



Eleonora Cominato Weiner

**Células Solares de Banda Intermediária de Pontos
Quânticos de InAs em InGaP**

Tese de Doutorado

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

Orientadora: Prof. Patrícia Lustoza de Souza

Co-orientador: Prof. Roberto Jakomin

Rio de Janeiro
Outubro de 2021



Eleonora Cominato Weiner

**Células Solares de Banda Intermediária de Pontos Quânticos de
InAs em InGaP**

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

Prof. Patrícia Lustoza de Souza

Orientadora
Departamento de Engenharia Elétrica – PUC-Rio

Prof. Roberto Jakomin

Co-orientador
UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Leila Cruz

IME – Instituto Militar de Engenharia

Prof. Henri Boudinov

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Germano Maioli Penello

UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

Dr. Luciana Dornelas Pinto

LabSem – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 07 de outubro de 2021

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial do trabalho, é proibida sem a autorização da universidade, da autora e dos orientadores.

Eleonora Cominato Weiner

Graduou-se em Engenharia de Computação na PUC-Rio em 2012 e é Mestre em Engenharia Elétrica pela PUC-Rio desde 2015.

Ficha Catalográfica

Weiner, Eleonora Cominato

Células solares de banda intermediária de pontos quânticos de InAs em InGaP / Eleonora Cominato Weiner ; orientadora: Patrícia Lustoza de Souza ; co-orientador: Roberto Jakomin. – 2021.

130 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Elétrica, 2021.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Elétrica – Teses. 2. Células solares. 3. Banda intermediária. 4. Pontos quânticos. 5. Ordenamento do InGaP. 6. *Field damping layers*. I. Souza, Patrícia Lustoza de. II. Jakomin, Roberto. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Elétrica. IV. Título.

CDD: 621.3

Para a minha mãe, Ruth.
Obrigada por tudo.

Agradecimentos

Aos meus orientadores e professores Patricia e Roberto, pela paciência, estímulo, ajuda e parceria muito necessários para a realização deste trabalho.

À CAPES e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

À minha mãe, por uma vida plena e cheia de dedicação e amor.

Ao meu namorado Christian, por todo o amor, apoio e compreensão neste período cheio de altos e baixos.

Aos amigos e colegas de laboratório por toda a ajuda e apoio moral que fizeram toda a diferença nos momentos de desespero e desânimo. São eles: Bia, Luciana, Pedro, José, Rudy, Eliseu, Guilherme, Edgard, Marcelo Lessa, Marcelo Ruas, Janeth, Clarissa, Daniel, Germano, Mauricio e Elaine.

Ao Rudy, novamente e especialmente, pois sem sua ajuda, mesmo em meio à pandemia, este trabalho não teria sido concluído.

Ao Po-Yi Su e ao professor Fernando Ponce da ASU, por fornecerem as medidas de CL e imagens de MET e STEM colaborando para o estudo.

Ao Felipe e ao professor Rodrigo Prioli do Departamento de Física da PUC-Rio, por fornecerem acesso e suporte no uso do AFM.

A toda a equipe do pesquisador doutor Braulio no INMETRO, por receber nossa proposta de estudo em meio a pandemia e a executar maravilhosamente bem, fornecendo muitas imagens de MET, STEM e mapas de EDS e novamente ao professor Roberto pelas caronas.

Aos professores que participaram da Comissão examinadora e a todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia Elétrica com os quais convivi neste período.

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

Resumo

Weiner, Eleonora Cominato; de Souza, Patricia Lustoza; Jakomin, Roberto. **Células Solares de Banda Intermediária de Pontos Quânticos de InAs em InGaP**. Rio de Janeiro, 2021. 130p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A célula solar de banda intermediária (IBSC) é um dispositivo de terceira geração alternativo à célula solar de junção única e permite atingir maior eficiência mantendo a simplicidade de ter apenas uma junção pn , garantindo baixo custo e baixa complexidade de fabricação. Nesta tese, um extenso trabalho experimental é apresentado, utilizando as técnicas de microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de transmissão, catodoluminescência e fotoluminescência, além de extenso trabalho teórico baseado em simulações realizadas com os programas *nextnano* e SCAPS. Através dos dados obtidos, é discutida a escolha do InGaP para a matriz da célula solar e do InAs para os pontos quânticos; a inclusão das *field damping layers*, que minimizam o efeito negativo do campo elétrico sobre os pontos quânticos; o desordenamento do InGaP *bulk*; como pontos quânticos pequenos e com *cap layers* de menor espessura alteram a tendência de ordenamento das camadas subsequentes de InGaP; a inclusão de uma camada de GaP para garantir a qualidade das interfaces durante o crescimento da estrutura; e a otimização dos pontos quânticos para atingir a energia ideal teórica para a banda intermediária. Cinco estruturas completas de células solares de referência e de banda intermediária baseadas nas discussões apresentadas são então propostas para crescimento futuro. Estas estruturas de IBSC devem apresentar figuras de mérito interessantes, como V_{OC} entre 1,32 eV e 1,44 eV (1; 2), aumento entre 5% e 50% na I_{SC} (3) e baixos efeitos resistivos, garantindo FF alto e eficiências superiores à das células solares de referência.

Palavras-chave

Células solares; banda intermediária; pontos quânticos; ordenamento do InGaP; *field damping layers*.

Abstract

Weiner, Eleonora Cominato; de Souza, Patricia Lustoza (Advisor); Jakomin, Roberto (Co-advisor). **InAs Quantum Dot Intermediate Band Solar Cells in InGaP**. Rio de Janeiro, 2021. 130p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The intermediate band solar cell (IBSC), an alternative to the single junction solar cell, is a third generation device that achieves greater efficiency while maintaining the simplicity of having only one pn junction, guaranteeing low cost and low complexity to manufacture. In this thesis, an extensive experimental work is presented, using atomic force microscopy, transmission electron microscopy, cathodoluminescence and photoluminescence techniques, in addition to an extensive theoretical work based in simulations performed with nextnano and SCAPS softwares. Through the obtained data, the choice of InGaP for the solar cell matrix and InAs for the quantum dots; the inclusion of field damping layers to minimize the negative effect of the electric field on the quantum dots; the disordering of bulk InGaP; the way small quantum dots' with thinner cap layers alter the ordering tendency of subsequent layers of InGaP; the inclusion of a GaP layer to ensure the interfaces' quality during the structure's growth; and the quantum dots' optimization to reach the intermediate band ideal theoretical energy are discussed. Five complete structures for reference and intermediate band solar cells based in the presented discussions are then proposed for future growth. These IBSC structures should present interesting figures of merit, such as a V_{OC} ranging between 1,32 eV and 1,44 eV (1; 2), an increase between 5% and 50% in I_{SC} (3) and low resistance effects, ensuring a high FF and efficiencies superior to the reference solar cells.

Keywords

Solar cells; intermediate band; quantum dots; InGaP ordering; field damping layers.

Sumário

1	Introdução	1
2	Aspectos Teóricos	9
3	Projeto das Células Solares	31
3.1	Cálculos para as <i>field damping layers</i>	33
4	Resultados Experimentais	41
4.1	Crescimento de InGaP <i>bulk</i>	41
4.2	Efeito dos pontos quânticos no ordenamento do InGaP	44
4.2.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	44
4.2.2	Catodoluminescência (CL)	54
4.3	Estudo das Interfaces da Estrutura	55
4.4	Otimização dos pontos quânticos	65
4.4.1	Microscopia de Força Atômica (AFM)	67
4.4.2	Fotoluminescência (PL)	71
4.4.3	Simulações	79
4.4.4	Discussão sobre os resultados	84
4.5	Estrutura Proposta	88
5	Conclusões	91
	Referências	93
	Anexo I - Técnicas Experimentais	101
A.1	Crescimento das amostras	101
A.2	Microscopia de Força Atômica (AFM)	105
A.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	108
A.4	Catodoluminescência (CL)	110
A.5	Fotoluminescência (PL)	110

Lista de Figuras

- Figura 1 – Emissões de CO₂ pelo mundo entre os anos de 2010 e 2040. Previsões realizadas em 2018 de acordo com o Cenário de Novas Políticas (*New Policies Scenario* – NPS) (4). 1
- Figura 2 – Emissões dos gases de efeito estufa relacionadas ao setor energético no cenário atual (2017) e na projeção para o futuro (2040) em Gt CO₂-eq, de acordo com o Cenário de Desenvolvimento Sustentável (*Sustainable Development Scenario* – SDS). No cenário atual, os combustíveis fósseis representam 40% do total de emissões (4). 2
- Figura 3 – Acréscimos na capacidade energética global instalada, baseada em energias renováveis por tipo e quota dos acréscimos da capacidade energética total (6). 3
- Figura 4 - Capacidade de geração de energia mundial e acréscimos da capacidade segundo o *Bridge Scenario* (6). 4
- Figura 5 - Emissões médias de CO₂ por kWh por região segundo o *Bridge Scenario* (6). 4
- Figura 6 - Melhores eficiências de células fotovoltaicas obtidas em laboratório. Fonte: NREL. 5
- Figura 7 - Luz de um simulador solar concentrada com elemento óptico na superfície da célula fotovoltaica (10). 7
- Figura 8 – Perfil de concentração de portadores de carga ao longo de uma junção *pn* no equilíbrio. 9
- Figura 9 - Esquema do efeito fotovoltaico para uma célula solar de junção única. 10
- Figura 10 - Circuito equivalente de uma célula solar ideal. 12
- Figura 11 - Exemplo de curva I-V de uma célula solar. 12
- Figura 12 - Circuito equivalente de uma célula solar considerando os efeitos resistivos. 14
- Figura 13 - Efeitos resistivos na curva I-V de uma célula solar. 15
- Figura 14 - Espectro solar ASTM-G173-03 (9). 16
- Figura 15 - Divisão do espectro para uma célula de tripla junção (21). 17

