâmetros da célula da *Azur*, é possível fazer com que as células crescidas nos substratos *highrange* e

*midrange* também aumentem essas figuras de mérito. Ou seja, dependendo do valor final que possa ser alcançado na fabricação desses substratos, é possível que a perda de eficiência observada nesse trabalho possa ser compensada pelo baixo custo do substrato.

Tabela 4.1: Comparação dos parâmetros de desempenho das células solares crescidas com a célula comercial da *Azur Space* (3G30C Advanced).

	Referência	Highrange	Midrange	Azur 3G30C Advanced
$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	17,01	17,14	17,21	17,23
$V_{oc}$ (V)	2,62	2,57	2,58	2,7
$FF$ (%)	86,4	81,4	82	86,7
$\eta$ (%)	28,2	26,2	26,7	29,5

## 4.2

### Crescimento em substratos de germânio poroso

Para ter uma ideia da estrutura crescida nas amostras sobre PoGe, foi realizada inicialmente uma investigação no MEV. A figura 4.9 mostra uma imagem de MEV da seção transversal da heteroestrutura dupla de  $Al_{0,5}Ga_{0,49}In_{0,01}As/Ga_{0,99}In_{0,01}As$  crescida no substrato de PoGe. É possível observar na imagem as duas camadas de PoGe com diferentes níveis de porosificação (pequenos furos e grandes furos). Também a camada fina de Ge fechada na superfície após a reorganização pode ser vista abaixo das camadas depositadas de III-V. Este tipo particular de porosificação ainda não é adequado para o *lift-off*, mas sua influência no crescimento do III-V já pode ser avaliada. A imagem mostra claramente que o crescimento das camadas III-V não é influenciado pelas camadas porosas. Nenhuma propagação de defeitos pode ser observada nas camadas III-V dessa amostra.

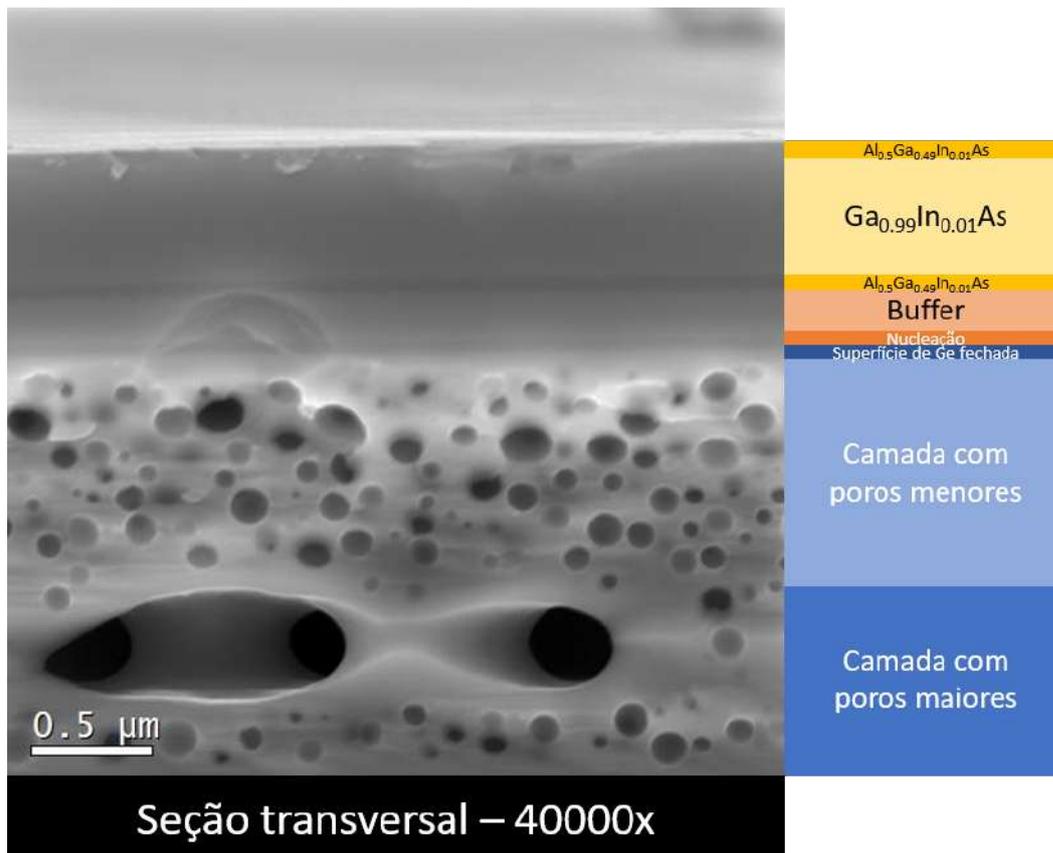


Figura 4.9: Imagem de MEV da Seção transversal da heteroestrutura dupla de Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.49</sub>In<sub>0.01</sub>As/Ga<sub>0.99</sub>In<sub>0.01</sub>As crescida sobre o substrato de Ge poroso

Para verificar a possível influência do substrato sobre a composição e espessura das camadas III-V, *rocking curves* com o HR-XRD foram feitas. A figura 4.10 mostra o padrão de difração da amostra crescida nos substratos de referência (preto) e PoGe (vermelho). As franjas à esquerda do pico da amostra depositada no substrato PoGe (curva vermelha) correspondem à mesma posição das franjas à esquerda do pico da amostra depositada no substrato de referência (curva preta), o que indica as mesmas composições e espessuras das camadas. Para ângulos maiores de 33° as franjas já não casam tão bem entre as amostras quando as franjas menores que 33°, é possível que haja uma mínima diferença em uma das 5 camadas crescidas, seja de composição ou de espessura. Porém simular essa estrutura se torna muito complicado devido às muitas variáveis envolvidas, e como as diferenças não foram muito grandes e nem em todos os ângulos, pode-se assumir que

as espessuras e composições foram praticamente mantidas. Entretanto, a intensidade geral do sinal de difração da amostra no substrato PoGe foi menor, provavelmente devido ao espalhamento difuso a partir das próprias camadas porosas. O padrão de franjas menos pronunciado para a amostra em PoGe pode ser causado pela menor intensidade geral (menor relação sinal/ruído) ou por interfaces ligeiramente mais rugosas. Resumindo, os resultados indicam fortemente que não há influência do substrato poroso nas composições ou espessuras das camadas de crescimento III-V. Portanto, nenhum impacto importante no crescimento do cristal foi causado pelo substrato de PoGe.

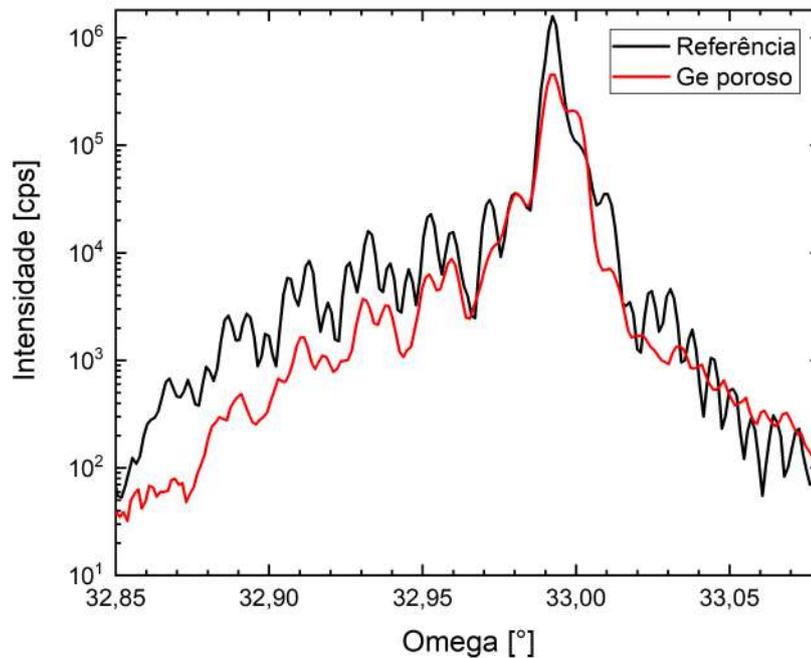


Figura 4.10: *Rocking curves* medidas por raio-x da heteroestrutura dupla crescida sobre o substrato de referência (curva preta) e sobre o substrato de Ge poroso (curva vermelha)

Como a análise de XRD não mostrou nenhuma influência significativa do substrato PoGe no crescimento do cristal III-V, imagens de AFM foram feitas para identificar possíveis defeitos na superfície das amostras. Na figura 4.11 pode-se observar imagens de AFM do substrato de referência *epiready*

(a), do substrato de Ge poroso (b) e da superfície de  $\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{As}$  crescida sobre o substrato de referência (c) e sobre o substrato de Ge poroso (d). As imagens de AFM de ambos os substratos antes da deposição apresentam superfícies com características diferentes, enquanto o substrato de referência (a) é completamente homogêneo, o substrato PoGe apresenta uma ondulação larga superficial (em torno de 400/500 nm), que pode ter sido causada pelo processo de recristalização da superfície. No entanto, a superfície ainda é muito lisa, com uma rugosidade RMS de 0,26 nm, praticamente sem diferença para o substrato de referência, com uma rugosidade RMS de 0,30 nm. O mesmo acontece ao comparar a superfície das amostras após o crescimento III-V: ambas as amostras mostram a mesma superfície esperada com degraus devido às condições específicas de crescimento e orientação de *misct* do substrato. A superfície da heteroestrutura dupla no substrato PoGe difere apenas por uma rugosidade RMS ligeiramente maior, 0,85 nm em comparação com a crescida no substrato de referência de 0,61 nm. A ondulação da superfície, já presente antes do crescimento III-V na figura 4.11b, ainda pode ser observada na figura 4.11d. Entretanto, defeitos superficiais não puderam ser observados nas imagens AFM.

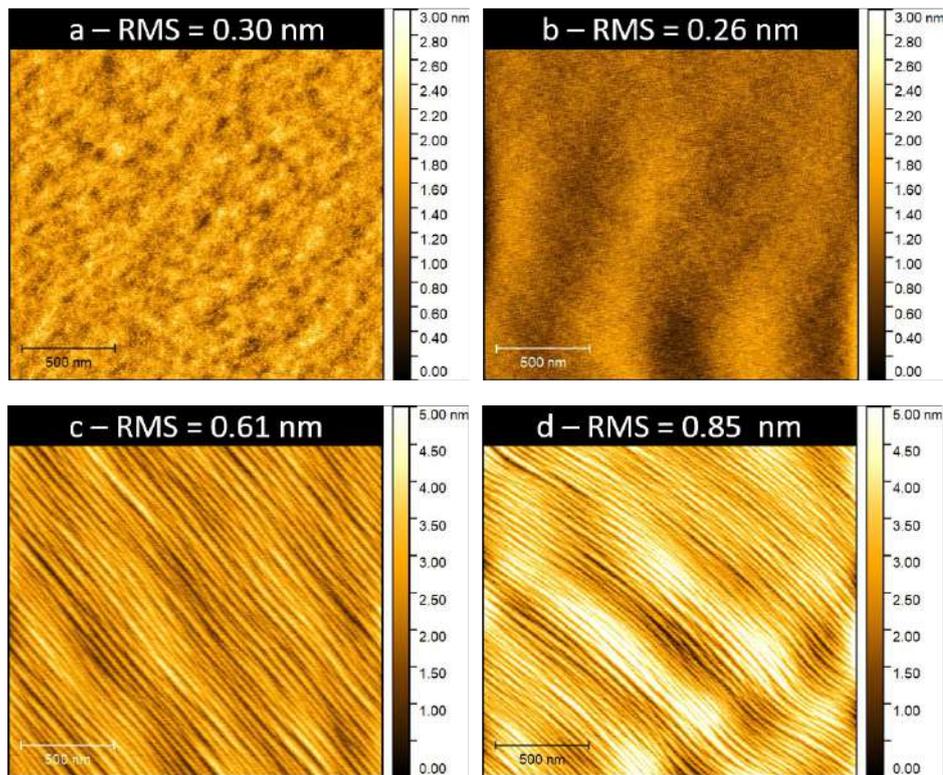


Figura 4.11: Imagens AFM sobre o substrato de referência *epiready* (a), sobre o substrato de Ge poroso (b) e da superfície de  $\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{As}$  crescida sobre o substrato de referência (c) e sobre o substrato de Ge poroso (d). Atenção para as diferentes escalas

Além das propriedades estruturais da superfície e do material *bulk* descritas acima, defeitos microscópicos como *threading dislocations* (TD) podem ser criados durante os processos de porosificação e *annealing*. Para quantificar a densidade de defeitos não-radiativos presentes nas camadas III-V, imagens de CL foram feitas. A figura 4.12 mostra as imagens de CL para as camadas III-V depositadas nos substratos de referência (a) e PoGe (b). A densidade de defeitos medida foi de  $4,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$  para a amostra em PoGe (b) e  $6,8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$  para a amostra no substrato de referência (a).

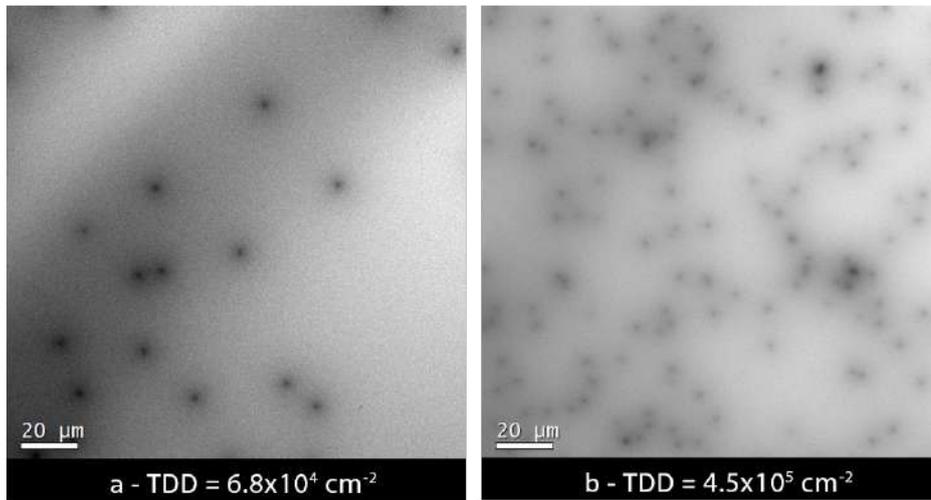


Figura 4.12: Imagens de catodoluminescência mostrando defeitos não-radiativos na heteroestrutura dupla crescida sobre o substrato de referência (a) e sobre o substrato de Ge poroso (b)

Para identificar o tipo dos defeitos observados nas imagens de CL, foram realizadas medidas adicionais de ECCI. A figura 4.13 mostra uma imagem ECCI da amostra crescida no substrato PoGe. Os únicos defeitos visíveis são os TDs (três pequenos pontos contrastados na imagem ampliada no canto superior direito). *Stacking faults*, *micro twins* ou outros tipos de defeitos estruturais não foram detectados. O padrão visível é causado pela rugosidade da superfície, que também pode ser observado nas imagens AFM (fig. 4.11b). Esta rugosidade não está correlacionada a nenhum defeito cristalino nas camadas III-V, pois já estava presente antes do crescimento. Portanto, a densidade de defeitos determinada com CL pode ser atribuída aos TDs. A diferença observada na densidade de TD (TDD) pode ser causada pelo acabamento superficial aplicado ao substrato PoGe (confidencial), que difere do processo *epiready* do substrato de referência feito pela empresa fornecedora. Este acabamento pode influenciar a desoxidação e subsequente nucleação dos materiais III-V na superfície do Ge. De toda forma, defeitos originários da camada reorganizada do filme de Ge poroso não podem ser excluídos. Porém, como visto anteriormente, densidades de discordâncias abaixo de  $1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$  não devem afetar o desempenho de

uma célula solar. Porém, como o valor medido foi de  $4.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ , é possível que células solares crescidas futuramente possam sofrer perdas em suas figuras de mérito (40).

