



Beatriz Vargas Rocha

**Estudo de pontos quânticos de In(As)P/InGaP
para compor uma célula solar de banda
intermediária**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica do Departamento de Engenharia Elétrica.

Orientador: Prof. Patrícia Lustoza de Souza
Co-orientador: Prof. Roberto Jakomin
Co-orientador: Rudy Massami Sakamoto Kawabata

Rio de Janeiro
Setembro de 2019



Beatriz Vargas Rocha

**Estudo de pontos quânticos de In(As)P/InGaP
para compor uma célula solar de banda
intermediária**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Patrícia Lustoza de Souza

Orientadora

Centro de Estudos em Telecomunicações – PUC-Rio

Prof. Roberto Jakomin

Co-orientador

Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ Xerém

Rudy Massami Sakamoto Kawabata

Co-orientador

Centro de Estudos em Telecomunicações – PUC-Rio

Prof. Rodrigo Prioli Menezes

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Paulo Sérgio Soares Guimarães

Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG

Riode Janeiro, 10 de setembro de 2019

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

Beatriz Vargas Rocha

Formada em Licenciatura em Física pelo Centro Federal Celso Suckow da Fonseca (Unidade Petrópolis) em 2017. Trabalha na área de nanotecnologia pesquisando novos materiais para melhorar a eficiência de células solares.

Ficha Catalográfica

Rocha, Beatriz Vargas

Estudo de pontos quânticos de In(As)P/InGaP para compor uma célula solar de banda intermediária / Beatriz Vargas Rocha ; orientador: Patrícia Lustoza de Souza ; co-orientadores: Roberto Jakomin, Rudy Massami Sakamoto Kawabata. – 2019.

84 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Elétrica, 2019.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Elétrica - Teses. 2. Células fotovoltaicas. 3. Nanotecnologia. 4. Energia solar. I. Souza, Patrícia Lustoza de. II. Jakomin, Roberto. III. Kawabata, Rudy Massami Sakamoto. IV. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Elétrica. V. Título.

CDD: 621.3

Agradecimentos

Primeiramente quero agradecer à minha família, no apoio a todas as minhas decisões. A minha mãe que não me deixa morrer de fome no Rio de Janeiro e faz a melhor comida; ao meu pai que acorda cedo na segunda feira para me levar na rodoviária no frio congelante de Petrópolis.

Ao Ronan, meu companheiro de vida que mesmo longe sempre está presente.

À orientadora Patrícia Lustoza de Souza por me acolher como orientanda, pela confiança depositada em mim, sempre disposta a ensinar, correções sobre os artigos e trabalhos escritos e pelo tratamento sempre gentil e atencioso.

Ao co-orientador Roberto Jakomin, por sempre me ajudar com as minhas dúvidas e a enriquecer meu trabalho e a sua confiança depositada em mim. Ao professor Maurício Pamplona e ao amigo Rudy Kawabata, por todos os ensinamentos, trabalhos, crescimentos e discussões ao longo de todo o mestrado.

Ao Guilherme Torrely, que mesmo fora do país e cheio de trabalho conseguiu um tempo para medir algumas das minhas amostras, e me ajudou muito. Ao Jose Ruiz que me ajudou nas medidas de AFM e na análise dos resultados. Aos amigos do LabSem que estão sempre dispostos a ajudar e que tornam o laboratório um lugar extremamente agradável de se trabalhar: Victor Cunha, Marcelo Lessa, Elaine Nunes, Edgard Winter, Pedro Pereira, Marcelo Rua, Daniel Micha, Eliseu Herculano, Germano Penello, Luciana Dornelas, Eleonora Weiner, Dona Paulina, Janeth Collazos e Vitor Bento.

À PUC-Rio e ao Departamento de Engenharia Elétrica por ter me proporcionado realizar o mestrado com bolsa.

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

Resumo

Vargas Rocha, Beatriz; Souza, Patrícia; Jakomin, Roberto; Kawabata, Rudy. **Estudo de pontos quânticos de In(As)P/InGaP para compor uma célula solar de banda intermediária.** Rio de Janeiro, 2019. 84p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Uma célula solar de junção simples é formada por dois materiais semicondutores, um dopado tipo p e outro dopado tipo n . Apenas os fótons com energia maior ou igual ao gap de energia da célula solar são absorvidos e capazes de promover o elétron da banda de valência para a banda de condução, aproveitando apenas uma pequena parte do espectro solar.

As células solares de banda intermediária (IBSC) são uma alternativa para aproveitar fótons com outras energias. Novas transições de energia são permitidas para o elétron, permitindo que fótons com energias menores sejam absorvidos pelo material. Para formar a banda intermediária, pontos quânticos de InAs/InGaP são frequentemente utilizados, pois apresentam um grande *offset* da banda de condução. No entanto, as energias ideais para uma IBSC não são atingidas. Outro sistema interessante, é utilizar pontos quânticos de InP/InGaP, podendo atingir o confinamento tipo II, onde o elétron está confinado dentro do ponto enquanto o buraco está confinado fora dele, resultando em uma separação espacial, nesse caso, a recombinação do par elétron buraco é indireta, diminuindo a probabilidade de recombinação e aumentando o tempo de vida do portador, conseqüentemente, aumentando a eficiência da célula solar.

Neste trabalho, propomos a utilização de pontos quânticos de InAsP/InGaP para compor a banda intermediária da célula solar. O objetivo é criar uma banda intermediária com pontos quânticos tipo II e ao mesmo tempo atingir um grande *offset* da banda de condução. Realizamos simulações computacionais para pontos quânticos de InP e InAs_xP_{1-x} com barreira de InGaP, para estudar a influência que parâmetros como altura, largura e composição da liga (para os pontos de InAsP) tem na densidade de probabilidade da localização do elétron e do buraco, nas energias de transição e nos perfis das bandas de energia. Crescemos amostras com pontos quânticos de InP e InAsP sob diferentes condições de crescimento, realizamos medidas de difração de raios-x, microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de transmissão, medidas de fotoluminescência e fotoluminescência resolvida no tempo.

Palavras-chave

Células fotovoltaicas; Nanotecnologia; Energia solar

Abstract

Vargas Rocha, Beatriz; Souza, Patrícia (Advisor); Jakomin, Roberto (Co-Advisor); Kawabata, Rudy (Co-Advisor). **Study of In(As)P/InGaP quantum dots for an intermediate band solar cell.** Rio de Janeiro, 2019. 84p. Dissertação de mestrado

– Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A single-junction solar cell is formed by two semiconductor materials, one p-type, and another one n-type. Only photons with energy higher than or equal to the solar cell's energy gap are absorbed and able to promote electrons from the valence band to the conduction band harvesting only a small part of the solar spectrum. IBSC are an alternative way to harvest photons with other energies. New energy transitions are available to the electron, allowing photons with lower energies to be absorbed by the material. To form the intermediate band, InAs/InGaP quantum dots are often used due to their large conduction band offset. However, the ideal transition energies for the IBSC are not achieved with that heterostructure. One possible candidate to reach the ideal transition energies for the ISBC is the InP/InGaP quantum dots, which can achieve type II confinement, where the electron is confined inside the quantum dot while the hole is confined outside it, resulting in spatial separation. In this case, the recombination of the electron-hole pair is indirect, decreasing the probability of recombination and increasing the carrier lifetime, consequently increasing the efficiency of the solar cell.

In this work, we propose the use of InAsP/InGaP quantum dots to engineer the intermediate band of the solar cell. The goal is to create an intermediate band with type II quantum dots while also achieving a large conduction band offset. We perform computational simulations for InP and InAsP quantum dots with InGaP as barrier to study the influence that parameters such as height, width and alloy composition (for InAsP quantum dots) have on the electron and hole location probability density, the transitions energy and the energy bands profiles. We grew samples with InP and InAsP quantum dots under different growth conditions. The samples were evaluated by x-ray diffraction, atomic force microscopy, transmission electron microscopy, photoluminescence and time-resolved photoluminescence measurements.

Keywords

Photovoltaic cells; Nanotechnology; Solar energy

Sumário

1	Introdução	14
2	Aspectos teóricos	20
2.1	Células Solares	20
2.1.1	Células solares de banda intermediária	24
2.2	Pontos quânticos	27
2.2.1	Classificação dos pontos quânticos de acordo com seu confinamento	27
3	Simulações e resultados	30
3.1	Simulação pontos quânticos de InP	35
3.2	Simulação de pontos quânticos de $InAs_xP_{1-x}$	38
3.3	<i>Strain</i>	41
4	Crescimento dos pontos quânticos e resultados experimentais	45
4.1	Crescimento de pontos quânticos no MOVPE	46
4.2	Crescimento e caracterizações morfológica e óptica dos pontos quânticos de InP	47
4.3	Crescimento e caracterização morfológica dos pontos quânticos de InAsP	55
4.3.1	Caracterização óptica das amostras com PQ enterrados	58
5	Conclusões	65
	Referências bibliográficas	67
A	AFM	70
B	Fotoluminescência	72
C	Raio-x	74
C.1	Montagem experimental	77
D	Calibração do $In_xGa_{1-x}P$ crescido a 580° C.	79
E	Simulação Nextnano	82
E.1	Código	82

Lista de figuras

Figura 1.1	Chart da NREL com as tecnologias de células solares de maior eficiência atualmente. Fonte: (2)	15
Figura 1.2	Esquema do potencial de confinamento em um sistema InAs/InGaP.	16
Figura 1.3	Esquema do potencial de confinamento em um sistema com pontos quânticos de SiGe com barreira de Si apresenta o confinamento tipo II.	17
Figura 1.4	Esquema do potencial de confinamento em um sistema com pontos quânticos de InP com barreira de InGaP apresenta o confinamento tipo II.	18
Figura 2.1	Esquema de uma junção <i>pn</i> .	21
Figura 2.2	Representação da banda de valência e condução e a banda proibida de um material semiconductor.	22
Figura 2.3	Espectro de referência do Sol AM0, AM1,5g e AM1,5d, definidos pelo ASTM.	24
Figura 2.4	Esquema de bandas de energia de uma célula solar de banda intermediária.	25
Figura 2.5	Energias ideais para uma IBSC.	26
Figura 2.6	Recombinação do par elétron buraco em um ponto quântico tipo I.	28
Figura 2.7	Recombinação do par elétron buraco em um ponto quântico tipo II.	28
Figura 3.1	Estrutura de bandas ideal para os pontos quânticos de InAs _x P _{1-x} .	30
Figura 3.2	Resultado da simulação da estrutura de bandas para um ponto quântico tipo II.	32
Figura 3.3	Resultado da simulação da estrutura de bandas para um ponto quântico tipo I.	33
Figura 3.4	Densidade de probabilidade de confinamento do elétron (a) e do buraco (b) em um ponto quântico tipo II.	34
Figura 3.5	Densidade de probabilidade de confinamento do elétron (a) e do buraco (b) em um ponto quântico tipo I.	34
Figura 3.6	Posição de maior probabilidade do confinamento do elétron (laranja) e buraco (azul) na estrutura simulada.	35
Figura 3.7	Estrutura simulada para o ponto quântico de InP.	36
Figura 3.8	Valores das energias de transição BI - BC e BV - BI para pontos quânticos de InP com altura fixa em 20 nm e diâmetro variável.	37
Figura 3.9	Valores das energias de transição BI - BC e BV - BI para pontos quânticos de InP com diâmetro fixo em 40 nm e variando a altura dos pontos quânticos.	38

Figura 3.10 Valores das energias de transição BI - BC e BV - BI para pontos quânticos de InAsP com 20 nm de altura, 40 nm de diâmetro com diferentes % de As na composição do PQ.	39
Figura 3.11 Valores das energias de transição BI - BC e BV - BI para pontos quânticos de InAsP com 30 nm de altura, 40 nm de diâmetro com diferentes % de As na composição do PQ.	40
Figura 3.12 Valores das energias de transição BI - BC e BV - BI para pontos quânticos de InAsP com 30 nm de altura, 40 nm de diâmetro com diferentes % de As na composição do PQ.	41
Figura 3.13 Estrutura simulada sem strain para um ponto quântico de InP com 20 nm de altura e 30 nm de diâmetro.	42
Figura 3.14 Densidade de probabilidade de localização do elétron (a) e do buraco (b) para um ponto quântico de InP com 20 nm de altura e 30 nm de diâmetro calculado sem considerar o strain na estrutura.	43
Figura 3.15 Densidade de probabilidade de localização do elétron (a) e do buraco (b) para um ponto quântico de InP com 20 nm de altura e 30 nm de diâmetro calculado considerando o strain na estrutura.	44
Figura 4.1 Crescimento de pontos quânticos pelo método <i>Stranski-Krastanov</i> . No crescimento de pontos quânticos pelo método Stranski-Krastanov podemos observar que o aumento da área superficial causada pela formação do PQ ajuda a diminuir a energia do sistema. (22)	46
Figura 4.2 Esquema da estrutura de crescimento das amostras da primeira etapa do estudo do crescimento crescimento.	48
Figura 4.3 (a) AFM da amostra 5,1-530-414 e (b) AFM da amostra 5,1-580-414.	50
Figura 4.4 (a) Medida de AFM da amostra 580-3,1 com varredura de 2 μm e (b) histograma da amostra 580-3,1.	51
Figura 4.5 Imagens de TEM da amostra 3s_InP-InGaP medidas em diferentes direções cristalográficas.	53
Figura 4.6 TEM da amostra 3s_InP-GaAs_CL-InGaP.	54
Figura 4.7 (a) e (b) TEM da amostra 3s_InP-GaAs_CL-InGaP realizada em duas direções cristalográficas.	55
Figura 4.8 (a) e (b) Medida de TEM da amostra 3s_InAsP-GaAs_CL-InGaP realizada em duas direções cristalográficas (200 e 02-2).	56
Figura 4.9 (a) e (b) TEM da amostra 2s_InAsP-GaAs_CL-InGaP realizada em diferentes direções cristalográficas (200 e 02-2).	57
Figura 4.10 Imagem de TEM da amostra 2s_InAsP-GaAs_CL-InGaP.	58
Figura 4.11 Gráfico <i>gap</i> de energia em função do parâmetro de rede de ligas binárias semicondutoras do grupo III-V. Fonte: (27).	59
Figura 4.12 Medidas de fotoluminescência à 13 K das amostras com pontos quânticos de InP enterrados.	59
Figura 4.13 Bandas de energia para os pontos quânticos com barreira de InGaP. a) Emissão para o grupo de pontos quânticos maiores (20 nm) e b) emissão para os pontos quânticos menores (10 nm).	60

Figura 4.14 Medidas de fotoluminescência variando a temperatura da amostra 3s_InAsP-GaAs_CL-InGaP.	61
Figura 4.15 Medidas de fotoluminescência variando a temperatura da amostra 2s_InAsP-GaAs_CL-InGaP.	62
Figura 4.16 Medida de fotoluminescência resolvida no tempo da amostra 3sInP-InGaP.	63
Figura 4.17 Medida de fotoluminescência resolvida no tempo da amostra com pontos quânticos de InAsP.	63
Figura A.1 Princípio de funcionamento de um microscópio de força atômica (AFM).	70
Figura B.1 Montagem experimental para medida de fotoluminescência.	72
Figura C.1 Espectro eletromagnético, o raio-x está localizado logo antes do ultravioleta (UV).	74
Figura C.2 Espectro contínuo para emissão de raios-x. O comprimento de onda varia com a diferença de potencial aplicada.	75
Figura C.3 Principais transições atômicas na produção de raios-x.	75
Figura C.4 Espectro característico de emissão de raios-x para um alvo de cobre. O gráfico apresenta três valores para o potencial acelerador, 8, 25 e 50 KV, é importante ressaltar que o comprimento de onda das linhas características k_α e k_β não alteram.	76
Figura C.5 Reflexões de Bragg para uma família de planos cristalinos separados por uma distância d . Feixes incidentes e refletidos são mostrados para dois planos.	77
Figura C.6 Orientação dos eixos e diagrama simplificado do equipamento de difração de raios-x.	78
Figura D.1 Gráfico do <i>gap</i> de energia x parâmetro de rede de ligas binárias de semicondutores do grupo III-V Fonte:	79
Figura D.2 Medidas de difração de raios-x das amostras de calibração do InGaP a 580° C.	80
Figura E.1 Seção de parâmetros.	82
Figura E.2 Parâmetros fixos.	83
Figura E.3 Parâmetros fixos.	83
Figura E.4 Base de dados para as ligas utilizadas.	84
Figura E.5 Estrutura.	85
Figura E.6 <i>Output</i> .	85

Lista de tabelas

Tabela 4.1 Parâmetros de crescimento das amostras crescidas. Os valores em vermelho são os parâmetros alterados da amostra de referência 5,1-530-414. 49

Tabela D.1 Razão TMGa/III das amostras de calibração para o InGaP 81

Lista de Abreviaturas

IBSC – Intermediate Band Solar Cell

QD – Quantum dot

BV – Banda de Valência

BC – Banda de Condução

BI – Banda Intermediária

WL – wetting layer

CL – capping layer

1 Introdução

As células solares ganharam grande destaque na década de 1950 quando a corrida espacial estava em seu auge. As células solares se tornaram a melhor opção para alimentar as baterias de satélites lançados no espaço. O satélite *Vanguard 1* foi o primeiro satélite que usou células solares para alimentação das baterias, representando uma significativa evolução tecnológica para a época (1). Até os dias de hoje, satélites são enviados ao espaço utilizando células solares para o suprimento de energia.

A pesquisa na tecnologia para melhorar a eficiência de células solares continuam em alta até os dias de hoje. Ao longo dos anos, novas tecnologias, materiais, técnicas de fabricação e caracterização de células solares foram produzidas e melhoradas podendo ser usadas para aplicações terrestres. Por isso, as células solares são classificadas em 3 gerações.

A primeira geração é composta por células solares de silício, que até hoje é o material utilizado para painéis solares residenciais. Células solares de Si são amplamente utilizadas até os dias de hoje devido ao seu baixo custo e ao valor do seu *gap* de energia, próximo ao valor teórico calculado para uma célula solar de junção simples atingir sua eficiência máxima. Entre as células solares de Si da primeira geração, temos as compostas por Si monocristalino e policristalino e as células híbridas compostas por Si mono e poli cristalino.

A segunda geração de células solares, também chamadas de células solares de filmes finos, são compostas por camadas com apenas alguns micrômetros de espessura. A vantagem dos filmes finos é o uso de menos material no processo de fabricação, diminuindo seu custo final. Nesta geração de células solares, outros materiais começaram a ser explorados, como: Si amorfo, CdTe (telereto de cádmio) e CIGS (cobre índio e gálio selênio).

As células solares de terceira geração são formadas por novos materiais além dos citados acima, e novas nanoestruturas começam a ser exploradas para compor a célula solar, com o objetivo de aumentar sua eficiência.

Ao longo dos anos, novas tecnologias são desenvolvidas e novos materiais explorados, a estrutura das células solares são cada vez mais complexas. A imagem 1.1 apresenta um *chart* feito anualmente pela NREL (*National Renewable Energy Laboratory*) com os recordes de eficiência de células solares

com diferentes materiais e estruturas.

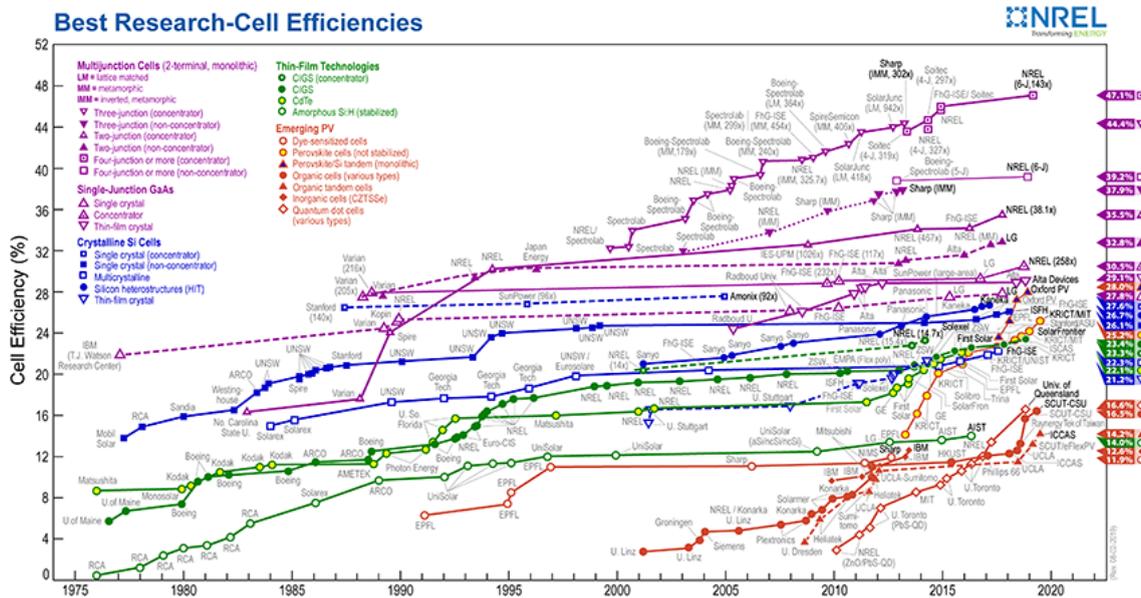


Figura 1.1: Chart da NREL com as tecnologias de células solares de maior eficiência atualmente. Fonte: (2)

A pesquisa apresentada neste trabalho faz parte de um estudo de materiais e nanoestruturas para compor uma célula solar de terceira geração. No laboratório de semicondutores da PUC-Rio (LabSem) há um grupo de pesquisa dedicado à tecnologia de células solares de terceira geração como as células solares de múltiplas junções e as células solares de banda intermediária (IBSC - do inglês *intermediate band solar cells*), tema deste trabalho.

Diferente das células solares tradicionais de junção simples, as IBSC apresentam duas novas transições permitidas para o elétron, possibilitando que fótons com energias menores que a do *gap* de energia do material sejam absorvidos, e promovam a excitação do elétron da banda de valência (BV) para a banda intermediária (BI), e da banda intermediária para a banda de condução (BC). Essas duas novas transições na célula solar de banda intermediária, a princípio, aumentam a fotocorrente gerada pelo dispositivo, podendo exceder o limite de eficiência de uma célula solar de junção simples e de uma célula solar de junção dupla (3). As novas transições de energia na célula solar são formadas a partir da inserção de um nível de energia (banda intermediária) possível para o elétron entre a banda de valência e a banda de condução, i.e. na banda de energias proibidas (*gap* de energia). Para formar a banda intermediária, são utilizados pontos quânticos devido a sua característica de confinamento do elétron em três dimensões, assim,

elétron confinado na banda intermediária terá que absorver um fóton para ser promovido para a BC.

Similar ao cálculo feito para encontrar o *gap* de energia ideal para uma célula solar de junção simples atingir sua eficiência máxima (4), Luque e Martí (5) realizaram um cálculo similar para encontrar as energias de transição ideais para uma célula solar de banda intermediária. São elas: 1,95 eV para a barreira (transição BV - BC), 1,24 eV para a transição BV - BI e 0,7 eV para a transição BI - BC.

Ao longo dos anos, vários materiais foram explorados para formar uma célula solar de banda intermediária a fim de atingir a maior eficiência possível (utilizar um sistema com pontos quânticos de InAs com barreira de GaAs (6), ou com barreira de InGaP (), por exemplo). O InGaP com uma composição de 48 % de Ga e 52% de P apresenta um *gap* de energia de 1,95 eV a temperatura ambiente, apresentando a energia ideal para a transição BI - BC para uma célula solar de banda intermediária. No entanto, um sistema que utiliza pontos quânticos de InAs com barreira de InGaP apresenta *offset* tanto para a banda de valência quanto para a banda de condução, não sendo a situação ideal para uma IBSC. A figura 1.2 apresenta o esquema do potencial de confinamento para um sistema com pontos quânticos de InAs com barreira de InGaP (8).