- Figura 16 - Estrutura de célula de tripla junção, como GaInP sobre GaAs sobre Ge (21). 18
- Figura 17 – Esquema simplificado de uma IBSC (23). 20
- Figura 18 - Esquema do funcionamento de uma IBSC (24). 21
- Figura 19 – Gráficos de absorção em função da energia. À esquerda, vemos um exemplo em que os coeficientes de absorção não se sobrepõem. À direita, um exemplo mais fácil de reproduzir na prática, em que as consequências da sobreposição dos coeficientes de absorção podem ser evitadas se a diferença de magnitude entre eles é grande no intervalo de sobreposição (24). 23
- Figura 20 – Esquema da configuração de níveis de energias em uma matriz semicondutora com impurezas gerando armadilhas (23). 24
- Figura 21 – À esquerda, esquema do formato de um QD em formato de lente e de várias camadas sucessivas de QDs crescidas na região intrínseca do dispositivo. À direita, o diagrama das bandas em uma IBSC, realçando os efeitos dos QDs na estrutura (24). 25
- Figura 22 – Diagrama de bandas de uma IBSC com 10 camadas de QDs (26). 25
- Figura 23 – Tunelamento. (a) Descrição esquemática do fenômeno. (b) Descrição matemática do fenômeno (27). 26
- Figura 24 – (a) Diagrama de banda sujeito a um campo elétrico e, conseqüentemente, tunelamento. (b) Diagrama de banda em que o campo elétrico é muito fraco e o tunelamento não ocorre (27). 27
- Figura 25 – Posição das camadas *field damping layers* na IBSC. Os potenciais envolvidos também estão indicados no esquema (26). 28
- Figura 26 – Diagrama ilustrando a estrutura *zinc-blende* e as duas variantes da estrutura de ordenamento CuPt. Planos {111} ricos em Ga e In estão indicados. (a) InGaP ordenado na direção [-111]. (b) InGaP ordenado na direção [1-11] (32). 29
- Figura 27 – Estrutura de célula solar de InGaP que foi utilizada como base para este projeto (2). A linha tracejada indica onde a radiação incidirá – esta camada será retirada posteriormente durante o processamento. 31
- Figura 28 – Estrutura da célula solar de referência. 32

- Figura 29 – Curva J-V e figuras de mérito da célula solar de referência segundo o software SCAPS. 32
- Figura 30 – Estrutura *pin* de IBSC com pontos quânticos e sem FDLs na região ativa para fins de comparação com as estruturas com FDLs. 33
- Figura 31 – Diagrama de bandas de condução (linha vermelha) e de valência (linhas verde, azul e bege) da estrutura *pin* da Figura 30 gerado pelo *nextnano*. 34
- Figura 32 – Esquema da estrutura *pin* simulada, aqui invertida para clarificar futuras comparações. Este esquema é baseado em (26), cuja imagem original é apresentada na Figura 25. 35
- Figura 33 – Estrutura com *field damping layers* simulada a partir dos valores calculados. A região dos pontos quânticos não está plana e podemos ver uma diferença entre os valores marcados pelos dois círculos azuis superiores ΔE_s , de 0,325 eV, e os dois círculos laranjas inferiores ΔE_i , de 0,335 eV, assim como uma oscilação entre as camadas de pontos. 37
- Figura 34 – Nova estrutura com *field damping layers* simulada a partir da revisão de parâmetros. A região dos pontos quânticos também não está plana e podemos ver uma diferença entre os valores marcados pelos dois círculos azuis superiores ΔE_s , de 0,414 eV, e os dois círculos laranjas inferiores ΔE_i , de 0,419 eV. 38
- Figura 35 – Melhor estrutura com *field damping layers* simulada. A diferença entre os valores marcados pelos dois círculos azuis superiores ΔE_s é de 0 eV e entre os dois círculos laranjas inferiores ΔE_i é de 0,011 eV. A oscilação entre as camadas de QDs é efeito do tensionamento a que estão submetidos. 38
- Figura 36 – Curvas J-V de amostra de referência sem FDLs, em vermelho, e da amostra de referência com FDLs, em azul. 39
- Figura 37 – Estrutura da célula solar de banda intermediária *p-i-n* com pontos quânticos e *field damping layers*. 40
- Figura 38 – Espectros de fotoluminescência das amostras listadas na Tabela 2 à temperatura ambiente (RT) de 300K. 43

- Figura 39 – Imagens de TEM para as camadas de QDs recobertos e barreiras das amostras A-6-2,4, B-9-2,4, C-9-3,0 e D-9-3,5 ao longo do eixo [011] sob a mesma magnificação. 45
- Figura 40 – Padrões de difração eletrônica de transmissão de uma região de InGaP ordenado. À esquerda, a imagem foi obtida ao longo da direção [1-10] e à direita, na direção [110]. Alguns dos átomos só são observáveis na direção [110]. 46
- Figura 41 – Imagens de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF) de interface GaAs-InGaP na direção [1-10] à esquerda e [110] à direita. 46
- Figura 42 – Imagem HAADF de amostra de InGaP com poços quânticos de GaAs. Esta imagem ressalta o caráter local do ordenamento na camada de InGaP com o padrão zigue-zague marcado pelas linhas amarelas em duas regiões da imagem. 47
- Figura 43 – Imagens de STEM da amostra A-6-2,4 tomadas na direção [110]. À esquerda, imagens em campo escuro (DF), com *insets* de difratogramas relativos ao InGaP à esquerda. À direita, imagens em campo claro (BF). 48
- Figura 44 – Imagens de STEM da amostra B-9-2,4 tomadas na direção [110]. À esquerda, imagens em campo escuro (DF), com os respectivos difratogramas e, à direita, imagens em campo claro (BF). Os pontos extras dos difratogramas em *insets* estão circulos em laranja, quando presentes, e alguns dos planos atômicos de átomos do grupo III que demonstram o ordenamento da estrutura estão marcados em amarelo. 49
- Figura 45 – Imagem de HAADF de parte da barreira de InGaP da amostra B-9-2,4 indicando onde que passa de material desordenado para ordenado, utilizando padrões FFT para ressaltar estas porções do InGaP. Os pontos extras dos difratogramas em *insets* estão circulos em laranja, quando presentes, e alguns dos planos atômicos de átomos do grupo III que demonstram o ordenamento da estrutura estão marcados em amarelo. 51
- Figura 46 - Imagens de STEM das amostras C-9-3,0 e D-9-3,5 tomadas na direção [110], mostrando QDs de InAs em forma de *spool*. Os pontos

- extras dos difratogramas em *insets* estão circulados em laranja e alguns dos planos atômicos de átomos do grupo III que demonstram o ordenamento da estrutura estão marcados em amarelo. 52
- Figura 47 – Espectro da catodoluminescência das amostras de InGaP com QDs de InAs recobertos por GaAs. A amostra A-6-2,4 apresenta apenas um pico indicando emissão do InGaP desordenado. A amostra B-9-2,4 apresenta dois picos que indicam ambas as emissões, ordenada e desordenada, com gaussianas indicando as respectivas energias. Já as amostras C-9-3,0 e D-9-3,5 apresentam apenas um pico indicando emissão ordenada do InGaP. 54
- Figura 48 – Esquema da camada de 1 nm de GaP entre a *cap layer* de GaAs e a barreira de InGaP. 56
- Figura 49 – Esquema da estrutura das amostras com a camada de 1 nm de GaP. 56
- Figura 50 – Espectros de fotoluminescência, medidos com um laser de potência de 24,8 mW a 77 K. Todas as amostras possuem *cap layers* de 6 nm de altura, com os QDs depositados por 2,4 s. 57
- Figura 51 – Espectros de fotoluminescência da amostra E, sem camadas de GaP. As medidas foram realizadas variando a potência do laser de 2,48 mW a 248 mW a 77 K e as curvas foram normalizadas pelo pico do GaAs. 58
- Figura 52 – Imagens de STEM da amostra E. Podemos ver na imagem à esquerda que as *cap layers* estão irregulares, culminando na quarta camada com mais irregularidades. Na imagem à direita, podemos ver um ponto enterrado em meio à *cap layer*, de aproximadamente 2,5 nm de altura. 59
- Figura 53 – Análise de composições de região com QD da amostra E, via EDS, através de quatro locais (*pixels*) distintos: a) barreira de InGaP inferior; b) ponto quântico de InGaAs; c) *cap layer* de GaAs; d) barreira de InGaP superior. 60
- Figura 54 – Espectros de fotoluminescência da amostra F-1xGaP, com camadas de GaP apenas após a *cap layer*. As medidas foram realizadas variando a potência do laser de 2,48 mW a 248 mW a 77 K e as curvas foram normalizadas pelo pico do GaAs. 61