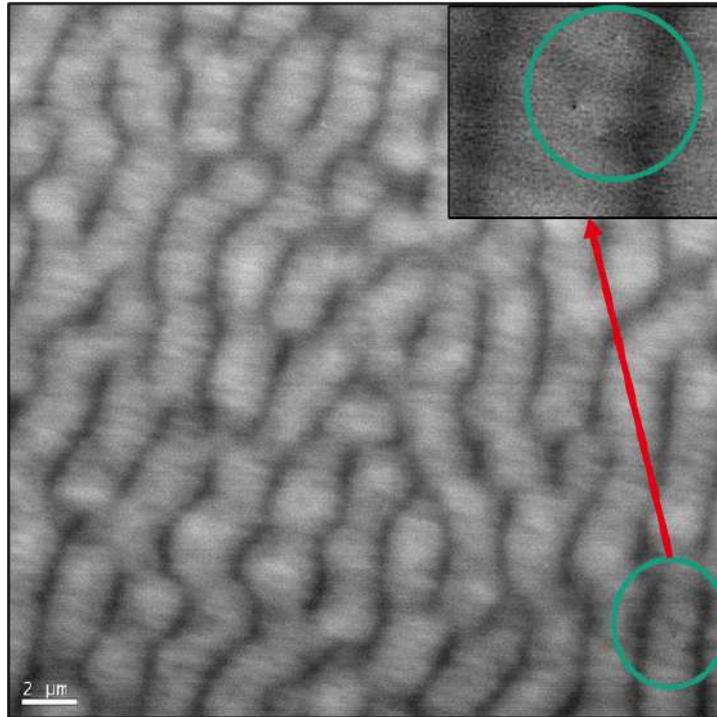


Figura 4.13: Imagem ECCI da superfície e interface da heteroestrutura dupla crescida sobre o substrato de Ge poroso mostrando *threading dislocations* encontrados

Para completar a análise da amostra crescida no substrato de PoGe, foram realizadas medições de TRPL. A figura 4.14. mostra um único decaimento exponencial monótono da PL para ambas as amostras, nos substratos de referência (curva preta) e no de PoGe (curva vermelha). O ajuste do decaimento exponencial revela um tempo de vida dos portadores minoritários em torno de 7,6 ns para ambas as amostras para um excesso de portadores de carga (EPC) de  $6 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ . O fato do tempo de vida dos elétrons nos dois substratos diferirem apenas discretamente, demonstra que uma alta qualidade do material opto-eletrônico III-V foi alcançada no substrato poroso. Os resultados mostrados nas figuras indicam o alto potencial dos substratos de PoGe para o crescimento de dispositivos III-V de alta qualidade.

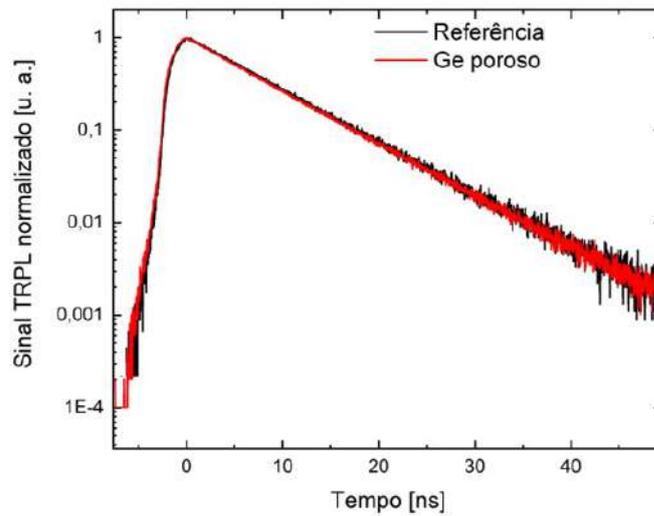


Figura 4.14: Medida de TRPL da heteroestrutura dupla crescida nos substratos de referência (curva preta) e Ge poroso (curva vermelha) para um excesso de portadores de carga de  $6 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ .

Infelizmente, a camada porosa de Ge precisa ser aprimorada e melhor desenvolvida, pois ainda não possui a quantidade de poros grandes (que formam galerias) necessária para o *lift-off*, o que ainda está em andamento no Fraunhofer ISE. Com isso nenhuma célula solar foi crescida sobre esses substratos ainda.

### 4.3 Crescimento em substratos de SiGe

Os substratos de SiGe, por terem sido projetados a partir de um substrato de Si e possuírem algumas camadas com diferentes parâmetros de rede, como visto na figura 2.4, podem apresentar uma densidade de defeitos em sua superfície muito maior se comparados aos substratos de Ge ou Si puro. Portanto, antes de crescer qualquer material nesses substratos, foram feitas algumas análises de suas superfícies. Uma primeira investigação foi feita por imagens de AFM, já que é uma técnica não-destrutiva que permite a análise da rugosidade da superfície e a detecção de possíveis defeitos. A figura 4.15 mostra imagens de AFM da superfície do substrato de SiGe antes de qualquer

crescimento em diferentes escalas,  $2 \mu\text{m}^2$  (a),  $5 \mu\text{m}^2$  (b),  $10 \mu\text{m}^2$  (c) e  $20 \mu\text{m}^2$  (d). Em todas as imagens é possível observar defeitos (círculos verdes). Os defeitos em formato de pontos são possivelmente *threading dislocations*, pois são defeitos gerados nas interfaces que sempre terminam na superfície de qualquer material. Já os defeitos observados em formato de linhas são provavelmente *misfit dislocations*, pois é possível observar os pontos mais escuros em suas extremidades que se parecem com o início de *threading dislocations* que irão se propagar em futuras camadas crescidas. Além disso, nas imagens de  $10 \mu\text{m}^2$  e  $20 \mu\text{m}^2$ , é possível observar o padrão hachurado, proveniente do *buffer* metamórfico (BM). Como o BM nesses substratos é um gradiente do parâmetro de rede do Si até o  $\text{Si}_{0.10}\text{Ge}_{0.90}$ , é gerada uma alta tensão ao longo das camadas do *buffer* que ao relaxarem geram uma rede de *misfit dislocations*, gerando esses padrões hachurados (60). Apesar dos defeitos, a rugosidade RMS da amostra em menor escala (a) apresenta valores abaixo de 1 nm, conforme esperado para substratos sem crescimento nessa escala de observação.

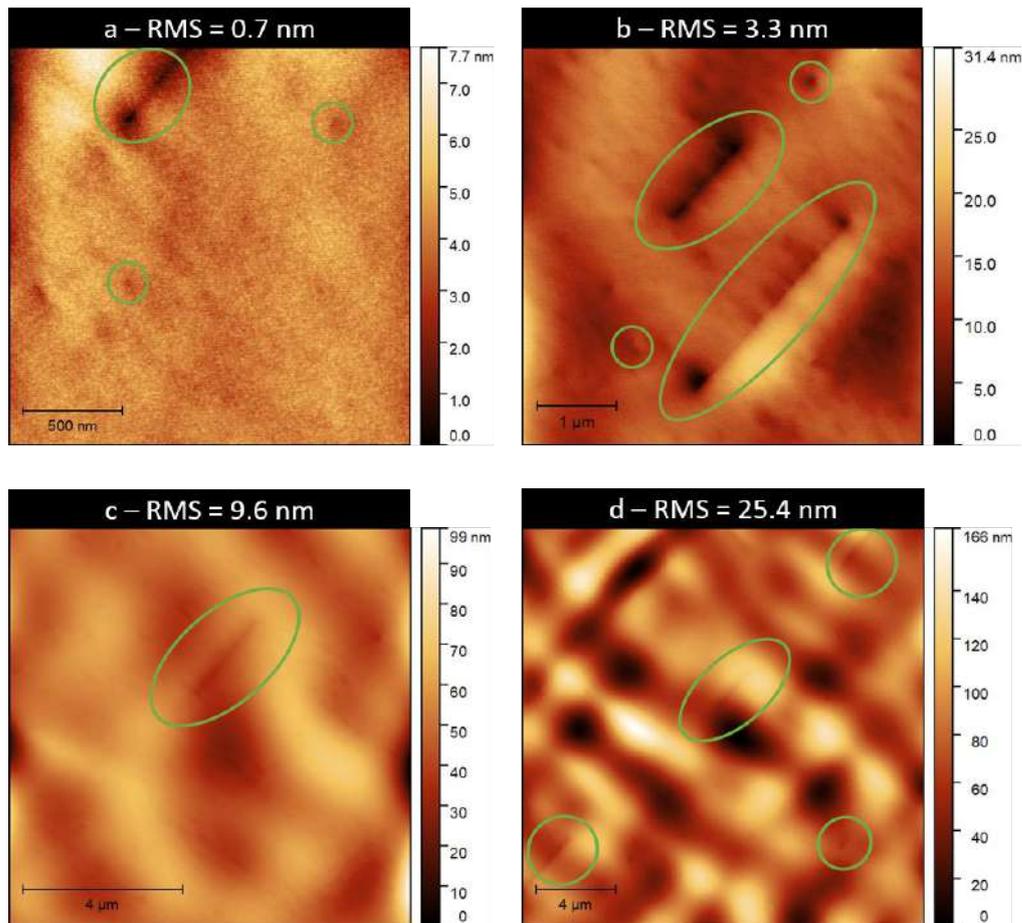


Figura 4.15: Imagens de AFM da superfície do substrato de SiGe antes de qualquer crescimento em diferentes escalas,  $2 \mu\text{m}^2$  (a),  $5 \mu\text{m}^2$  (b),  $10 \mu\text{m}^2$  (c) e  $20 \mu\text{m}^2$  (d). Os círculos verdes indicam defeitos encontrados.

Para analisar e calcular a densidade de defeitos observada com AFM, imagens de ECCI e MEV foram feitas. A figura 4.16 apresenta uma imagem de ECCI (a) e uma imagem de MEV (b) feitas na mesma posição no substrato. Alguns *threading dislocations* estão marcados com círculos vermelhos e *misfit dislocations* estão marcados com círculos verdes. Além disso, é possível observar que alguns dos defeitos estão presentes também na imagem de MEV, o que significa que esses defeitos começam em algum local da estrutura e terminam na superfície, portanto são definidos como *threading dislocations*, além disso são idênticos às das imagens de *threading dislocations* encontradas na literatura. A densidade de defeitos medida com ECCI foi em torno de  $2.7 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ , um valor alto que pode vir a causar problemas na eficiência de uma

célula solar. Todos os defeitos observados com AFM foram possíveis de serem observados com ECCI, como mostra a figura 4.19c-d, que apresenta imagens de ECCI e AFM em posições diferentes do substrato, mas com a presença de defeitos idênticos como identificado pelos círculos de mesma cor (azul e amarelo) nas duas figuras. Portanto, pode-se confirmar que os defeitos observados com AFM nas figuras 4.15a-d são de fato *threading dislocations* e *misfit dislocations*.

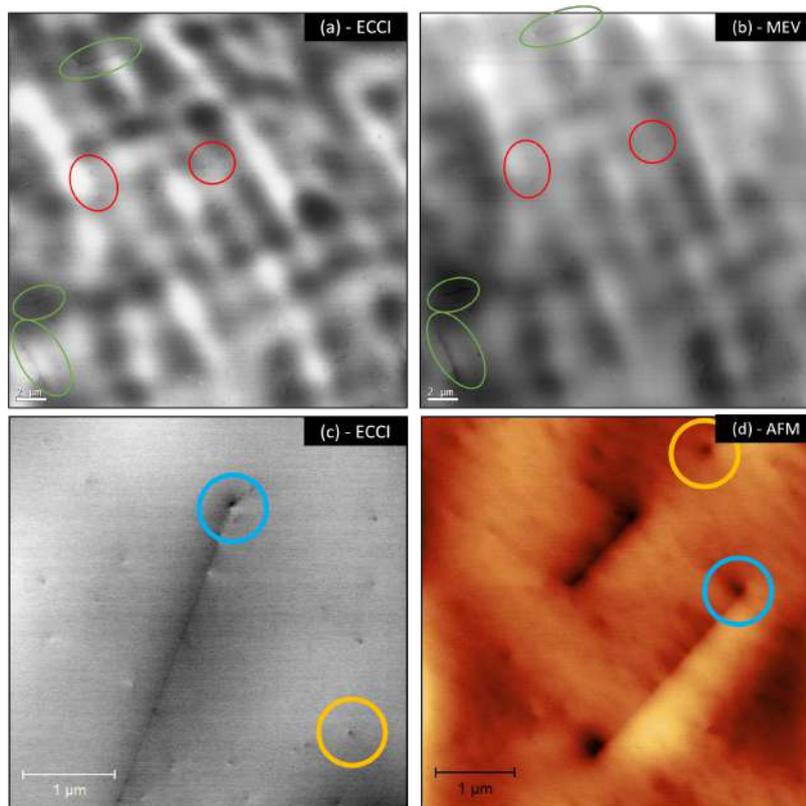


Figura 4.16: Imagens de ECCI (a) e de MEV (b) feitas na mesma posição no substrato. Círculos vermelhos são *threading dislocations* e círculos verdes são *misfit dislocations*. Imagens de ECCI (c) e AFM (d) mostrando defeitos idênticos mas em posições diferentes no substrato.