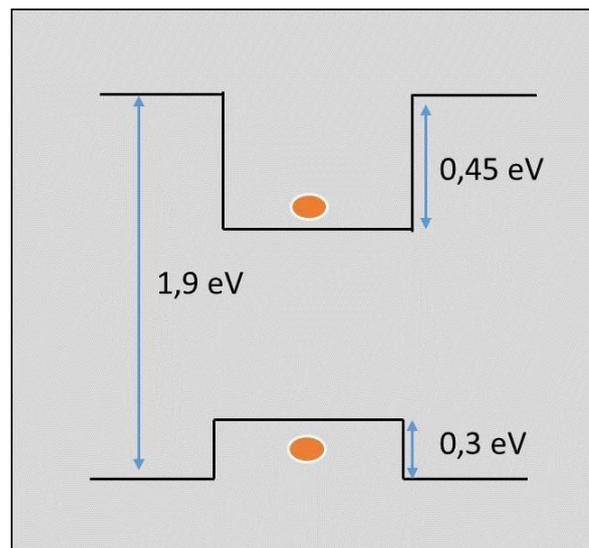


Figura 1.2: Esquema do potencial de confinamento em um sistema InAs/InGaP.

A fim de aumentar ainda mais a absorção dos fótons com diferentes energias, utilizar pontos quânticos tipo II para compor a banda intermediária (mais detalhes no capítulo 2) é uma opção promissora. Basicamente, um ponto quântico tipo II confina o elétron e o buraco em lugares espacialmente distintos,

logo, a taxa de recombinação do par elétron-buraco é inferior em comparação com a taxa de recombinação de uma célula solar composta por pontos quânticos tipo I. O portador apresenta um longo tempo de vida em um ponto quântico tipo II, sendo uma vantagem, pois com um tempo vida com cerca de centenas de nanômetros o elétron fica confinado na banda intermediária por mais tempo, aumentando a chance de absorver um fóton e ser promovido para a banda de condução.

Pontos quânticos de Ga/Sb e Ge/Si (9) (10) apresentam o confinamento tipo II, no entanto devido ao pequeno potencial de confinamento neste sistema, a probabilidade dos elétrons confinados na banda intermediária serem promovidos para a banda de condução através de excitação térmica é alta. A figura 1.3 apresenta o potencial de confinamento de um sistema com pontos quânticos de GeSi com barreira de Si.

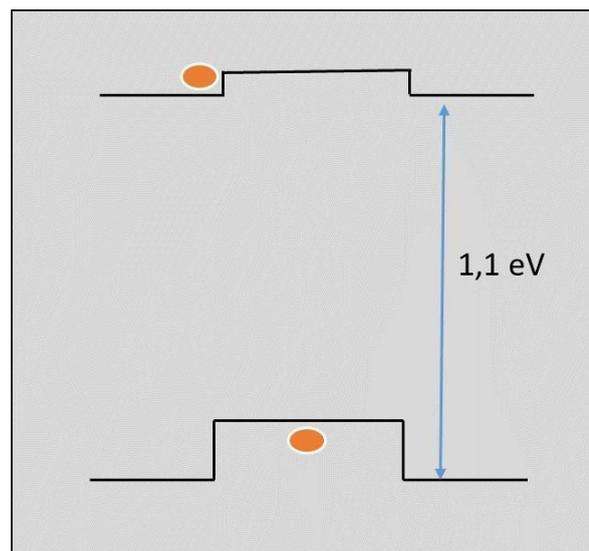


Figura 1.3: Esquema do potencial de confinamento em um sistema com pontos quânticos de SiGe com barreira de Si apresenta o confinamento tipo II.

Para suprir a excitação dos elétrons da BI para a BC, é proposto um sistema com pontos quânticos de InP com barreira de InGaP. Diferente do confinamento da figura 1.3, o elétron está confinado dentro do ponto quântico, enquanto o buraco está confinado fora.

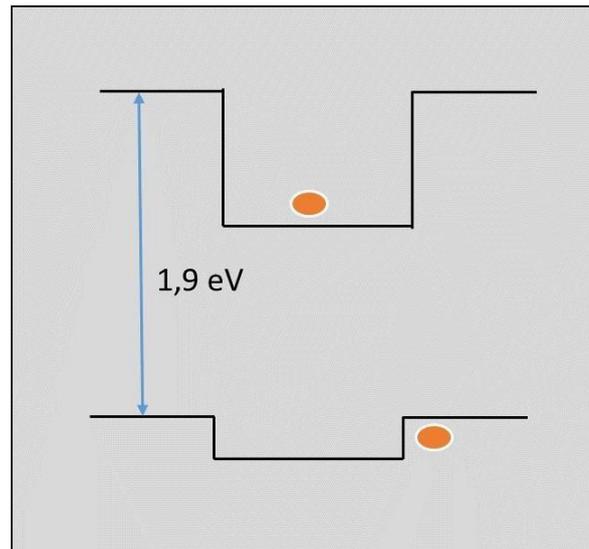


Figura 1.4: Esquema do potencial de confinamento em um sistema com pontos quânticos de InP com barreira de InGaP apresenta o confinamento tipo II.

A figura 1.4 apresenta o perfil de confinamento de um sistema com pontos quânticos tipo II de InP com barreira de InGaP. No entanto, os sistemas apresentados acima não atingem a energia ideal para a transição BV-BI (1,24 eV).

Devido à limitação dos sistemas apresentados acima para atingirem a energia de transição ideal para uma IBSC, sugerimos um sistema inédito. Para a nova estrutura, propomos o uso de pontos quânticos de InAsP com barreira de InGaP. O objetivo é ter um grande offset na banda de condução (devido à grande diferença de energia entre o InGaP e o InAs, podendo atingir o valor ideal de 0,7 eV), reduzindo a perda de elétrons por excitação térmica da BI para a BC; e um ponto quântico tipo II, confinamento alcançado com pontos quânticos de InP.

Os capítulos seguintes apresentam as etapas de estudo para os pontos quânticos, desde simulações computacionais à etapa experimental como o crescimento das estruturas e caracterizações morfológicas e ópticas das amostras.

No capítulo 2 serão apresentados os conceitos básicos para entendimento do trabalho, como o funcionamento básico de uma célula solar de banda intermediária e a diferença de confinamento entre pontos quânticos tipo I e tipo II, que são as estruturas de interesse.

No capítulo 3 apresentaremos as simulações computacionais realizadas para diferentes pontos quânticos de InP e InAsP com barreira de InGaP. Analisamos a densidade de probabilidade de localização do elétron e do buraco no ponto quântico, perfil das bandas de energia no plano xy e na direção z e as energias de transição do elétron na estrutura.

A etapa de crescimento das amostras e as caracterizações morfológicas, como difração de raios-x, microscopia eletrônica de transmissão e microscopia de força atômica são apresentadas no capítulo 4, junto com as caracterizações ópticas como fotoluminescência e fotoluminescência resolvida no tempo. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho, e os passos seguintes para a pesquisa.

Nos apêndices, apresentamos o funcionamento dos equipamentos utilizados para realizar as medidas das amostras. As medidas de microscopia eletrônica de transmissão e fotoluminescência resolvida no tempo foram realizadas em colaboração com laboratórios externos, por isso não estão presentes nos apêndices.

As medidas de microscopia eletrônica de transmissão das amostras foram executadas na *Arizona State University*, no laboratório do professor Fernando Ponce e seu aluno de doutorado Po-Yi Su. As medidas de fotoluminescência resolvida no tempo foram realizadas no centro de pesquisa CEA-Grenoble, no laboratório INAC-NPSC na França pelo aluno de doutorado do LabSem Guilherme Torelly e pela professora Patrícia Lustoza de Souza. As medidas de AFM foram realizadas em colaboração no laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física do professor Rodrigo Prioli.

2

Aspectos teóricos

Neste capítulo discutiremos os conceitos teóricos que são fundamentais para o entendimento deste trabalho, começaremos com o funcionamento de uma célula solar de junção simples e passaremos para as células solares de banda intermediária. Para finalizar o capítulo, discutiremos os pontos quânticos, que são as nanoestruturas que compõe a banda intermediária da célula solar de nosso interesse.

2.1

Células Solares

O objetivo de uma célula solar é transformar energia solar em energia elétrica através do efeito fotovoltaico. O dispositivo mais básico de uma célula solar é formado por uma junção pn .

A junção pn é a junção de dois materiais semicondutores, um com excesso de elétrons, (tipo n) e outro com falta de elétrons, i.e, excesso de buracos (tipo p). Os elétrons da região tipo n tendem a difundir para a região tipo p , deixando uma região rica em íons positivos para trás, o mesmo acontece com os buracos que difundem para o lado tipo p deixando uma região de íons negativos. Essa região com íons positivos e negativos é denominada *depleção* ou *região de carga espacial*. A região de depleção gera um campo elétrico com sentido oposto à movimentação dos elétrons e tende a frear as cargas em movimentação, buscando um novo estado de equilíbrio no material. A figura 2.1 apresenta um esquema de uma junção pn no equilíbrio.

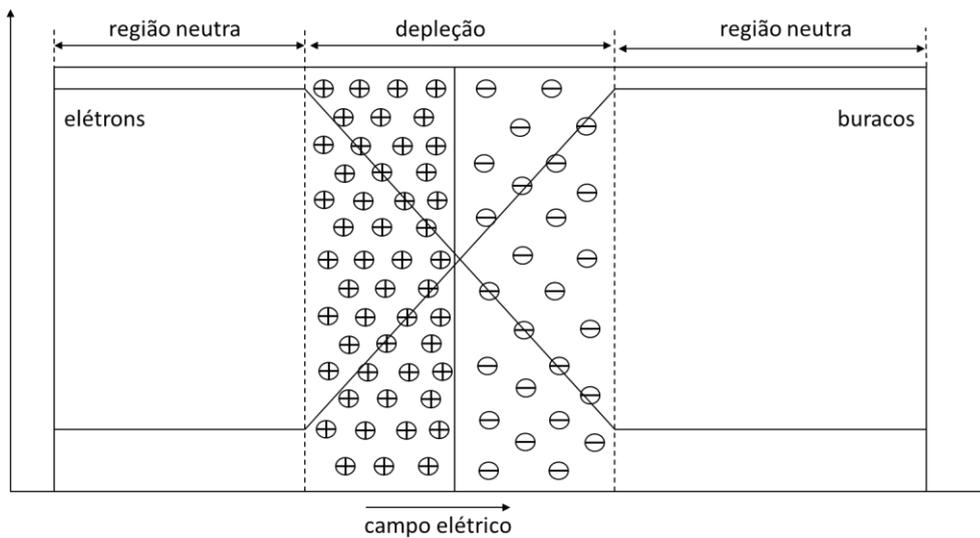


Figura 2.1: Esquema de uma junção pn .

Para que a junção pn gere corrente, é necessário tirá-la do equilíbrio. No caso de uma célula solar isso ocorre através do efeito fotovoltaico, os elétrons na banda de valência ganham energia igual ou maior que a energia do *gap* do material através da absorção do fóton (proveniente do Sol) e são excitados até a banda de condução, onde os elétrons estão livres para gerar corrente elétrica, deixando buracos livres na banda de valência. A figura 2.2 apresenta um esquema simplificado das bandas de energia de uma junção pn

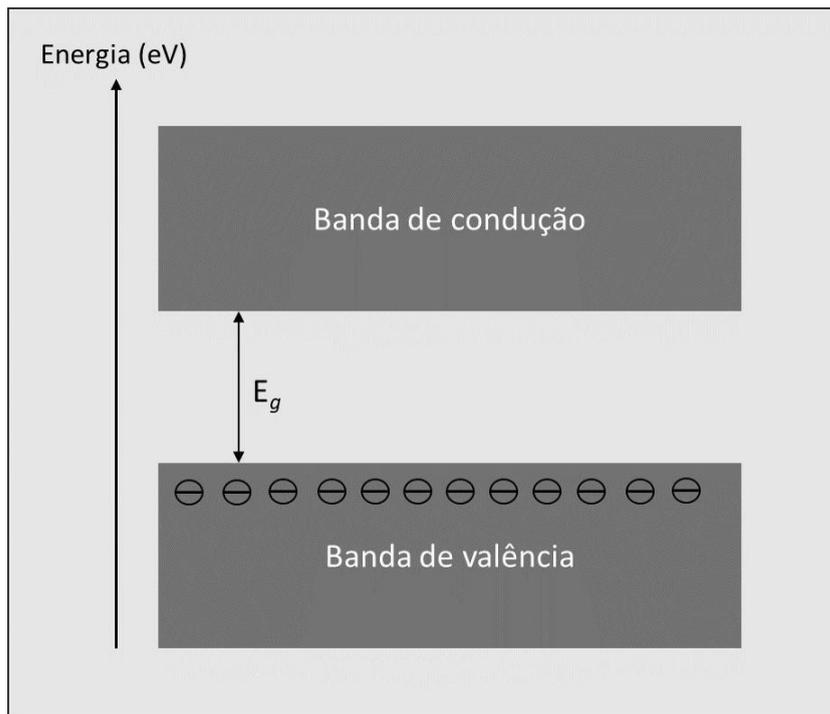


Figura 2.2: Representação da banda de valência e condução e a banda proibida de um material semicondutor.

Os elétrons do material semicondutor só serão excitados por uma parte dos fótons do espectro solar, já que eles precisam absorver uma energia maior ou igual do *gap* de energia do material, sendo assim, apenas uma fração dos fótons é absorvido, limitando a eficiência do dispositivo.

O cálculo do limite de eficiência de uma célula solar de junção simples foi inicialmente realizado por Shockley e Queisser (SQ). Para realizar o cálculo foi utilizado o balanço detalhado, que leva em consideração fatores como a perda de energia devido a altas temperaturas (300 K é a temperatura de trabalho de uma célula solar); a absorção de um fóton (com energia superior ao *gap* do material) gera um par elétron-buraco, podendo gerar energia elétrica no sistema. Também é levada em consideração a recombinação do par elétron-buraco. No entanto o cálculo leva em conta apenas a recombinação radiativa. O limite de eficiência está diretamente relacionado ao *gap* de energia do material, ao seu coeficiente de absorção e a fatores geométricos (4).

A recombinação do par elétron-buraco pode acontecer em 3 formas distintas, a recombinação radiativa (considerada para o cálculo), recombinação Auger e a recombinação Shockley-Read-Hall (SRH). A recombinação SRH será importante mais adiante para entender como funciona a banda intermediária de uma célula solar.

A recombinação radiativa acontece quando um elétron recombina com

buraco na banda de valência, e nesse processo emite um fóton cuja energia equivale à diferença de energia entre o estado final (na banda de condução), e o estado inicial (da banda de valência), essa energia equivale ao *gap* do material. A recombinação radiativa acontece predominantemente em materiais com *gap* direto. A recombinação SRH acontece quando há defeitos no material, quando esse defeito gera um nível de energia dentro da região proibida e aprisiona um elétron, podendo acontecer duas coisas: primeiro o elétron pode receber energia e voltar para a banda de condução, ou, recombinar com o buraco emitindo fótons ou fônons. Se o defeito estiver gerando um nível de energia próximo da metade do *gap*, a recombinação SRH é mais provável. Já a recombinação Auger envolve a recombinação do par elétron-buraco, e a energia gerada nessa recombinação passa para um elétron que já estava na banda de condução, esse elétron vai para níveis mais energéticos na banda de condução e eventualmente perde a energia em forma de termalização e volta ao nível inferior da banda de condução.

Teoricamente, a eficiência calculada para uma célula solar de junção simples atinge uma eficiência de aproximadamente 44% para um material com *gap* de 1,1 eV. O Silício apresenta um *gap* de 1,12 eV em temperatura ambiente, indicando que ele pode ser um bom material para compor uma célula solar de junção simples. O recorde de eficiência para uma célula de Si real é de 27,6% (2). Essa diferença na eficiência teórica da célula para o valor real existe, pois no cálculo do balanço detalhado não foram levados em consideração aspectos como a mobilidade dos portadores e o espectro solar que atinge a Terra, AM1,5g. A figura abaixo mostra uma representação dos espectros solares.

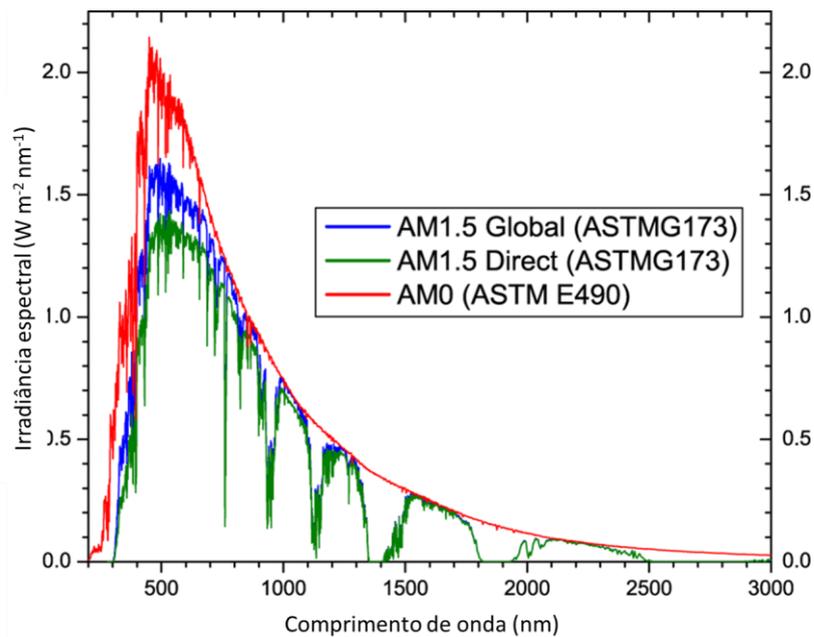


Figura 2.3: Espectro de referência do Sol AM0, AM1,5g e AM1,5d, definidos pelo ASTM.

Quando consideramos os aspectos citados acima no cálculo da eficiência, materiais com 1,1 eV e 1,5 eV apresentam eficiências máxima teórica muito semelhantes. O GaAs apresenta um *gap* de 1,45 eV em temperatura ambiente, além disso a mobilidade dos elétrons no GaAs é 6 vezes maior que no Si, a eficiência atingida por uma célula solar de junção simples de GaAs é de 29,1%, (2) superando a eficiência de uma célula de Si.

2.1.1 Células solares de banda intermediária

As células solares de junção simples apresentam uma eficiência limitada pelo *gap* de energia do material. Existem alternativas para que a célula solar absorva uma parcela maior do espectro solar, conseqüentemente, aumentando sua eficiência.

As células solares de banda intermediária (IBSC, do inglês *intermediate band solar cell*) são uma opção para aumentar a eficiência em comparação com as células solares de junção simples (11).

As IBSC foram propostas para aumentar a corrente gerada pela célula solar preservando ao mesmo tempo, a tensão de saída do dispositivo, a fim de ser mais eficiente que uma célula solar de junção simples.

As células solares de banda intermediária apresentam mudanças em sua estrutura que possibilitam o aumento de sua eficiência. São inseridos níveis de energias no *gap* do material, formando uma banda de energias possíveis

(chamada de banda intermediária - BI) entre a banda de valência e a banda de condução. A BI possibilita dois novos intervalos de transição para o elétron, permitindo que fótons com energias menores que a energia do *gap* do material da barreira sejam absorvidos.

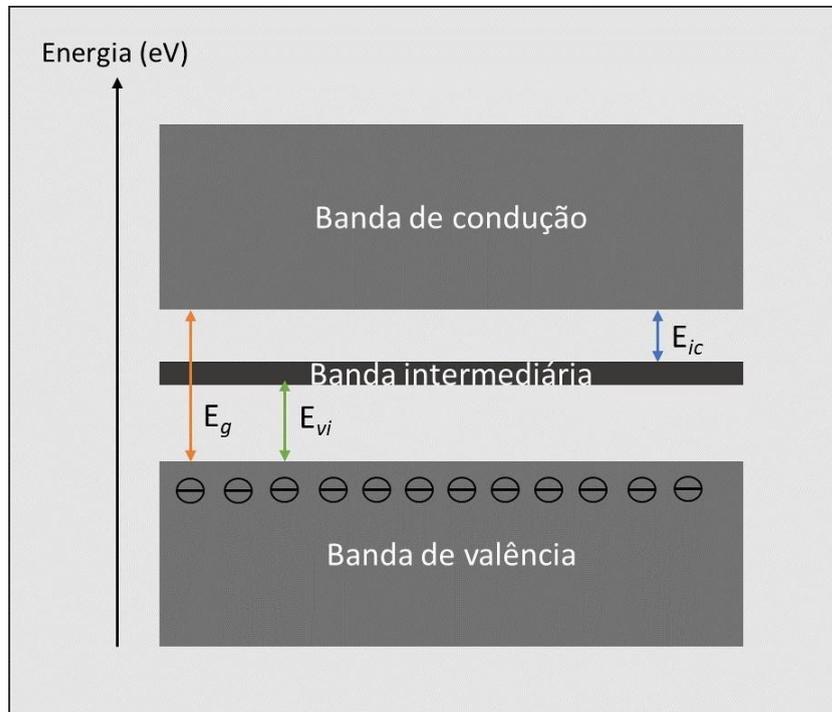


Figura 2.4: Esquema de bandas de energia de uma célula solar de banda intermediária.

A imagem acima representa as bandas de energia de uma IBSC, o elétron pode absorver um fóton com energia E_g (seta laranja) e ser excitado direto da BV para a BC, mas existem outras transições possíveis para o elétron nas IBSC. O elétron pode absorver um fóton com energia E_{vi} (seta verde), indo da BV para BI, e depois absorver outro fóton com energia E_{ic} (seta azul) para sair da BI para a BC. Essas novas transições possibilitam um aproveitamento maior do espectro solar, já que fótons com energias menores que não eram absorvidos em uma célula solar tradicional, agora são aproveitados na IBSC, aumentando a fotocorrente gerada pelo dispositivo.

Existem algumas regras a serem seguidas para que a inserção da banda intermediária não afete o funcionamento da célula solar (12), o ponto chave é aumentar a corrente de curto circuito (I_{sc}) sem diminuir a tensão de circuito aberto (V_{oc}).

A I_{sc} e a V_{oc} são parâmetros determinados a partir de uma curva $I \times V$ (corrente x tensão). A curva $I \times V$ é usada para a caracterização de uma célula solar, podendo explorar alguns pontos importantes. A I_{sc} é o ponto máximo

de corrente quando a tensão é igual a zero, e a V_{oc} é o valor da tensão máximo quando a corrente é igual a zero. É possível calcular a eficiência da célula solar a partir da curva, ela é definida como a fração da potência da luz solar incidente na célula que é convertida em eletricidade para o circuito. A equação 2-1 apresenta o cálculo para a eficiência de uma célula solar.

$$P_{max} = V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF \quad (2-1)$$

FF é o parâmetro *fill factor* que determina a potência máxima de operação em relação ao valor teórico ($V_{oc} \cdot I_{sc}$).

É necessário que a BI não seja energeticamente conectada com a BV nem com a BC, i.e, a IBSC terá 3 níveis de quasi-fermi, 2 associados à BV e à BC e o terceiro associado à BI.

Baseado no estudo de SQ, em 1997 (5), pesquisadores calcularam a eficiência teórica máxima de uma IBSC, atingindo um valor de 63% (sob concentração de 46,050 Sois), assumindo a temperatura do Sol e da Terra iguais a 6000 K e 300 K, respectivamente. Foram definidos os valores ideais para os *gaps* de energia de uma IBSC, 1,95 eV, referente a transição BV para BC; 1,24 eV para a transição BV para BI e 0,7 eV da BI para BC (figura 2.5).

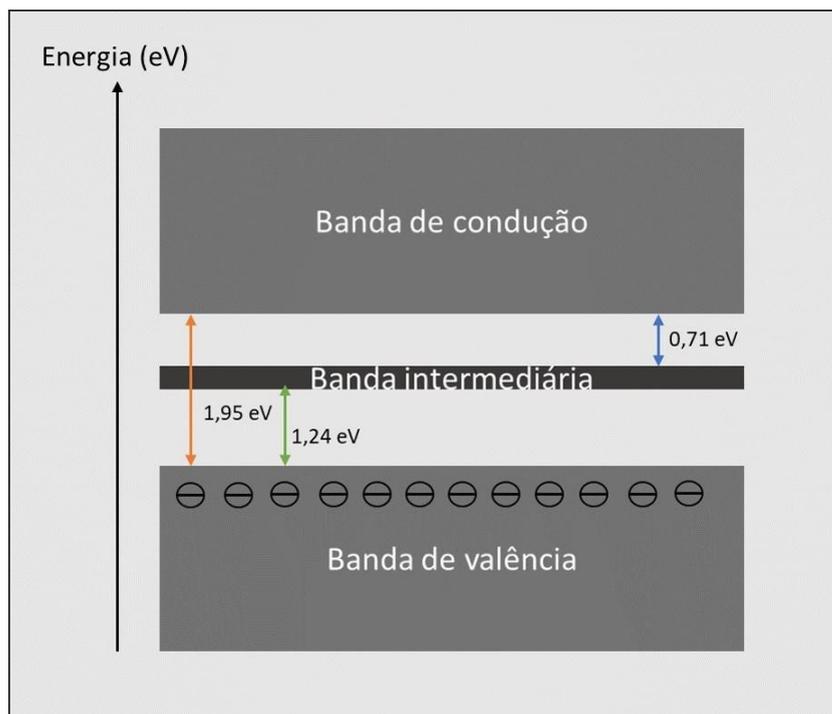


Figura 2.5: Energias ideais para uma IBSC.