- Figura 55 – Imagens de STEM da amostra F-1xGaP. Podemos ver na imagem à esquerda que as *cap layers* são acompanhadas de deformidades a partir da segunda camada, efeito que se acentua nas camadas seguintes. Na imagem à direita, podemos ver uma região da primeira camada em que há locais dentro da *cap layer* ligeiramente mais claros, correspondentes aos pontos de InAs enterrados, e há uma camada não uniforme, mais escura, acima da *cap layer*, correspondente ao GaP. 62
- Figura 56 – Imagens geradas a partir da análise de EDS de região com defeitos da amostra F-1xGaP. O contraste evidencia os locais ricos no elemento em destaque. Quanto mais claro o local, maior é a concentração de determinado material. No gráfico acima, relativo a emissão de raio-X de cada elemento que compõe o material, estão marcados pelas faixas verdes as emissões do Ga, do As, do P e do In, a partir da esquerda. 62
- Figura 57 – Espectros de fotoluminescência da amostra G-2xGaP, com camadas de GaP antes dos QDs e após a *cap layer*. As medidas foram realizadas variando a potência do laser de 2,48 mW a 119 mW a 77 K e as curvas foram normalizadas pelo GaAs. 63
- Figura 58 – Imagens de STEM da amostra G-2xGaP. Podemos ver nas imagens que todas as camadas de InAs e GaAs apresentam deformidades, desde a primeira, propagando para as acamadas superiores. 64
- Figura 59 – Imagens geradas a partir da análise de EDS de região com deformidade da amostra G-2xGaP. 65
- Figura 60 – Espectros de fotoluminescência das amostras A-6-2,4, B-9-2,4, C-9-3,0 e D-9-3,5, com *cap layers* de 6 e 9 nm de espessura e tempos de deposição dos QDs variando de 2,4 a 3,5 s. 66
- Figura 61 – Estrutura das amostras medidas no AFM, com variados tempos de deposição para o InAs. 67
- Figura 62 – Imagens de AFM e respectivos histogramas para as amostras de diferentes tempos de deposição: (a) 1,5 s, (b) 2,0 s, (c) 2,4 s e (d) 3,0 s. 68

- Figura 63 – Espectros de fotoluminescência das amostras O-3-2,4, K-4-2,4 e H-6-2,4, com *cap layers* variando de 3 a 6 nm de espessura e todas com 2,4 s de tempo de deposição dos QDs. 71
- Figura 64 – Espectros de fotoluminescência das amostras M-3-1,5, N-3-2,0 e O-3-2,4, todas com *cap layers* de 3 nm de espessura e com diferentes tempos de deposição dos QDs. 72
- Figura 65 – Espectros de fotoluminescência das amostras I-4-1,5, J-4-2,0, K-4-2,4 e L-4-3,0, todas com *cap layers* de 4 nm de espessura e com diferentes tempos de deposição dos QDs. 73
- Figura 66 – Esquema de distribuição bimodal de tamanhos de QDs. 74
- Figura 67 – Estudo de espectros de fotoluminescência variando a potência entre 2,48 mW e 248 mW para as amostras I-4-1,5, J-4-2,0 e K-4-2,4. 75
- Figura 68 – Perfil de potencial com os respectivos níveis energéticos das duas famílias de QDs: os QDs maiores estão representados à esquerda e os QDs menores estão representados à direita (58). 76
- Figura 69 – Comprimentos de onda utilizados e suas respectivas profundidades ao incidir sobre a amostra. 77
- Figura 70 – Estudo de espectros de fotoluminescência com diferentes comprimentos de onda incidentes sobre as amostras I-4-1,5 em (a); J-4-2,0 em (b); e K-4-2,4 em (c). As curvas são apresentadas normalizadas pelo pico de menor energia. 78
- Figura 71 – Simulações para o nível fundamental de um ponto quântico de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ no formato de lente de diferentes raios e alturas e limitado por uma camada de recobrimento de GaAs de 3 nm de espessura em matriz de InGaP. 81
- Figura 72 – Picos e intervalos de energia das amostras I-4-1,5, J-4-2,0 e K-4-2,4 considerados para comparar com as simulações dos QDs limitados a uma camada de recobrimento de 4 nm. 82
- Figura 73 – Simulações para o nível fundamental de um ponto quântico de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ no formato de lente de diferentes raios e alturas e limitado por uma camada de recobrimento de GaAs de 4 nm de espessura em matriz de InGaP. 83

- Figura 74 – Imagens de MEV da amostra M, de 3 nm de *cap layer* e 1,5 s de tempo de deposição dos QDs: (a) superfície com magnificação de 200 vezes e escala de 200 μm ; (b) superfície com magnificação de 5.000 vezes e escala de 20 μm ; (c) superfície com magnificação de 12.000 vezes e escala de 5 μm ; (d) corte transversal da área marcada em laranja na amostra, preparado com o FIB e observado no MEV. 85
- Figura 75 – Imagens de STEM da amostra M, de 3 nm de *cap layer* e 1,5 s de tempo de deposição dos QDs, com mesma magnificação e escala, mudando lateralmente a região observada: (a) região com crescimento uniforme da amostra; (b) região com defeitos a partir da terceira camada de QDs e *cap layer*; (c) região com defeitos a partir da segunda camada de QDs e *cap layer*; (d) região com defeitos a partir da primeira camada de QDs e *cap layer*. Estes defeitos, quanto aparecem, se propagam até a superfície. 87
- Figura 76 – Esquema das estruturas de célula solar propostas nesta tese. 89
- Figura 77 – Câmara do reator MOVPE encontrado no Laboratório de Semicondutores da PUC-Rio. 102
- Figura 78 – Célula unitária da estrutura *zinc-blende*. Os átomos vermelhos são cátions como Ga, In e Al (grupo III) e os átomos amarelos são os ânions como As e P (grupo V). 102
- Figura 79 – Diagrama *gap* x parâmetro de rede para diversos materiais III-V a temperatura ambiente. Estão marcados com retângulos laranjas os materiais binários utilizados neste trabalho e o círculo laranja demarca a liga ternária que é a matriz utilizada para a célula solar. Fonte: trabalho não publicado de P. K. Tien na AT&T Bell Laboratories, 1988. 103
- Figura 80 – Crescimento dos pontos quânticos para as amostras deste trabalho. 104
- Figura 81 – Estrutura das amostras de calibração estudadas neste trabalho. 105
- Figura 82 – Esquemático do princípio de funcionamento do AFM. 106
- Figura 83 – Energia potencial da interação entre dois objetos em função da distância. 107

- Figura 84 – Esquemático de um MET descrevendo o caminho do feixe eletrônico. Fonte: manual JEOL 2000FX. 108
- Figura 85 – Esquemático da montagem para medir o espectro de fotoluminescência. 111
- Figura 86 – Esquemático da montagem no LabSem para medir o espectro de fotoluminescência de excitação. 112

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Comparação entre os resultados do software SCAPS para simulação de amostra de referência sem e com as FDLs.	39
Tabela 2 – Resumo das condições de crescimento variadas para o estudo do desordenamento do InGaP <i>bulk</i> .	42
Tabela 3 – Diferenças entre as amostras estudadas.	44
Tabela 4 – Resumo das amostras crescidas para calibração dos pontos quânticos.	67
Tabela 5 – Resumo das características dos QDs das amostras com apenas 1 camada descoberta, conforme observadas no AFM.	69
Tabela 6 – Resumo das características dos QDs das amostras com 4 camadas enterradas e <i>cap layer</i> de 3 nm de espessura, conforme observadas no AFM.	70
Tabela 7 – Resumo das características dos QDs das amostras com 4 camadas enterradas e <i>cap layer</i> de 4 nm de espessura, conforme observadas no AFM.	70
Tabela 8 – Dados obtidos a partir das imagens de AFM na Figura 62 em relação à distribuição de alturas e raios dos QDs por tempo de deposição.	76
Tabela 9 – Resumo das características das estruturas de células solares propostas neste trabalho.	88

1 Introdução

O atual panorama climático é preocupante. Segundo o relatório da Agência Internacional de Energia (*International Energy Agency – IEA*), já contamos com uma concentração atmosférica de 39 Gt de CO₂ (bilhões de toneladas de gases do efeito estufa expressos em CO₂ equivalente por ano), como o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄) e o óxido nitroso (N₂O), entre outros. Tal concentração, demasiado alta, representa um risco à população mundial, dado o longo tempo de vida destes gases na atmosfera. No gráfico da Figura 1, elaborado em 2018, é possível acompanhar a evolução das emissões de CO₂ nos últimos anos e a projeção do futuro dentro do cenário energético global em relação à meta estabelecida no Acordo de Paris (linha tracejada).

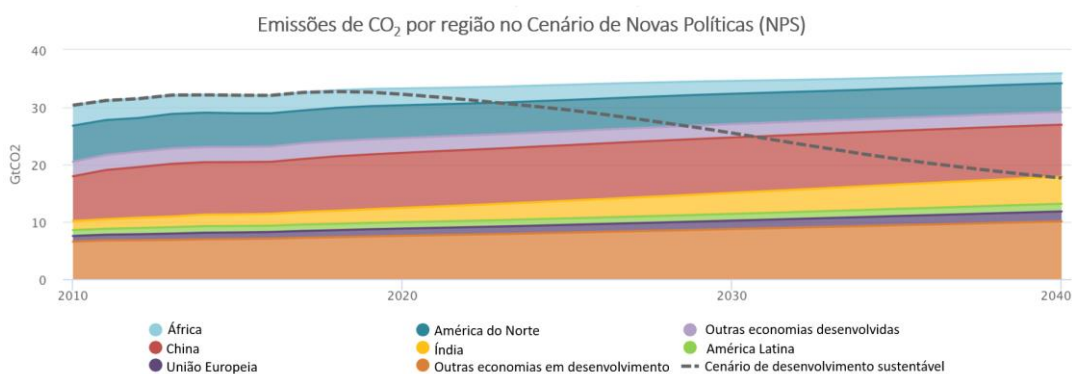


Figura 1 – Emissões de CO₂ pelo mundo entre os anos de 2010 e 2040. Previsões realizadas em 2018 de acordo com o Cenário de Novas Políticas (*New Policies Scenario – NPS*) (4).