### 4.3.1

#### Amostras de nucleação de III-V em substratos de SiGe

Após investigar as superfícies dos substratos puros de SiGe, foi feito um teste de nucleação de III-V no substrato de SiGe (daqui para frente, essa amostra será chamada de amostra de nucleação) da mesma forma que se é feita

nos substratos de Ge. Informações completas acerca das etapas de nucleação de III-V sobre Ge não podem ser compartilhadas, mas uma das etapas é o crescimento de uma camada de um material contendo fósforo (P) (daqui para frente, essa camada será chamada de camada de nucleação). Como a difusão do P da camada de nucleação no substrato de SiGe é a responsável pela formação da junção *pn* da célula de SiGe, medidas de ECV foram feitas para analisar o perfil de dopagem e verificar se a junção *pn* foi de fato formada. A figura 4.17 apresenta o perfil de dopagem por profundidade na amostra de nucleação feito por ECV. Para fazer essa medida com maior precisão, a camada de nucleação foi removida com ácido clorídrico (HCl) e somente o restante da amostra foi medido. É possível observar o nível de dopagem *n*, causada pela difusão de fósforo no SiGe, começando em torno de  $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  e reduzindo até o nível de dopagem tipo *p*, em torno de  $4\text{-}5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Os dados ausentes, na interface entre o tipo *n* e o tipo *p* são devido a dificuldades nas medidas por consequência de uma corrosão não homogênea, porque a superfície do material é altamente rugosa e também porque a medida de dopagem *n* e de dopagem *p* são feitas de formas diferentes. Também é possível observar que o fósforo se difundiu profundamente no substrato de SiGe, em torno de 250 nm, formando uma junção *pn* e, portanto, sendo adequado para a produção de uma célula solar.

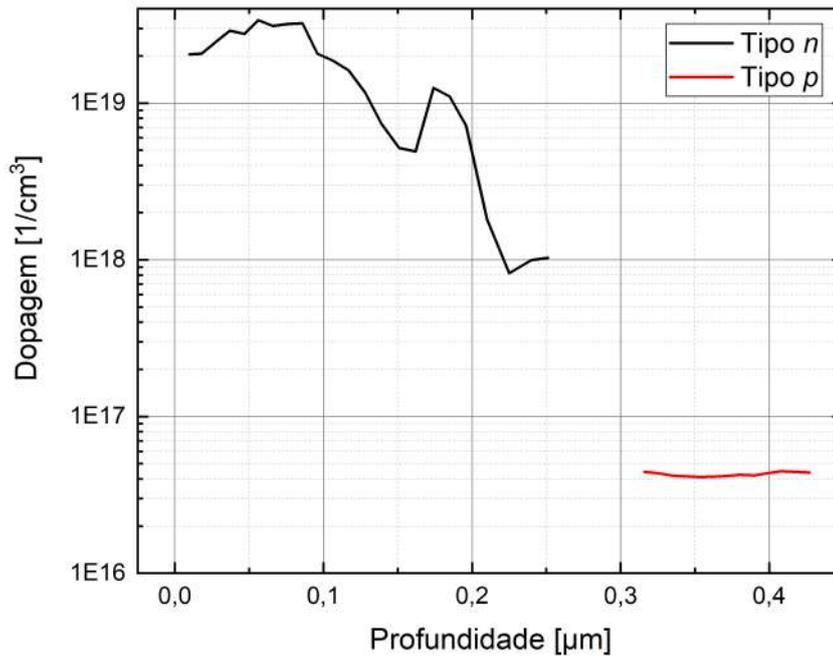


Figura 4.17: Perfil ECV da amostra de nucleação após a remoção da camada de nucleação com ácido clorídrico.

Além disso, foram feitas imagens de AFM da superfície da amostra de nucleação para investigar se a rugosidade RMS da superfície da camada de nucleação se alterou em relação à rugosidade RMS inicial observada na superfície dos substratos de SiGe antes das etapas de nucleação. A figura 4.18 apresenta imagens de AFM da superfície da camada de nucleação observada em diferentes escalas,  $2 \mu m^2$ ,  $5 \mu m^2$  e  $10 \mu m^2$ . É possível observar que os valores de rugosidade RMS aumentaram levemente em relação aos valores do substrato antes da nucleação, com exceção da imagem observada em  $5 \mu m^2$ , que praticamente dobrou de rugosidade, de 3.3 nm, antes das etapas de nucleação, para 6.3 nm após as etapas de nucleação. Ademais, não foram observados *threading dislocations* ou *misfit dislocations* na superfície dessa amostra. Porém, outros tipos de defeitos foram observados (círculos verdes). Aparentemente são defeitos volumétricos, sem formato específico (daqui para frente nesse trabalho, defeitos volumétricos, sem uma definição específica, serão

chamados de defeitos policristalinos).

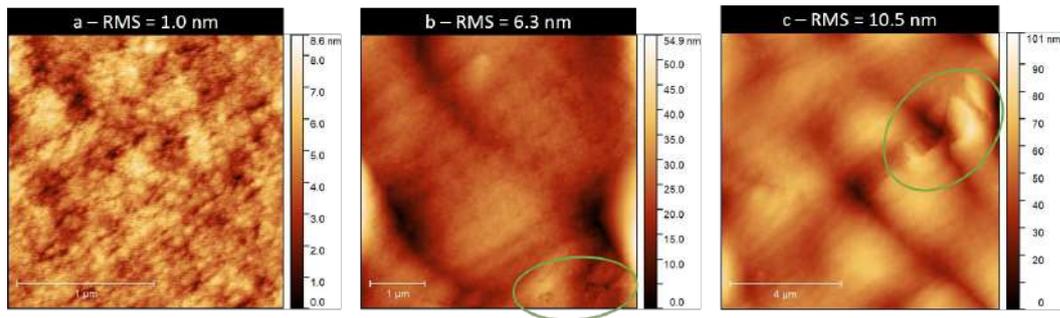


Figura 4.18: Imagens de AFM da superfície da camada de nucleação observada em  $2 \mu\text{m}^2$  (a),  $5 \mu\text{m}^2$  (b) e  $10 \mu\text{m}^2$  (c). Os círculos verdes indicam defeitos policristalinos encontrados.

Para investigar os defeitos volumétricos encontrados com AFM, determinar outros tipos de defeitos e fazer uma análise mais completa da superfície, optou-se por fazer imagens de ECCI e MEV nessas amostras de nucleação. A figura 4.19 apresenta imagens de ECCI e de MEV da amostra de nucleação em uma mesma posição da superfície. É possível observar os defeitos policristalinos encontrados anteriormente com AFM (círculos verdes). Esses defeitos aparentam ser totalmente aleatórios e sem formato definido. Além disso, é possível observar alguns defeitos que aparentam ser *threading dislocations* com ECCI e SEM (círculos vermelhos), porém eles se misturam com os outros defeitos policristalinos, dificultando a distinção entre eles e a contagem de sua densidade. Não foi observada a presença de *misfit dislocations*, o que indica que não houve a criação deste tipo de defeito pela camada de nucleação.

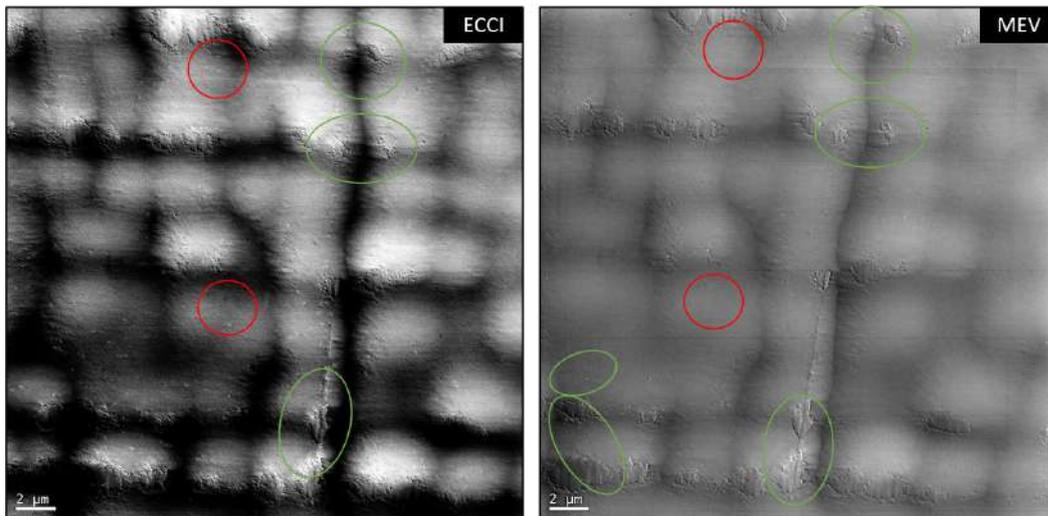


Figura 4.19: Imagens de ECCI e de MEV feitas na mesma posição na amostra de nucleação. Círculos vermelhos aparentemente são *threading dislocations* e círculos verdes são defeitos policristalinos

#### 4.3.2 Célula solar de junção única de SiGe

Apesar dos defeitos policristalinos gerados pela camada de nucleação no substrato de SiGe, as medidas de ECV mostraram que foi, de fato, formada a junção *pn* no substrato de SiGe, que é a característica principal para se obter uma célula solar funcional. Portanto, para prosseguir com o trabalho, foram crescidas as camadas de GaAsP-n casada (janela) e de GaAsP-n++ também casada (contato) necessárias para formar a estrutura completa da célula solar de junção única de SiGe que pode ser observada no esquema da figura 4.20.

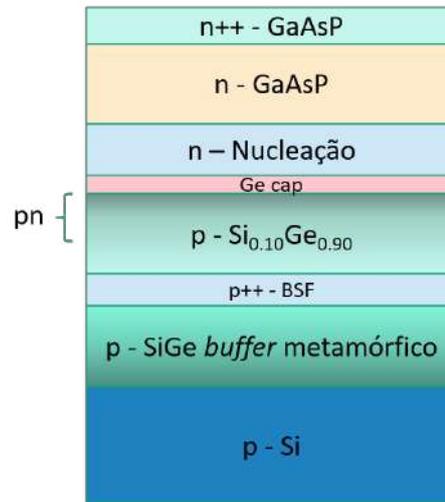


Figura 4.20: Estrutura da célula solar de junção única.

Sendo assim, essas amostras foram processadas em células solares de 4 cm<sup>2</sup> sem camada antirreflexiva (ARC) e caracterizadas por curvas I-V e EQE. A figura 4.21a apresenta as curvas I-V de 2 células de uma mesma amostra. Com as duas células conseguimos uma  $J_{sc}$  com aproximadamente 31.5 mA/cm<sup>2</sup> e uma  $V_{oc}$  de 0.233 V, resultando em um valor de  $FF$  de 42% e uma eficiência de 2.25%. É possível observar uma resistência paralela ( $R_p$ ) muito baixa provavelmente causada por uma alta densidade de defeitos. Também é possível observar uma alta resistência em série ( $R_s$ ), que pode estar ligada à resistência de contato da camada de GaAsP e possivelmente ao contato traseiro devido ao substrato de Si ser pouco dopado, aproximadamente  $1 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>, o que aumenta a resistência de contato e a concentração de portadores minoritários nessa região. O baixo valor da  $V_{oc}$  pode ser causado pela baixa passivação do contato traseiro devido à dopagem do BSF não ser alta o suficiente, uma vez que o BSF age como uma barreira impedindo a recombinação dos portadores minoritários na superfície traseira, aumentando a coleta desses elétrons e consequentemente aumentando a  $V_{oc}$  (11, 12). Além disso, esse baixo valor de  $V_{oc}$  pode ser causado pela alta densidade de defeitos dentro da camada ativa, em torno de  $3 \cdot 10^7$  cm<sup>-2</sup>, gerando centros de recombinação não-radiativa. A figura 4.21b mostra as curvas EQE também para as duas células. É possível

observar que ambas as células absorvem em uma ampla faixa de comprimento de onda, indo de 200 nm até 1600 nm, mas com baixa eficiência, em torno de 40% no seu ponto máximo. Essa baixa eficiência pode ser devida à falta de uma camada antirreflexo (ARC) e também às perdas devido às sombras causadas pelos contatos metálicos.

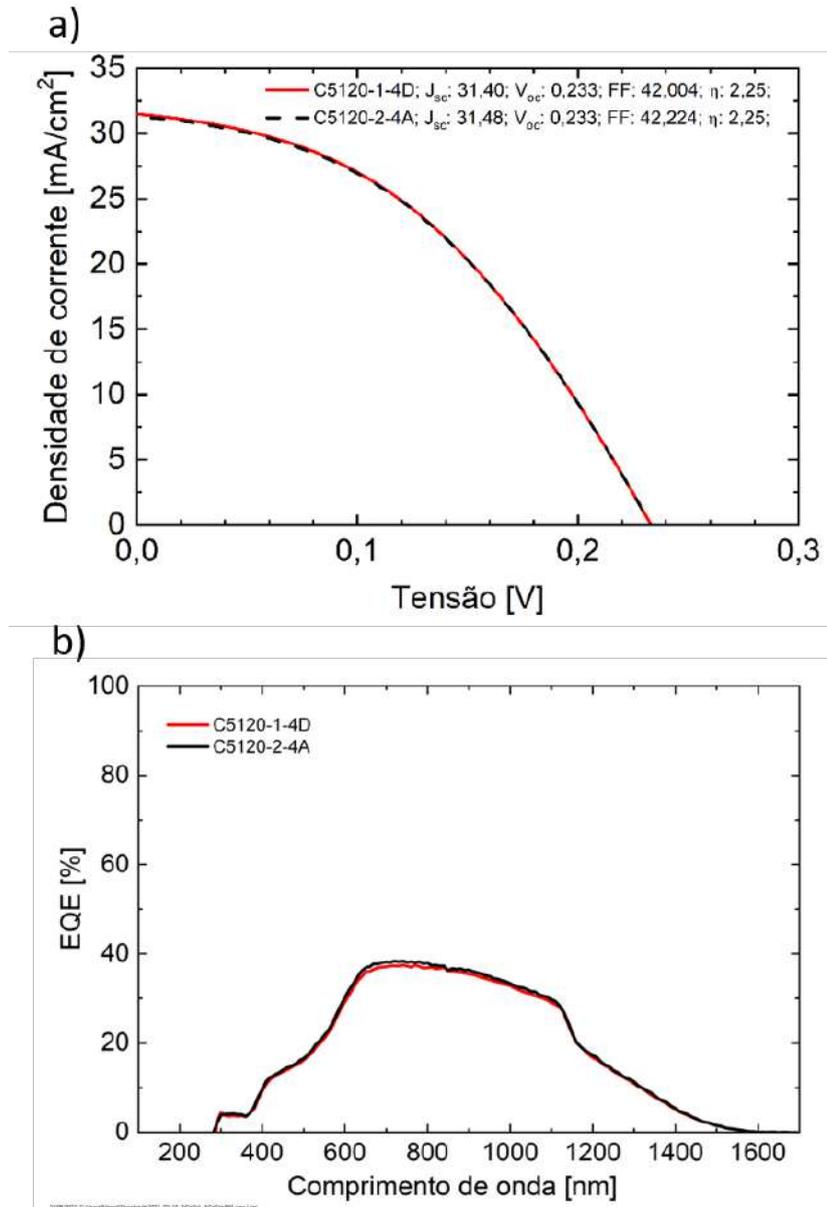


Figura 4.21: Curvas I-V e EQE das células solares de junção única.