Pontos quânticos apresentam as características necessárias para compor a banda intermediária, pois confinam o elétron em três dimensões, o elétron

precisa absorver um fóton para ser promovido da banda intermediária para a banda de valência, gerando uma nova transição na célula solar de banda intermediária.

2.2

Pontos quânticos

Pontos quânticos são estruturas tridimensionais com dimensões nanométricas que confinam o elétron e o buraco em um poço de potencial finito nas três dimensões (considerada uma estrutura de dimensão zero - 0-D). Os pontos quânticos, por confinarem o elétron em todas as dimensões, criam estados de energia discretos, podendo ser chamados de átomos artificiais (13).

As dimensões dos pontos quânticos variam de alguns nanômetros até dezenas de nanômetros e são menores do que o comprimento de onda de De Broglie (eq. (2-2)), sendo assim, efeitos quânticos se manifestam nos QD.

$$\frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{3m_{eff}kT}} \quad (2-2)$$

Onde λ é o comprimento de onda, h constante de Planck, p momento do elétron, m_{eff} é a massa efetiva do elétron, k constante de Boltzman e T é a temperatura.

Como resultado do confinamento quântico os estados de energia dos elétrons, buracos e éxcitons são discretos, como acontece nos átomos. Os níveis de energia dos pontos quânticos variam com seu tamanho e formato.

2.2.1

Classificação dos pontos quânticos de acordo com seu confinamento

Pontos quânticos podem apresentar dois tipos de confinamento diferentes, dependendo do material e de seu tamanho (14).

No QD tipo I, elétron e buraco estão confinados dentro do ponto. Considerando o elétron na BC e o buraco na BV, a recombinação do par elétron-buraco acontecerá de forma espacialmente direta, como mostra a figura 2.6.

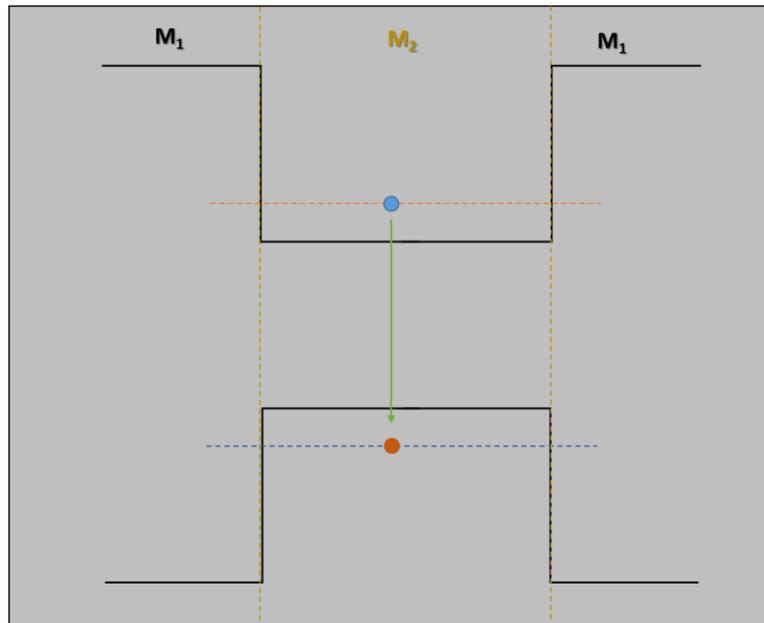


Figura 2.6: Recombinação do par elétron buraco em um ponto quântico tipo I.

Já o ponto quântico tipo II confina o elétron e o buraco em lugares espacialmente distintos. Há dois tipos de configuração de banda de energia para o ponto quântico apresentar confinamento tipo II. A figura 2.7 apresenta a diferença da configuração das bandas de energias para pontos quânticos tipo II

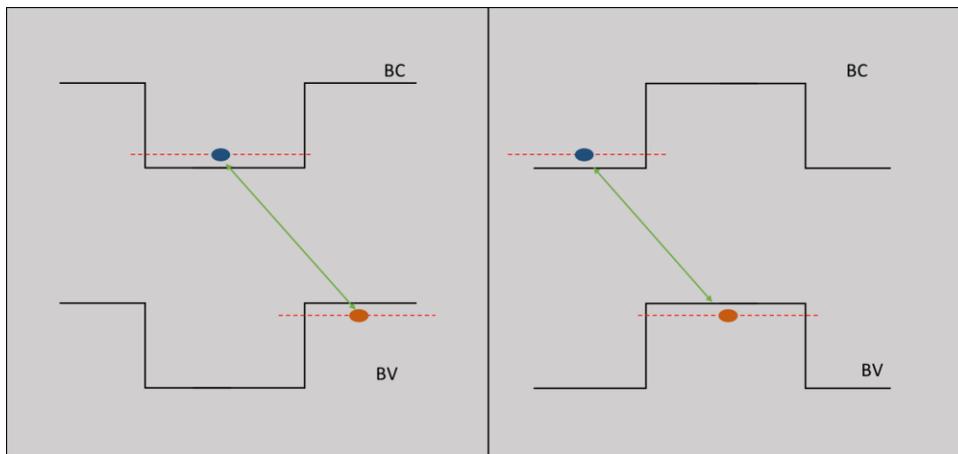


Figura 2.7: Recombinação do par elétron buraco em um ponto quântico tipo II.

A recombinação espacialmente indireta aumenta o tempo de vida do portador e dificulta a recombinação do par elétron buraco (15), podendo aumentar a eficiência da IBSC.

A escolha dos melhores materiais para compor a estrutura é de grande importância para a qualidade do dispositivo final. Para uma IBSC é ideal que o material da barreira tenha 1,9 eV para o *gap* de energia. O $\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,52}\text{P}$ desordenado apresenta essa energia a 300 K, logo será o material escolhido.

Dependendo da altura, pontos quânticos de fosfeto de índio (InP) atingem o confinamento tipo II, em média com 20 nm de altura (16).

Para atingirmos as energias ideais para uma IBSC, 1,24 eV e 0,71 eV, propomos uma estrutura com pontos quânticos de $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$. A ideia é que o ponto quântico com a liga ternária possua o confinamento tipo II, característica dos PQs de InP, e ao mesmo tempo um grande *offset* da BC (consequentemente aumentando a energia de transição da banda intermediária para a banda de condução).

No capítulo a seguir, apresentamos uma série de simulações computacionais. Calculamos a estrutura de bandas, energias de *gap* dos materiais e densidade de probabilidade de confinamento do buraco e do elétron na estrutura, para diferentes alturas, larguras e composições de pontos quânticos de InP e $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$.

3 Simulações e resultados

As simulações computacionais foram realizadas utilizando o *software* Nextnano (17). O *software* resolve a equação de Schrodinger para estruturas semicondutoras tridimensionais. A fim de obter mais informações sobre o *software*, recomendamos a leitura da tese de doutorado "Modeling of semiconductor nanostructures and semiconductor electrolyte interfaces" (18).

Para atingir as energias ideais para uma IBSC, propomos utilizar pontos quânticos de InAsP na banda intermediária. O objetivo do PQ com a liga ternária é reunir as características principais de PQs de InAs e InP.

Com a barreira de InGaP, pontos quânticos de InAs apresentam um grande *offset* da BC (19), enquanto PQs de InP com 20 nm de altura apresentam o confinamento tipo II. A figura 3.1 mostra a situação ideal que queremos atingir com os pontos quânticos de $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$.

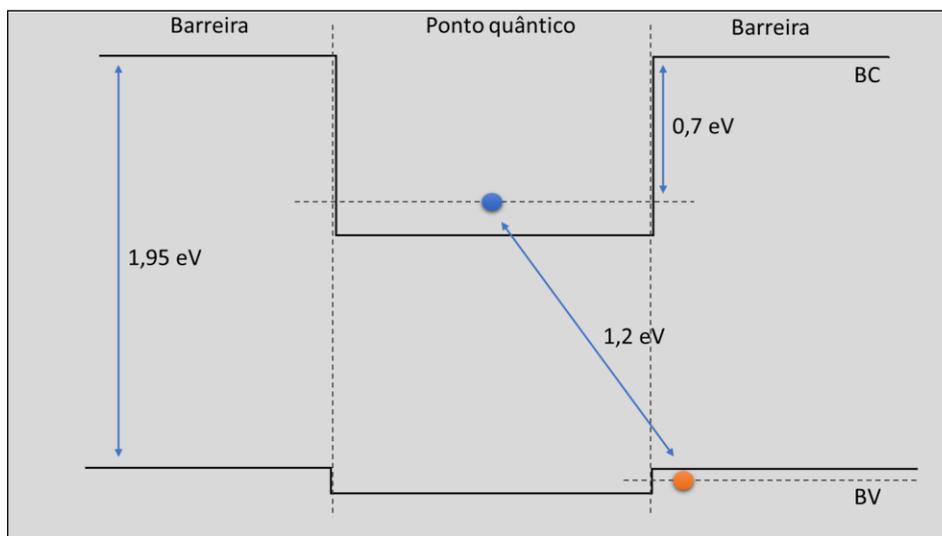


Figura 3.1: Estrutura de bandas ideal para os pontos quânticos de $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$.

Primeiro, realizamos uma série de simulações com PQs de InP. Nessas simulações, alteramos apenas a altura e o diâmetro do PQ para analisar as alterações desses parâmetros nas energias de transição da estrutura simulada. Já nas simulações com pontos quânticos de $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$, alteramos além da altura e do diâmetro do ponto, a porcentagem de As na liga.

Utilizamos a aproximação da massa efetiva para o cálculo da estrutura de banda da heteroestrutura. Esse método consiste em substituir a massa do portador de carga por um parâmetro experimental conhecido como a massa efetiva do portador dentro do semicondutor, m^* , esse parâmetro representa todas as interações que o portador de carga sofre dentro do semicondutor. Com isso, a dinâmica do portador de carga dentro do semicondutor tem a forma de uma partícula livre com a sua respectiva massa efetiva.

Calculamos as energias de transição, densidade de probabilidade para o buraco e o elétron para pontos quânticos de InP com diferentes alturas e diâmetros, e para pontos de $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ para diferentes alturas, diâmetros e composições, enterrados em uma barreira de InGaP.

Para melhor entendimento do leitor, apresentaremos primeiro como são realizadas as análises dos resultados das simulações. Após essa introdução, mostraremos os resultados das simulações para pontos quânticos de InP e $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ e discutiremos os resultados obtidos.

A partir das estruturas de bandas de energia, é possível calcular as energias de transição (BV para BI, BI para BC e BV para BC).

Calculamos a energia de transição BV - BI a partir da diferença de energia do estado fundamental do elétron na BC e do estado fundamental do buraco na BV. A diferença de energia entre o estado fundamental do elétron no PQ e o topo da banda de valência de material da barreira é a transição BV - BI

A energia de transição BI - BC é calculada através da diferença de energias entre o fundo da banda de condução do material da barreira e o estado fundamental do elétron no PQ.

Quando analisamos o resultado da simulação da estrutura de bandas de energia para um ponto quântico tipo II, a estrutura é um pouco diferente da imagem 3.1.

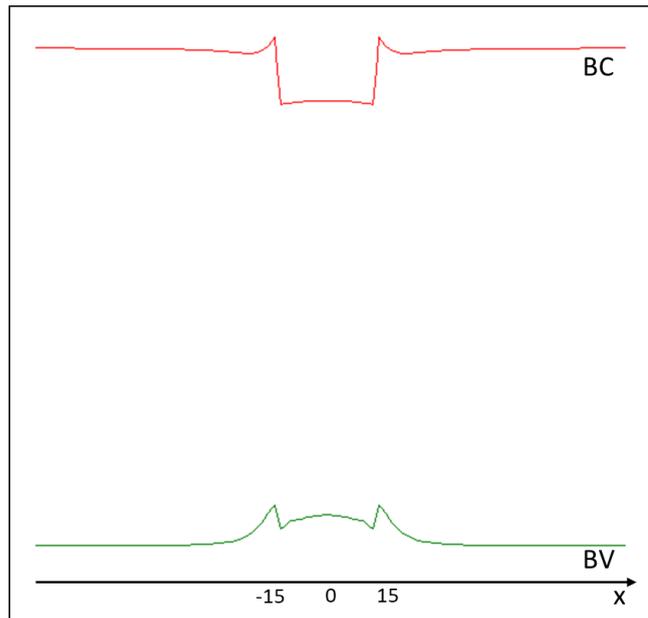


Figura 3.2: Resultado da simulação da estrutura de bandas para um ponto quântico tipo II.

A figura 3.2 apresenta o resultado do cálculo da estrutura de bandas para um ponto quântico tipo II. Quando comparamos com a figura 3.1 vemos que a BV, em vez de apresentar o formato tipo degrau, ela forma dois picos nas laterais do ponto quântico, o nível de energia fundamental do buraco está nesses picos, confinando o buraco nas laterais do PQ. Para um ponto quântico tipo I, a estrutura de bandas é bem diferente, como esperado. A imagem 3.3 apresenta a estrutura de bandas para um ponto quântico tipo I.

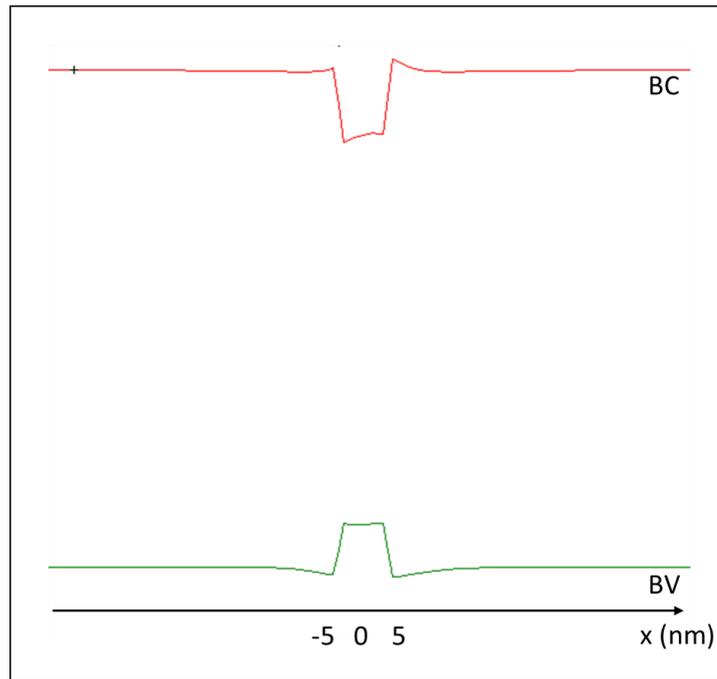


Figura 3.3: Resultado da simulação da estrutura de bandas para um ponto quântico tipo I.

Como é possível perceber, a banda de valência para um ponto quântico tipo I não apresenta os picos na borda do ponto, assim, o nível fundamental do buraco está dentro do ponto quântico.

A partir da densidade de probabilidade podemos analisar a localização da maior probabilidade de confinamento do elétron e do buraco na estrutura simulada. O *colorplot* da figura 3.4 apresenta a densidade de probabilidade do elétron e do buraco para um ponto quântico tipo II.

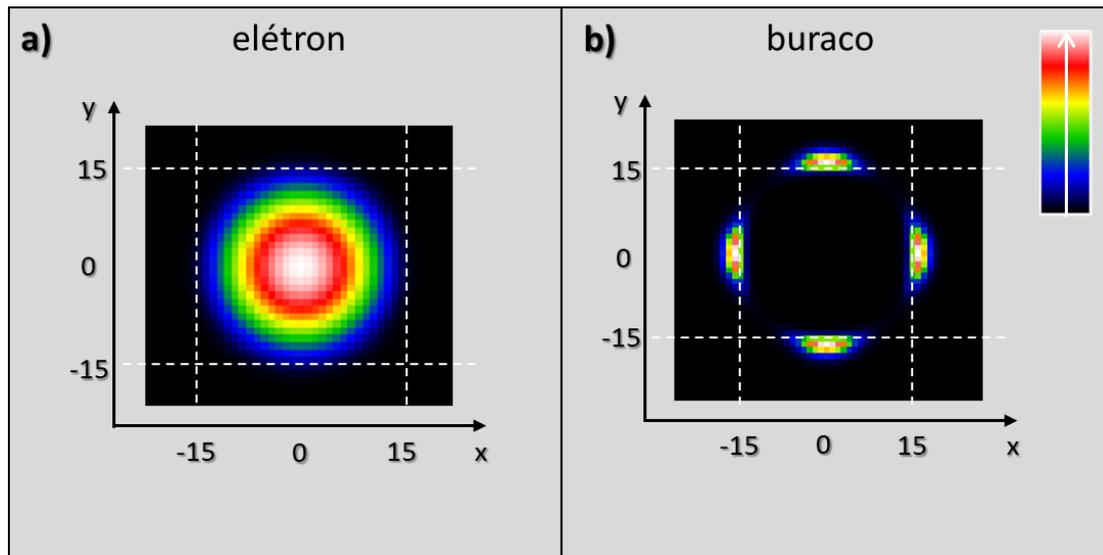


Figura 3.4: Densidade de probabilidade de confinamento do elétron (a) e do buraco (b) em um ponto quântico tipo II.

A imagem 3.4 é mais intuitiva, a região branca apresenta a maior probabilidade do elétron (e do buraco) estar confinado, enquanto a região preta é a de menor probabilidade.

Quando comparamos a densidade de probabilidade de confinamento para o elétron e o buraco em um ponto quântico tipo I, percebemos que o buraco tem maior probabilidade de estar confinado dentro do ponto quântico, como o elétron. A figura 3.5 apresenta a densidade de probabilidade de confinamento do elétron e do buraco para um ponto quântico tipo I.

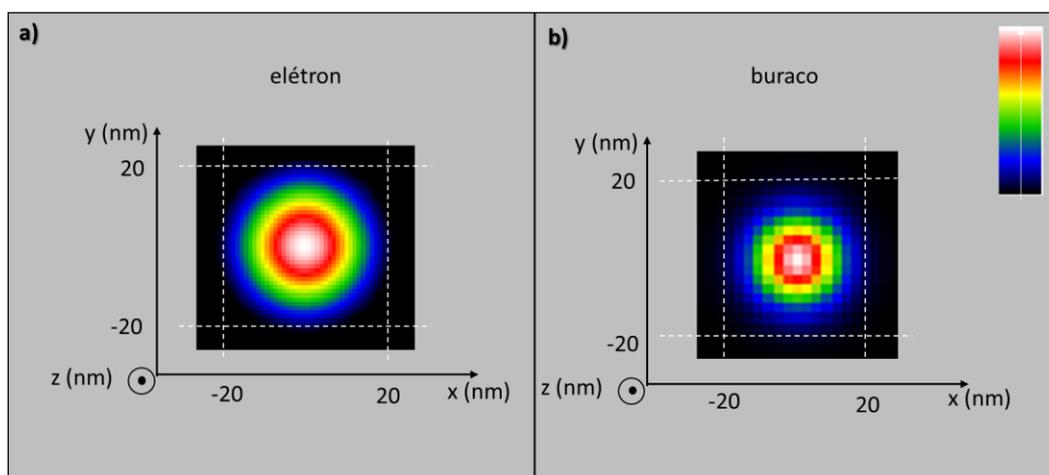


Figura 3.5: Densidade de probabilidade de confinamento do elétron (a) e do buraco (b) em um ponto quântico tipo I.

Além dos eixos xy que vemos nas figuras 3.4 e 3.5, também podemos

variar o eixo z (eixo que sai da folha) alterando a altura em que vemos a densidade de probabilidade do elétron (buraco) com resolução de 1 nanômetro em cada altura do ponto quântico no eixo z . Com essa informação, sabemos que o elétron está confinado dentro do ponto (plano xy) e no meio do ponto (no eixo z). Já o buraco está confinado fora do ponto (no plano xy) e na base do ponto quântico (no eixo z). A figura 3.6 mostra um esquema básico da posição de maior probabilidade do elétron e do buraco estarem confinados.

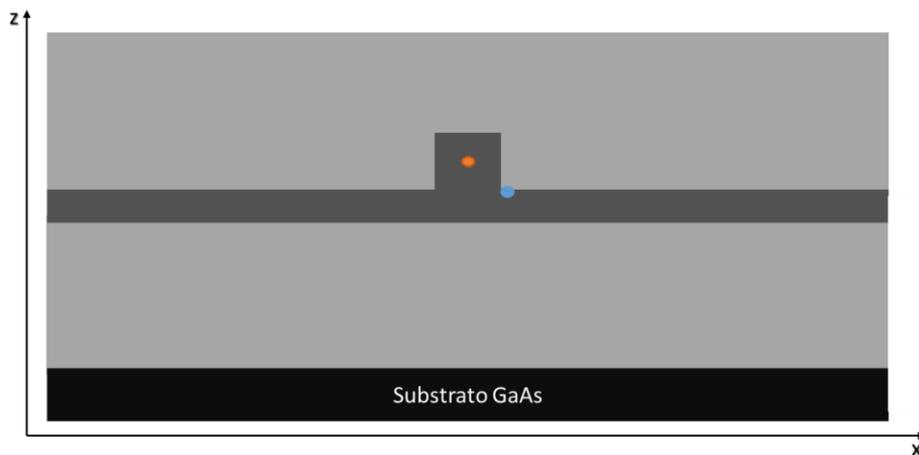


Figura 3.6: Posição de maior probabilidade do confinamento do elétron (laranja) e buraco (azul) na estrutura simulada.

Na próxima seção, apresentaremos e discutiremos os resultados das simulações. A seção está separada em duas partes, a primeira são as simulações de pontos quânticos de InP e a segunda parte as simulações de InAsP. Ao final do capítulo discutiremos sobre o *strain* na estrutura e como ele influencia o confinamento do elétron e do buraco no ponto quântico.

3.1 Simulação pontos quânticos de InP

A figura 3.7 apresenta a estrutura simulada para os pontos quânticos de InP (mais informações sobre o código da simulação no apêndice E).

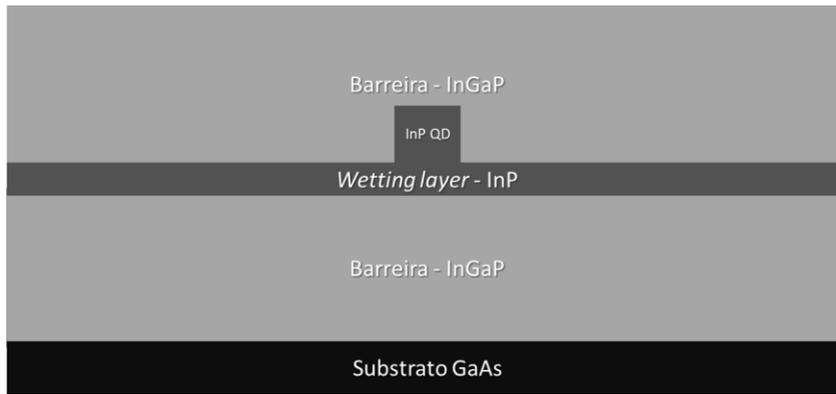


Figura 3.7: Estrutura simulada para o ponto quântico de InP.

Um substrato de GaAs foi utilizado para a simulação, o mesmo usado no crescimento das amostras, uma barreira de InGaP ocupa todo o espaço da simulação, a *wetting layer* é incluída na estrutura simulada, pois ela é formada naturalmente durante o crescimento de pontos quânticos utilizando o método Stranski-Krastanov (20) (mais detalhes sobre a técnica de crescimento no capítulo 4).

Várias simulações foram realizadas com pontos quânticos de InP, alterando a altura e o diâmetro.