Com uma breve análise da Figura 1, observa-se que a crescente quantidade acumulada de gases na atmosfera já põe em sério risco a meta ambiental de conter suas emissões e manter a média do aumento da temperatura global abaixo de 2 °C, relativos a níveis pré-industriais. Este patamar foi primeiramente sugerido pelo economista americano William D. Nordhaus em 1975 depois de estudo das médias globais anuais de temperatura (5). Tal limite foi posteriormente aceito e defendido por cientistas e ambientalistas como o máximo aquecimento que o planeta conseguirá suportar sem que a população sofra consequências climáticas catastróficas como o derretimento das calotas polares, por exemplo.

Alguns países e regiões são mais responsáveis historicamente devido às suas Revoluções Industriais terem ocorrido em uma época em que a energia era gerada principalmente pela queima do carvão mineral e não se pensava nos impactos

ambientais da fumaça gerada. Com o passar das décadas, mais países industrializaram-se e passaram a contribuir mais perigosamente com as emissões, sobretudo a partir dos anos 1950.

A Figura 2 mostra o amplo consumo de combustíveis fósseis do setor energético, que acaba sendo o principal vilão para a redução das emissões de CO₂ e gases equivalentes. Dois terços da geração de energia hoje vêm destes que somam 40% das emissões do setor (4). A projeção para o ano de 2040 demonstra uma mudança de paradigma quando máquinas e motores começam a se tornar mais eficientes e o fornecimento de combustíveis também diminui.

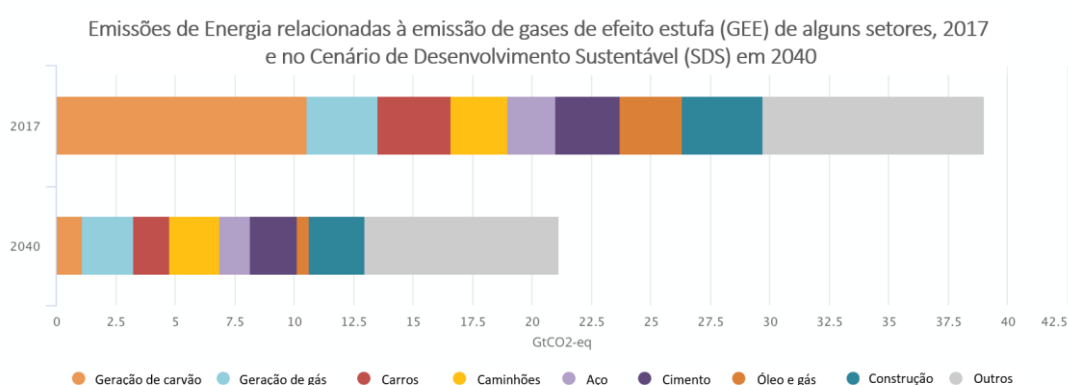


Figura 2 – Emissões dos gases de efeito estufa relacionadas ao setor energético no cenário atual (2017) e na projeção para o futuro (2040) em Gt CO₂-eq, de acordo com o Cenário de Desenvolvimento Sustentável (*Sustainable Development Scenario* – SDS). No cenário atual, os combustíveis fósseis representam 40% do total de emissões (4).

Fontes de energia alternativas, renováveis e sustentáveis, como a eólica, a solar, a hidráulica e outras, têm ganho cada vez mais importância e mais investimentos e apresentam uma solução para tal problema ambiental. Espera-se que até 2025, o investimento necessário global em energias renováveis seja de 6,4 trilhões de dólares, tornando-as mais competitivas, através dos incentivos governamentais e privados às instalações industriais e domésticas e às pesquisas para aumentar a eficiência.

Analisando-se o gráfico na Figura 3, observa-se que a contribuição das energias eólica e solar deverá se tornar mais representativas frente às demais. Em especial a partir de 2025, a energia solar baseada em fotovoltaicos apresenta um significativo aumento na contribuição para a capacidade energética total que, em comparação com petróleo, se tornará mais representativa no cenário global. Novas instalações são capazes de gerar energia de modo ainda mais eficiente e,

concentrando investimentos na área, é possível aumentar gradativamente sua capacidade aditiva total na matriz energética mundial.

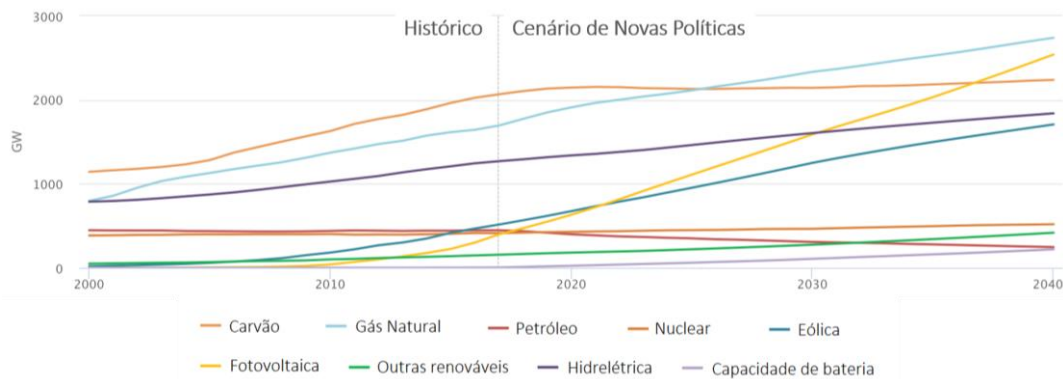


Figura 3 – Acréscimos na capacidade energética global instalada, baseada em energias renováveis por tipo e quota dos acréscimos da capacidade energética total (6).

Porém, está previsto que a partir de 2020 a geração e o consumo energéticos podem atingir um pico, ou seja, a emissão de gases atingirá um máximo perigoso sem que haja um aumento no crescimento e no desenvolvimento econômico. Para tentar mudar esta previsão, foi proposto em 2013 pela IEA o chamado "*Bridge Scenario*" como uma estratégia de curto prazo para desacoplar o aumento das emissões do crescimento econômico, passo essencial para o compromisso a longo prazo de manter o aumento da temperatura global abaixo dos 2 °C. O cenário baseia-se na tecnologia disponível e nas cinco políticas a seguir:

- Aumentar a eficiência energética nos setores industrial, comercial e de transportes;
- Reduzir progressivamente o uso de usinas elétricas pouco eficientes à base de carvão e banir a construção de novas unidades;
- Aumentar o investimento nas energias renováveis para 400 bilhões de dólares em 2030;
- Eliminar gradativamente subsídios ao consumo de combustíveis fósseis;
- Reduzir as emissões de metano na extração de petróleo e gás.

De acordo com este cenário, foram feitas previsões da capacidade de geração energética mundial por tipo, apresentadas na Figura 4 e na Figura 5. Este cenário otimista mostra que é possível reduzir a contribuição de formas poluentes como petróleo e carvão ao se investir em energias solar e eólica e outras energias renováveis (Figura 4) e deixa claro que as emissões de CO₂ por kWh geradas podem ser reduzidas a níveis aceitáveis até 2030 (Figura 5).

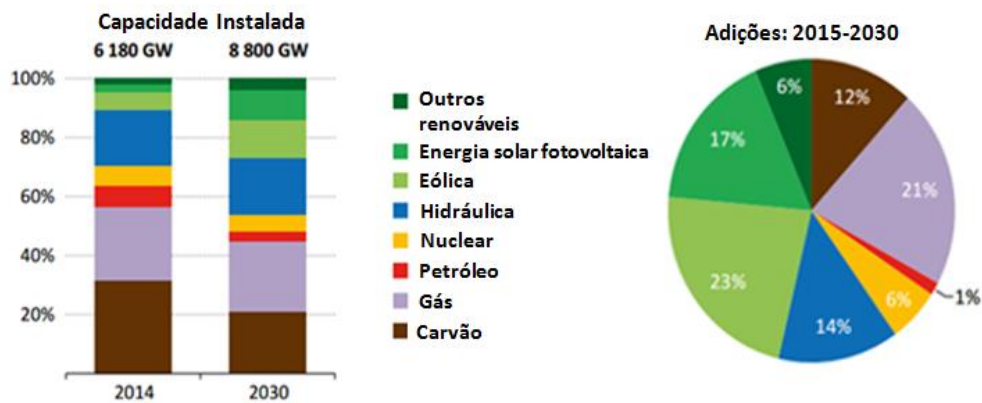


Figura 4 - Capacidade de geração de energia mundial e acréscimos da capacidade segundo o *Bridge Scenario* (6).

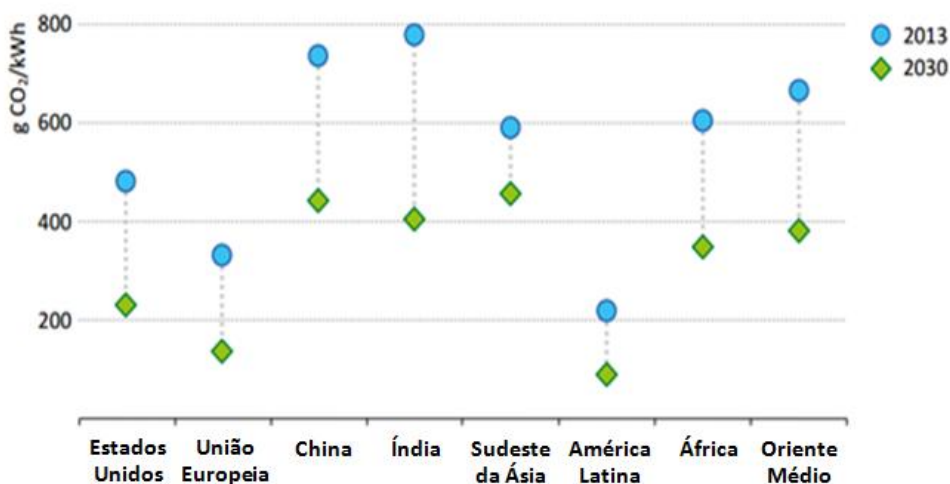


Figura 5 - Emissões médias de CO₂ por kWh por região segundo o *Bridge Scenario* (6).