### 4.3.3

#### Desenvolvimento de *buffer* metamórfico para célula solar de junção tripla

Para crescer uma célula solar de junção tripla, foi necessário desenvolver um *buffer* metamórfico para atingir o parâmetro de rede desejado (5.6531 Å), que corresponde ao parâmetro de rede casado do GaAs e do GaInP, que são os materiais para a segunda e a primeira junção, respectivamente. A escolha desses materiais como junções da célula solar foi feita, principalmente, porque para crescer uma estrutura totalmente nova demandaria mais tempo de crescimento, testes e simulações. Optando pelo uso desses materiais como junções, pode-se aproveitar experiências anteriores do crescimento de células solares de junção tripla. A figura 4.22 apresenta as duas principais opções para alcançar o parâmetro de rede mencionado da liga de  $\text{Si}_{0.10}\text{Ge}_{0.90}$  (linha vermelha) para o GaAs (ponto verde). A primeira opção seria usar um *buffer* de GaInP (linha azul) pois o GaInP é mais fácil de crescer em comparação com um material quaternário e também por ser mais transparente devido ao maior *bandgap*. Por outro lado, a segunda opção seria utilizar o *buffer* de AlGaAsP (área roxa) que, por ser um material quaternário, seria mais difícil de controlar a composição, mas que também teria a possibilidade de alcançar uma maior transparência apenas adicionando mais Al à composição da liga, o que aumentaria o *bandgap*.

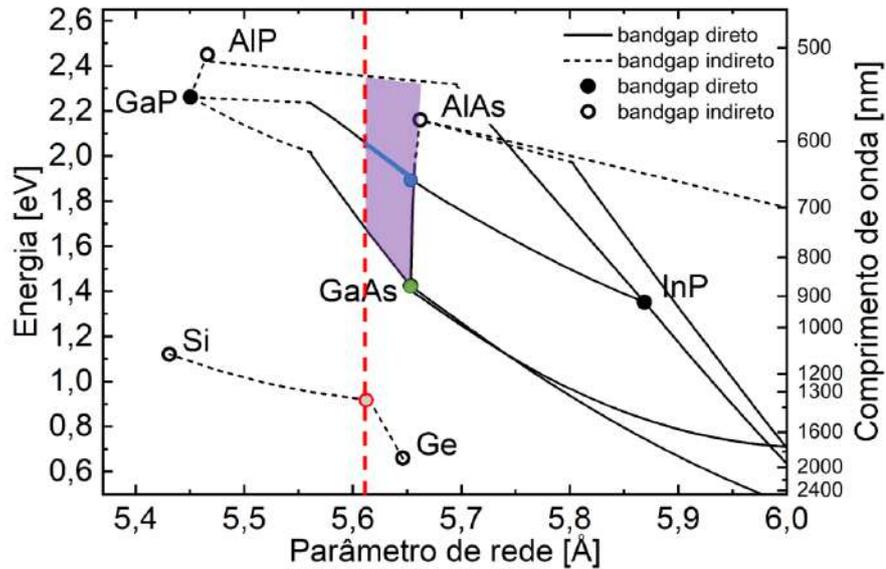


Figura 4.22: Opções de *buffer* metamórfico do parâmetro de rede do  $\text{Si}_{0.10}\text{Ge}_{0.90}$  para parâmetro de rede do GaAs.

A primeira tentativa de *buffer* metamórfico foi utilizando o GaInP, pois já haviam algumas receitas de crescimento deste material e por ser um material ternário é mais fácil de desenvolver a estrutura. Infelizmente, foram obtidas superfícies leitosas em todos os crescimentos. A Figura 4.23 mostra as curvas de sinal de refletância *in-situ* ao longo do tempo de crescimento para duas das amostras crescidas. É possível observar que após algum tempo o sinal cai fortemente indicando perda de refletância para as duas amostras, o que revela uma perda de cristalinidade da superfície, tornando-as impróprias para o crescimento de células solares.

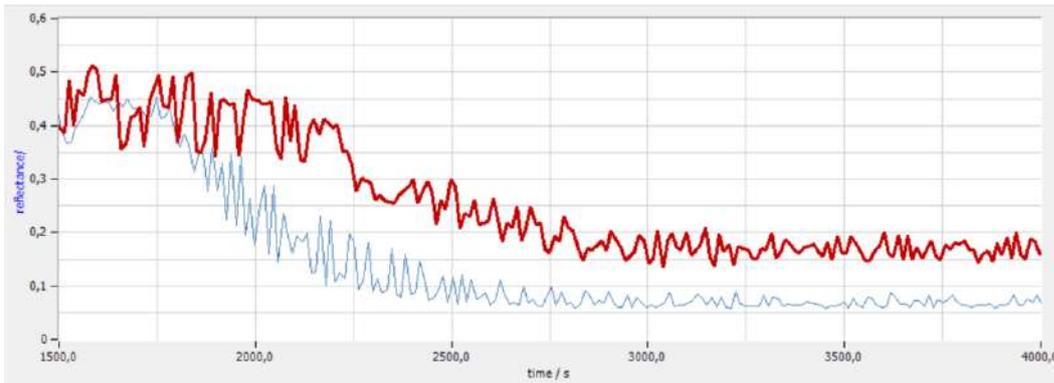


Figura 4.23: Medida de refletância *in-situ* das amostras de *buffer* metamórfico de GaInP.

Após os crescimentos sem sucesso do *buffer* metamórfico de GaInP, optou-se por testar o crescimento da segunda opção de *buffer* metamórfico (AlGaAsP) para alcançar o parâmetro de rede do GaAs. Algumas razões foram levadas em consideração para essa mudança de *buffers*; não havia muitos substratos de SiGe disponíveis para fazer múltiplos testes e também porque pode-se aproveitar experiências e receitas anteriores com *buffers* metamórficos de GaAsP, bastando adicionar um pouco de Al à liga para crescer *buffers* mais transparentes. Sendo assim, o *buffer* metamórfico de AlGaAsP foi crescido e logo no primeiro crescimento pode-se observar um sinal constante de refletância. A Figura 4.24 mostra a curva do sinal de refletância *in-situ* ao longo do tempo de crescimento para a primeira tentativa de crescimento do *buffer* metamórfico de AlGaAsP no qual é possível observar um sinal constante, indicando um material cristalino com uma superfície adequada para o posterior crescimento de células solares.

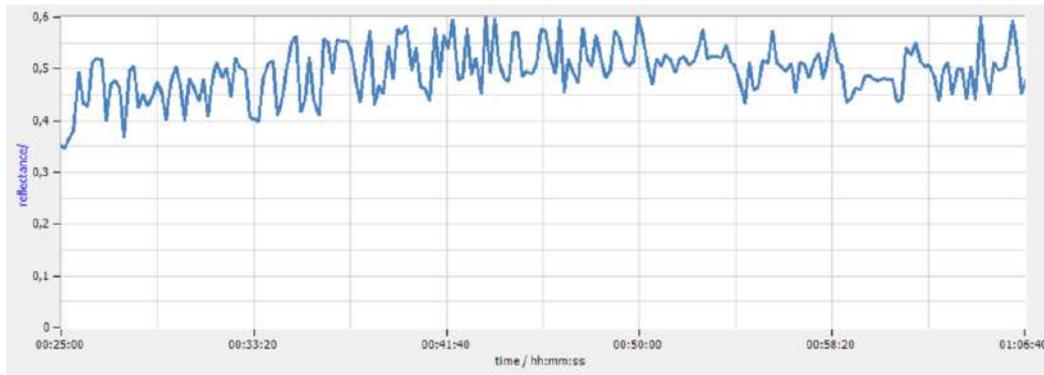


Figura 4.24: Medida de refletância *in-situ* das amostras de *buffer* metamórfico de AlGaAsP.

Para determinar as características da superfície, como rugosidade e possíveis defeitos, imagens de superfície do *buffer* de AlGaAsP foram feitas com AFM. A figura 4.25 apresenta imagens de AFM da superfície de AlGaAsP observadas em uma escala pequena ( $2 \mu\text{m}^2$  - a), em uma escala média ( $5 \mu\text{m}^2$  - b) e em uma escala maior ( $10 \mu\text{m}^2$  - c). É possível observar que a rugosidade RMS aproximadamente triplica da imagem (a - 1.9 nm) para a imagem (b - 6.3 nm) e mais que dobra de valor da imagem (b - 6.3 nm) para a (c - 14.7 nm). Além disso, nas imagens de média e grande escala, é possível observar defeitos volumétricos sem formato específico (círculos verdes). Não é possível afirmar que tais defeitos tem a mesma origem dos defeitos encontrados na amostra de nucleação, porém como são defeitos sem nenhum tipo de padrão, neste trabalho também serão chamados de defeitos policristalinos.

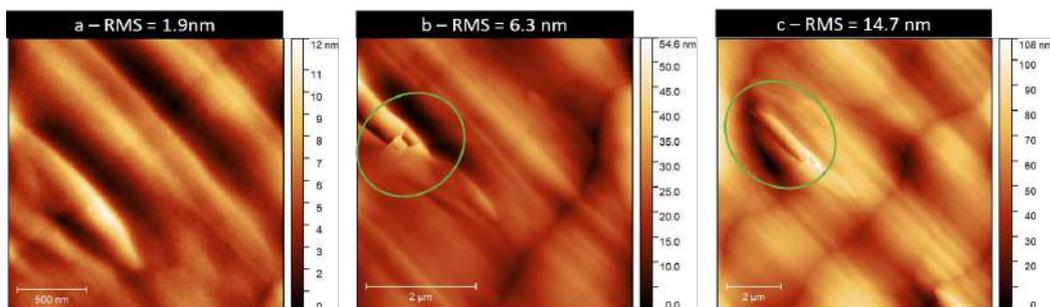


Figura 4.25: Imagens de AFM da superfície do *buffer* metamórfico de AlGaAsP observada em  $2 \mu\text{m}^2$  (a),  $5 \mu\text{m}^2$  (b) e  $10 \mu\text{m}^2$  (c). Os círculos verdes indicam defeitos policristalinos encontrados.

Para buscar identificar os defeitos observados com AFM, imagens de ECCI e MEV foram feitas. A figura 4.26 mostra imagens de ECCI e MEV feitas numa mesma posição da amostra. É possível observar os defeitos policristalinos (círculos vermelhos), encontrados com AFM, em ambas as imagens. É possível identificar alguns pontinhos que se parecem com *threading dislocations* "dentro" dos defeitos policristalinos, mas não é possível afirmar se são *threading dislocations* ou não, e portanto não é possível estimar a densidade de defeitos. Para identificar a existência de outros defeitos juntos a esses defeitos policristalinos seria necessário imagens de MET.

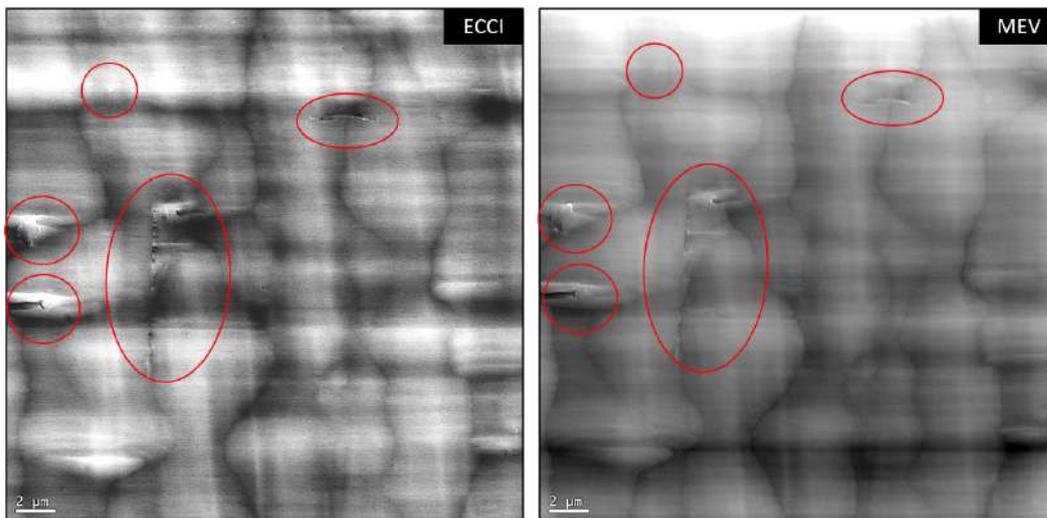


Figura 4.26: Imagens de ECCI e de MEV feitas na mesma posição da amostra de *buffer* metamórfico de AlGaAsP. Círculos vermelhos são defeitos policristalinos, visíveis nas duas imagens.

Para realizar uma análise apropriada do *buffer* metamórfico de AlGaAsP e seus efeitos nas camadas III-V subsequentes, foi crescida uma heteroestrutura dupla de  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$  em cima desse *buffer*. Primeiro foram realizadas imagens de AFM para verificar se a superfície se tornou mais rugosa que a superfície final do *buffer* metamórfico de AlGaAsP. A Figura 4.27 apresenta imagens de AFM da superfície da heteroestrutura dupla observadas em uma escala pequena ( $2 \mu\text{m}^2$  - a), em uma escala média ( $5 \mu\text{m}^2$  - b) e em uma escala maior ( $10 \mu\text{m}^2$  - c). É possível observar que a rugosidade RMS, quando

observada na escala de  $2 \mu m^2$ , aumenta da imagem de AFM da amostra de *buffer* metamórfico de AlGaAsP (fig. 4.25a - 1.9 nm) para a heteroestrutura dupla (3.3 nm). Em média escala a influência não foi tão significativa (de 6.3 nm na fig. 4.25b para 6.9 nm na fig. 4.27b). No entanto a diferença maior foi observada na imagem observada em larga escala, houve uma redução de 14.7 nm na fig. 4.25c para 11.9 nm na fig. 4.27c. Logo, após crescer uma heteroestrutura dupla sobre o *buffer* metamórfico de AlGaAsP houve um aumento local na rugosidade RMS da superfície, o que indica uma piora na qualidade cristalina. Além disso, foram observados defeitos em forma de linha em todas as imagens, possivelmente identificados como *misfit dislocations*, que não haviam sido observados anteriormente na superfície do *buffer* metamórfico de AlGaAsP, o que pode indicar relaxamentos devido a tensões na rede cristalina já presentes no crescimento do *buffer* metamórfico, uma vez que a heteroestrutura dupla foi crescida casada com a última camada do *buffer*. Ademais, é possível observar nas imagens de média e grande escala alguns defeitos volumétricos sem formato específico. Não é possível afirmar que tais defeitos tem a mesma origem dos defeitos encontrados na amostra de *buffer* antes do crescimento da heteroestrutura dupla, porém como são defeitos sem nenhum tipo de padrão, também serão incluídos como defeitos policristalinos. Como esses defeitos são grandes, da ordem de  $\mu m$ , e espalhados aleatoriamente na superfície da amostra é mais provável de encontrá-los nas imagens de área maior. Sendo assim, observa-se um aumento expressivo da rugosidade RMS nas imagens de 5 e 10  $\mu m^2$ , uma vez que nessas imagens aparecem um número maior de defeitos em relação a imagem em pequena escala e o software faz uma média dos desvios quadrática em relação à altura média da área da imagem para calcular o valor da rugosidade RMS.