Primeiro, realizamos uma série de simulações mantendo a altura fixa em 20 nm e alterando a diâmetro dos pontos. O objetivo é analisar a influência do diâmetro no *offset* da banda de condução e energias de transição da banda de valência para a banda intermediária, pois procuramos as energias ideais para uma IBSC. O gráfico abaixo, fig. (3.8) apresenta as energias de transição BI - BC e BV - BI para simulações de pontos quânticos de InP com altura fixa de 20 nm com diâmetros variáveis.

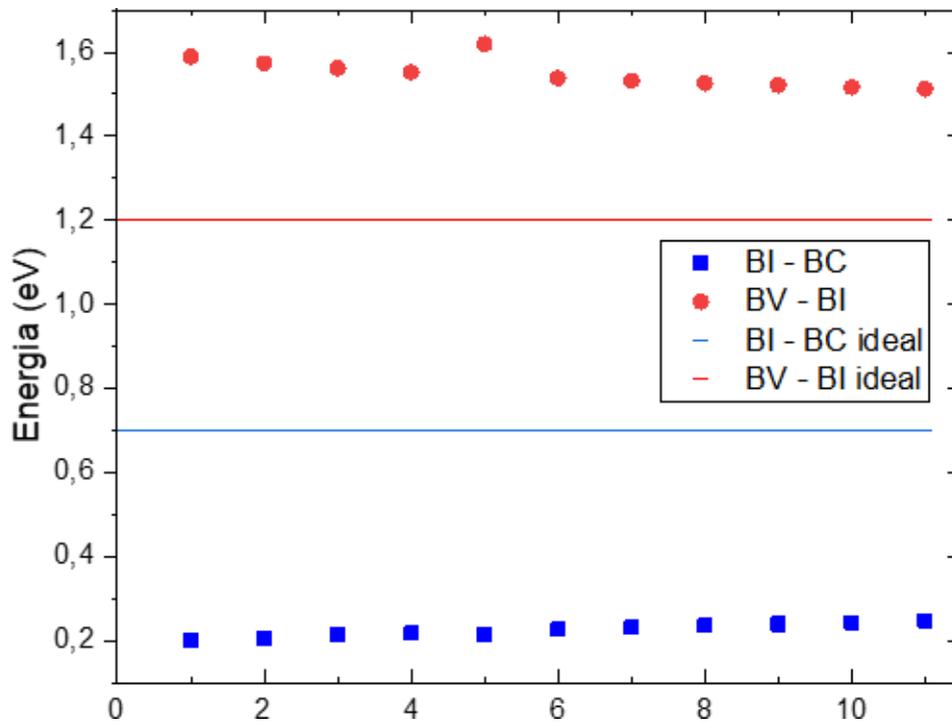


Figura 3.8: Valores das energias de transição BI - BC e BV - BI para pontos quânticos de InP com altura fixa em 20 nm e diâmetro variável.

No gráfico 3.8 vemos o comportamento das energias de transição quando alteramos o diâmetro do ponto quântico, a energia de transição BI - BC aumenta, e a energia de transição da BV para a BI diminui. Mas a variação das energias não é suficiente para atingirmos as energias de transição ideais para uma IBSC.

Outro estudo que fizemos foi alterar a altura dos pontos quânticos de InP, realizamos uma série de simulações mantendo o diâmetro dos PQs fixo. O gráfico 3.9 apresenta os valores das energias de transição para BI - BC e BV - BI para pontos quânticos com diâmetro de 40 nm.

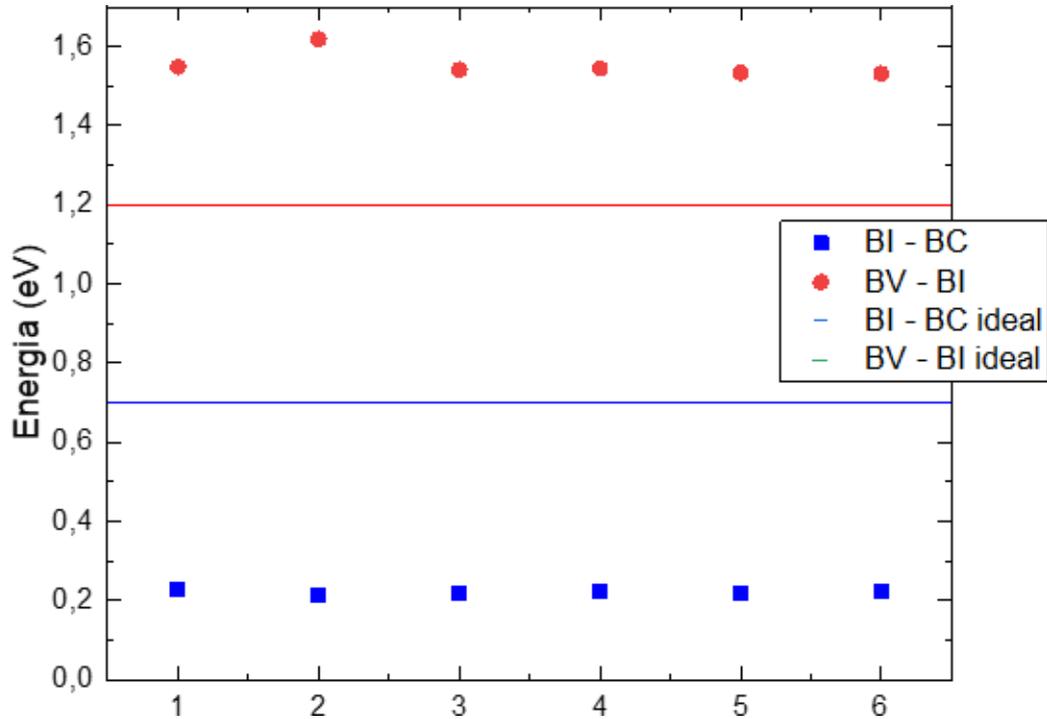


Figura 3.9: Valores das energias de transição BI - BC e BV - BI para pontos quânticos de InP com diâmetro fixo em 40 nm e variando a altura dos pontos quânticos.

Apesar de todas as simulações apresentarem pontos quânticos com confinamento tipo II, podemos perceber que alterar parâmetros como a altura e o diâmetro do PQ não são suficientes para atingirmos as energias ideais para uma célula solar de banda intermediária.

Logo, decidimos realizar simulações de pontos quânticos com As na composição, a ideia é que a inserção de As nos pontos quânticos diminua a *gap* de energia de transição da banda intermediária para a banda de condução (BI - BC).

3.2

Simulação de pontos quânticos de $InAs_xP_{1-x}$

A estrutura da simulação dos pontos quânticos de InAsP é a mesma da figura 3.7, mudamos apenas o material da *wetting layer* (WL) e do ponto quântico, que agora é $InAs_xP_{1-x}$.

Na simulação dos pontos quânticos de InP, a *wetting layer* era fixa em 2 nm (21). Já para pontos quânticos de InAsP, a WL varia com a quantidade de de As no PQ.

Saber a influência da inserção de As no ponto quântico de InP nas energias de transição BV para BI e BI - BC é o fator mais importante dos resultados das simulações. A porcentagem de As é uma nova variável no programa e ideal é mudar apenas uma variável de cada vez. Então simulamos uma série de estruturas com pontos quânticos com a mesma altura e diâmetro, e alteramos a porcentagem de As na liga. O objetivo dessas simulações é entender como o aumento de As influencia os parâmetros citados acima.

O gráfico 3.10 apresenta os resultados das energias de transição BI - BC e BV - BI para um ponto quântico de InAsP com 20 nm de altura, 40 nm de diâmetro e diferentes composições.

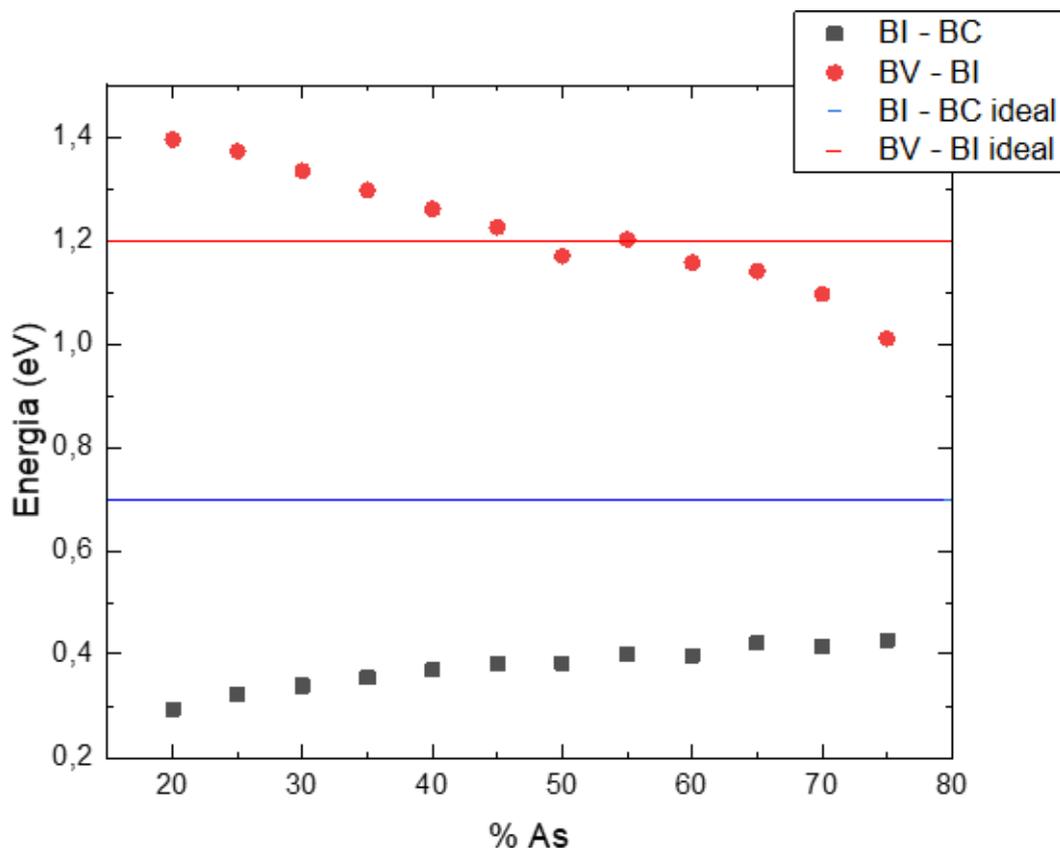


Figura 3.10: Valores das energias de transição BI - BC e BV - BI para pontos quânticos de InAsP com 20 nm de altura, 40 nm de diâmetro com diferentes % de As na composição do PQ.

A inserção de As tem um impacto muito maior nas energias de transição

em comparação com a mudança de altura e diâmetro que fizemos nos pontos de InP. Percebemos o mesmo comportamento quando aumentamos apenas a altura do ponto para 30 nm. o gráfico 3.11 mostra os valores das energias de transição calculados.

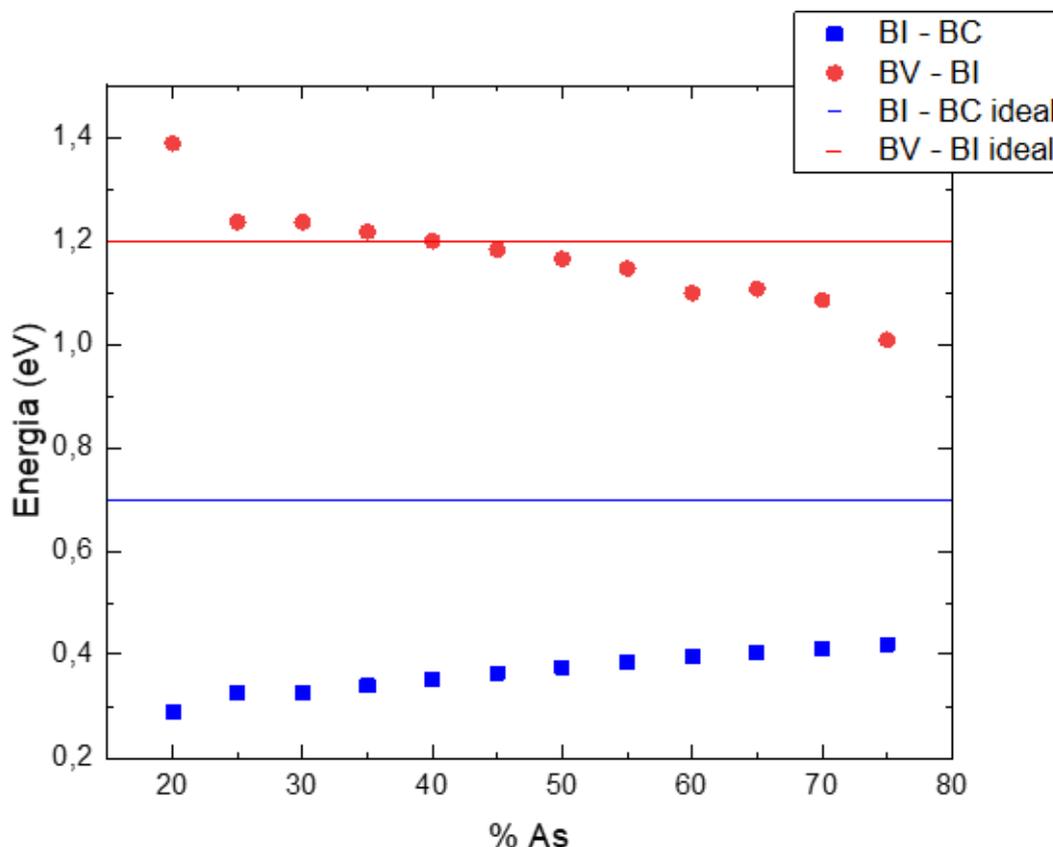


Figura 3.11: Valores das energias de transição BI - BC e BV - BI para pontos quânticos de InAsP com 30 nm de altura, 40 nm de diâmetro com diferentes % de As na composição do PQ.

Os resultados para as simulações apresentadas nos gráficos 3.10 e 3.11 nos mostram que um ponto quântico com 50% de As apresenta uma energia de aproximadamente 1,2 eV para a energia de transição da banda intermediária, o que é um ótimo resultado, pois é próximo ao valor teórico para essa transição.

Outra análise importante que podemos realizar é estudar a influência da altura do ponto quântico na transição da banda intermediária para a banda de condução e na energia de transição BV para BI nos pontos quânticos de InAsP.

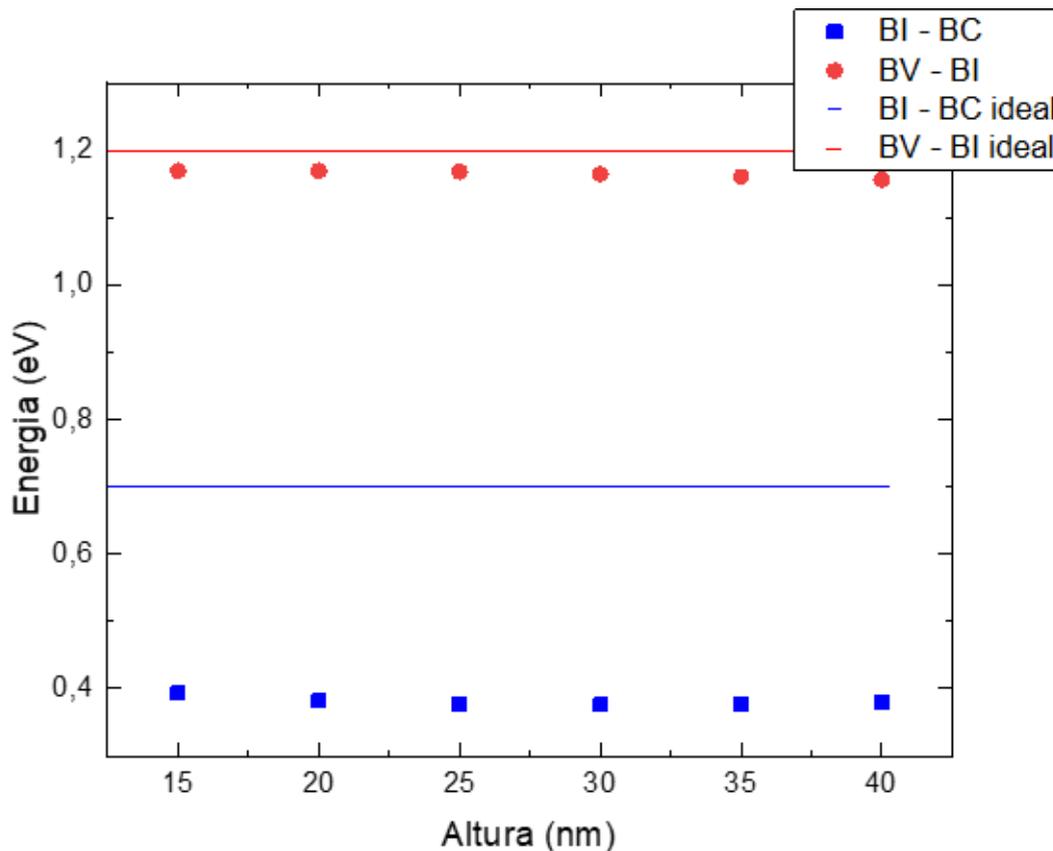


Figura 3.12: Valores das energias de transição BI - BC e BV - BI para pontos quânticos de InAsP com 30 nm de altura, 40 nm de diâmetro com diferentes % de As na composição do PQ.

O gráfico 3.12 apresenta os valores das energias de transição BI - BC e BV - BI para PQs de InAsP com diferentes alturas, com diâmetro de 40 nm para todos os PQs e composição fixa de 50% de As. Os valores não variam muito de acordo com a variação da altura do ponto quântico. Podemos concluir que variar a porcentagem de As na liga é mais relevante para atingirmos as energias ideais para uma IBSC. Todos os resultados apresentados são de pontos quânticos de InAsP com confinamento tipo II, a densidade de probabilidade do buraco e do elétron são semelhantes à figura 3.4.

3.3

Strain

Todos os resultados das simulações apresentadas anteriormente foram calculados levando em consideração o *strain* na estrutura. No entanto, a fim de estudar a influência do *strain* no confinamento do ponto quântico, realizamos simulações desconsiderando-o no cálculo. Cada material apresenta

um parâmetro de rede específico, quando crescemos materiais com parâmetros de redediferentes, existe umefeitodenominado *strain*, outensão na estrutura. Se considerarmos dois materiais com parâmetros de rede diferentes, o *strain* nos eixos x e y é dado por:

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a_0 - a}{a} \quad (3-1)$$

Onde ε_{xx} é o *strain* no eixo x e ε_{yy} , o *strain* no eixo y , a_0 é o parâmetro de rede do material 1, e a é o parâmetro de rede do material 2.

Quando $\varepsilon_{xx} > 0$, o *strain* na estrutura é tensionado, ou seja, os níveis de energia da banda de buracos leves são mais altos que os níveis de energia da banda de buracos pesados. O oposto acontece quando $\varepsilon_{xx} < 0$, é o caso da estrutura que simulamos (e posteriormente crescemos), InP e InAsP apresentam um parâmetro de rede maior que o InGaP.

Todas as simulações discutidas no capítulo apresentam *strain* na estrutura. Quando retiramos a função que calcula o *strain*, o perfil de bandas de energia não apresenta os picos na borda do PQ na banda de buracos pesados, como é possível ver na figura 3.2.

A figura 3.13 apresenta a estrutura de bandas de energia para uma simulação de uma estrutura com ponto quântico de InP com 20 nm de altura e 30 nm de diâmetro sem considerar o *strain* no cálculo.

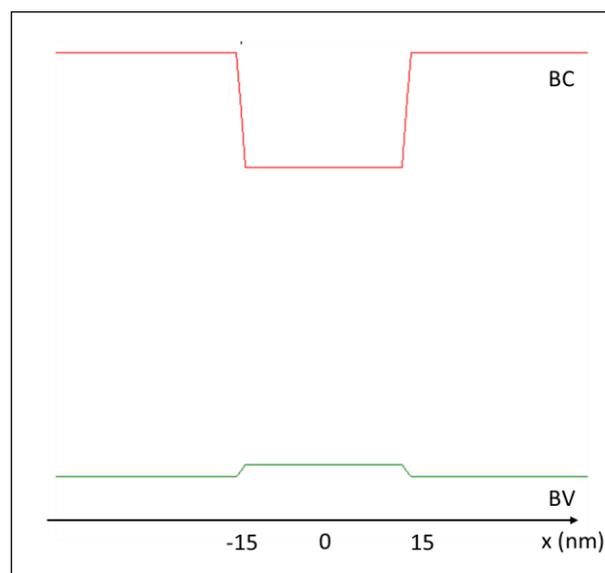


Figura 3.13: Estrutura simulada sem *strain* para um ponto quântico de InP com 20 nm de altura e 30 nm de diâmetro.

É possível perceber a diferença da estrutura de bandas de energia quando calculamos a estrutura com e sem *strain*. A simulação da estrutura da figura

3.13 foi calculada sem considerar o *strain*, por isso não vemos diferença nas bandas de buracos pesados e buracos leves (elas estão sobrepostas).

Quando analisamos a densidade de probabilidade de localização do elétron e do buraco, também percebemos que o buraco sempre está confinado dentro do ponto, independente da altura do ponto quântico.

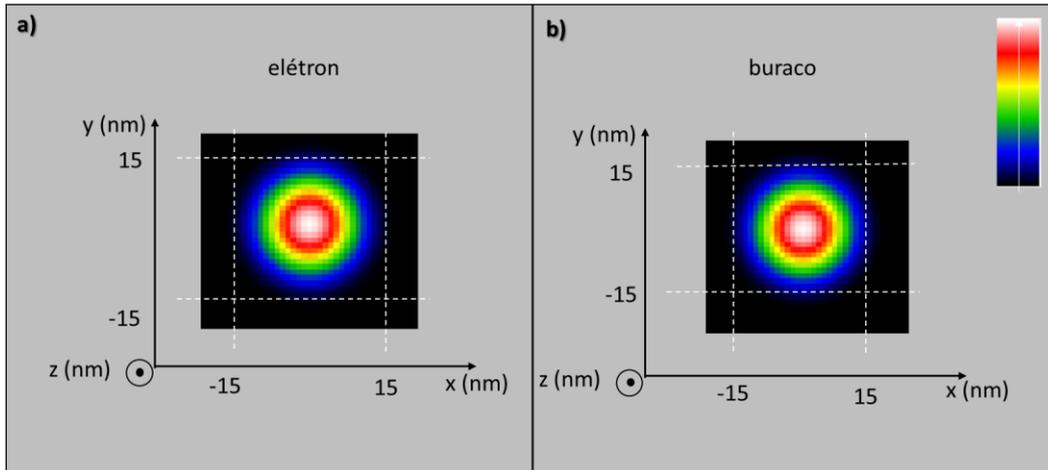


Figura 3.14: Densidade de probabilidade de localização do elétron (a) e do buraco (b) para um ponto quântico de InP com 20 nm de altura e 30 nm de diâmetro calculado sem considerar o *strain* na estrutura.

A figura 3.14 é o cálculo da densidade de probabilidade da localização de confinamento do elétron e do buraco para um ponto quântico de InP com 20 nm de altura e 30 nm de largura calculado sem *strain* na estrutura. Se compararmos o resultado da simulação para um ponto quântico com as mesmas dimensões, mas considerando o *strain* na estrutura, vemos que o buraco está confinado nas bordas do PQ, caracterizando um confinamento tipo II (figura (3.15)).