Assim, justifica-se o investimento e a importância de se estudar energias renováveis para atingir os níveis previstos de emissões de gases de efeito estufa e este trabalho visa justamente estudar novas formas de aumentar a eficiência na geração de energia solar. Esta baseia-se nas células fotovoltaicas, dispositivos semicondutores capazes de converter a radiação solar em eletricidade através do efeito fotovoltaico. Quando a luz solar incide sobre tais dispositivos, os fótons são absorvidos pelo material e "cedem" sua energia a elétrons. Ao conectar as células a um circuito elétrico, há formação de corrente elétrica a partir destes elétrons fotoexcitados. A eficiência destes dispositivos é medida justamente por esta eficiência de conversão de energia dos fótons solares em energia elétrica.

Um conceito extremamente atraente, o modelo convencional de célula fotovoltaica com uma junção *pn* teve sua eficiência teórica calculada por Shockley e Queisser (SQ) em 40,7% (utilizando concentração máxima de 46.000 sóis) e 31% a 1 sol (7). Porém, os fótons com energia insuficiente para "libertar" os elétrons acabam desperdiçados, perdidos por transmissão. Os recordes de eficiências obtidos em laboratório para estas células de uma junção *pn* são atualmente de 30,5% para GaAs cristalino (concentração da luz de 258 sóis) e 27,6% para Si cristalino (concentração da luz de 92 sóis), segundo dados da NREL que podem ser vistos na Figura 6. Tais eficiências, ainda baixas em valores absolutos e menores que os limites teóricos, impulsionam pesquisadores a buscarem novos materiais e/ou novas estruturas para os dispositivos.

A unidade mencionada, "sol", se refere à intensidade luminosa incidente sobre a célula fotovoltaica. Esta intensidade pode corresponder à intensidade do sol no espaço sem influência da massa de ar atmosférica ou incidindo sobre a superfície terrestre a um determinado ângulo, significando uma alteração provocada por 1,5 atmosfera (devido a este ângulo). Os espectros solares que resultam nestas intensidades foram padronizados e são definidos por AM0 (8) e AM1.5 (9), respectivamente.

Quando há referência a uma concentração maior que 1 sol, isto significa que a fonte luminosa incidente é *X* vezes mais intensa que o sol e esta incidência pode ser obtida no meio ambiente (e em laboratório) através de um elemento óptico que concentre a luz na superfície da célula ou através de uma fonte luminosa mais potente. Na Figura 7, vê-se um exemplo em que se utiliza uma lente em laboratório: a lente aumenta a densidade da potência luminosa proveniente de um simulador solar projetando-a em uma célula especialmente desenhada para uso com concentradores. A área da célula para este fim é menor que a superfície iluminada (10). A concentração máxima de 46.000 sóis dita anteriormente se refere ao valor máximo teórico calculado e está acima do que se consegue obter atualmente.

Um dos caminhos seguidos para aumentar a eficiência consiste em "empilhar" junções *pn* (multijunção) de materiais que absorvem fótons de diferentes faixas de energia. Este caminho, teoricamente, permitiria formar um dispositivo com eficiência de até 86,8% (para infinitas junções) (11).

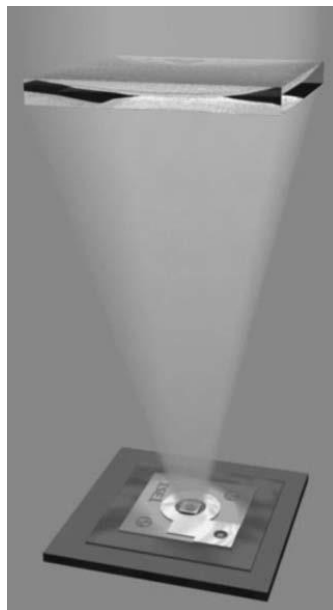


Figura 7 - Luz de um simulador solar concentrada com elemento óptico na superfície da célula fotovoltaica (10).

Também chamadas de células *tandem*, elas consistem em duas ou mais células operando em conjunto, unidas por diodos túnel. Cada uma é responsável por absorver uma parte do espectro solar e por isso apresentam eficiências superiores ao limite calculado por Shockley e Queisser. Infelizmente, a escolha de materiais ainda é limitada pelos diodos túnel que as unem e pelo casamento dos parâmetros de rede das estruturas empilhadas, a fim de minimizar os defeitos provenientes de parâmetros de rede diferentes (12). Assim, temos hoje dispositivos mais eficientes com o recorde atual em 47,1% para 6 junções com concentração da luz de 143 sóis (dado também retirado da Figura 6).

Outro caminho proposto na década de 1990 consiste em células solares com uma banda intermediária dentro do *gap* (em inglês, *intermediate band solar cell* — IBSC). Graças a essa banda intermediária, as IBSCs absorvem em uma só junção *pn* três faixas do espectro solar, não sendo necessárias estruturas adicionais como os diodos túnel. Esta banda intermediária pode ser alcançada com camadas de pontos quânticos (estruturas em escala nanométrica para confinamento tridimensional do elétron) ou com alta concentração de impurezas no material *bulk*. A absorção dos fótons passa a ser possível em três níveis, pois o elétron pode ser excitado da banda de valência até esta banda intermediária e desta até a banda de condução para ficar "livre" para produzir corrente além do mecanismo convencional da banda de valência para a banda de condução. Devido a esse fato, contam com uma eficiência teórica de 63,2% sob concentração máxima teórica de

46.000 sóis (13) e 46,8% para 1 sol (14). Em termos comparativos, para as células *tandem* têm-se 55,4% e 42% respectivamente para 2 junções e 63% e 49% para 3 junções (15).

Experimentalmente, o máximo teórico ainda não foi alcançado: o atual recorde de eficiência das IBSCs está em 18,3% (16), alcançado em 2009 para um dispositivo de matriz de GaAs com QDs de InGaAs, logo há espaço para melhora ao substituir a matriz por outro material. O objetivo deste trabalho é apresentar o projeto de uma célula solar de banda intermediária que possua potencial para eventualmente ultrapassar este recorde. O projeto será detalhado, desde a escolha dos materiais até a proposta das estruturas a serem crescidas, passando por todas as etapas do processo.

O projeto consiste de estudar e unir vários conceitos inovadores presentes na literatura que ainda não haviam sido utilizados em conjunto. Estes conceitos incluem utilizar os pontos quânticos de InAs recobertos por GaAs em matriz de InGaP; o InGaP desordenado, de maior *gap* de energia, para a matriz do dispositivo; camadas denominadas *field damping layers* que têm o propósito de impedir o tunelamento de elétrons da banda intermediária para a banda de condução sem a absorção de um segundo fóton; e melhorar as interfaces entre as camadas de GaAs e InGaP, freando interdifusões prejudiciais. Todos estes conceitos e etapas serão apresentados e discutidos nos próximos capítulos para propor a estrutura de uma célula solar de banda intermediária com o melhor desempenho possível.

Para tal, no Capítulo 2, serão apresentados conceitos teóricos essenciais acerca de células solares e os motivos para a escolha de tais materiais. No Capítulo 3, as estruturas propostas para as células serão apresentadas. A seguir, no Capítulo 4, as características de amostras de calibração para seleção das melhores condições para o crescimento final das IBSCs serão apresentadas e discutidas e então as estruturas para dispositivos serão propostas a partir dos resultados obtidos nos estudos das calibrações prévias. No Capítulo 5, as conclusões e os trabalhos futuros sugeridos serão apresentados ao leitor. Finalmente, no Anexo I apresentamos em detalhes as técnicas experimentais utilizadas para caracterização das amostras estudadas.

2 Aspectos Teóricos

A base do funcionamento de uma célula solar inorgânica é a junção pn . Esta junção é formada quando se unem dois materiais semicondutores com portadores majoritários de cargas opostas, como Si de tipo n e Si de tipo p ou GaAs de tipo n ou GaAs de tipo p , por exemplo. O tipo de cada material será determinado pela sua dopagem com elementos doadores de elétrons (tipo n) ou aceptores de elétrons (tipo p). O esquema da Figura 8 mostra o perfil de concentração de portadores de carga ao longo de uma junção pn no equilíbrio.

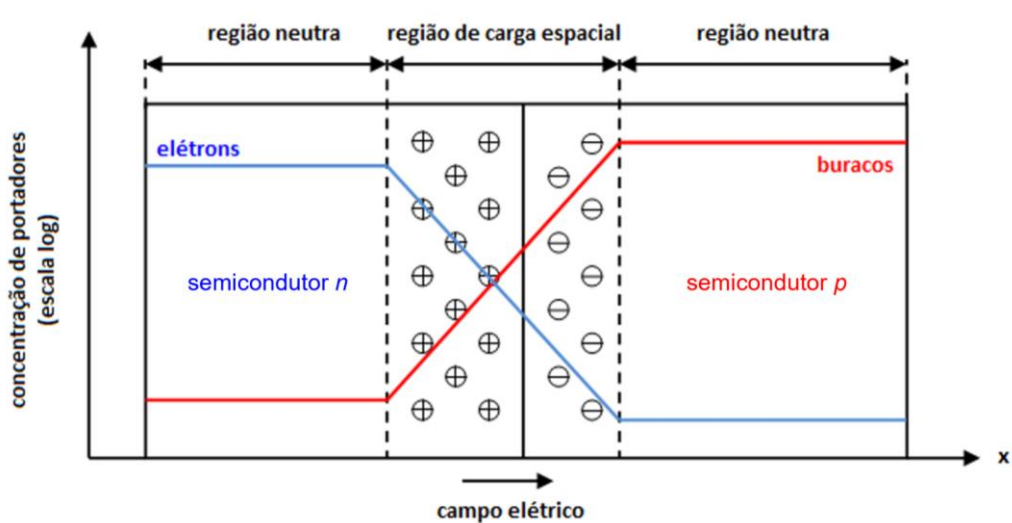


Figura 8 – Perfil de concentração de portadores de carga ao longo de uma junção pn no equilíbrio.