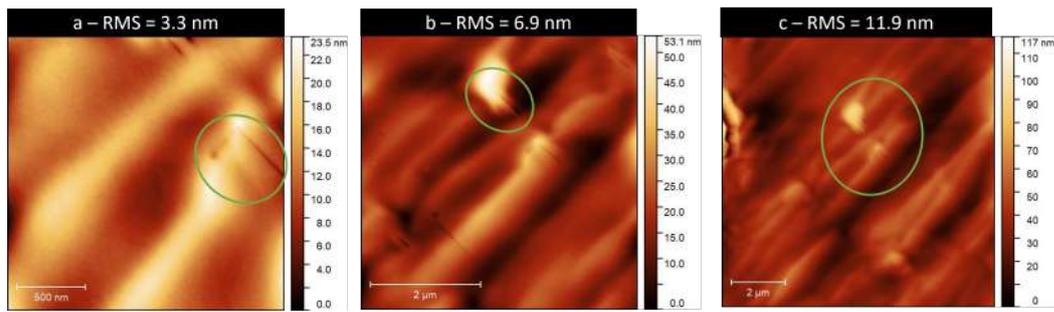


Figura 4.27: Imagens de AFM da superfície da heteroestrutura dupla de  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$  sobre o *buffer* metamórfico de  $\text{AlGaAsP}$  observada em  $2 \mu\text{m}^2$  (a),  $5 \mu\text{m}^2$  (b) e  $10 \mu\text{m}^2$  (c). Os círculos verdes indicam defeitos encontrados.

Para estimar a quantidade de defeitos gerados na heteroestrutura dupla, realizamos imagens de CL. A figura 4.28 apresenta imagens de CL e MEV na mesma posição. É possível observar que os pontos pretos mais fortes na imagem de CL correspondem aos mesmos pontos brancos na imagem de MEV (círculos vermelhos), o que significa que esses pontos escuros, por serem grandes demais (da ordem de microns), não podem ser *threading dislocations* (que são da ordem de dezenas de nanômetros), e sim os defeitos policristalinos observados com AFM. Portanto, só é possível estimar a densidade desses defeitos policristalinos que é  $3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ . As áreas cinzas são defeitos mais profundos na amostra que não podem ser quantificados.

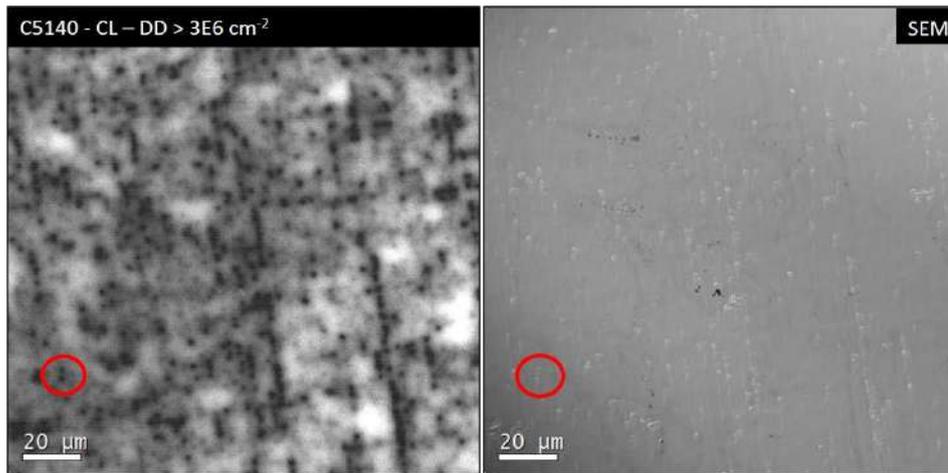


Figura 4.28: Imagens de CL e de MEV feitas na mesma posição da amostra de heteroestrutura dupla. Círculos vermelhos são defeitos policristalinos, visíveis nas duas imagens.

A investigação adequada dos defeitos foi feita por ECCI. A figura 4.29 mostra imagens de ECCI e de MEV feitas na mesma posição. Com as imagens de ECCI podemos observar dentro dos círculos laranjas os *threading dislocations* (pontos) e *misfit dislocations* (linhas). Além desses defeitos, também pode-se observar os defeitos policristalinos (círculos vermelhos) que foram observados com as imagens de CL. Como os *threading dislocations* se misturam com os defeitos policristalinos, a estimativa de sua densidade é inviável.



Figura 4.29: Imagens de ECCI e de MEV feitas na mesma posição da amostra de heteroestrutura dupla. Círculos vermelhos são defeitos policristalinos e os círculos laranjas são *threading dislocations* (pontos) e *misfit dislocations* (linhas).

#### 4.3.4 Crescimento de células solares de junção tripla

Após os testes com a heteroestrutura dupla, foram crescidas as células solares de junção tripla. A figura 4.30 apresenta a estrutura simplificada da célula solar de junção tripla utilizando o *buffer* metamórfico de AlGaAsP do parâmetro de rede do  $\text{Si}_{0,10}\text{Ge}_{0,90}$  até o parâmetro de rede do GaAs, uma célula de GaAs como junção intermediária e uma célula de GaInP como junção superior. Os substratos foram processados em células solares de  $4 \text{ cm}^2$  sem camada antirreflexiva (ARC) e suas propriedades foram caracterizadas por curvas I-V e EQE.

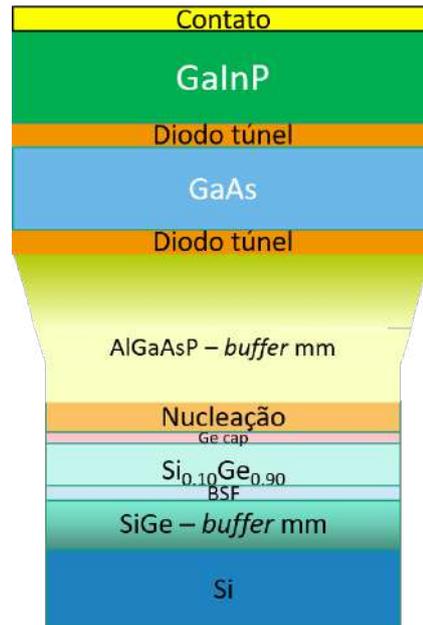


Figura 4.30: Estrutura da célula solar de junção tripla.

A figura 4.31a apresenta as curvas I-V da célula de junção tripla para duas células em substratos diferentes. A principal informação a observar é que foi possível obter numa primeira tentativa células de junção tripla funcionais pela primeira vez sobre esse tipo de substrato de SiGe. As duas células apresentaram curvas semelhantes, com diferenças relevantes apenas na  $V_{oc}$ , o que resultou em uma diferença de 0.7% na eficiência entre elas. Também é possível observar uma baixa  $R_p$  devido a uma alta densidade de defeitos já provenientes do substrato e amplificados com as camadas epitaxiais. A alta  $R_s$  é possivelmente causada pelo contato traseiro devido ao substrato de Si ter baixa dopagem, aproximadamente  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , o que aumenta a recombinação nos contatos. O mesmo efeito foi observado nas células de junção única de SiGe mencionadas anteriormente. Além disso, a baixa  $V_{oc}$  é causada pela alta densidade de defeitos em todas as células e também no substrato. E, assim como na célula de junção simples, a baixa  $V_{oc}$  pode ser causada pela baixa passivação do contato traseiro devido à dopagem do BSF não ser alta o suficiente, uma vez que o BSF age como uma barreira impedindo a recombinação dos portadores minoritários na superfície traseira, aumentando a coleta desses elétrons e, conseqüentemente,

umentando a  $V_{oc}$ . Apesar da receita do crescimento das duas células ter sido a mesma, as diferenças de  $V_{oc}$  entre as duas células pode ter sido causada por diferenças nas condições do reator entre um crescimento e outro, como uma deposição de materiais nas paredes do reator que podem ser absorvidas pelas amostras durante o crescimento. Além disso, essa diferença também pode ter sido causada por uma não homogeneidade dos substratos. Para identificar essas causas mais crescimentos precisariam ser feitos para comparar os resultados. A figura 4.31b apresenta curvas EQE para as duas células de junção tripla. As duas células apresentam os mesmos valores de EQE para a célula de GaInP (J1) e para a célula de GaAs (J2). Já para a célula de SiGe (J3), é possível observar um mesmo formato de curva, porém com um pequeno desvio para a direita para a amostra C5146 (curva preta). Esse desvio no EQE da J3 pode estar relacionado à diferenças entre os substratos de SiGe (substratos não homogêneos). Para entender melhor essa diferença, outras células precisariam ser crescidas. Além disso, a baixa EQE das células é devida à falta de uma camada antirreflexo (ARC) e também às perdas devido às sombras causadas pelos contatos metálicos.

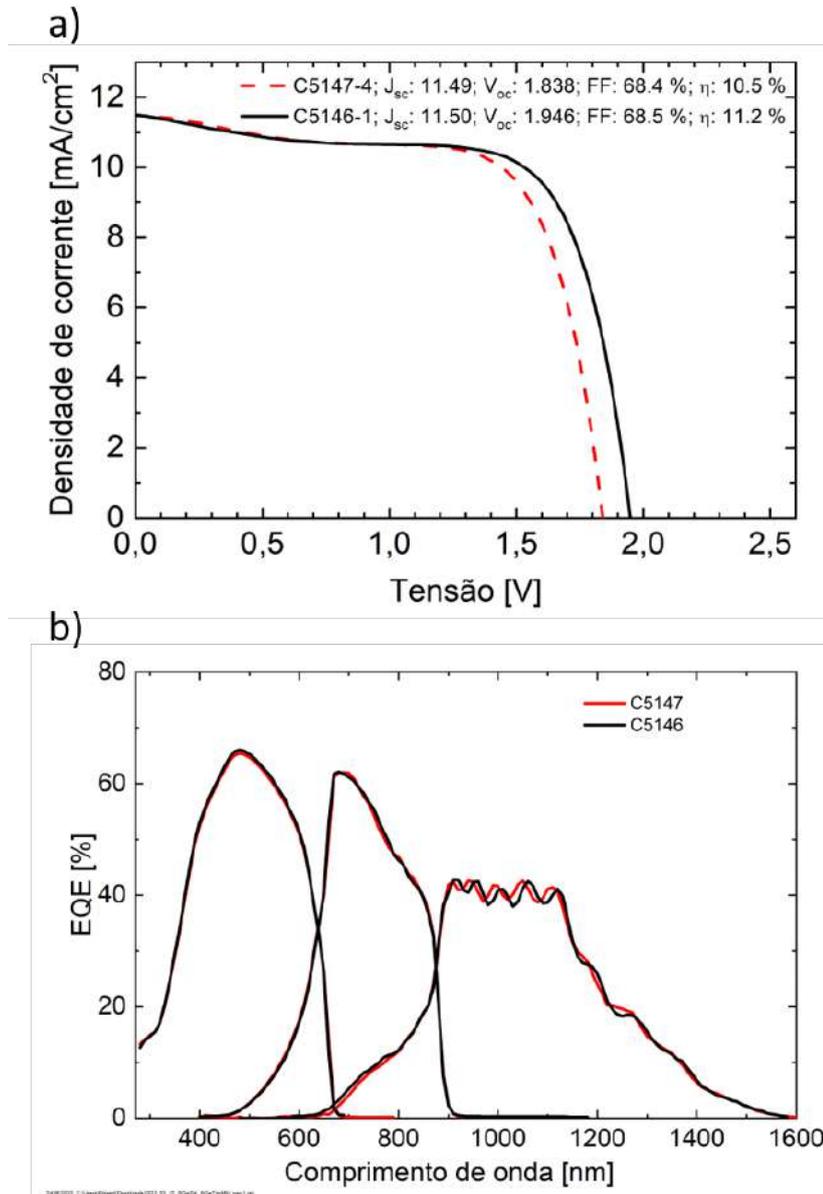


Figura 4.31: Curvas I-V e EQE das células solares de junção tripla.

Para verificar a origem dos defeitos volumétricos (que ao longo do texto foram chamados de defeitos policristalinos) encontrados nas amostras crescidas nos substratos de SiGe, foram feitas algumas análises no MEV da célula de junção tripla. A figura 4.32 mostra a imagem de MEV da célula solar de junção tripla após o processamento. É possível observar defeitos volumétricos superficiais (pontinhos brancos) que provavelmente tem a mesma origem dos outros defeitos policristalinos detectados nas outras amostras com diferentes estruturas. Além disso, é possível observar defeitos ainda mais pronunciados

(círculos vermelhos) que não haviam sido detectados antes.