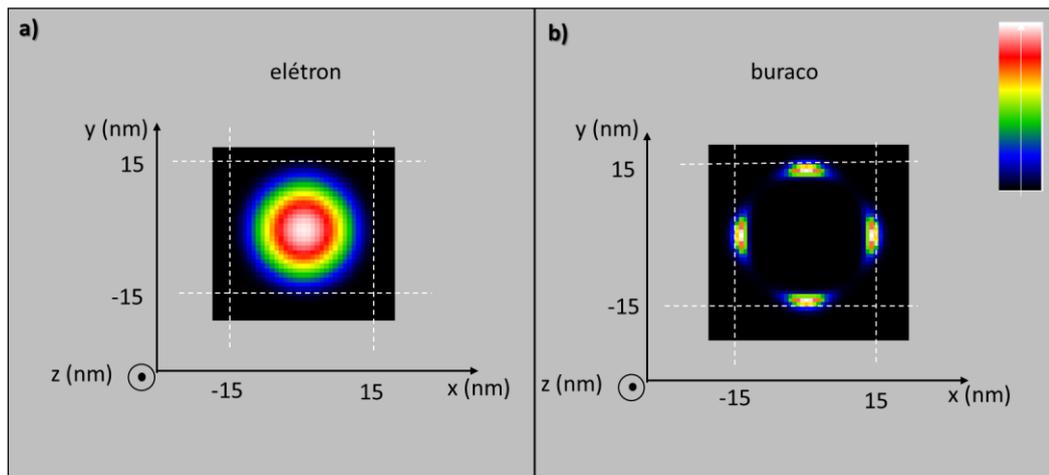


Figura 3.15: Densidade de probabilidade de localização do elétron (a) e do buraco (b) para um ponto quântico de InP com 20 nm de altura e 30 nm de diâmetro calculado considerando o strain na estrutura.

As simulações computacionais foram uma etapa muito importante para este trabalho, pois com a análise de seus resultados podemos concluir que precisamos de uma estrutura tensionada para o ponto quântico atingir o confinamento tipo II.

Na etapa de crescimento das amostras, apresentadas no próximo capítulo, utilizamos os resultados obtidos nas simulações para alcançarmos pontos quânticos com confinamento tipo II. Mesmo não apresentando a energia de transição ideal da BV para a BI (1,2 eV), começamos o crescimento com pontos quânticos de InP que são mais simples de crescer por ser uma liga binária. Para os pontos quânticos de InP, buscamos alcançar a altura determinada na literatura de 20 nm.

Para os pontos quânticos de InAsP, utilizamos 50% de As na liga, porcentagem mais promissora para a energia de transição BV - BI obtidas nas simulações, buscamos alturas médias de 15 a 20 nm, já que pontos quânticos maiores podem causar defeitos não desejados na estrutura cristalina da amostra.

4

Crescimento dos pontos quânticos e resultados experimentais

No LabSem, o crescimento das amostras são realizadas em um reator MOVPE (do inglês, *metal organic vapor phase epitaxy*). A base do funcionamento deste reator é a epitaxia, que consiste no depósito de átomos dos materiais semicondutores sobre um substrato cristalino. Essa técnica resulta no crescimento de uma camada atômica de cada vez, possibilitando a fabricação de dispositivos com alta qualidade cristalina, conseqüentemente, aumentando sua eficiência final. No reator MOVPE, os precursores são metais orgânicos (MO, do inglês *metal organic*) e hidretos que são responsáveis por transportar os elementos químicos em forma de vapor para o substrato. Por exemplo, o gás precursor do Ga utilizado neste trabalho é o $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ (Trimetilgálio, TMGa), que sob influência da alta temperatura no reator se dissociam e o Ga realiza uma ligação com o substrato. Se considerarmos um semicondutor muito utilizado na indústria optoeletrônica, o GaAs (arseneto de gálio), são comumente utilizados os gases precursores TMGa e AsH_3 (arsina), cuja reação química que determina a formação do GaAs é:



O CH_4 vai para um equipamento chamado *Scrubber*, juntamente com o excesso dos gases que não é utilizados no crescimento, e por serem altamente tóxicos, não podem ser descartados diretamente na atmosfera. Eles passam por um sistema de soluções ácidas e alcalinas que reagem com os precursores e ao final libera apenas hidrogênio e hidrocarbonetos para a atmosfera.

Durante o crescimento controlamos parâmetros como temperatura e pressão dentro da câmara de crescimento, além dos fluxos e tempo de deposição dos gases, com o objetivo de alcançar uma estrutura cristalina de alta qualidade, sem defeitos estruturais na interface entre as camadas. Para um estudo mais aprofundado sobre o tema, recomendamos a leitura dos livros *Epitaxy of Semiconductors, Introduction to Physical Principles*, de Udo W. Pohl e *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy, Theory and Practice* de Gerald B. Stringfellow.

4.1

Crescimento de pontos quânticos no MOVPE

Para o crescimento de pontos quânticos no MOVPE, a técnica utilizada é Stranki-Krastanov. Essa técnica tem como base uma heteroepitaxia onde um material é depositado sobre um substrato com um parâmetro de rede diferente. Durante o crescimento, a diferença do parâmetro de rede dos materiais resulta em um filme tensionado. Por exemplo, considerando o crescimento de InAs com parâmetro de rede de $6,05 \text{ \AA}$ sobre um substrato de GaAs com um parâmetro de rede de $5,65 \text{ \AA}$, os átomos de In e As se ligarão aos de Ga e As segundo o parâmetro de rede do substrato até uma espessura crítica. Contudo após essa espessura em algumas regiões do substrato o filme de InAs relaxará, buscando voltar ao seu parâmetro de rede original. Os átomos seguintes preferencialmente se ligarão nessas regiões. Quando isso acontece, há uma transição de estruturas 2D para 3D formando os pontos quânticos. Até o início da formação dos PQs, o material é crescido mantendo o parâmetro de rede do substrato, gerando uma camada de determinada espessura. Para cada combinação de materiais essa espessura tem um tamanho diferente que depende da diferença entre os parâmetros de rede do material do ponto quântico e do material sobre o qual os pontos quânticos são depositados. Essa camada é chamada de wetting layer (WL) (figura 4.1).

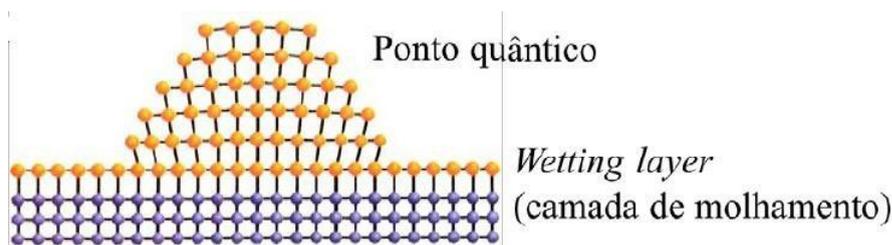


Figura 4.1: Crescimento de pontos quânticos pelo método *Stranski-Krastanov*. No crescimento de pontos quânticos pelo método Stranski-Krastanov podemos observar que o aumento da área superficial causada pela formação do PQ ajuda a diminuir a energia do sistema. (22)

A etapa de crescimento para este trabalho é muito importante para entender como a alteração de parâmetros de crescimento como fluxo dos gases, tempo de crescimento e temperatura de crescimento influenciam na obtenção de estruturas mais próximas ou mais distantes da desejada. Antes de crescer os pontos quânticos propostos de InAsP, realizamos o crescimento de PQ de InP. Por ser uma liga binária e haver na literatura várias referências incluindo medidas de fotoluminescência, fotoluminescência resolvida no tempo

e microscopia de força atômica (14) (23) (16) (15), decidimos iniciar o estudo com esses pontos quânticos.

Para melhor entendimento do leitor sobre o crescimento dos pontos, dividimos essa parte em algumas etapas. Cada etapa tem um objetivo específico para auxiliar nas análises dos resultados para alcançar o objetivo final.

4.2

Crescimento e caracterizações morfológica e óptica dos pontos quânticos de InP

Para atingirmos o confinamento tipo II para os pontos quânticos de InP, realizamos uma série de crescimentos e medidas de caracterizações ópticas e morfológicas.

Para as caracterizações morfológicas realizamos medidas de AFM (do inglês, *atomic force microscopy*) e TEM (do inglês, *transmission electron microscopy*). Com o AFM analisamos a superfície das amostras para medir a altura dos pontos quânticos expostos. Com o TEM podemos analisar a estrutura interna das amostras e determinar se estas possuem defeitos estruturais. Com as informações das medidas de microscopia podemos variar os parâmetros de crescimento para alterar a altura dos pontos quânticos e diminuir os defeitos nas estruturas.

Para determinar a qualidade ótica dos pontos, utilizamos a medida de fotoluminescência (PL). Medimos a energia de transição da banda de valência para a banda intermediária, e com os resultados das medidas avaliamos se o *gap* de energia está próximo do ideal (1,2 eV). Para medir se o ponto quântico apresenta o confinamento tipo II é necessário o experimento de fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL, do inglês *time resolved photoluminescence*) para medir o tempo de vida do elétron na banda intermediária. Para pontos quânticos tipo II, o tempo de vida esperado para o elétron é de centenas de ns (24).

Na primeira etapa realizamos o crescimento de 6 amostras. Utilizamos os parâmetros de crescimento da ref. (25) para a primeira amostra e para as amostras seguintes alteramos os parâmetros de temperatura de crescimento dos PQs, fluxo do TMI_n (trimetilíndio) e tempo de crescimento dos PQs.

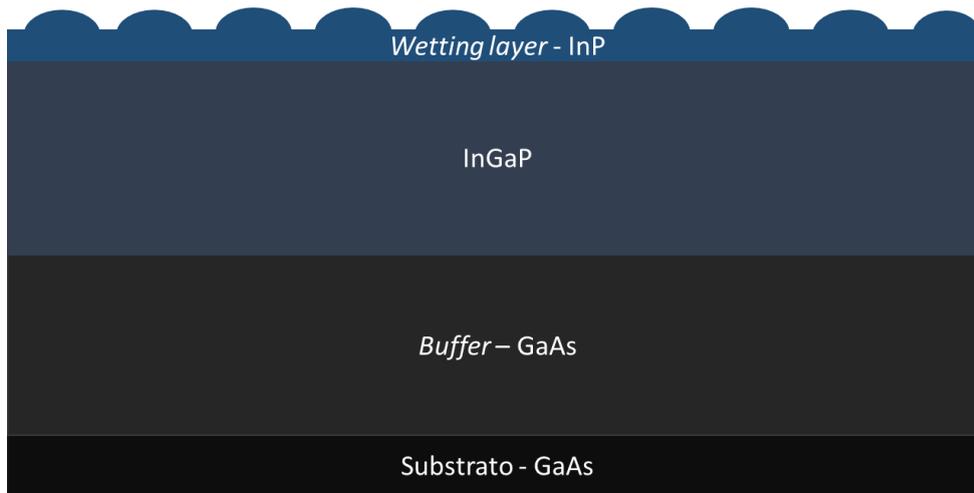


Figura 4.2: Esquema da estrutura de crescimento das amostras da primeira etapa do estudo do crescimento.

A figura 4.2 apresenta a estrutura das amostras crescidas nesta etapa. Crescemos amostras com pontos quânticos superficiais com o objetivo de fazer medidas de AFM (mais informações sobre os princípios da medida no apêndice A) e com os resultados das medidas de microscopia escolher os parâmetros de crescimento.

A estrutura foi crescida sobre um substrato de GaAs (100). Sobre o substrato crescemos uma camada de 500 nm de GaAs, chamada de *buffer*, à 650° C. Essa camada é importante para garantir que o GaAs sobre o qual será crescida a estrutura apresente melhor qualidade cristalina (ela está presente em todas as amostras crescidas neste trabalho). Após o *buffer* foi depositado 500 nm de InGaP crescido à 650° C (o InGaP foi calibrado previamente para ter o mesmo parâmetro de rede do GaAs). A última camada da amostra são os pontos quânticos de InP. A tabela 4.1 apresenta os parâmetros utilizados no crescimento das 6 amostras com pontos quânticos, sendo em vermelho os parâmetros alterados em relação aos parâmetros da amostra referência (5,1-530-414).

O nome das amostras (nesta etapa de crescimento) carrega as informações do tempo de crescimento (segundos), temperatura (°C) e fluxo do TMIIn (sccm), respectivamente.

Amostra	Tempo (s)	Temperatura (° C)	Fluxo TMin (sccm)
5,1-530-414	5,1	530	414
6,1-530-414	6,1	530	414
4,1-530-414	4,1	530	414
5,1-530-455	5,1	530	455
5,1-530-373	5,1	530	373
5-1-580-414	5,1	580	414

Tabela 4.1: Parâmetros de crescimento das amostras crescidas. Os valores em vermelho são os parâmetros alterados da amostra de referência 5,1-530-414.

Realizamos medidas de AFM em todas as amostras apresentadas na tabela 4.1. Com as imagens obtidas, podemos visualizar a mudança de características dos pontos quânticos em função da alteração dos parâmetros de crescimento.

Percebemos que o aumento da temperatura de crescimento dos PQs resultou em uma superfície mais homogênea para os pontos quânticos crescerem. É possível que a maior homogeneidade na superfície da amostra ocorreu devido ao aumento do livre caminho médio (ocasionado pelo aumento da temperatura) dos adátomos, tendo eles mais tempo para encontrarem sítios da rede cristalina para se fixarem. A figura 4.3 apresenta as medidas de AFM das amostras 5,1-530-414 e 5,1-580-414.

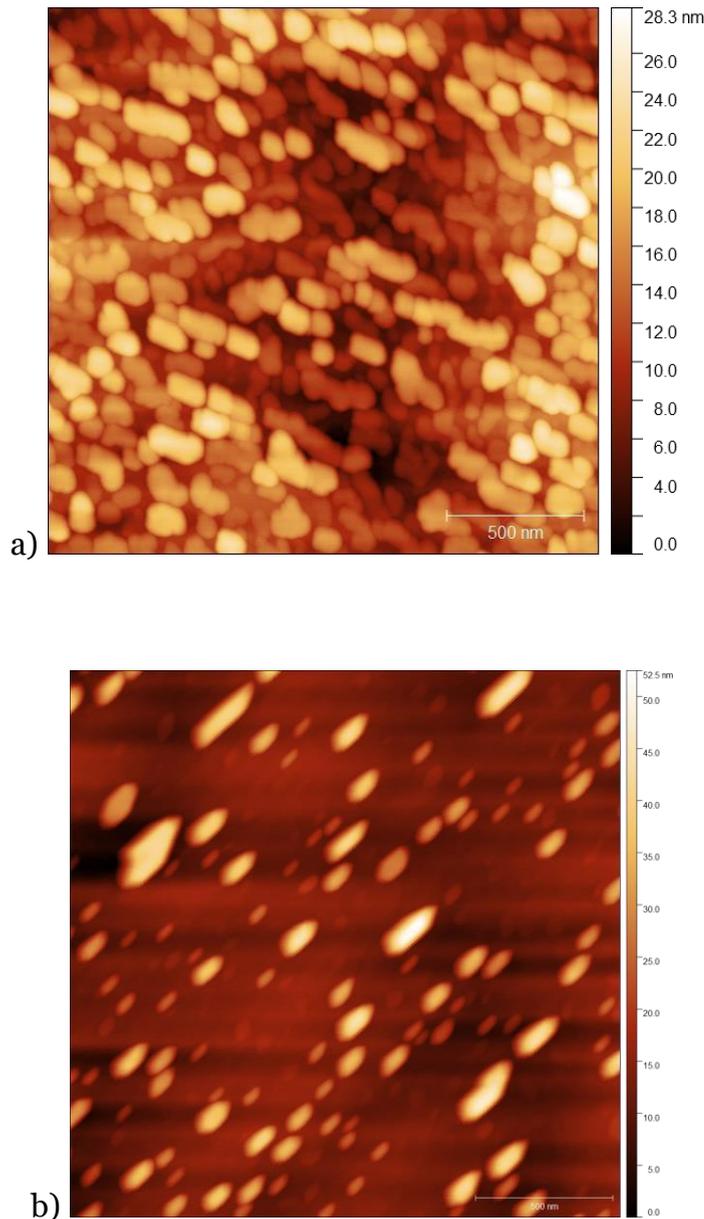


Figura 4.3: (a) AFM da amostra 5,1-530-414 e (b) AFM da amostra 5,1-580-414.

O tempo de crescimento do PQ está diretamente relacionado com sua altura. Sem mantivermos o fluxo dos gases e diminuirmos o tempo de crescimento, haverá menos volume total de material depositado resultando em pontos quânticos menores, por exemplo. Sendo assim, realizamos uma série de crescimentos de pontos quânticos com diferentes tempos de crescimento. Nesta etapa é necessário evitar o relaxamento dos pontos quânticos, ou seja, não vale a pena aumentar o tempo de crescimento para alcançarmos pontos quânticos maiores, se eles estiverem relaxados.

O melhor compromisso entre tempo de crescimento e altura dos pontos

quânticos foi para a amostra 3,1s-580-414, com um tempo de crescimento dos pontos quânticos de 3,1 s. A figura 4.4A apresenta a medida de AFM desta amostra.

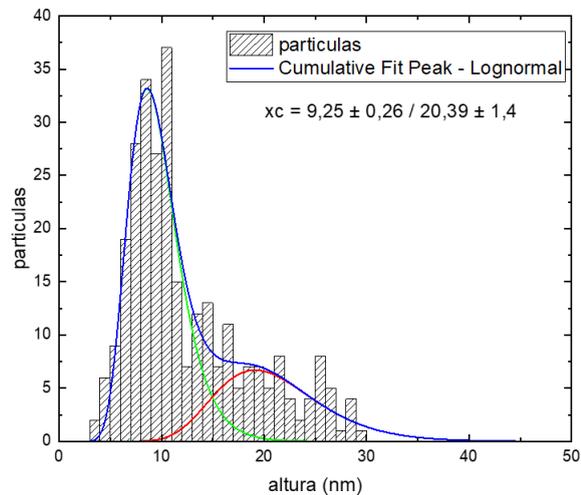
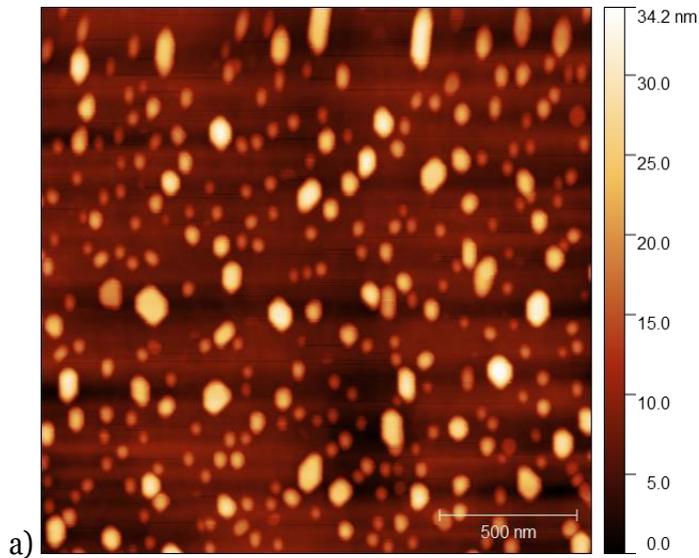


Figura 4.4: (a) Medida de AFM da amostra 580-3,1 com varredura de 2 μm e (b) histograma da amostra 580-3,1.

A imagem 4.4B apresenta o histograma de alturas referente a imagem 4.4A. A informação que o histograma nos dá é muito importante pois com ele é possível inferir a alturamédia dos pontos quânticos em determinada área da superfície da amostra.

Analisamos a altura dos pontos quânticos nas medidas de AFM a partir da intensidade dos pixels na imagem. As imagens são compostas por 256

tons de cinza (para as imagens utilizadas nesse trabalho, utilizamos um filtro dourado para ter uma melhor visualização da imagem) onde cada pixel da imagem possui uma intensidade de tom de cinza, discretizada em valores de 0 a 255. Podemos relacionar cada intensidade a uma altura. O pixel totalmente preto é de intensidade 0, enquanto o pixel mais intenso tem a numeração 255. Assim, conseguimos extrair a altura dos objetos de interesse. Analisamos essas informações a partir de *softwares* de processamento de imagens.

O histograma (figura 4.4B) da amostra foi realizado utilizando um *software* de algoritmo genético desenvolvido pelo Dr. Jose Ruiz do LabSem. O programa segmenta os objetos de interesse (no caso os pontos quânticos) milhares de vezes alterando a função de segmentação e seus parâmetros base. Obtemos milhares de imagens segmentadas e a partir de cálculos de erro executados pelo programa, podemos escolher a segmentação com menor erro e obter a medida de altura dos pontos quânticos para plotar os histogramas. Para mais informações sobre o programa recomendamos a leitura do artigo *Optimization of digital image processing to determine quantum dots' height and density from atomic force microscopy* (26).

Plotar o histograma é muito importante, pois podemos analisar o número de partículas para uma determinada faixa de alturas. No nosso caso, desejamos pontos quânticos com 20 nm de altura. A partir do histograma (figura 4.4B) podemos ver que há pontos com 20 nm de altura, mas com o pico principal da distribuição em 10 nm. Contudo, percebemos que existem dois grupos de pontos quânticos: um com PQs menores com 10 nm e outro com PQs maiores com 20nm.

Determinada a temperatura e o tempo de crescimento dos pontos quânticos, a etapa seguinte para o crescimento foram as amostras com PQs enterrados. O objetivo destas amostras é medir a fotoluminescência (mais informações sobre o experimento no apêndice B) para determinar a energia de transição BV - BI e fotoluminescência resolvida no tempo para análise do tempo de vida dos pontos quânticos. Nesta etapa de crescimento das amostras enterradas também é importante realizar medidas de TEM para estudar a estrutura interna das amostras. No TEM é possível analisar camada por camada de toda a estrutura crescida e realizar a medida em diferentes direções cristalográficas para a visualização de defeitos e tensão na estrutura.

Crescemos duas estruturas com pontos quânticos de InP enterrados. As duas amostras tem 5 camadas de pontos quânticos com barreira de InGaP. No entanto, em uma amostra crescemos uma *capping layer* de GaAs. A *capping layer* é uma camada de recobrimento sobre os pontos quânticos com o objetivo de diminuir os defeitos causados pelos PQs na estrutura.

A figura 4.7 apresenta a medida de TEM da amostra 3s_InP-InGaP (sem *capping layer*). Nessa imagem é possível visualizar os defeitos na estrutura.

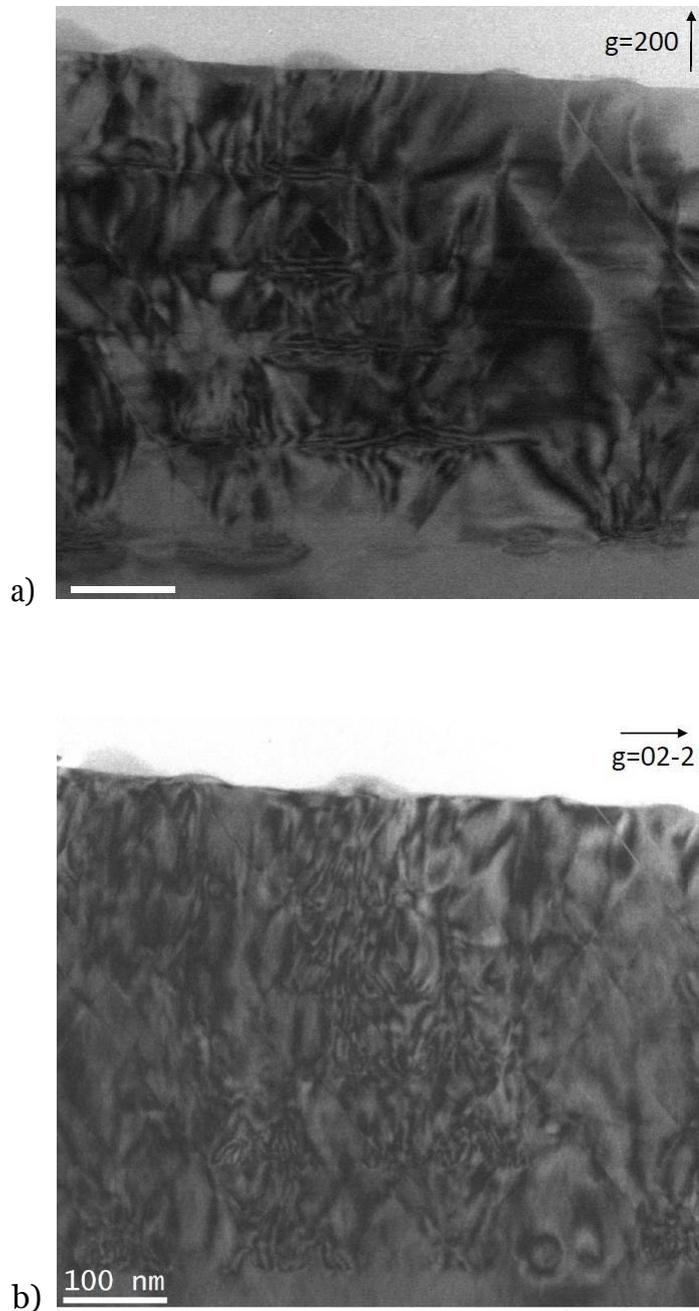


Figura 4.5: Imagens de TEM da amostra 3s_InP-InGaP medidas em diferentes direções cristalográficas.