Ao juntar os dois materiais, temos um excesso de cargas móveis negativas no lado de tipo n e um excesso de cargas móveis positivas no lado de tipo p . Os elétrons do lado n mais próximos à junção se difundem para o lado p , deixando para trás uma região de íons fixos positivos no lado de tipo n . Do mesmo modo, os buracos do lado p mais próximos à junção se difundem para o lado n , deixando para trás uma região de íons fixos negativos no lado de tipo p . Esta região de íons fixos nas vizinhanças da junção é denominada camada de depleção ou região de carga espacial, como na Figura 8. Surge então um campo elétrico gerado pelos íons fixos que se opõe à corrente gerada pela difusão dos portadores (elétrons e buracos). A corrente de difusão tende a gerar mais cargas fixas na camada de depleção, enquanto a corrente de deriva, gerada pelo campo elétrico a partir destas cargas fixas tende a freá-la, havendo um novo equilíbrio no material ao igualá-las. As concentrações dos portadores de carga livres (elétrons e buracos) fora da região de

depleção) estão representadas na Figura 8 pelas curvas azul e vermelha, respectivamente.

Para que um dispositivo feito com material semicondutor gere corrente, é necessário tirá-lo do equilíbrio. Isso pode ser feito, por exemplo, eletricamente aplicando uma polarização ou opticamente através do efeito fotovoltaico. Quando a luz do sol incide sobre o material, os elétrons presentes na banda de valência absorvem a energia dos fótons e podem ser excitados para a banda de condução, se tornando livres para condução elétrica. Esta excitação ocorre quando a energia do fóton incidente é igual ou maior ao *gap* do material. A Figura 9 mostra o esquema deste processo para uma célula solar de junção única.

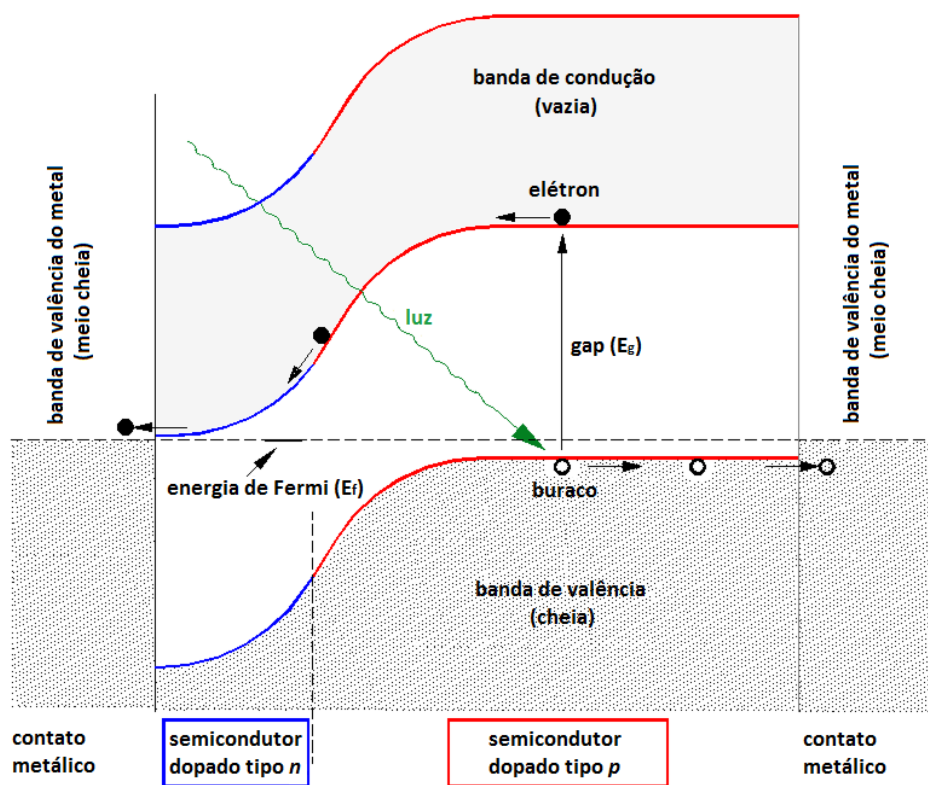


Figura 9 - Esquema do efeito fotovoltaico para uma célula solar de junção única.

Como uma fração dos fótons incidentes tem energia insuficiente para excitação dos elétrons e outra fração fornece uma energia extra que não pode ser aproveitada, a eficiência das células solares baseadas em apenas um semicondutor como material ativo acaba por ser limitada. Segundo os cálculos de Shockley e Queisser (SQ), o limite de eficiência a que uma célula pode chegar depende principalmente do *gap* do material, do coeficiente de absorção deste e de certos fatores geométricos, como a forma e a área da célula solar e de seus contatos (7).

Outro fator limitante é o processo de recombinação entre os elétrons e buracos fotoexcitados. Os elétrons na banda de condução tendem a, eventualmente, voltar à banda de valência recombinação-se com os buracos lá existentes minimizando a energia total do sistema. Há três processos de recombinação principais, a recombinação radiativa, a recombinação Shockley-Read-Hall (17) e a recombinação Auger (18).

A recombinação radiativa envolve a geração de um fóton com a mesma energia do *gap* e ocorre predominantemente em semicondutores de *gap* direto. Este fóton poderá ser reabsorvido gerando um novo par elétron-buraco ou não ser reaproveitado e escapar do material.

A recombinação Shockley-Read-Hall (SRH), por sua vez, acontece devido a defeitos no semicondutor e ocorre em duas etapas. Um elétron é armadilhado por um estado de energia na região proibida do *gap*, introduzido por defeitos na estrutura cristalina ou por dopagens altas, gerando um fóton ou um (ou mais) fônons ao se recombinar. Desta forma, há uma probabilidade de que um buraco fotoexcitado se recombinar com este elétron armadilhado não contribuindo para formação da corrente (17) (19). Esta taxa de recombinação depende da diferença de energia entre as bandas de valência e condução (*gap*) e, portanto, os níveis próximos da metade do *gap* são os mais favoráveis para este processo.

A recombinação Auger por sua vez envolve três portadores. Um par elétron-buraco se recombina, porém, em vez de gerar um fóton ou fônon, a energia é dada a outro elétron na banda de condução. Este é então excitado ao topo da banda de condução e posteriormente termaliza de volta para o fundo da banda de condução (18). Este processo é relevante quando há uma grande quantidade de portadores, seja por dopagens altas, como por um alto nível de injeção externa destes, através de uma tensão aplicada suficientemente alta.

O limite de eficiência calculado segundo o modelo SQ considera o processo de recombinação radiativa como a única recombinação possível e, por isso, o limite teórico é de 40,7% para um *gap* de 1,1 eV sob máxima concentração da luz solar (representada por um concentrador ideal equivalente a 46.000 vezes a luz de 1 sol). Porém, o recorde experimental alcançado para células de uma única junção *pn* para este *gap* é de apenas 30,5%, sob concentração de 258 vezes a luz solar (Figura 6), sugerindo a importância de inclusão dos demais efeitos de perdas que diminuem a

eficiência de uma célula, além de considerar uma concentração da luz solar possível de ser atingida experimentalmente.

A eficiência da célula solar é definida como a fração da potência da luz solar incidente na célula que é convertida em eletricidade. A potência elétrica máxima gerada pela luz pode ser escrita em função da tensão de circuito aberto (V_{OC}), da corrente de curto-circuito (I_{SC}) e do *fill factor* (FF), na relação apresentada na eq. (1).

$$P_{max} = V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF \quad (1)$$

A V_{OC} , a I_{SC} e o FF são parâmetros determinados a partir da curva corrente-tensão (I-V) de uma célula solar iluminada. Esta curva é o resultado do comportamento de diodo de uma célula solar. A luz solar absorvida (I_L) gera a fotocorrente no circuito equivalente simplificado da Figura 10. A superposição da curva I-V de diodo no escuro com esta fotocorrente são a curva I-V da célula solar. Um exemplo de curva I-V pode ser observado na Figura 11.

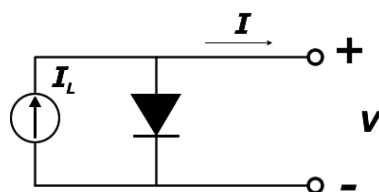


Figura 10 - Circuito equivalente de uma célula solar ideal.