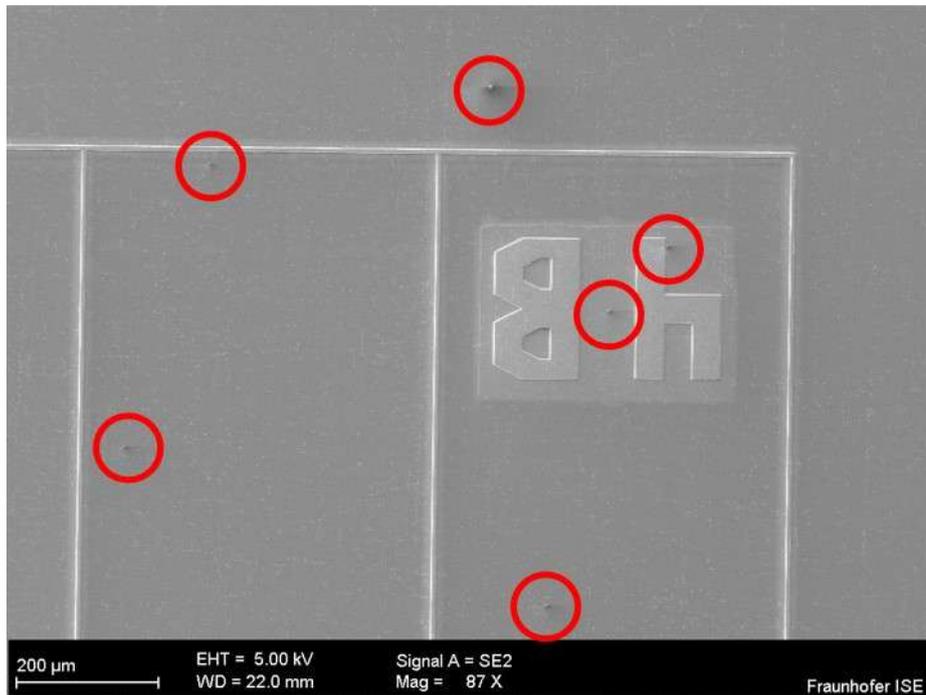


Figura 4.32: Imagem de MEV da célula solar de junção tripla. Círculos vermelhos indicam defeitos maiores em relação aos defeitos que já foram observados com outras técnicas (pontinhos brancos)

Finalmente, para verificar de qual parte da estrutura esses defeitos são provenientes, foi realizado um corte com o *focused ion beam* (FIB) na célula solar de junção tripla, no local onde existe um defeito volumétrico, e foi feita uma imagem de MEV deste corte, como pode ser visto na figura 4.33. É possível observar que os defeitos são visíveis até mesmo nos contatos metálicos. O corte de FIB mostra como a estrutura é afetada por defeitos (círculo vermelho) ao longo do crescimento. É possível observar que o defeito já estava levemente presente no substrato de SiGe (círculo azul) e foi amplificado após o *buffer* metamórfico, por ser uma camada altamente tensionada devido aos parâmetros de rede diferentes dos anteriores. Portanto, podemos concluir que os defeitos policristalinos identificados em todas as amostras tem a mesma origem. Sendo assim, para evitar o surgimento desses defeitos seria necessário que os substratos de SiGe fossem fabricados com uma densidade menor de

defeitos e, talvez, para o crescimento de uma célula solar de mais de uma junção, teria sido melhor crescer as junções casadas com o substrato, evitando o uso do *buffer* metamórfico.

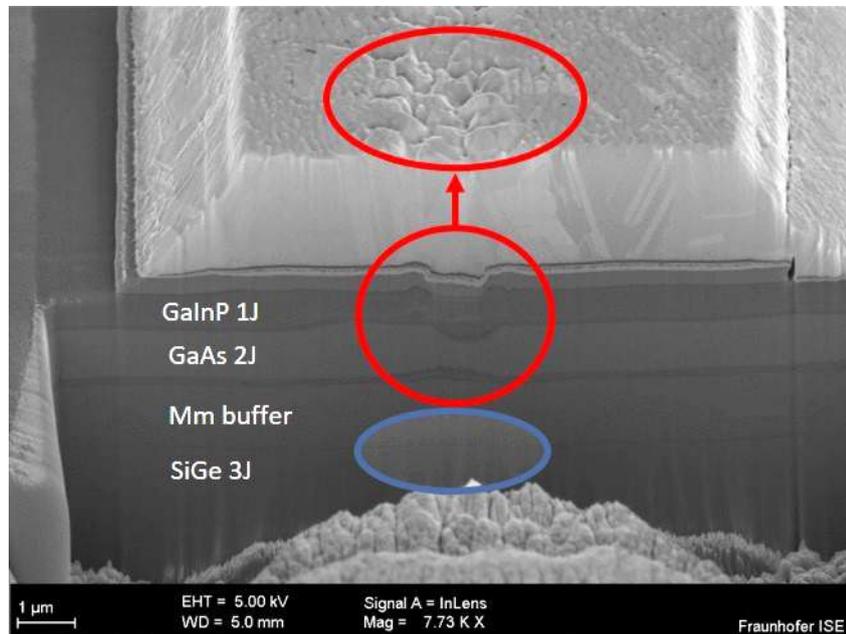


Figura 4.33: Imagem de MEV da célula solar de junção tripla após corte com FIB. Círculo azul indica a origem dos defeitos no substrato e os círculos vermelhos indicam os defeitos sendo amplificados no *buffer* metamórfico e se propagando até o metal de contato do topo da célula solar

## 5 Conclusões

O objetivo desse trabalho foi crescer materiais III-V e células solares sobre substratos de Ge obtidos com diferentes tecnologias, analisar e comparar suas propriedades com materiais III-V e células solares crescidas sobre substratos de Ge convencionais (GeCon), e também testar o crescimento de células solares sobre substratos de SiGe, que utilizam menos quantidades de Ge que um substrato puro de Ge. Para isso foram crescidas heteroestruturas duplas de  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.49}\text{In}_{0.01}\text{As}/\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{As}$ , e suas propriedades foram avaliadas com AFM, CL e ECCI. Além disso, para as amostras crescidas sobre os substratos porosos, medidas adicionais de XRD e TRPL foram feitas. Sobre os substratos alternativos com diferentes acabamentos de superfície também foram crescidas células solares de junção tripla, que foram processadas e caracterizadas por curvas de corrente por tensão (I-V) e eficiência quântica externa (EQE). Além disso, sobre os substratos de SiGe, foram feitos testes de nucleação de materiais III-V, foram crescidas células solares de junção simples e também testes de *buffer*s metamórficos de GaInP e AlGaAsP e células solares de tripla junção. Essas amostras foram avaliadas com AFM, CL, ECCI e ECV, e para as células solares foram feitas curvas I-V e EQE.

Para a amostra crescida sobre o substrato poroso, a superfície parece idêntica, porém com uma rugosidade média RMS levemente maior em comparação com a amostra crescida no substrato GeCon. As imagens de CL revelaram uma densidade de defeitos cerca de uma ordem de magnitude maior para a amostra sobre o substrato poroso ( $4.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ) em comparação com a amostra sobre o substrato GeCon ( $6.8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$ ). Medidas adicionais de ECCI identificaram esses defeitos como *threading dislocations*, sem a presença de

outros defeitos cristalinos. Medidas de XRD e TRPL também não permitiram identificar mudanças significativas entre as amostras, indicando uma qualidade cristalina ideal para o crescimento de células solares de alta eficiência.

Para as amostras crescidas sobre os substratos de superfície com menos etapas de acabamento superficial, a superfície das amostras apresentou uma rugosidade RMS quase idêntica à da superfície da amostra crescida no substrato GeCon, quando observada em uma escala menor ( $2 \mu m^2$ ). Quando observados em uma escala maior ( $10 \mu m^2$ ), as amostras sobre os substratos alternativos apresentaram uma rugosidade RMS superficial até 4 vezes maior em relação à amostra sobre o substrato GeCon, devido às grandes marcas de polimento já presentes na superfície antes do crescimento. As imagens de CL revelaram uma densidade de defeitos até quase uma ordem de magnitude maior para a amostra sobre o substrato alternativo de superfície mais rugosa, *basic* ( $1.2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ), em comparação com a amostra sobre o substrato GeCon ( $4.3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$ ). Medidas adicionais de ECCI também permitiram identificar os defeitos desses substratos como *threading dislocations*. Outros defeitos cristalinos não foram observados. Além disso, as curvas de I-V das células solares de junção tripla com substratos alternativos apresentaram uma tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) 50 mV menor em comparação com a célula sobre substrato GeCon. A corrente permaneceu a mesma para todas as células. A figura de mérito que sofreu a maior redução com o uso de substratos alternativos foi o *fill factor* passando de 86.4% para 81.4%, resultando em uma queda na eficiência total relativa ( $Eff_{TR}$ ) da célula solar de 7%.

Em relação aos substratos de SiGe, antes de qualquer crescimento uma alta densidade de defeitos foi medida com ECCI, aproximadamente  $2.7 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ , apesar da baixa rugosidade RMS de 0.7 nm observada em pequena escala por AFM. Essa alta densidade de defeitos pode causar reduções na eficiência de células solares por agirem como centros de recombinação não-radiativa. Os defeitos observados com AFM e ECCI antes do crescimento foram *threading* e

*misfit dislocations*, além do padrão hachurado em toda a superfície devido ao *buffer metamórfico* de Si até  $\text{Si}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}$ . Os testes de nucleação de III-V sobre SiGe foram bem sucedidos, pois além de manter a baixa rugosidade RMS da superfície, de 0.7 nm antes da nucleação para 1 nm após a nucleação, também obteve-se uma junção *pn* a partir da difusão de P no substrato por uma das etapas da nucleação. Com a obtenção da junção *pn*, foram crescidas camadas de contato e células de junção simples foram processadas. A partir das curvas *I-V* dessas células, conseguimos obter uma  $J_{sc}$  de 31.48 mA/cm<sup>2</sup>, uma  $V_{oc}$  de 0.233 V, um *FF* de 42.22% e uma eficiência de 2.25%. Além disso, foi medida uma EQE em torno de 650 nm de aproximadamente 40% no seu máximo.

Para poder crescer células solares de junção tripla sobre os substratos de SiGe com a junção do meio de GaAs e a do topo de GaInP, foi necessário o desenvolvimento de um *buffer* metamórfico (bmm) a partir do parâmetro de rede do  $\text{Si}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}$  até o parâmetro de rede do GaAs. A primeira tentativa de bmm utilizando GaInP não deu certo, houve uma perda de cristalinidade da amostra durante o crescimento, que pode ser observada *in-situ* por medidas de refletância da superfície. A segunda tentativa de bmm foi utilizando AlGaAsP e logo no primeiro crescimento foi obtida uma superfície cristalina. Porém, houve um aumento na rugosidade RMS observada em pequena escala de 1 nm após a nucleação em SiGe para 1.9 nm após o crescimento do bmm, além da aparição de defeitos volumétricos sem padrão observados com AFM e ECCI. Para investigar a influência do bmm de AlGaAsP nas camadas subsequentes, foram crescidas heteroestruturas duplas de  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$  acima do bmm. Com essas novas amostras, a rugosidade RMS observada em pequena escala aumentou muito, para 3.3 nm. Além disso, foram encontrados *threading* e *misfit dislocations* e defeitos volumétricos em grande parte da superfície. Com imagens de CL foi estimada a densidade de defeitos volumétricos em  $3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ , densidade suficiente para reduzir a eficiência de células solares.

Finalmente, células solares de junção tripla de SiGe/GaAs/GaInP foram

crescidas e processadas. Com as curvas I-V conseguimos obter uma  $J_{sc}$  de 11.5 mA/cm<sup>2</sup>, uma  $V_{oc}$  de 1.838 V, um  $FF$  de 68.5% e uma eficiência de 11.2%. Além disso, foi medida uma EQE de aproximadamente 65% para a junção de GaInP, 62% para a junção de GaAs e 42% para a junção de SiGe, em seus respectivos máximos.

Apesar de leves diferenças nos valores de rugosidade RMS e na densidade de defeitos em relação às amostras crescidas no substrato GeCon, obteve-se sucesso nos crescimentos em todos os substratos alternativos. Em relação às células solares em substratos com menos etapas de acabamento, uma redução de 7% na  $Eff_{TR}$  (comparado com a célula solar em substratos GeCon) para um primeiro teste é um valor aceitável, e que pode vir a ser melhorado com mais testes no futuro. Infelizmente para os substratos porosos não foi possível produzir uma célula solar, pois os poros do substrato ainda não estão propícios para um *lift-off* adequado. Infelizmente, os substratos de SiGe já apresentavam uma alta densidade de defeitos antes do crescimento, o que pode ter influenciado os baixos valores de eficiência das células de junção simples e das células de junção tripla. Além disso, essas células foram processadas sem camada antirreflexiva, o que diminui a penetração de luz na amostra e reduz a absorção dos fótons. Porém, foi a primeira vez na literatura que células de junção tripla funcionais com SiGe sendo a junção de baixo foram produzidas.

Contudo, todos esses resultados levam a uma perspectiva otimista e proporcionam um vislumbre para um futuro com células solares mais baratas e que utilizem menos Ge do que se é usado atualmente. Além disso, para trabalhos futuros espera-se crescer células solares em novos conjuntos de substratos de Ge com camada porosa e com *lift-off* mecânico funcional. Ainda, testes de radiação devem ser feitos nas células solares de SiGe para determinar se suas propriedades serão mantidas após serem submetidas à radiação similar à solar em AM0, o que definirá se serão células solares propícias para dispositivos espaciais.

## Referências bibliográficas

- [1] ROSENBERG, E. **Germanium: environmental occurrence, importance and speciation.** *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 8:29–57, 2009.
- [2] CLAYS, C.; SIMOEN, E. **Germanium-Based Technologies: From Materials to Device.** Elsevier, 1ª edition, 2007.
- [3] VAN HOOFF, G.; SCHURMANS, M.; ROBERTZ, B.; MÉNARD, J.; DESSEIN, K. **Moving towards sustainable germanium sourcing evaluated by means of life cycle assessment.** *Journal of Sustainable Metallurgy*, 6:333–343, 2020.
- [4] MOSKALYK, R.R.. **Review of germanium processing worldwide.** *Minerals Engineering*, 17:393–402, 2004.
- [5] BUMBA, J.; DYTRYCH, P.; FAJGAR, R.; KASTANEK, F.; SOLCOVA, O. **Total germanium recycling from electronic and optical waste.** *Industrial Engineering Chemistry Research*, 57:8855–8862, 2018.
- [6] DEPUYDT, B.; THEUWIS, A.; ROMANDIC, I. **Germanium: From the first application of czochralski crystal growth to large diameter dislocation-free wafers.** *Materials Science in Semiconductor Processing*, 9:437–443, 2006.
- [7] REZENDE, S. **Materiais e Dispositivos Elétricos.** Livraria da Física, São Paulo, 2ª edition, 2004.
- [8] FRAAS, L.; PARTAIN, L. **Solar Cells and Their Applications.** John Wiley Sons, Inc, New Jersey, 2nd edition, 2010.