Analizamos as imagens em duas direções cristalográficas, [200] e [02-2] pois esses planos evidenciam defeitos cristalinos na estrutura.

A figura 4.6 apresenta a imagem de TEM da amostra 3s_InP-GaAs_CL-InGaP com *capping layer* de GaAs sobre as camadas de pontos quânticos.

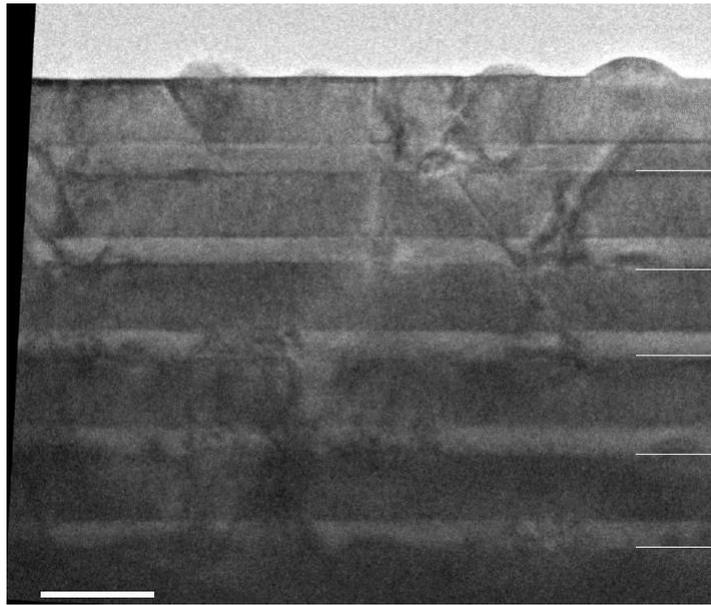


Figura 4.6: TEM da amostra 3s_InP-GaAs_CL-InGaP.

As linhas mais claras são as camadas de GaAs. Nesse plano [100] é possível ver que a estrutura apresenta menos defeitos. Um problema de enterrar os PQs de InP com GaAs é que os dois materiais têm *gaps* de energia muito próximos, então o ponto quântico de InP perde seu confinamento. No entanto, esse problema não existe quando o material dos pontos quânticos é InAsP.

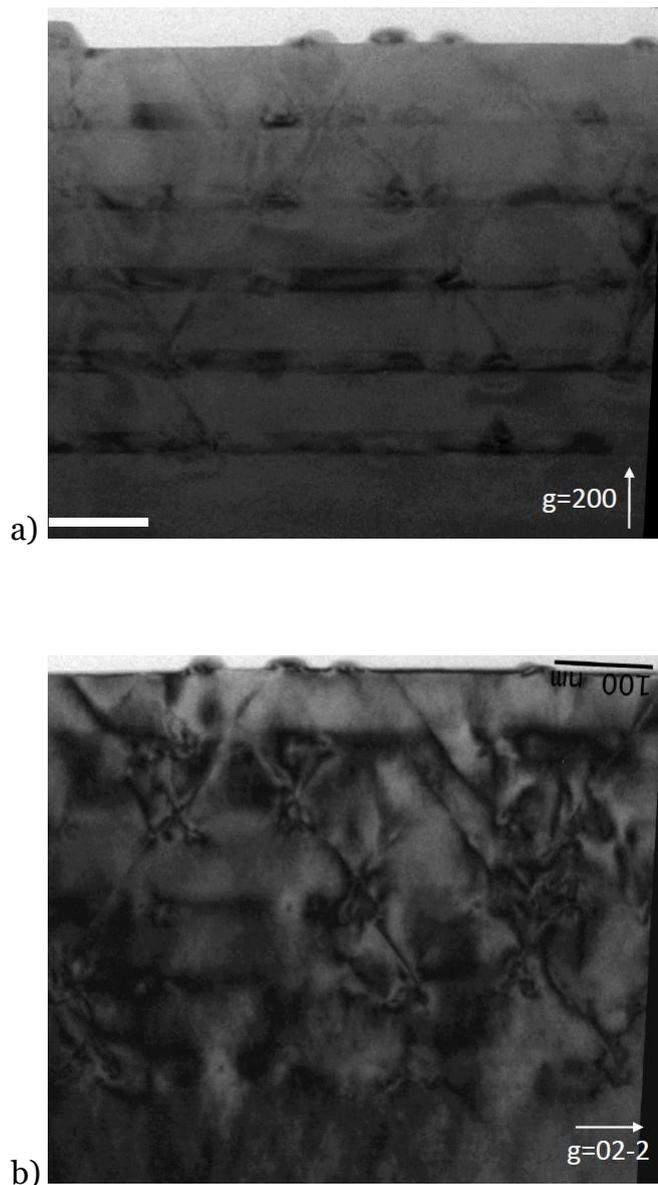


Figura 4.7: (a) e (b) TEM da amostra 3s_InP-GaAs_CL-InGaP realizada em duas direções cristalográficas.

Mesmo com a redução dos defeitos na estrutura com a adição da *capping layer*, ainda existem defeitos em forma de "V" que emanam dos pontos quânticos, indicando relaxamento na estrutura.

4.3 Crescimento e caracterização morfológica dos pontos quânticos de InAsP

Para as amostras com pontos quânticos de InAsP, utilizamos os parâmetros já calibrados para as amostras com PQs de InP e mantivemos a *capping layer* de GaAs sobre as camadas de pontos quânticos. A composição nominal da liga de InAsP para todas as amostras foi de 50%. A estrutura das amostras

com pontos quânticos de InAsP são semelhantes às estruturas das amostras enterradas com PQs de InP.

Para a primeira amostra com pontos quânticos de InAsP (3s_InAsP-GaAs_CL-InGaP) mantivemos os mesmos parâmetros de crescimento da amostra 3s_InP-GaAs_CL-InGaP, alterando apenas o material do PQ.

A figura 4.8 apresenta as imagens de TEM da amostra 3s_InAsP-GaAs_CL-InGaP.

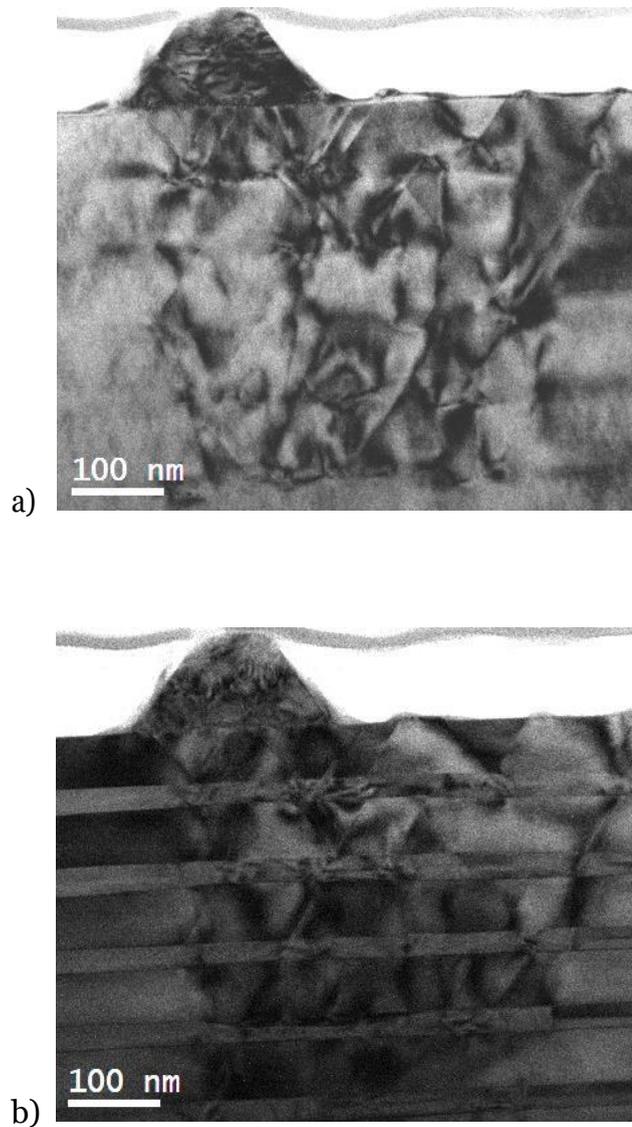


Figura 4.8: (a) e (b) Medida de TEM da amostra 3s_InAsP-GaAs_CL-InGaP realizada em duas direções cristalográficas (200 e 02-2).

Mesmo com a *capping layer* de GaAs, os pontos quânticos apresentam defeitos, relaxando a estrutura.

Decidimos, por fim, diminuir o tempo de crescimento dos pontos quânticos de 3,1 s para 2,1 s. A figura 4.9 é a medida de TEM da amostra 2s_InAsP-

GaAs_CL-InGaP.

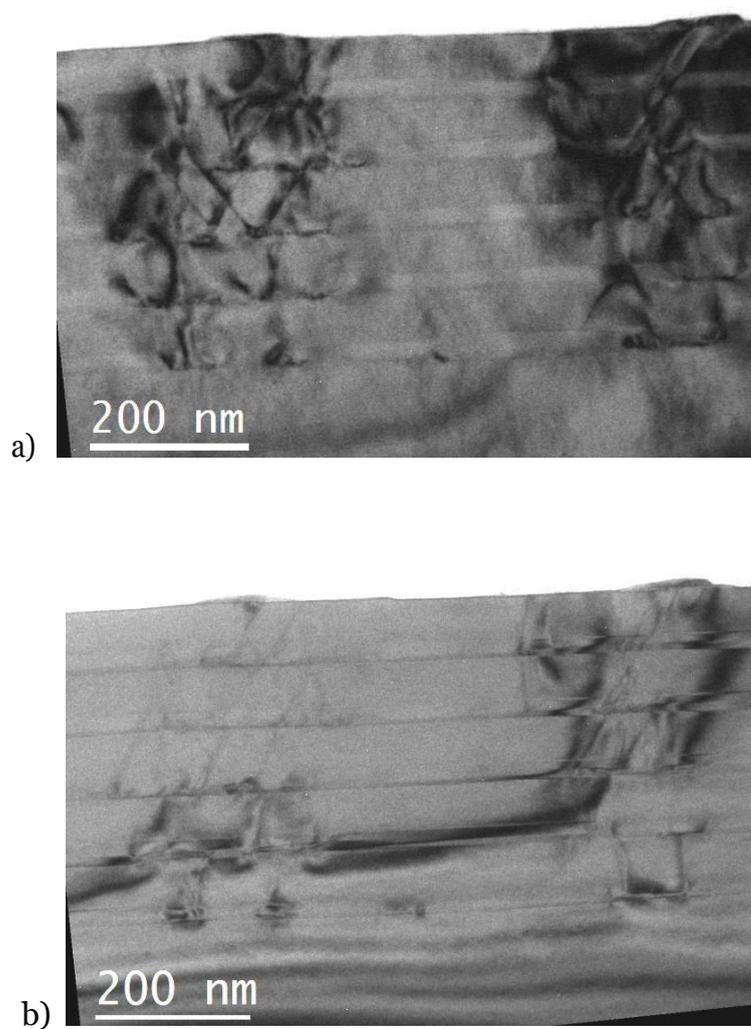


Figura 4.9: (a) e (b) TEM da amostra 2s_InAsP-GaAs_CL-InGaP realizada em diferentes direções cristalográficas (200 e 02-2).

A redução do tempo de crescimento dos pontos quânticos diminuiu os defeitos na estrutura da amostra. Verificou-se a presença de um ponto quântico tensionado, como mostrado na figura 4.10 no canto inferior esquerdo. Esse ponto não propaga nenhum defeito para as camadas seguintes.

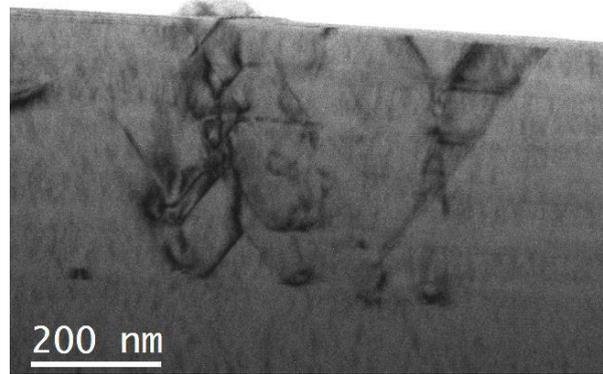


Figura 4.10: Imagem de TEM da amostra 2S_InAsP-GaAs_CL-InGaP.

Percebemos que na região sobre o ponto quântico tensionado não há nenhum outro ponto e nenhum defeito na estrutura. Os pontos quânticos das camadas superiores cresceram sobre os defeitos cristalinos gerados pelos PQs de camadas inferiores. No futuro, pretendemos crescer barreiras mais espessas, a fim de isolar os pontos quânticos e conseqüentemente diminuir os defeitos na estrutura. Na próxima seção apresentaremos a caracterização óptica das amostras. Realizamos medidas de fotoluminescência, e fotoluminescência resolvida no tempo para as amostras com pontos quânticos enterrados.

4.3.1

Caracterização óptica das amostras com PQ enterrados

Nessa seção discutiremos as medidas de caracterização óptica das amostras apresentadas anteriormente. Realizamos medidas de fotoluminescência e fotoluminescência resolvida no tempo. As medidas de TRPL foram realizadas no centro de pesquisa CEA- Grenoble, no laboratório INAC-NPSC na França pelo Dr. Guilherme Torelly e pela professora Patricia Lustoza de Souza.

A medida de fotoluminescência é uma caracterização óptica que através da emissão do fóton de uma recombinação radiativa do par elétron buraco é possível medir o *gap* de energia do material. A TRPL nos dá a informação do tempo de vida do portador e, diferentemente da medida de PL, é fixada em um comprimento de onda. Um laser pulsado excita os elétrons da banda de valência para a banda de condução. Ao fim do pulso do laser toda a população de elétrons se recombina para a banda de valência e um detector mede a intensidade da luminescência ao longo do tempo para um comprimento de onda fixo. Para a medida de fotoluminescência resolvida no tempo foi utilizado um laser em 800 nm com um dobrador de frequência e um detector (CCD) de silício.

Para melhor interpretação dos picos de intensidade encontrados na PL, a figura 4.11 apresenta um gráfico do *gap* de energia e parâmetro de rede de

ligas binárias e ternárias de semicondutores do grupo III-V.

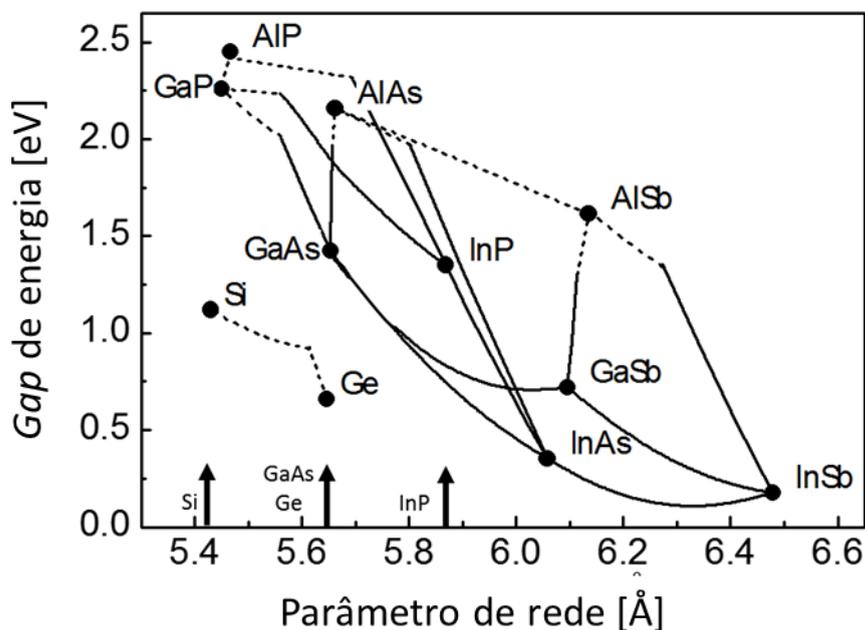


Figura 4.11: Gráfico *gap* de energia em função do parâmetro de rede de ligas binárias semicondutoras do grupo III-V. Fonte: (27).

A figura 4.12 apresenta as medidas de fotoluminescência à 13 K das amostras com pontos quânticos de InP enterrados: 3s_InP - InGaP e 3s_InP - GaAs_CL - InGaP.

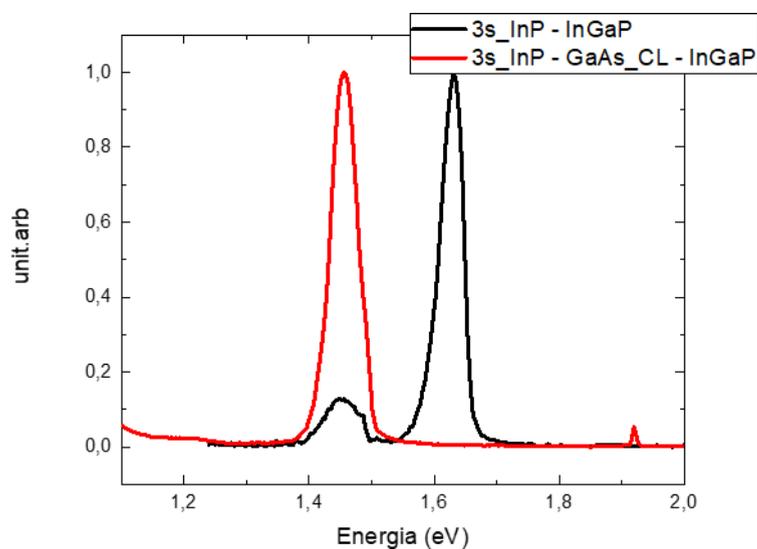


Figura 4.12: Medidas de fotoluminescência à 13 K das amostras com pontos quânticos de InP enterrados.

Segundo o histograma da figura 4.4, as amostras apresentam dois grupos de pontos quânticos: o primeiro associado a pontos quânticos com média de 10 nm de altura, e o segundo grupo associado a pontos quânticos maiores, com em média 20 nm de altura. Se considerarmos a estrutura de bandas de energia da amostra 3s_InP - InGaP para os pontos quânticos dos dois grupos temos:

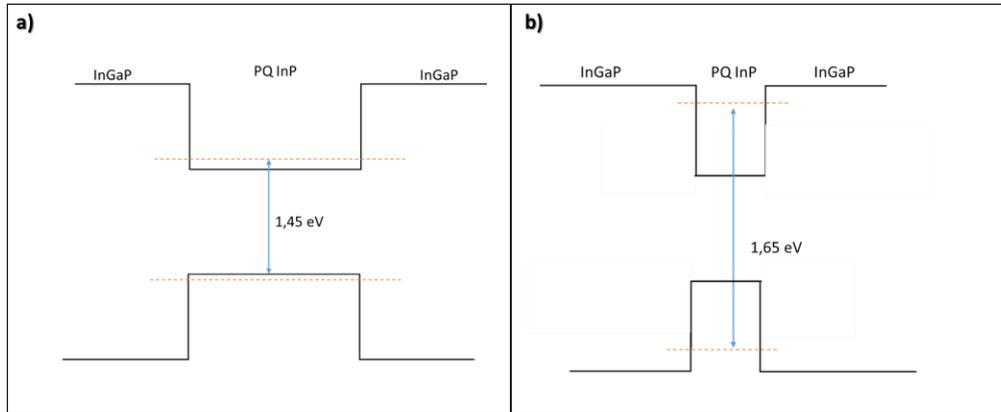


Figura 4.13: Bandas de energia para os pontos quânticos com barreira de InGaP. a) Emissão para o grupo de pontos quânticos maiores (20 nm) e b) emissão para os pontos quânticos menores (10 nm).

Como pode ser visto, os pontos quânticos com alturas diferentes emitem fótons com energias diferentes, pois a altura do PQ altera a energia do nível fundamental, e isto explica os dois picos de intensidade no espectro de PL dessas amostras.

No entanto, a amostra 3s_InP-GaAs_CL-InGaP (com *capping layer* de GaAs) não apresenta o pico em 1,65 eV. Para explicar esse resultado levantamos a hipótese de que os pontos quânticos menores perderam o confinamento devido a proximidade do gap de energia do InP e do GaAs (como podemos ver na figura 4.11). Os elétrons vão preferencialmente para os níveis de energia mais baixos que estão presentes nos pontos quânticos maiores. Ao recombinarem com os buracos no nível fundamental da banda de valência, emitem apenas em 1,45 eV.

Realizamos as medidas de PL nas amostras de InAsP e InP variando a temperatura. Observamos que para as amostras com PQs de InAsP havia sinal à temperatura ambiente (300 K) diferentemente das amostras de PQs de InP. Este é um resultado importante, uma vez que uma célula solar deve funcionar nesta temperatura.

Quando há a presença da *capping layer* de GaAs na estrutura, o pico se desloca para emissão em energias maiores. A figura 4.14 apresenta a medida de PL da amostra 3_InAsP-GaAs_CL-InGaP cujo pico à temperatura ambiente

é 1,4 eV. Podemos considerar que a inserção de GaAs na estrutura altera a qualidade cristalina das camadas (fig. 4.7), mudando as características dos pontos quânticos crescidos.

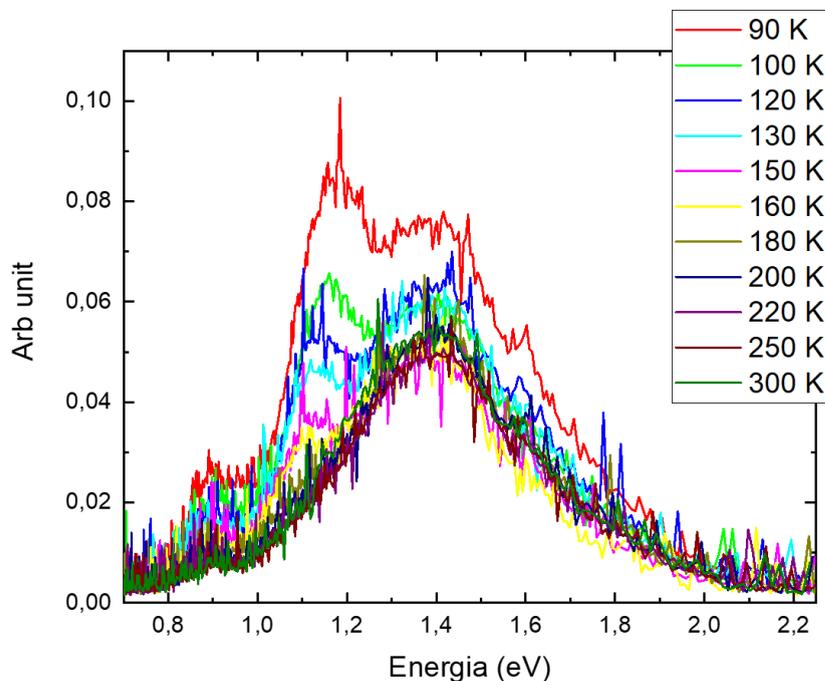


Figura 4.14: Medidas de fotoluminescência variando a temperatura da amostra 3s_InAsP-GaAs_CL-InGaP.

A medida de PL da amostra 2s_InAsP-GaAs_CL-InGaP (figura 4.15) apresentou sinal com intensidade baixa (com relação a medida da amostra 3s_InAsP-GaAs_CL-InGaP) de PL devido à baixa densidade de pontos quânticos na amostra. A baixa intensidade resultou em uma relação sinal/ruído baixa da medida, contudo o pico medido está próximo de 1,2 eV.