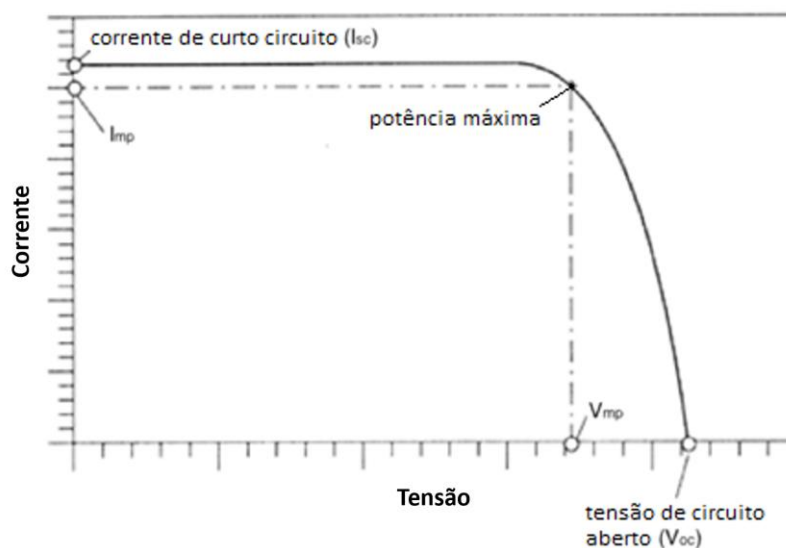


Figura 11 - Exemplo de curva I-V de uma célula solar.

O FF é o parâmetro que determina a potência máxima de operação em relação à potência teórica máxima ($V_{OC} \cdot I_{SC}$) de uma célula fotovoltaica. É comumente definido como uma medida do quanto o formato da curva I-V é retangular, ou seja,

do quanto o produto $V_{mp} \cdot I_{mp}$ (ponto de potência máxima identificado na Figura 11) se aproxima do produto $V_{OC} \cdot I_{SC}$. Tais relações se encontram na eq. (2) e na eq. (3).

$$P_{max} = V_{mp} \cdot I_{mp} \quad (2)$$

$$FF = \frac{V_{mp} \cdot I_{mp}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} = \frac{P_{max}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (3)$$

A I_{SC} ocorre quando a célula está em curto-circuito, ou seja, quando a tensão através da célula é nula. Este valor está indicado na Figura 11 e é a corrente máxima que se pode obter. A I_{SC} depende de fatores como a área da célula solar, o número de fótons (ou intensidade) da luz incidente, o espectro da luz incidente (padrão AM1.5, por exemplo), as propriedades ópticas de absorção e reflexão da célula e a probabilidade de coleta dos portadores.

A V_{OC} , por sua vez, é a tensão máxima da célula e ocorre quando a corrente é nula. Este valor também se encontra na Figura 11 e depende da corrente de saturação (I_0) e da fotocorrente (I_L). Esta corrente de saturação depende fortemente das recombinações presentes na célula solar. A eq. (4) dá a corrente de uma célula e dela pode-se obter a V_{OC} , dada pela eq. (5). Nota-se que ambas as grandezas dependem também da temperatura (T) do dispositivo:

$$I = I_L - I_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{q \cdot V}{n \cdot k \cdot T}\right) - 1 \right] \quad (4)$$

$$V_{OC} = \frac{n \cdot k \cdot T}{q} \cdot \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right) \quad (5)$$

onde q é a carga do elétron, V é a tensão aplicada nos terminais do dispositivo, k é a constante de Boltzmann e n é o fator de idealidade do diodo, um número entre 1 e 2.

Assim, define-se a eficiência com a eq. (6), como a razão entre o produto destes três parâmetros, V_{OC} , I_{SC} e FF sobre a potência luminosa incidente P_{in} :

$$\eta = \frac{V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_{in}} \quad (6)$$

Infelizmente, há mais perdas a se considerar relativas aos efeitos resistivos sobre o dispositivo e sua curva I-V. Uma célula solar pode ter sua eficiência prejudicada por efeitos da resistência em série (R_S) e da resistência em paralelo (R_{SH}), representados no circuito equivalente da Figura 12.

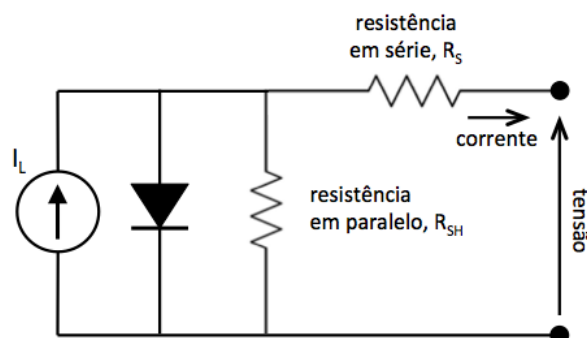


Figura 12 - Circuito equivalente de uma célula solar considerando os efeitos resistivos.

A resistência em série R_S não possui efeito sobre a V_{OC} , uma vez que nesta condição nenhuma corrente é retirada da célula, como será demonstrado em breve. Também não afeta a I_{SC} caso a resistência em série tenha um valor pequeno, já que a corrente na curva I-V é constante na região da I_{SC} . O efeito principal desta resistência é reduzir o FF e possui três causas: o movimento da corrente através do emissor (camada fornecedora de elétrons) e da base da célula; a resistência de contato entre o contato metálico e o semiconductor; e a resistência dos contatos metálicos em cima e abaixo da célula. O método mais direto de estimar seu valor é calcular a inclinação da curva I-V no ponto de V_{OC} .

As perdas significativas de potência causadas pela resistência em paralelo R_{SH} são tipicamente causadas por defeitos provenientes do processamento ou do crescimento. Valores baixos para esta resistência resultam em um caminho alternativo para a fotocorrente e reduzem o fluxo de corrente através da junção. Sob condições de baixas tensões, quando a resistência efetiva da junção é alta, seu efeito é relevante a ponto de que uma boa estimativa para seu valor pode ser determinada através da inclinação da curva I-V próximo ao ponto de I_{SC} .

Há também o conceito de resistência característica (R_{CH}) da célula solar que é a resistência no ponto de máxima potência (P_{max}) e é um parâmetro útil ao examinar o impacto dos mecanismos parasíticos de perdas. Estas resistências discutidas aqui são mostradas na Figura 13, onde a curva azul representa uma célula ideal e a curva vermelha representa uma curva sob efeitos resistivos.

A resistência característica da célula solar é o inverso da inclinação da linha verde na Figura 13 (20) e pode ser dada por:

$$R_{CH} = \frac{V_{mp}}{I_{mp}} \quad (7)$$

ou aproximada por:

$$R_{CH} = \frac{V_{OC}}{I_{SC}} \quad (8)$$

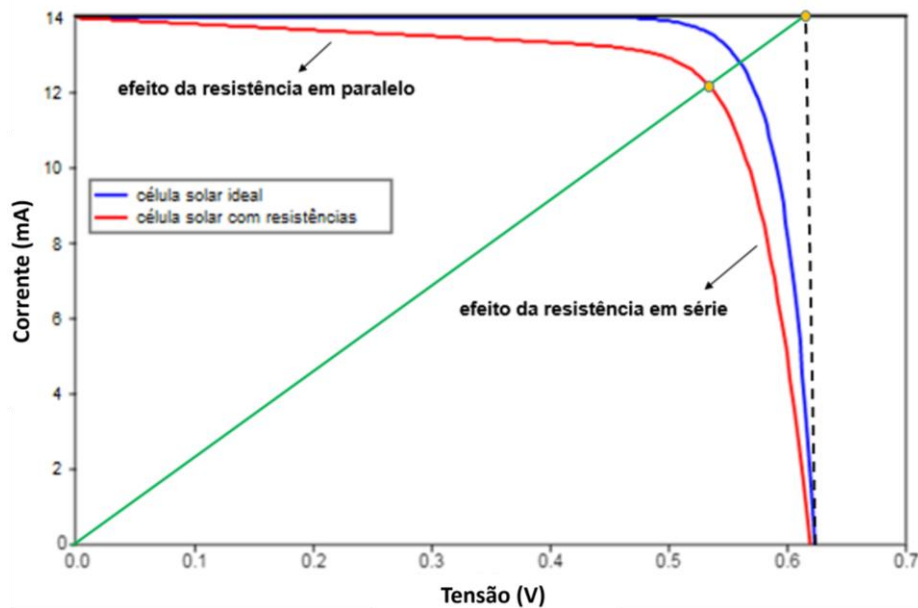


Figura 13 - Efeitos resistivos na curva I-V de uma célula solar.

A eq. (9), que consiste em inserir as componentes resistivas na eq. (4) já discutida, mostra a relação da corrente e tensão de uma célula considerando os efeitos resistivos:

$$I = I_L - I_0 \cdot \exp\left[\frac{q(V + I \cdot R_S)}{n \cdot k \cdot T}\right] - \frac{V + I \cdot R_S}{R_{SH}} \quad (9)$$

em que nota-se que os termos com a resistência em série R_S se anulam no ponto de tensão de circuito aberto (V_{OC}), em que a corrente I é nula.

Voltando ao estudo feito por Shockley e Queisser, a maior eficiência seria atingida com um *gap* de 1,1 eV (Si, por exemplo), correspondente ao comprimento de onda 1,127 μm através da relação ($E = h \cdot c / \lambda \cong 1,24 / \lambda$ [eV/ μm]). Na Figura 14, que contém os espectros solares experimentalmente medidos no espaço (padrão AM0 (8)) e na superfície terrestre (padrões AM1.5 global e direto (9)) em comparação com um corpo negro, vê-se a região do espectro absorvida por uma célula de Si em cinza. Uma parte do espectro é perdida por ter energias menores que o *gap*.