- [9] LINDHOLM, F. A.; FOSSUM, J. G.; BURGESS, E. L. **Application of the superposition principle to solar-cell analysis.** IEEE Transactions on Electron Devices, 26(3):165–171, 1979.
- [10] HONSBURG, C.; BOWDEN, S. **Pv education.** <https://www.pveducation.org/>, 2022. Acesso em: agosto de 2022.
- [11] GREEN, M. **Solar Cells Operating Principles, Technology and system Applications.** Prentice-Hall, USA, 1st edition, 1982.
- [12] LUQUE, A.; HEGEDUS, S. **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering.** John Wiley Sons, Ltd, United Kingdom, 2nd edition, 2011.
- [13] DAEHNICK, C.; KLINGHOFFER, I.; MARITZ, B.; WISEMAN, B. **Large leo satellite constellations: Will it be different this time?** Aerospace Defense Practice. McKinsey Company, p. 1–13, 2020.
- [14] BETT, A.; DIMROTH, F.; GUTER, W.; HOHEISEL, R.; OLIVA, E.; PHILIPPS, S.; SCHÖNE, J.; SIEFER, G.; STEINER, M.; WEKKELI, A.; WELSER, E.; MEUSEL, M.; KÖSTLER, W.; STROBL, G. **Highest efficiency multi-junction solar cell for terrestrial and space applications.** In: PROCEEDINGS OF THE 24TH EUROPEAN PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE AND EXHIBITION, p. 1–6, Hamburg, Germany, 2009.
- [15] HOROWITZ, K. A. W.; REMO, T.; SMITH, B.; PTAK, A. **Techno-economic analysis and cost reduction roadmap for iii-v solar cells.** National Renewable Energy Laboratory, 2018. Acesso em: maio de 2022.
- [16] WARD, J.S.; REMO, T.; HOROWITZ, K.; WOODHOUSE, M.; SOPORI, B.; VANSANT, K.; BASORE, P. **Techno-economic analysis of three different substrate removal and reuse strategies for iii-v solar**

- cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 24:1284–1292, 2016.
- [17] BAUHAUS, G.J.; MULDER, P.; HAVERKAMP, E. J.; SCHERMER, J.J.; BONGERS, E.; OOMEN, G.; KÖSTLER, W.; STROBL, G. **Wafer reuse for repeated growth of iii-v solar cells.** *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 18:155–159, 2010.
- [18] KUŹMICZ, A.; CHMIELEWSKI, K.; SEREBRENNIKOVA, O.; MUSZALSKI, J. **Selective etching of gaas grown over alas etch-stop layer in buffered citric acid/h<sub>2</sub>o<sub>2</sub> solution.** *Materials Science in Semiconductor Processing*, 63:52–57, 2017.
- [19] GARRALAGA ROJAS, E.; TERHEIDEN, B.; PLAGWITZ, H.; HENSEN, J.; BAUR, C.; STROBL, G.F.X.; BRENDALA, R. **Formation of mesoporous germanium double layers by electrochemical etching for layer transfer processes.** *Electrochemistry Communications*, 12:231–233, 2010.
- [20] TUTASHKONKO, S.; BOUCHERIF, A.; NYCHYPORUK, T.; KAMINSKI-CACHOPO, A.; ARÈS, R.; LEMITI, M.; AIMEZ, V. **Mesoporous germanium formed by bipolar electrochemical etching.** *Electrochimica Acta*, 88:256–262, 2013.
- [21] BOUCHERIF, A.; BEAUDIN, G.; AIMEZ, V.; ARÈS, R. **Mesoporous germanium morphology transformation for lift-off process and substrate re-use.** *Applied Physics Letters*, 102, 2013.
- [22] ARVINTE, R.; CAILLEAUX, S.; MBEUNMI, A. B. P.; HEINTZ, A.; ARÈS, R.; BOUCHERIF, A. **Epitaxial lift-off process for iii-v solar cells by using porous germanium for substrate re-use.** In: 47TH IEEE PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE, Virtual Meeting, 2020.
- [23] MII, Y.J.; LIN, T. L.; KAO, Y. C.; WU, B. J.; WANG, K. L.; NIEH, C. W.; JAMIESON, D. N.; LIU, J. K. **Studies of molecular beam epitaxy**

- growth of gaas on porous si substrates. *Journal of Vacuum Science Technology B*, 6:696, 1988.
- [24] PARK, S.; SIMON, J.; SCHULTE, K. L.; PTAK, A. J.; WI, J.; YOUNG, D. L.; OH, J. Germanium-on-nothing for epitaxial liftoff of gaas solar cells. *Joule*, 3:1782—1793, 2019.
- [25] CURRIE, M. T.; SAMAVEDAM, S. B.; LANGDO, T. A.; LEITZ, C. W.; FITZGERALD, E. A. Controlling threading dislocation densities in ge on si using graded sige layers and chemical-mechanical polishing. *Applied Physics Letters*, 72:1718—1720, 1998.
- [26] ANDRE, C. L.; CARLIN, J. A.; BOECKL, J. J.; WILT, D. M.; SMITH, M.A.; PITERA, A. J.; LEE, M. L.; FITZGERALD, E. A.; RINGEL, S. A. Investigations of high-performance gaas solar cells grown on ge<sub>1-x</sub>ge<sub>x</sub>si substrates. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 52:1055—1060, 2005.
- [27] LUECK, M. R.; ANDRE, C. L.; PITERA, A. J.; LEE, M. L.; FITZGERALD, E. A.; RINGEL, S. A. Dual junction gainp/gaas solar cells grown on metamorphic sige/si substrates with high open circuit voltage. *IEEE Electron Device Letters*, 27:142—144, 2006.
- [28] DIAZ, M.; WANG, L.; GERGER, A.; LOCHTEFELD, A.; EBERT, C.; OPILA, R.; PEREZ-WURFL, I.; BARNETT, A. Dual-junction gaasp/sige on silicon tandem solar cells. In: 40TH IEEE PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE, Denver, USA, 2014.
- [29] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. Harcourt College Publishing, Orlando, 1st edition, 1976.
- [30] KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley Sons, Inc, USA, 8th edition, 2005.

- [31] RICHTER, A.; HERMLE, M.; GLUNZ, S. W. **Reassessment of the limiting efficiency for crystalline silicon solar cells.** *IEEE Journal of Photovoltaics*, 3:1184–1191, 2013.
- [32] KAWABATA, R. M. S. **Produção e caracterização de fotodetectores de infravermelho baseado em poços quânticos com duas geometrias distintas de acoplamento com a luz.** Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- [33] GALIANA, B.; REY-STOLLE, I.; BEINIK, I.; ALGORA, C.; TEICHERT, C.; MOLINA-ALDAREGUIA, J. M.; TEJEDORA, P. **Characterization of antiphase domains on gaas grown on ge substrates by conductive atomic force microscopy for photovoltaic applications.** *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95:1949—1954, 2011.
- [34] BRÜCKNER, S.. **Atomic scale in situ control of si (100) and ge (100) surfaces in cvd ambient.** Tese de doutorado, Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin, Alemanha, 2014.
- [35] BRÜCKNER, S.; SUPPLIE, O.; BARRIGÓN, E.; LUCZAK, J.; KLEINSCHMIDT, P.; REY-STOLLE, I.; DÖSCHER, H.; HANNAPPEL, T. **In situ control of as dimer orientation on ge (100) surfaces.** *Applied Physics Letters*, 101:90—91, 2010.
- [36] TING, S.M.; FITZGERALD, E. A. **Metal-organic chemical vapor deposition of single domain gaas on ge/ge<sub>x</sub>si<sub>1-x</sub>/si and ge substrates.** *Journal of Applied Physics*, 87:2618—2628, 2000.
- [37] HOLT, D. B.; YACOBI, B. G. **Extended defects in semiconductors.** Cambridge University Press, New York, USA, 1st edition, 2007.
- [38] HULL, D.; BACON, D. J. **Introduction to dislocations.** Butterworth-Heinemann, Massachusetts, USA, 4th edition, 2001.

- [39] QUITORIANO, N.J.; FITZGERALD, E. A. **Relaxed, high-quality inp on gaas by using ingaas and ingap graded buffers to avoid phase separation.** *Journal of Applied Physics*, 102:033511, 2007.
- [40] YAMAGUCHU, M.; YAMAMOTO, A.; ITOH, Y. **Effect of dislocations on the efficiency of thinfilm gaas solar cells on si substrates.** *Journal of Applied Physics*, 59:1751, 1986.
- [41] BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, CH. **Atomic force microscope.** *Physical review letters*, 56:930–933, 1986.
- [42] ZANETTE, S. I. **Introdução à microscopia de força atômica.** Livraria da Física, São Paulo, Brasil, 1ª edition, 2010.
- [43] FEIFEL, M.; OHLMANN, J.; FRANCE, R. M.; LACKNER, D.; DIMROTH, F. **Electron channeling contrast imaging investigation of stacking fault pyramids in gap on si nucleation layers.** *Journal of Crystal Growth*, 532:1–6, 2020.
- [44] CHOI, D.; GE, Y.; HARRIS, J. S.; CAGNON, J.; STEMMER, S. **Low surface roughness and threading dislocation density ge growth on si (0 0 1).** *Journal of Crystal Growth*, 310:4273–4279, 2008.
- [45] HITACHI HIGH-TECH. **Let's Familiarize Ourselves with the SEM.** Manual of Hitachi SU-70, 2008.
- [46] GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D. E.; MICHAEL, J. R.; RITCHIE, N. W. M.; SCOTT, J. H. J.; JOY, D. C. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis.** Springer, New York, USA, 3rd edition, 2003.
- [47] YACOBI, B.G.; HOLT. D. B.. **Cathodoluminescence scanning electron microscopy of semiconductors.** *Journal of Applied Physics*, 59:R1–R24, 1986.

- [48] KAMALADASA, R. J.; PICARD, Y. **Basic principles and application of electron channeling in a scanning electron microscope for dislocation analysis.** *Microscopy: science, technology, applications and education*, 3:1583–1590, 2010.
- [49] ZAEFFERER, S.; ELHAMI, N. N. **Theory and application of electron channelling contrast imaging under controlled diffraction conditions.** *Acta Materialia*, 75:20–50, 2014.
- [50] PANG, B.; JONES, I. P.; CHIU, Y.; MILLETT, J. C. F.; WHITEMAN, G. **Electron channelling contrast imaging of dislocations in a conventional sem.** *Philosophical Magazine*, 97:346–359, 2016.
- [51] COATES, D. G. **Kikuchi-like reflection patterns obtained with the scanning electron microscope.** *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 144:1173–1184, 1967.
- [52] BOOKER, G. R.; SHAW, A. M. B.; WHELAN, M. J.; HIRSCH, P. B. **Some comments on the interpretation of the ‘kikuchi-like reflection patterns’ observed by scanning electron microscopy.** *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 144:1185–1191, 1967.
- [53] YAUNG, K. N.; KIRNSTOETTER, S.; FAUCHER, J.; GERGER, A.; LOCHTEFELD, A.; BARNETT, A.; LEE, M. L. **Threading dislocation density characterization in iii–v photovoltaic materials by electron channeling contrast imaging.** *Journal of Crystal Growth*, 453:65–70, 2016.
- [54] CARNEVALE, S. D.; DEITZ, J. I.; CARLIN, J. A.; PICARD, Y. N.; DE GRAEF, M.; RINGEL, S. A.; GRASSMAN, T. J. **Rapid misfit dislocation characterization in heteroepitaxial iii-v/si thin films by electron channeling contrast imaging.** *Applied Physics Letters*, 104:232111, 2014.

- [55] NESSWETTER, H.; LUGLI, P.; BETT, A. W.; ZIMMERMANN, C. G. **Electroluminescence and photoluminescence characterization of multi-junction solar cells**. In: IEEE 38TH PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE (PVSC) PART 2, p. 1–6, Austin, USA, 2012.
- [56] ZIMMERMANN, C.G. **Utilizing lateral current spreading in multi-junction solar cells: An alternative approach to detecting mechanical defects**. *Journal of Applied Physics*, 100:023714, 2006.
- [57] ZIMMERMANN, C.G. **Performance mapping of multijunction solar cells based on electroluminescence**. *IEEE Electron Device Letters*, 30:825–827, 2009.
- [58] KONG, L.; WU, Z.; CHEN, S.; CAO, Y.; ZHANG, Y.; LI, H.; KANG, J. **Performance evaluation of multi-junction solar cells by spatially resolved electroluminescence microscopy**. *Nanoscale Research Letters*, 10:1–7, 2015.
- [59] AZUR SPACE. **3G30C advanced data sheet**. [http://www.azurspace.com/images/006050-01-00\\_DB\\_3G30C-Advanced.pdf](http://www.azurspace.com/images/006050-01-00_DB_3G30C-Advanced.pdf), 2019. Acesso em: Julho 2022.
- [60] SAHA, S. K. **Different approaches to improve metamorphic buffer layers grown on a GaAs substrate**. Master thesis, Bangladesh University of Engineering and Technology, Bangladesh, 2012.
- [61] COWLEY, J. M. **Diffraction Physics**. ELSEVIER, Amsterdam, Netherlands, 3rd edition, 1995.
- [62] BLOOD, P. **Capacitance-voltage profiling and the characterisation of III-V semiconductors using electrolyte barriers**. *Semiconductor Science and Technology*, 1:7–27, 1986.

- [63] FAUR, M.; FAUR, M.; FLOOD, D. J.; GORADIA, M. **Electrolyte for electrochemical c-v profiling of inp- and gaas-based structures.** *Materials Science and Engineering*, 28:361–364, 1994.
- [64] HERCULANO, E. P. **Crescimento e caracterização de semicondutores iii-v sobre substratos de ge.** Tese de doutorado, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.
- [65] UDHAYASANKAR, M.; KUMAR, J.; RAMASAMY, P. **Chemical beam epitaxial growth of alinas and investigations of electrolytes for ecv profiling.** *Journal of Crystal Growth*, 268:389–395, 2004.
- [66] METZGER, W. K.; AHRENKIEL, R. K.; DIPPO, P.; GEISZ, J.; WANLASS M. W.; KURTZ, S. **Time-resolved photoluminescence and photovoltaics.** In: 2004 DOE SOLAR ENERGY TECHNOLOGIES, p. 1–2, Denver, USA, 2004.
- [67] WAHL, M. **Time-correlated single photon counting.** PicoQuant Technical Note, p. 1–14, 2014.
- [68] REIN, S. **Lifetime Spectroscopy: A Method of Defect Characterization in Silicon for Photovoltaic Applications.** Springer, Berlin, Germany, 1st edition, 2005.

# A

## Apêndice A

Neste apêndice estão as descrições de difração de raios-x, ECV e TRPL.