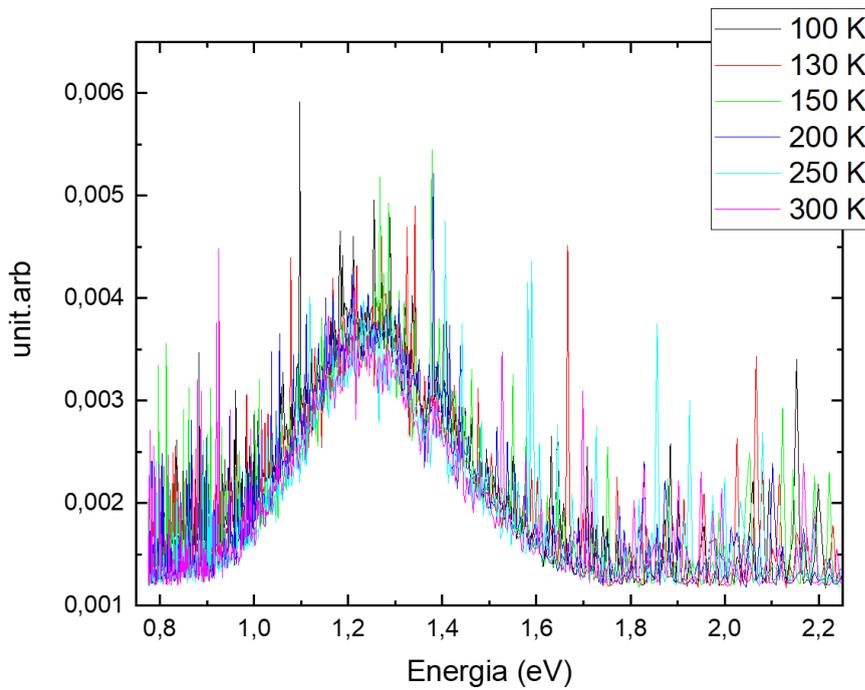


Figura 4.15: Medidas de fotoluminescência variando a temperatura da amostra 2s_InAsP-GaAs_CL-InGaP.

Para a TRPL, comparamos duas medidas de amostras com a mesma estrutura mas com diferentes composições para o material dos pontos quânticos. Espera-se que o tempo de vida do portador confinado em um ponto quântico tipo II atinja centenas de nanosegundos, enquanto que o tempo de vida de pontos quânticos tipo I atinja valores com duas ordens de grandeza abaixo (24).

A figura 4.16 apresenta a medida de TRPL da amostra 3sInP-InGaP. Essa amostra tem pontos quânticos enterrados de InP com barreira de InGaP.

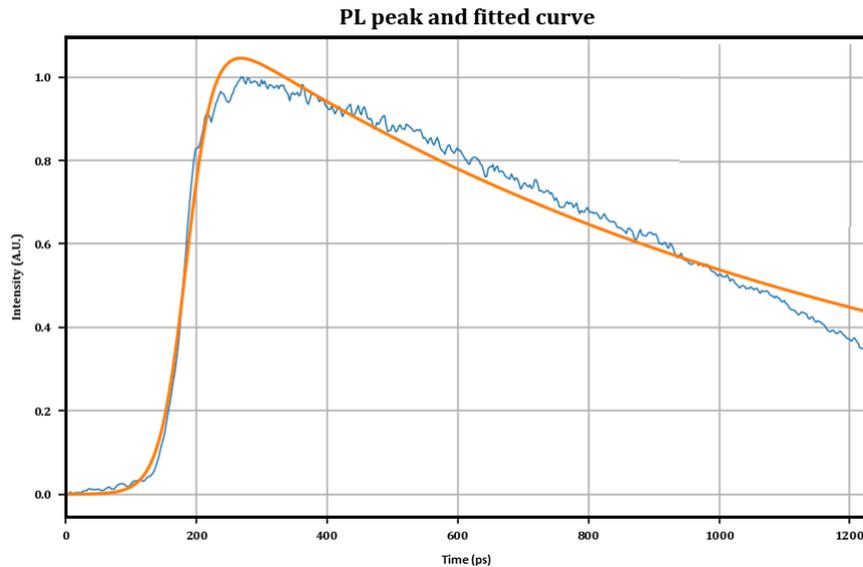


Figura 4.16: Medida de fotoluminescência resolvida no tempo da amostra $3s\text{InP-InGaP}$.

A figura abaixo apresenta a medida de TRPL da amostra com pontos quânticos de InAsP.

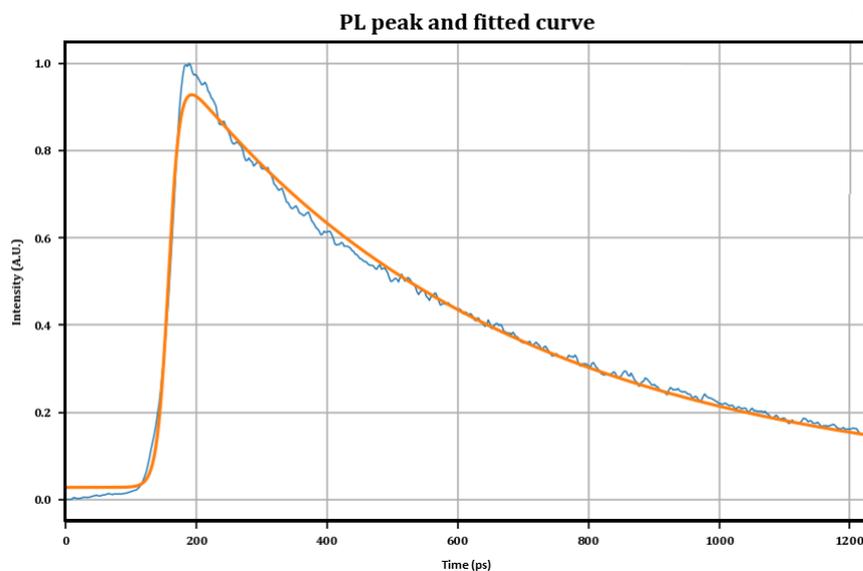


Figura 4.17: Medida de fotoluminescência resolvida no tempo da amostra com pontos quânticos de InAsP.

A figura 4.17 apresenta a medida de fotoluminescência resolvida no tempo para a amostra com pontos quânticos de InAsP. Podemos perceber que para ambas as medidas tempo de vida do portador decai mais de 50% quando atinge 1000 ps, o tempo de vida médio das amostras foi medido em torno de 0,5 ns,

um tempo de vida muito rápido compatível com o caso de confinamento tipo I.

5 Conclusões

Neste trabalho, nós investigamos as condições necessárias para o crescimento de pontos quânticos tipo II de InP e InAsP para compor a banda intermediária de uma célula solar. Para este estudo, realizamos simulações numéricas e caracterizações morfológicas e ópticas das amostras crescidas pela técnica MOVPE. Em pontos quânticos tipo II, o elétron confinado apresenta um tempo de vida da ordem de centenas de ns, com esse tempo elevado, o elétron na banda intermediária tem maior probabilidade para absorver fótons e ser promovido para banda de condução, gerando fotocorrente. Os PQs tipo II confinam o elétron e buraco em regiões espacialmente diferentes, dando origem a uma recombinação indireta do par elétron-buraco, conseqüentemente, diminuindo a taxa de recombinação. Para uma célula solar, essas características são importantes para aumentar a eficiência da célula. As energias de transição ideais para o elétron, a fim de otimizar a eficiência da célula solar de banda intermediária, foram calculadas por Luque e Martí (), sendo elas 1,95 eV para a energia de transição da barreira, 1,24 eV para a transição BC para BI e 0,71 eV para a transição BI para BC. Simulações computacionais de pontos quânticos de InP e InAsP foram realizadas utilizando o programa NextNano. Fizemos uma avaliação sistemática variando parâmetros como a porcentagem de As, a altura e a largura dos pontos quânticos. Analisamos os perfis das bandas de condução e de valência, as densidades de probabilidade do elétron e buraco e calculamos as energias das transições ópticas de interesse. A partir das simulações computacionais percebemos que para um ponto quântico com confinamento tipo II, a banda de buracos pesados apresenta picos de energia em sua borda, ou seja, o nível fundamental do buraco pesado está localizado na borda do ponto quântico, enquanto o elétron tem maior confinamento no centro do ponto quântico, resultando em uma separação espacial das funções de onda do elétron e o buraco. Com a análise dos resultados das simulações, podemos concluir que não é possível atingir as energias de transição ideais simultaneamente usando um sistema de pontos quânticos de InAsP em uma matriz de InGaP. Crescemos amostras com pontos quânticos enterrados de InP e InAs_xP_{1-x}. Analisamos estas amostras utilizando métodos de caracterização óptica, como PL e TRPL, e caracterização morfológica, como AFM e TEM.

A partir das imagens de TEM das amostras com pontos quânticos de InP podemos concluir que os PQs promovem defeitos na estrutura cristalina. A adição da capping layer de GaAs diminuiu a concentração desses defeitos, mas ainda será necessário otimizá-la. Nas imagens de AFM para as amostras com pontos quânticos de InAsP, vemos que com a inserção da capping layer de GaAs, a superfície da amostra ficou mais homogênea, levando a uma melhor qualidade dos pontos quânticos. Na amostra 2s_InAsP-GaAs_CL-InGaP conseguimos atingir a energia de 1,2 eV para o ponto quântico, restando apenas aumentar a densidade para melhorar a intensidade da absorção. A partir das imagens de TEM, obtivemos pontos quânticos entre 15 nm e 20 nm de altura e a largura variando entre 30 nm e 60 nm. Segundo as simulações computacionais, pontos quânticos com essas dimensões deveriam apresentar o confinamento tipo II, mas não obtivemos esses resultados nas medidas de fotoluminescência resolvida no tempo. Podemos concluir de forma geral que obtivemos sucesso no crescimento de pontos quânticos de InAsP e estamos no caminho certo para sua aplicação inédita em IBSCs. Também podemos concluir que através das simulações sabemos das limitações desta estrutura para células solares, mas podemos explorar suas vantagens em comparação às IBSCs que são estudadas hoje em dia.

Os próximos passos deste trabalho serão: implementar o método numérico **kp** de 4 bandas para um estudo com resultados mais robustos dos PQs; alterar o formato dos pontos quânticos para lentes, que mais se aproxima dos pontos quânticos crescidos pelo método de crescimento Stranski Krastanov; adicionar a capping layer de GaAs na estrutura simulada, e entender como a adição desta nova camada influencia os parâmetros estudados. Com isso, a partir das novas simulações computacionais poderemos prever com mais precisão as características dos pontos quânticos a serem crescidos.

Referências bibliográficas

[]

- [1] ESCHNER, K.. **The world's first solar-powered satellite is still up there after 59 years.** , 2019. Acesso em: agosto de 2019.
- [2] JAMESAYRE. **Best research-cell efficiency chart.** , 2019. Acesso em: junho de 2019.
- [3] A. LUQUE AND A. MARTÍ.. **Increasing the efficiency of ideal solar cell by photon induced transitions at intermediate levels.** Physical Review Letters, 78, 1997.
- [4] SHOCLEY, W.; QUEISSER, H. J. **Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells.** Journal of Applied Physics, 32:510–519, 1961.
- [5] LUQUE, A.; MARTÍ. A.; STANLEY. C. **Understanding intermediate-band solar cells.** Nature Photonics, 6:146–152, 2012.
- [6] E. ANTOLÍN, A. MARTÍ, C. D. FARMER, P. G. LINARES, E. HERNÁNDEZ, A. M. SÁNCHEZ, T. BEN, S. I. MOLINA, C. R. STANLEY, AND A. LUQUE . **Reducing carrier escape in the InAs/GaAs quantum dot intermediate band solar cell.** 108, 2010.
- [8] T. TAYAGAKI, Y. NAGATO, Y. OKANO AND T. SUGAYA.. **A proposal for wide-bandgap intermediate-band solar cells using type-II InP/InGaP quantum dots.** 2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2016.
- [9] T. TAYAGAKI, N. USAMI, W. PAN, Y. HOSHI, K. OOI AND Y. KANEMITSU. **Enhanced carrier extraction from Ge quantum dots in Si solar cells under strong photoexcitation.** APPLIED PHYSICS LETTERS, 101, 2012.
- [10] T. TAYAGAKI, N. USAMI, W. PAN, Y. HOSHI, K. OOI AND Y. KANEMITSU. **Investigation of the open-circuit voltage in solar cells doped with quantum dots.** Scientific Reports, 3, 2013.

- [11] MARTÍ, A. ANTOLÍN, E. STANLEY, C.R. FARMER, C.D. LÓPEZ, N. DÍAS, P. CÁNOVAS, E. LINARES, P.G. LUQUE, A.. **Production of photocurrent due to intermediate-to-conduction-band transitions: A demonstration of a key operating principle of intermediate-band solar cell.** *Physical Review Letters*, 97, 2006.
- [12] LUQUE, A.; MARTÍ. A.; STANLEY. C. **The intermediate band solar cell: progress toward the realization of an attractive concept.** *Journal of Applied Physics*, 22:160–174, 2010.
- [13] MASUMOTO, Y. TAKAGAHARA, T.. **Semiconductor Quantum Dots.** Springer, 2002.
- [14] TAYAGAKI, T. SUGAYA, T. . **Type-ii inp quantum dots in wide-bandgap ingap host for intermediate-band solar cells.** *Applied Physics Letters*, 108, 2016.
- [15] AIHARA, T. TAYAGAKI, T. NAGATO, Y. OKANO, Y. SUGAYA, T. . **Ingap-based inp quantum dot solar cells with extended optical absorption range.** *Journal of Applied Physics*, 56, 2017.
- [16] BEIRNE, G.J. MICHLER, P.. **Single-photon emission from a type-b inp/gainp quantum dot.** *Journal of Applied Physics*, 98, 2005.
- [17] BIRNER, S.. **Nextnano: Software for semiconductors nanodevices.** , 2019. Acesso em: junho de 2019.
- [18] BEIRNE, G.. **Modeling of semiconductor nanostructures and semiconductore enectrolyte interfaces.** PhD thesis, Walter Schottky Institut, Technische Universitat München, München, 2011. PhD Thesis.
- [19] VURGAFTMAN, I. MEYER, J.R. RAM-MOHAM, L.R.. **Band parameters for iii-v compound semiconductors and their alloys.** *Journal of Applied Physics*, 89, 2001.
- [20] BASKARAN, A. SMEREKA, P.. **Mechanisms of stranski-krastanov growth.** *Journal of Applied Physics*, 111, 2012.
- [21] LIKAWA, F. DONCHEV, V. IVANOV, TS. ET ALL.. **Spatial carrier distribution in inp/gaas type ii quantum dots and quantum posts.** *Nanotechnology*, 22, 2011.
- [22] POHL, U.. **Epitaxy of Semiconductors: Introduction to Physical Principles.** Springer.

- [23] JETTER, M. ROSSI, M. BEIRNE, G. PORSCHE, J. GLYNN, T.J. SCHOLZ, F. SCHWEIZER, H.. **Time-resolved and single dot spectroscopy of type ii inp/gainp quantum dots**. *Physica status solidi*, 4, 2002.
- [24] NISHIKAWA, K. YASUHIKO, T. TOMOYOSHI, M.DAISUKE, S.JUNYA, O.NAOYA, M. AND YOSHITAKA, O.. **Extremely long carrier lifetime over 200ns in gaas wall-inserted type ii inas quantum dots**. *Applied Physics Letters*, 100, 2012.
- [25] KUM, H. DAI, Y. AIHARA, T. SLOCUM, M,A. TAYAGAKI,T. ET ALL.. **Two-step photon absorption in inp/ingap quantum dot solar cell**. *Applied Physics Letters*, 113, 2018.
- [26] RUIZ, J.E. PACIONIK, S. PINTO, L.D. PIRES, M.P. SOUZA, P.L.. **Optimization of digital image processing to determine quantum dots'height and density from atomic force microscopy**. *Ultramicroscopy*, 184, 2018.
- [27] NOZIK, A. J.; CONIBEEER, G.; BEARD, M. C. **Advanced Concepts in Photovoltaics**. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1st edition, 2014.

A AFM

O microscópio AFM (do inglês, atomic force microscopy) é uma técnica de caracterização óptica muito importante para este trabalho, por caracterizar morfologicamente os pontos quânticos, em particular fornecendo medidas de tamanho com alta precisão. Junto com o AFM, o uso de processamento digital de imagens é muito importante para completar a análise, a partir da imagem digital da superfície da amostra, utilizamos o processamento digital de imagens para plotar os histogramas de altura (para este trabalho utilizamos o programa de algoritmos genéticos do aluno Jose Ruiz do LabSem (26)).

As medidas foram realizadas no Laboratório de Nanoscopia do departamento de física da PUC-Rio, com o microscópio Nx10 da Park System, o método utilizado para as medidas das amostras é denominado contato intermitente (ou, do inglês *tapping*). Um *laser* é focalizado na extremidade da ponteira que é refletido sobre um fotodiodo. A ponteira interage com os átomos da superfície da amostra e sofre movimentações que provocam desvios na trajetória do laser, o fotodiodo lê os desvios de trajetória e realiza a medida de acordo que a ponteira varre a amostra.

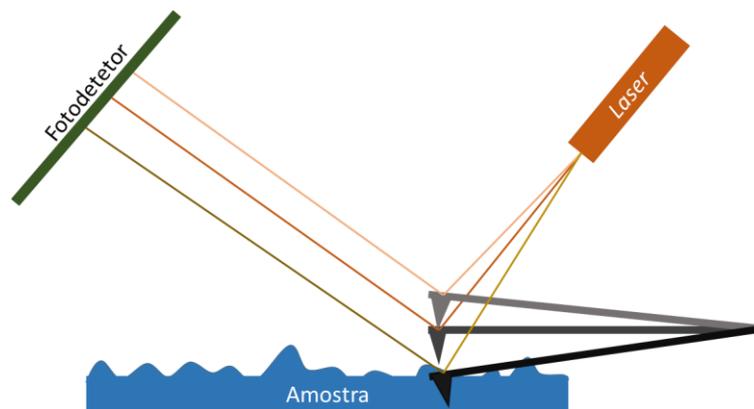


Figura A.1: Princípio de funcionamento de um microscópio de força atômica (AFM).

Na medida de AFM, a amostra é movimentada sob a ponteira fixa. Um *software* lê as medidas realizadas pelo fotodetector e transforma em uma

imagem. A imagem de AFM é compilada em tons de cinza e a informação de altura é a intensidade do pixel.

A preparação da amostra para a medida de AFM é simples, clivamos um pedaço da amostra, idealmente uma região central, em média um pedaço 0,5 x 0,5 cm e colocamos no porta amostra pra a realização da medida.

B Fotoluminescência

A fotoluminescência (PL, do inglês *photoluminescence*) é uma das caracterizações ópticas mais importantes para um semicondutor. Para as amostras crescidas neste trabalho, utilizamos a medida de fotoluminescência para medir o *gap* de energia dos pontos quânticos.

Um laser excita os elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron buraco, a fotoluminescência acontece quando há recombinação radiativa, i.e, o elétron do nível excitado recombina com o buraco do nível fundamental gerando um fóton cuja energia é dada por:

$$kw = E_f - E_i \quad (\text{B-1})$$

Onde E_f e E_i são os estados de energia final e inicial, respectivamente, e kw a energia do fóton. No caso de transições entre banda de condução e banda de valência, esse fóton apresenta a energia do *gap* do material (a equação B-1 é válida para um material de *gap* direto).

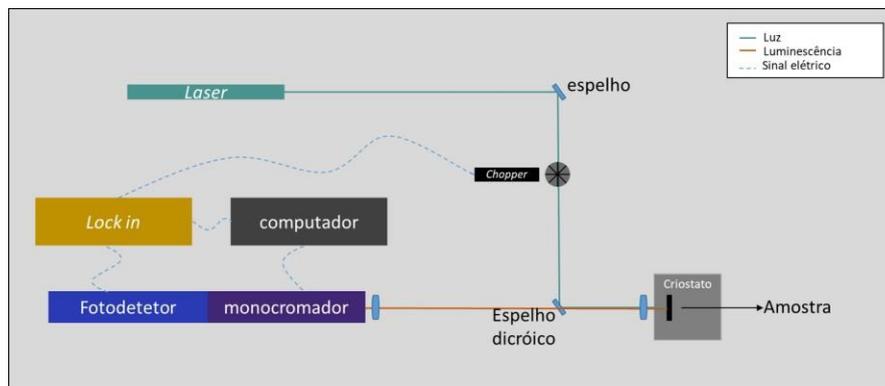


Figura B.1: Montagem experimental para medida de fotoluminescência.

A figura acima apresenta a montagem experimental para a medida de PL. No LabSem utilizamos um *laser* de Argônio que gera um feixe de energia de 2,41 eV (é necessário que o *laser* emita uma energia maior que o *gap* do material). O *laser* que utilizamos também emite em outras faixas de energia, por isso usamos uma grade de difração que separa as raias de energia do *laser*, podendo selecionar a energia desejada. O *laser* passa por um *chopper*

(modelo dr540) que modula a luz do *laser* em uma frequência conhecida, essa luz chega na amostra, que gera uma fotoluminescência pulsada com a mesma frequência do *chopper*. O *lock in* (modelo sr530 da *Stanford Research Systems*) e o *chopper* trabalham em conjunto, pois o *lock in* é responsável por ler o sinal elétrico da fotoluminescência, ele vai ler apenas o sinal conhecido que foi modulado pelo *chopper*. A amostra fica em um criostato, modelo RDK 10-320 (Leybold AG), que em alto vácuo (10^{-6} e 10^{-7} mbar) e juntamente com um compressor de Hélio atinge temperatura mínima de 13 K podendo ser variada até 100 K. Para realizar medidas com temperaturas acima de 100K, utilizamos outro criostato, resfriado com N₂ líquido, que atinge a temperatura de 77 K e podendo ser controlado até a temperatura ambiente. Ambos os criostatos utilizam o controlador de temperatura Lakeshore modelo 325. Utilizamos os dois criostatos para as medidas de PL apresentadas neste trabalho. Existem duas lentes na montagem óptica, elas são utilizadas para convergir o sinal da luminescência na entrada do monocromador.

O monocromador (Jobin-Yvon) é um dispositivo óptico que seleciona uma faixa de comprimento de onda mecanicamente através de uma grade de difração, com ele é possível medir a fotoluminescência em cada comprimento de onda (neste modelo podemos medir de 800 a 2000 nm), sendo possível plotar o gráfico de PL intensidade X comprimento de onda. Na entrada e saída do monocromador há janelas que podem ser ajustadas com microposicionadores. A posição da grade de difração pode ser controlada manualmente ou por um programa de computador desenvolvido pelo aluno Christian Schlegel Costa, o programa permite selecionar a faixa de comprimento de onda que será realizada a medida, o número de medidas realizadas em cada passo, o tamanho do passo da medida, a sensibilidade do *lock in* entre outras funções. Logo após o monocromador está o fotodetector, responsável por transformar a fotoluminescência em sinal elétrico (que será lido pelo *lock in*), utilizamos detetor de germânio resfriado por N₂ líquido a 77 K.

C

Raio-x

A medida de difração de raios-x é uma das caracterizações mais importantes que realizamos nas amostras crescidas. Para as amostras deste trabalho, utilizamos a medida de difração de raios-x para medir o descasamento da camada de InGaP com o substrato (GaAs). Crescemos o InGaP em duas temperaturas: 650°C e 580°C . O InGaP possui um histórico de calibração no LabSem (**ref. trabalho Victor**), contudo, tivemos que calibrar o InGaP a 580°C (mais informações sobre a calibração do InGaP nessa temperatura no apêndice G).

O raio-x é uma onda eletromagnética com comprimento de onda da ordem de 1\AA , compatível com as distâncias interatômicas típicas de um cristal semiconductor.

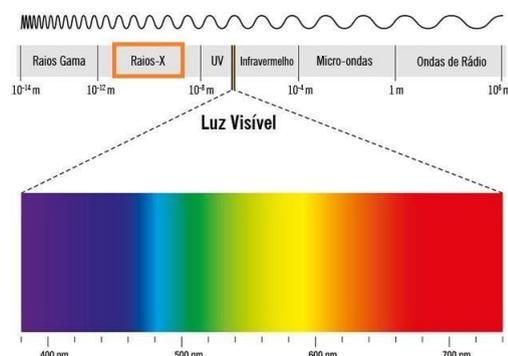


Figura C.1: Espectro eletromagnético, o raio-x está localizado logo antes do ultravioleta (UV).

Para a medida, utilizamos um difratômetro comercial, *Bede Scientific*, modelo QC2A.

O princípio para a produção de fótons de raio-x é a desaceleração de elétrons em um tubo de raios catódicos (tubo de raio-x). Dentro do tubo, há um filamento de tungstênio por onde se passa uma corrente elétrica que gera elétrons livres. Os elétrons são acelerados através de uma diferença de potencial (usamos 40 kV) gerando um feixe de elétrons que colide com um alvo de cobre. Os elétrons perdem energia cinética, e essa energia é reemitida na forma de um espectro contínuo de radiação eletromagnética, chamada de *Bremsstrahlung*. A figura C.2 apresenta o espectro contínuo para emissão de raios-x.

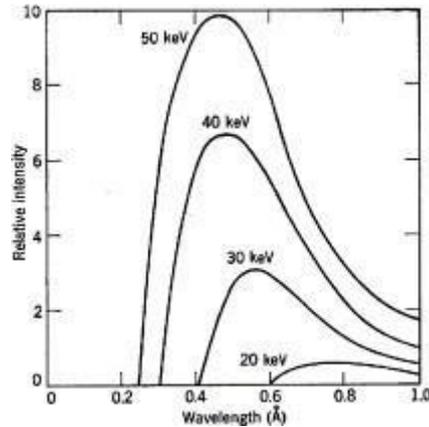


Figura C.2: Espectro contínuo para emissão de raios-x. O comprimento de onda varia com a diferença de potencial aplicada.

No entanto, para a medida das amostras, não utilizamos o espectro contínuo, mas sim, as *linhas de emissão características* (formadas pelas transições eletrônicas da figura C.3). Elas são mais intensas que o espectro contínuo e ocorre quando os elétrons do feixe atingem as camadas mais internas dos átomos do alvo de cobre (camadas K, L, M, N, O).

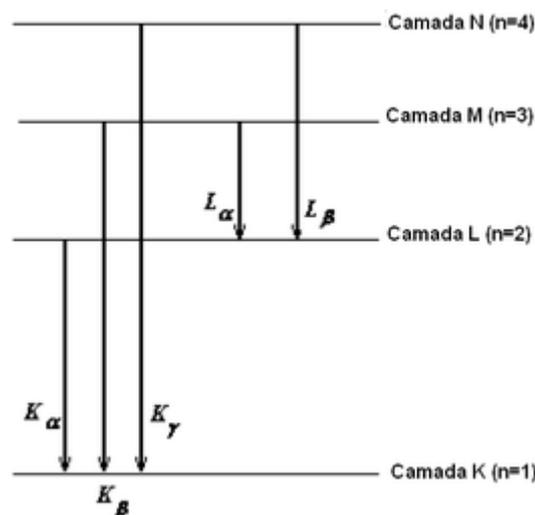


Figura C.3: Principais transições atômicas na produção de raios-x.

Os elétrons do feixe arrancam os elétrons das camadas mais internas do átomo criando estados livres. Os elétrons das camadas mais externas do átomo de Cu decaem para as camadas internas livres, emitindo fótons altamente energéticos. Essa série de decaimentos são responsáveis pelas *linhas*

(transições) *de emissão características* cujas energias variam dependendo do material do alvo.

O espectro total da emissão de raios-x é uma combinação entre o espectro contínuo e as linhas características. a figura C.4 apresenta o espectro total da emissão de raios-x para um alvo de Cu.

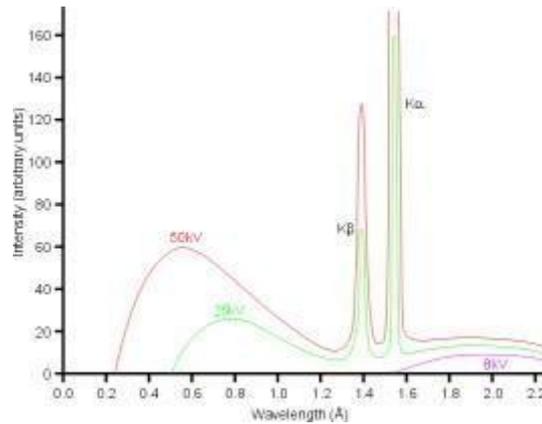


Figura C.4: Espectro característico de emissão de raios-x para um alvo de cobre. O gráfico apresenta três valores para o potencial acelerador, 8, 25 e 50 K V, é importante ressaltar que o comprimento de onda das linhas características k_{α} e k_{β} não alteram.

Uma vez determinado como são produzidos os raios-x, discutiremos como é a interação dos raios-x com os átomos da amostra.

Neste trabalho, utilizamos as medidas de difração de raios-x para determinar o descasamento do InGaP com relação ao GaAs (substrato) nas amostras de calibração. Os pontos quânticos, por gerarem pouca quantidade de fótons para serem detectados pelo sensor, são "invisíveis" nas medidas de raio-x.

Para entender como funciona a medida de difração de raios-x, primeiro é importante discutir a Lei de Bragg. Quando incidimos raios-x sobre planos cristalinos, obtemos picos de intensidade de radiação em determinados ângulos que satisfazem a condição de Bragg dada por C-1.

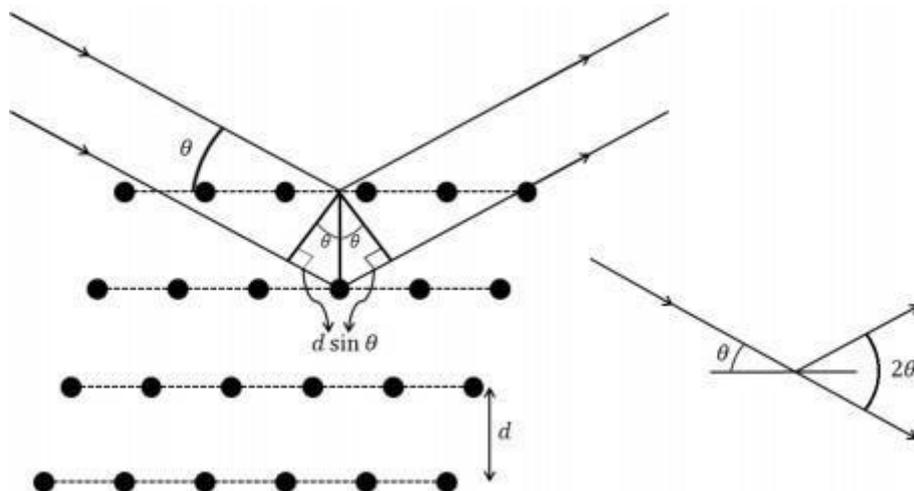


Figura C.5: Reflexões de Bragg para uma família de planos cristalinos separados por uma distância d . Feixes incidentes e refletidos são mostrados para dois planos.

Considerando um cristal formado por planos cristalinos igualmente separados por uma distância d , qualquer átomo é capaz de refletir specularmente (o ângulo incidente é igual ao de reflexão) os raios-x e dois feixes podem interferir.

Para os picos serem observados, é necessário uma combinação entre orientação e distância d entre os planos cristalinos, ângulo de incidência θ e comprimento de onda λ da radiação incidente na amostra. Para ocorrer o pico é necessário feixes ópticos interfiram construtivamente. As interferências construtivas acontecem quando a diferença de caminho óptico entre dois feixes for um múltiplo inteiro n do comprimento de onda λ . A figura C-1 representa o modelo.

A diferença do caminho óptico é dado por $2d\sin\theta$, permitindo a formulação da Lei de Bragg:

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

θ é o ângulo de Bragg (ângulo de incidência que favorece a interferência construtiva), n é a ordem de difração (número inteiro), λ é o comprimento de onda e d distância entre os planos cristalinos do material.

C.1

Montagem experimental

No difratômetro de raios-x utilizado, a amostra fica sobre um prato com 7 graus de liberdade, e a medida é chamada de *rocking curve*, no qual o ângulo

(ω - rotação em torno do eixo x) da amostra é varrida enquanto o detector (θ) se mantém fixo.

A figura C.6 apresenta um esquema simplificado do difratômetro e da convenção dos eixos.

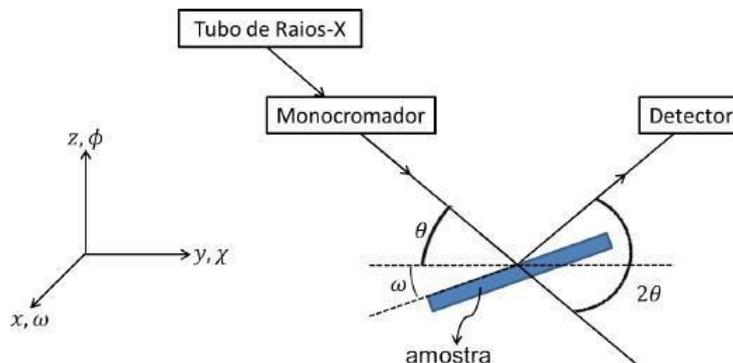


Figura C.6: Orientação dos eixos e diagrama simplificado do equipamento de difração de raios-x.

O raio-x é gerado através do tubo de raios-x e passa por um monocromador que tem como objetivo selecionar o comprimento de onda desejado (no caso, o comprimento de onda é referente as linhas de emissão característica mais intensa). O comprimento de onda λ central do Cobre usado na medida é igual a $1,54056 \text{ \AA}$. Após passar pelo monocromador o feixe incide sobre a amostra, formando um ângulo θ com o plano xy . A radiação difratada é analisada por um detector que mede o número de fótons por segundo que chegam até ele (o ângulo formado pelo detector e pelo plano xy é θ).

Dado que λ é fixo, materiais com parâmetros de rede distintos, apresentarão picos em ângulos diferentes. No apêndice D, discutimos a calibração do InGaP para o material casar com o GaAs, i.e os dois materiais terem o mesmo parâmetro de rede. Quando os materiais estão casados, vemos na medida de difração de raios-x apenas um pico.

D

Calibração do $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ crescido a 580°C .

Para as com pontos quânticos enterrados, NR0871, NR0876 e NR0890, crescemos uma camada com 30 nm de InGaP sobre os PQ (chamada de *capping layer*) com a mesma temperatura de crescimento dos pontos (580°C). O objetivo de crescer a *capping layer* nessa condição é proteger os PQs da alta temperatura que posteriormente será usado para o crescimento do InGaP da barreira (650°C).

Quando alteramos a temperatura de crescimento de um material, demais condições de crescimento também devem ser recalibradas para manter a camada com parâmetro de rede casado com o substrato (GaAs). Realizamos uma série de crescimentos de calibração. Vale lembrar que é muito importante que o InGaP esteja casado com o GaAs para evitar defeitos na estrutura cristalina, principalmente quando já há tensão na estrutura devido a presença dos pontos quânticos.

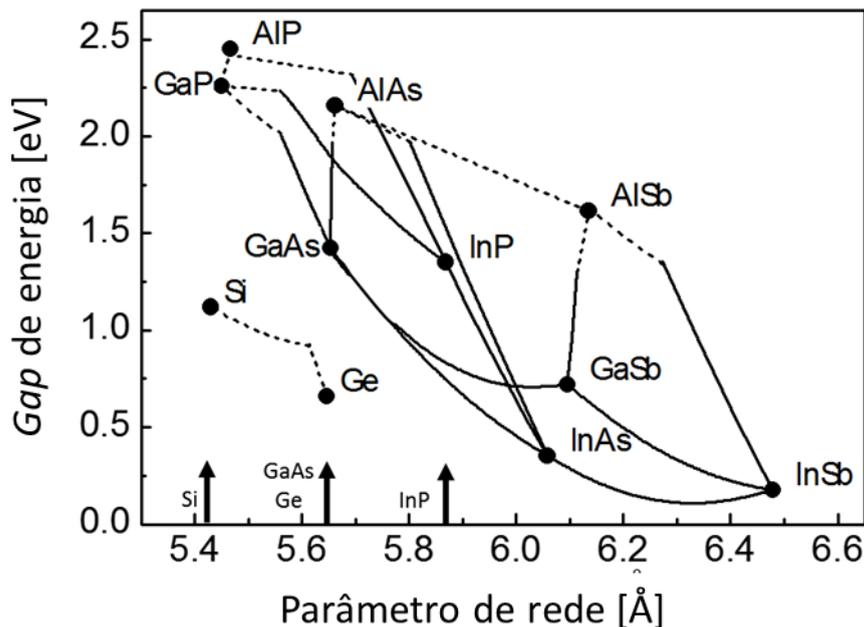


Figura D.1: Gráfico do *gap* de energia x parâmetro de rede de ligas binárias de semicondutores do grupo III-V Fonte:

O InGaP é uma liga ternária com dois elementos do grupo III da tabela

periódica (Ga e In) e o P do grupo V. A figura D.1 apresenta um gráfico de ligas binárias de semicondutores do grupo III-V, e relaciona o *gap* de energia com os parâmetros de rede de cada material. O InGaP é uma liga composta por InP e GaP, e a linha que liga os dois materiais é referente a mudança da composição do $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$, ou seja, se a liga tiver mais In do que Ga, o parâmetro de rede do material é maior, se a liga tiver menos In do que Ga, o parâmetro de rede do InGaP é menor.

A composição para InGaP e o GaAs apresentarem o mesmo parâmetro de rede é de 48% de Ga e 52% de In. Para alcançar essa composição, calibramos o crescimento alterando a razão TMGa/III dos fluxos de gases do equipamento MOVPE, ou seja, a porcentagem do precursor TMGa em relação ao total de fluxo gasoso de precursores do grupo III.

Quando alteramos os fluxos dos gases precursores, a taxa de crescimento tende a ser alterada. Para crescermos a espessura desejada de 30 nm, é necessário inserir o tempo de deposição adequado do TMGa. Para as amostras de calibração, não nos preocupamos inicialmente com a espessura da camada, mas apenas com o casamento do parâmetro de rede entre o InGaP e o GaAs. Podemos ajustar o tempo de deposição para o crescimento das amostras de PQs enterrados.

A fim de casar o InGaP com o GaAs na temperatura de 580°C , crescemos quatro amostras de calibração no total. A figura D.2 apresenta as medidas de difração de raios-x realizadas nestas quatro amostras.

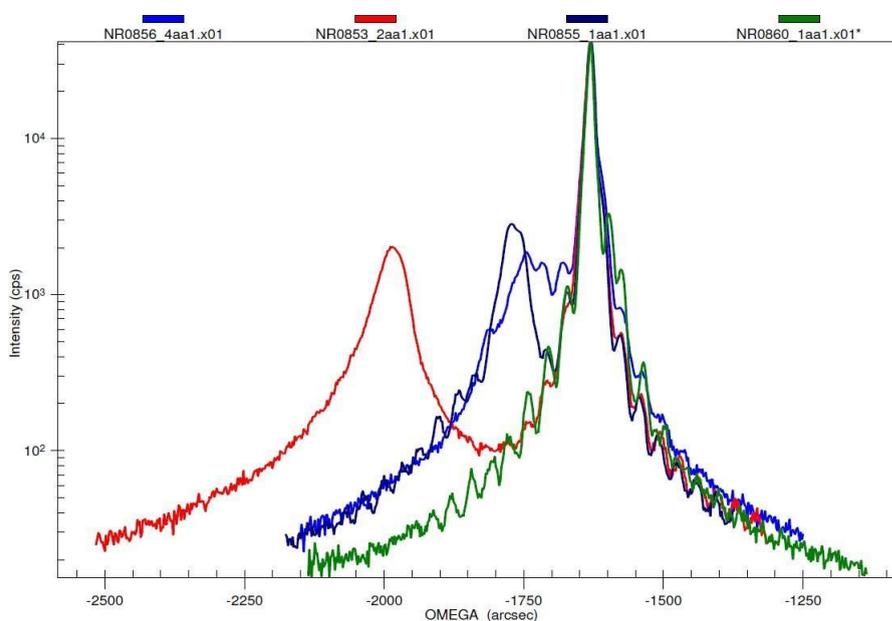


Figura D.2: Medidas de difração de raios-x das amostras de calibração do InGaP a 580°C .

Em três das quatro amostras é possível ver a presença de dois picos. Nestas três o pico mais fino e intenso é referente ao substrato de GaAs, enquanto o pico menos intenso à esquerda é referente ao InGaP. Quando os dois materiais estão casados, os picos se sobrepõem.

A primeira amostra crescida foi a NR0853 (em vermelho no gráfico) e podemos perceber que o pico do GaAs e do InGaP estão separados. Esse resultado indica que os materiais estão descasados. Como o pico do InGaP está à esquerda do pico do GaAs, concluímos que o parâmetro de rede do InGAP está maior que o do GaAs. Logo, para ajustar o parâmetro de rede é necessário aumentar a composição de Ga (ver figura D.1).

A tabela D.1 apresenta os valores da razão TMGa/III que usamos nas amostras.

Amostra	TMGa/III
NR0853	$4,07 \times 10^{-1}$
NR0855	$4,18 \times 10^{-1}$
NR0856	$4,24 \times 10^{-1}$
NR0860	$4,30 \times 10^{-1}$

Tabela D.1: Razão TMGa/III das amostras de calibração para o InGaP

Percebemos que a amostra NR0860 (em verde no gráfico) apresenta apenas um pico, ou seja o InGaP está com o mesmo parâmetro de rede do GaAs para a condição de fluxo escolhido.

E

Simulação Nextnano

Abaixo apresentaremos o código no *Nextnano*, *software* utilizado para a realização das simulações das estruturas com pontos quânticos crescidos neste trabalho.

E.1

Código

```
#Begin NextnanoWizard parameter section
$WIDTH = 40    # width of dot (nm)
$HEIGHT = 20   # height of dot (nm) (<= WIDTH/2)
$ALLOY = 0.52  # Ga content of InGaP barrier
$ALLOY2 = 0    #As content of InAsP QD
$XYGRID = 1    #in-plane grid spacing (nm)
$ZGRID = 0.5   #vertical grid spacing (nm)
$NUME = 1      # number of electron states
$NUMH = 1      # number of hole states
$KPB = 0       # use either 6-band k.p model for holes (1) or 1-band effective mass model (0)
$KPB = 0       # use either 8-band k.p model for electrons and holes (1) or 1-band effective mass model (0)
$AVS = 1       # 2D output in AVS (1) or Origin (0) format
#End NextnanoWizard parameter section
```

Figura E.1: Seção de parâmetros.

Na figura E.1 vemos a seção de parâmetros utilizados na simulação, os dois primeiros são referentes a largura e altura do ponto quântico, respectivamente (WIDTH e HEIGHT), o parâmetro ALLOY é referente a composição de Ga na barreira (constante em todas as simulações), ALLOY2 é a composição de As na liga do ponto quântico de InAsP, utilizamos zero quando o PQ é apenas de InP. XYGRID e ZGRID é referente aos passos para a simulação, os demais parâmetros são referentes a número de estados calculados para o buraco e o elétron, e ao método do cálculo que será utilizado.

```

# fixed parameters
$SIZEX = # Size of the Gaas box (nm) y direction
$SIZEZ = 60 # Size of the Gaas box (nm) z direction

$BARRIER = 60 # expansion of quantum region into barriers (nm)

# derived parameters
$ELEC1 = 1-$KP8
$HOLE1 = (1-$KP8)*(1-$KP6)
$ORIGIN = 1-$AVS

global{
  simulate3D{
    temperature = 77
    substrate{
      name = "GaAs" }
    #alloy_x = 0.52 }
    crystal_zb{ x_hkl = [1, 0, 0] y_hkl = [0, 1, 0] } # defines orientation of simulation domain (growth direction: z = [0
  }

output{
#directory = "C:\Users\beatr\Documents\nextnano\Output" # path for output files
#if $AVS format2D = AvsAscii
#if $ORIGIN format2D = Origin
  format3D = AvsAscii # no Origin format available (default: AvsBinary)
  section2D{ name = "side" y = 0 } # 2D cross section along xz plane (at dot center)
  section1D{ name = "z" x = 0 y = 0 } # 1D cross section along growth direction (at dot center)
  section1D{ name = "x" y = 0 z = 0.2 } # 1D cross section along x direction (at dot base)
}

```

Figura E.2: Parâmetros fixos.

```

grid{
  xgrid{
    line{ pos = -$SIZEX/2 spacing = 10}
    line{ pos = -$WIDTH/2 spacing = $XYGRID}
    line{ pos = $WIDTH/2 spacing = $XYGRID}
    line{ pos = $SIZEX/2 spacing = 10}
  }

  ygrid{
    line{ pos = -$SIZEY/2 spacing = 10}
    line{ pos = -$WIDTH/2 spacing = $XYGRID}
    line{ pos = $WIDTH/2 spacing = $XYGRID}
    line{ pos = $SIZEY/2 spacing = 10}
  }

  zgrid{
    line{ pos = -$SIZEZ/2 spacing = 10}
    line{ pos = 0 spacing = $ZGRID}
    line{ pos = $HEIGHT spacing = $ZGRID}
    line{ pos = $SIZEZ/2 spacing = 10}
  }
}

periodic{ x = yes y = yes z = yes}
}

```

Figura E.3: Parâmetros fixos.

As figuras E.2 e E.3 são parâmetros fixos da simulação que configuram o "espaço" no plano xy e z da simulação.

```

database{ # redefine some default material parameters for matching nextnano3 results
##### indium arsenide #####
binary_zb {
  name = InAs
}
##### InP #####
binary_zb {
  name = InP
}

##### GaP #####
binary_zb {
  name = GaP
}
binary_zb {
  name = GaAs
}
}

```

Figura E.4: Base de dados para as ligas utilizadas.

A figura E.4 é referente a seção que colocamos os materiais utilizados para a estrutura simulada, o *Nextnano* utiliza a base de dados da fonte: (19).

```

structure{
  output_material_index()

  # InGaP barrier
  region{
    everywhere{
      ternary_constant{ name="Ga(x)In(1-x)P" alloy_x= $ALLOY }
      contact{ name = "dummy" }
    }
  }

  # InAsP QW Wetting layer (0.6 nm for InAs e 2.0 for InP )
  region{

    ternary_constant{
      name = "InAs(x)P(1-x)" # ternary material name for this region with constant alloy profile
      alloy_x = 0 # MESMO VALOR DO Alloy2 # x content of the alloy (minimum value is 0.0, maximum value is 1.0)
    }

    cuboid{
      x = [-$SIZEX/2,$SIZEX/2]
      y = [-$SIZEY/2,$SIZEY/2]
      z = [0,(1.5)]
    }
  }
}

```

```

# InAsP QD disk
region{

    ternary_constant{ name="InAs(x)P(1-x)"
        alloy_x= $ALLOY2 }

cone{                                     # 3D object, e.g. a cone parallel to the (x,z) plane

    base_x = [-$WIDTH/2, $WIDTH/2]
    base_y = [-$WIDTH/2, $WIDTH/2]
    base_z = [(0.6 + 1.4*(1- $ALLOY2)), (0.6 + 1.4*(1- $ALLOY2))]
    top= [0, 0, $HEIGHT] # top coordinate of the cone (x,y,z) = (10,30,11) in units of [nm]
    diminution = 1.0 # (optional) minimum value is 0.0 (i.e. cone), maximum value is 1.0 (i.e. cylinder)
# diminution = 0.5 corresponds to "half diameter of base diameter", default is 0.0 (i.e. cone)
}
}

```

Figura E.5: Estrutura.

Para a estrutura da simulação é desenhada uma sucessão de camadas dos diferentes materiais que formam a região de interesse a ser estudada

```

classical{
    Gamma{}
    LH{}
    HH{}
    SO{}

    output_bandedges{}
}

quantum{
    region{
        name = "dot"

        x = [-$BARRIER-$WIDTH/2, $WIDTH/2+$BARRIER]
        y = [-$BARRIER-$WIDTH/2, $WIDTH/2+$BARRIER]
        z = [-$BARRIER, $HEIGHT+$BARRIER]
        boundary{ x = neumann y = neumann z = neumann }

        Gamma{ num_ev = 5 }
        HH{ num_ev = 5 }
        #if $KPF6 kp_gband{ num_ev = $NUMH }
        #if $KPF8 kp_sband{ num_electrons = $NUME num_holes = $NUMH }

        output_wavefunctions{ amplitudes = no probabilities = yes max_num = $NUME+$NUMH }
    }
}

poisson{
    output_potential{}
}

contacts{
    fermi{ name = "dummy" bias = 0.0 } # only needed to define reference energy
}

strain{
    minimized_strain{}
    growth_direction = [0,0,1]

    output_strain_tensor{}
    output_polarization_charges{}
}

run{
    solve_strain{}
    solve_quantum{}
}

```

Figura E.6: Output.

A figura E.6 é a parte final do código, onde é configurado o *output* do programa, i.e o que será calculado da estrutura.