### A.1

#### Difração de Raios-X de alta resolução (HR-XRD)

A difração de raio-x de alta resolução (HR-XRD) é uma das mais importantes caracterizações *ex-situ* quantitativa das amostras. A partir das curvas de raio-x, pode-se obter informações como o parâmetro de rede, qualidade cristalina, espessura das camadas crescidas e até mesmo as composições dos elementos das camadas da amostra. As medições são feitas em um equipamento que focaliza os raios-x, de comprimento de onda da ordem de *angstroms*, sobre a amostra a ser analisada. O comprimento de onda dos raios-X é semelhante à distância entre os átomos da rede cristalina. A reflexão em diferentes planos de átomos produz um padrão de difração, que contém informações sobre o arranjo atômico dentro do cristal. Se o feixe refletido se propaga com uma diferença de caminho óptico que seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda, ocorre interferência construtiva (condição de Bragg)(29). O feixe difratado pelos planos cristalinos da amostra é, então, coletado pelo detector. A Figura A.1 apresenta um esquema da difração de raios-x. Essa difração é descrita pela Lei de Bragg com a equação A-1,

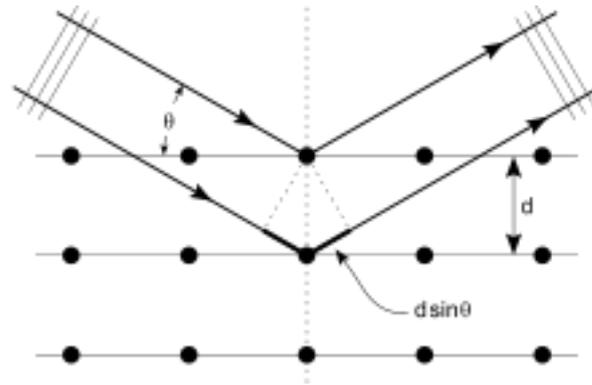


Figura A.1: Esquema da difração de Bragg. Fonte: (32)

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (\text{A-1})$$

na qual  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-X incidente sobre a amostra,  $d$  é a distância interplanar entre as camadas atômicas e  $\theta$  é o ângulo incidente do feixe de raios-x na amostra (61).

Neste trabalho foi utilizado um equipamento raio-x Panalytical X'Pert MRD com radiação CuKalfa, operado em 40 kV e 40 mA para medição de *rocking curves* com reflexo no plano (004). *Rocking curve* é um dos principais modos de medida do raio-x. Essa medida é obtida com o detector em uma posição fixa, enquanto a amostra se move em torno da condição de *Bragg*, em um ângulo  $\omega < 1^\circ$ . Em uma estrutura cristalina, como a das amostras utilizadas neste trabalho, os átomos formam redes periódicas, formando assim planos periódicos. Esses planos podem ser usados para cumprir a condição de Bragg. Quando as camadas crescidas não possuem o mesmo parâmetro de rede do substrato, mais de um pico será formado no gráfico de intensidade x ângulo  $\omega$ . O pico mais intenso é sempre o pico do substrato e os outros picos ao redor do pico mais intenso estão relacionados às camadas crescidas. A partir da distância entre os picos é possível distinguir os parâmetros de rede dos materiais crescidos. A figura A.2 apresenta um esquema da montagem do equipamento de raios-x para medida de uma *rocking curve*.

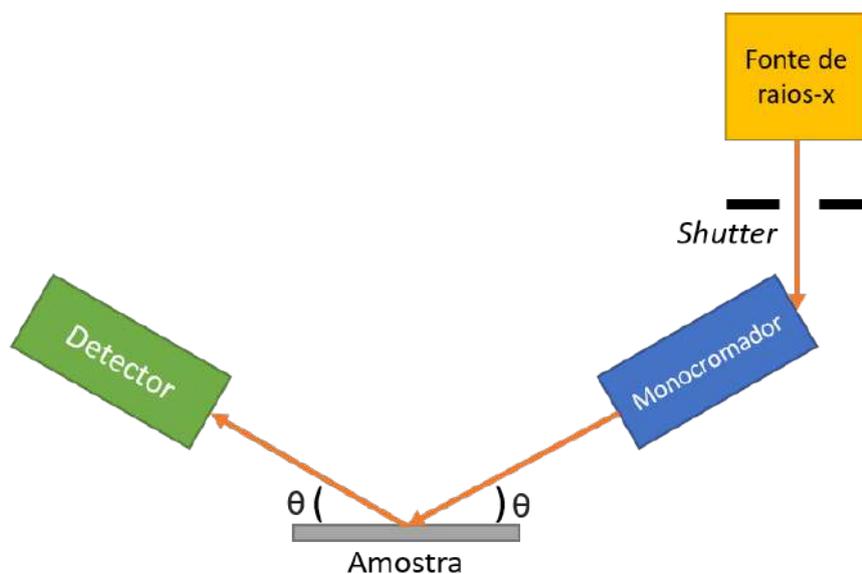


Figura A.2: Esquema da difração de Bragg.

## A.2

### Perfil Eletroquímico de Capacitância-Tensão (ECV)

A técnica de perfil eletroquímico de capacitância-tensão (ECV) foi usada para medir o perfil de concentração de dopagem em camadas semicondutoras. A técnica utiliza um contato *Schottky* entre um eletrólito e o semicondutor para criar uma região com falta de elétrons e buracos (região de depleção) mas contendo doadores ou aceitadores ionizados. Essa região de depleção com carga ionizada funciona como um capacitor. As medidas de capacitância fornecem informações sobre densidade de dopagem. O perfil de profundidade é obtido pela corrosão eletrolítica do semicondutor entre as medições de capacitância (62, 63). A figura A.3 apresenta um esquema do dispositivo que mede o perfil ECV. Os eletrólitos utilizados nesse trabalho foram o *ammonium tartrate* e *disodium ethylenediamine tetra acetate* (EDTA).

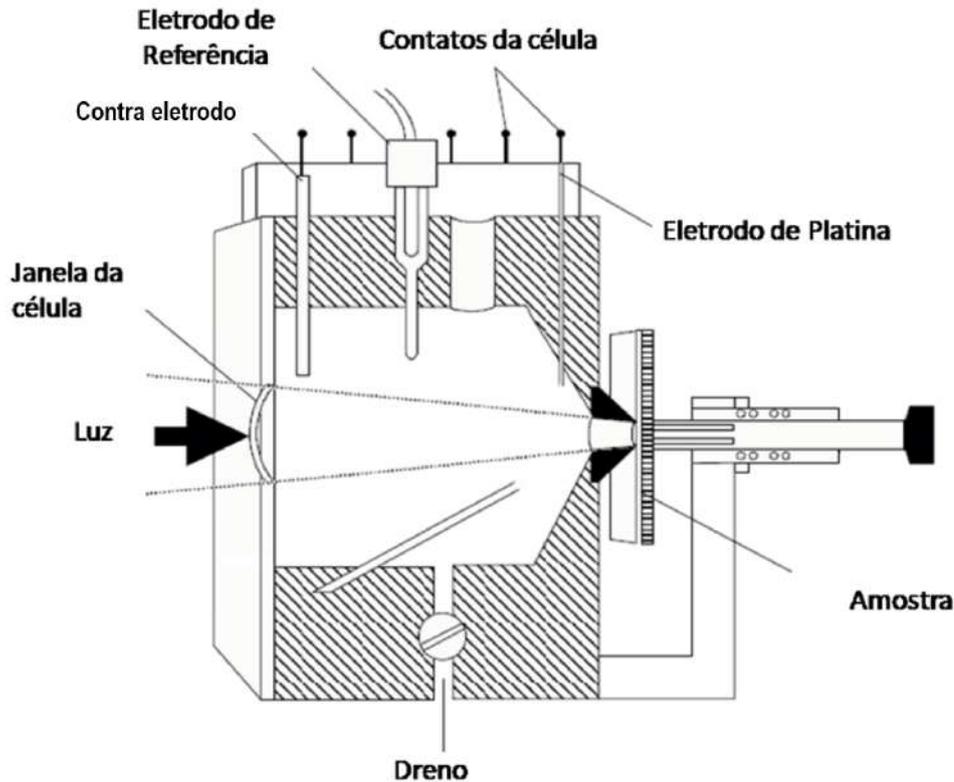


Figura A.3: Esquema do dispositivo para medição do perfil ECV. Fonte: (64)

As medidas de capacitância para obter a dopagem e as medidas de taxa de corrosão são repetidas em ciclos para formar o gráfico de dopagem em função da profundidade do material. Em materiais do tipo  $p$ , a corrosão é influenciada pelo fluxo de buracos, que ocorre na barreira de potencial sob polarização direta. Em materiais do tipo  $n$ , a corrosão é facilitada por buracos na polarização reversa, que são gerados opticamente pela incidência uniforme de radiação eletromagnética por meio de uma lâmpada (65).

A densidade de portadores de carga ( $N$ ) na borda da camada de depleção é dada por

$$N = \frac{C^3}{e\epsilon_0\epsilon_r A^2 \frac{dC}{dV}} \quad (\text{A-2})$$

no qual  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo,  $\epsilon_r$  é a permissividade do material semicondutor,  $e$  é a carga eletrônica,  $A$  é a área do contato entre o eletrólito e semicondutor (dada pelo diâmetro do anel de vedação entre a

amostra e a saída do eletrólito),  $\frac{dC}{dV}$  é a inclinação da curva de capacitância e tensão na borda da camada de depleção. A capacitância é dada por

$$C = A \sqrt{\frac{eN\varepsilon_0\varepsilon_r}{2(\Phi - V)}} \quad (\text{A-3})$$

onde  $V$  é a tensão  $DC$  aplicada e  $\Phi$  é o potencial da banda. Para calcular a quantidade de material removido e, conseqüentemente, a profundidade de corrosão  $W_r$ , é utilizada a lei de eletrólise de Faraday integrando a corrente de corrosão da seguinte forma:

$$W_r = \frac{M}{ZFDA} \int_0^t I dt \quad (\text{A-4})$$

na qual  $M$  é o peso molecular,  $F$  é a constante de Faraday,  $D$  é a densidade do semiconductor removido,  $I$  é a corrente de dissolução instantânea e  $Z$  é o número de portadores de carga por molécula dissolvidos. Portanto a profundidade real ( $W_t$ ) pode ser determinada somando ( $W_r$ ) à profundidade de depleção local ( $W_d$ ), calculada a partir da capacitância e dada por:

$$W_d = \sqrt{\frac{\varepsilon_0\varepsilon_r A}{C}} \quad (\text{A-5})$$

Logo a profundidade total será:

$$W_t = W_r + W_d \quad (\text{A-6})$$

### A.3 Fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL)

Fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL) é um método sem contato para determinar o tempo de vida dos portadores de carga através do decaimento da recombinação radiativa. A TRPL é medida excitando uma amostra com uma fonte de luz pulsada e, em seguida, medindo o decaimento subsequente da fotoluminescência (PL) em função do tempo. A PL ocorre quando

elétrons que foram promovidos da BV para BC voltam ao seu estado fundamental emitindo um fóton (66). A figura A.4 mostra o esquema de montagem para medidas de TRPL.

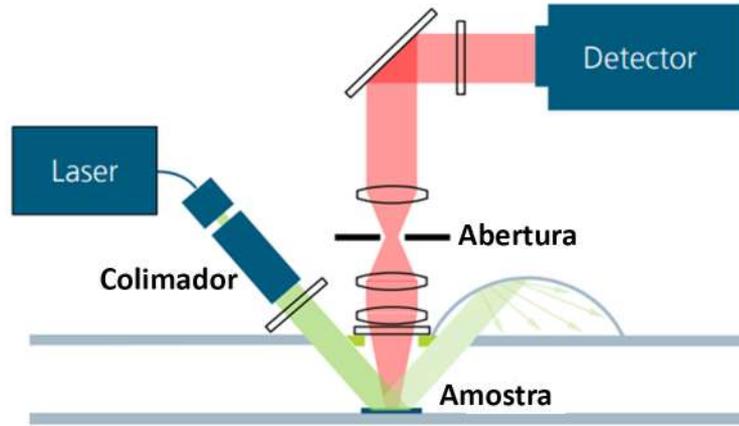


Figura A.4: Esquema da montagem para medição de TRPL.

Uma grande variedade de configurações experimentais podem ser utilizadas para medir TRPL. A maioria dos experimentos excita a amostra com uma fonte de laser pulsado e detecta a PL com um fotodiodo ou com uma fotomultiplicadora (PMT). Nas medidas feitas para esse trabalho utilizou-se um laser modulado digitalmente na faixa de 515 nm com uma potência de 150 mW e uma largura de pulso de 10 ns e um fotodetector híbrido (PMT + fotodiodo avalanche (APD)) na faixa de 300 nm a 950 nm. A partir do ajuste do transiente de decaimento do sinal PL monoexponencial, a vida útil dos portadores minoritários pode ser determinada. Mais informações sobre o modo de operação do detector pode ser encontrado em (67).

Os principais mecanismos de recombinação que contribuem para o tempo de vida total dos elétrons na amostra são recombinação radiativa, recombinação *Auger* e recombinação *Shockley-Read-Hall* (SRH) e podem ser observados na figura A.5).

**Recombinação radiativa:** ocorre quando um elétron volta para seu estado fundamental, da BC para BV, emitindo energia em forma de um fóton (figura A.5a).

**Recombinação Auger:** ocorre quando a energia de recombinação de um par elétron-buraco é transferida para um terceiro elétron que, por sua vez, volta ao seu estado inicial liberando sua energia por meio de fônons na rede (termalização) (figura A.5b).

**Recombinação SRH:** ocorre quando há a presença de defeitos dentro de um semiconductor que produz níveis discretos de energia dentro do *bandgap*. Esses níveis permitem um processo de recombinação de duas etapas, pelo qual os elétrons relaxam da BC para o nível do defeito e depois relaxam para a BV, aniquilando um buraco. (figura A.5c) (68).

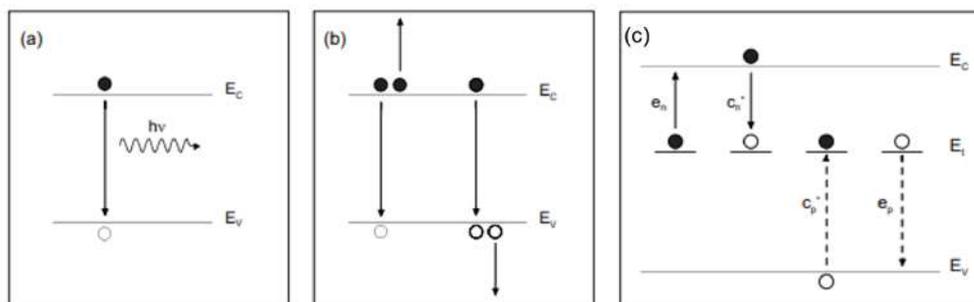


Figura A.5: Principais mecanismos de recombinação de pares elétron-buraco. (a) Recombinação radiativa, (b) recombinação Auger e (c) recombinação SRH (66).

Sendo assim, o tempo de vida total dos elétrons medido será dado por:

$$\tau = (A + BN_0 + CN_0^2)^{-1} \quad (A-7)$$

no qual, A é o inverso do tempo de vida da recombinação SRH, B é o tempo de vida da recombinação radiativa,  $N_0$  é a concentração dos portadores de carga majoritários e C é o tempo de vida da recombinação Auger (66).