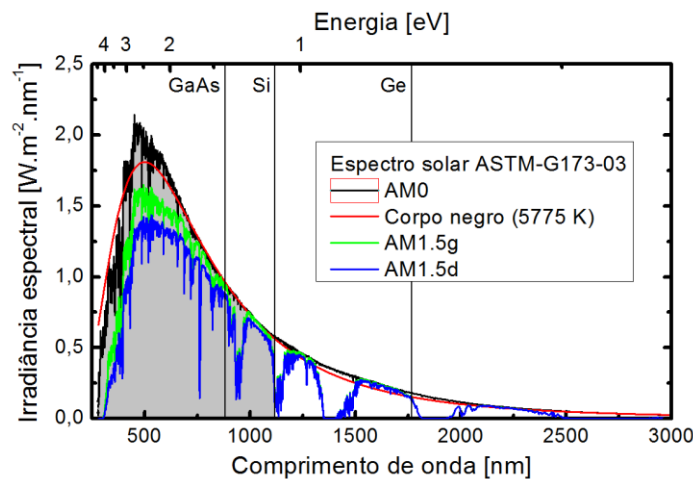


Figura 14 - Espectro solar ASTM-G173-03 (9).

Também não é interessante escolher um material com *gap* menor, como Ge (em comparação com Si), pois não seria vantajoso. De fato, junto à absorção de fótons com energias muito maiores que o *gap* ocorre o processo de termalização, no qual o elétron é excitado a um nível de energia maior dentro da banda de condução do que o nível de mínimo da mesma. Este excesso de energia é então perdido através de colisões com a rede cristalina, gerando calor e prejudicando o funcionamento da célula, até que atinja novamente o nível de mínimo da banda de condução. Este processo é análogo para o buraco e reduz a V_{oc} e, conseqüentemente, a potência que a célula pode gerar (eq. (1)).

Com o intuito de aumentar a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos, foram então propostas novas estruturas que aproveitassem melhor o espectro solar levando em conta também a termalização. A ideia de usar múltiplas junções *pn* consiste em empilhar células de junção simples de materiais de *gaps* diferentes. Cada junção converterá em energia elétrica a energia dos fótons incidentes de uma região específica do espectro, a que for mais apropriada para o seu *gap*.

A Figura 15 ilustra o conceito com a divisão do espectro em três regiões para conversão por uma célula de três junções (*tandem*), especificamente uma célula de GaInP sobre uma célula de GaAs sobre uma célula de Ge, o padrão industrial para um design de tripla junção. Ao analisar o espectro solar, fica claro que, ao utilizar um substrato de GaAs no caso de uma junção dupla, a região em laranja seria perdida, mas, usando uma terceira junção feita a partir do substrato de Ge, grande parte da região em laranja passa a ser absorvida também.

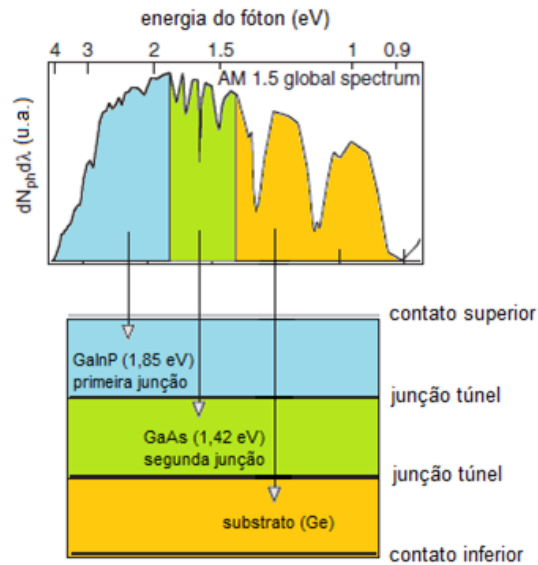


Figura 15 - Divisão do espectro para uma célula de tripla junção (21).

No entanto, essa abordagem requer que um fóton incidente com determinada energia seja direcionado para a subcélula correta. Arranjando as células em pilha, uma sobre a outra como aparece na Figura 15, a luz solar incidirá na junção de maior *gap* primeiro e em seguida nas junções de *gaps* progressivamente menores. Esse arranjo aproveita o fato de que as junções agem como filtros passa baixa de energia dos fótons, transmitindo somente a parcela da luz abaixo do seu respectivo *gap* e, por isso, é imprescindível que os *gaps* das junções estejam em ordem decrescente do topo ao fundo da pilha.

Essa configuração requer que cada subcélula tenha a mesma polaridade (*pn* ou *np*) que as demais e que as fotocorrentes sejam cautelosamente casadas, já que nesta conexão em série a junção com a menor fotocorrente limita a corrente gerada pelo dispositivo inteiro. Através do uso de junções túnel de boa qualidade é possível interconectar as subcélulas mantendo a mesma polaridade de forma a poderem ser células solares fabricadas com arquitetura de 2 terminais, um no topo e um embaixo da estrutura. Isso significa que os dispositivos multijunção podem ser integrados em módulos como as células simples, porém com um ganho de eficiência. A Figura 16 mostra uma estrutura expandida de uma célula de tripla junção como a mostrada na Figura 15, com seus contatos e junções túnel representadas.

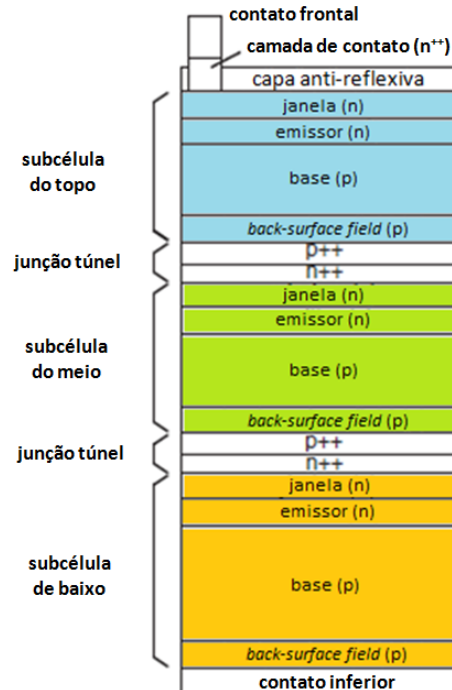


Figura 16 - Estrutura de célula de tripla junção, como GaInP sobre GaAs sobre Ge (21).

Camadas como a janela, o *back-surface field* (BSF) e a junção túnel são de grande importância para uma célula multijunção. A função de uma janela é passar os estados da superfície associados com a superfície do emissor, que agem como armadilhas para os portadores de carga minoritários. Essa camada diminui consideravelmente a velocidade de recombinação S em uma interface ou superfície e melhora a fotorresposta da célula. Já a função do BSF é gerar um campo elétrico que repele os portadores minoritários na interface entre a base de uma célula e a junção túnel. Uma alta velocidade de recombinação nesta interface afeta tanto a fotocorrente como a V_{OC} . Em alguns casos, pode também reduzir a difusão dos dopantes da junção túnel para o restante da estrutura (22).

Por fim, a junção túnel entre as subcélulas garante uma conexão do tipo ôhmica de baixa resistência entre a camada de tipo p (BSF) de uma subcélula e a camada tipo n (janela) da subcélula imediatamente abaixo. Sem a junção túnel, essa junção de polaridade pn formada geraria uma corrente contrária à gerada pelas células de polaridade np . Uma junção túnel é uma junção $p^{++}n^{++}$ na qual os lados p^{++} e n^{++} são materiais degeneradamente dopados, normalmente com uma camada de depleção fina, com cerca de 10 nm (12). A camada de depleção fina garante uma alta corrente de tunelamento de pico I_p , maior que a fotocorrente da

célula multijunção, fator importante para garantir que não haja queda de tensão significativa nesta junção e a junção aja como um resistor.

As junções túnel devem ser livres de defeitos cristalinos para evitar uma condutividade inaceitavelmente baixa e uma redução da estabilidade térmica e da qualidade das camadas acima. Além disso, devem ser capazes de absorver pouca ou virtualmente nenhuma luz destinada às células abaixo: uma boa junção túnel obscurece cerca de apenas 3% da luz (21).

A transparência de cada junção pn e $p++n++$ superior, como mencionado, é de suma importância. A luz incidente na subcélula do topo da pilha será o próprio espectro solar, enquanto a luz que atingirá a n -ésima subcélula terá sido filtrada pelas junções acima. O espectro visto por tal subcélula, $\Phi_n(\lambda)$, é definido pela eq. (11):

$$\Phi_n(\lambda) = \Phi_S(\lambda) \cdot \exp\left[-\sum_{i=1}^{n-1} \alpha_i(\lambda) \cdot x_i\right] \quad (11)$$

onde $\Phi_S(\lambda)$ é o espectro solar, x_i é a espessura da subcélula, $\alpha_i(\lambda)$ é o coeficiente de absorção da i -ésima subcélula e n é o total de junções utilizadas. A densidade de corrente de curto circuito é então definida por:

$$J_{SC,n} = \frac{I_{SC,n}}{A} = q \cdot \int_{\lambda_{n-1}}^{\lambda_n} (1 - \exp[-\alpha_n(\lambda) \cdot x_n]) \cdot \Phi_n(\lambda) \cdot d\lambda \quad (12)$$

onde A é a área iluminada da célula solar. Se a n -ésima subcélula for opticamente espessa ($x_n \cdot \alpha_n(\lambda) \gg 1$), pode-se também definir $J_{SC,n}$ por:

$$J_{SC,n} = q \cdot \int_{\lambda_{n-1}}^{\lambda_n} \Phi_S(\lambda) d\lambda \quad (13)$$

em que $\lambda_n = h \cdot c/E_{gn}$ é o comprimento de onda correspondente ao gap da n -ésima subcélula e λ_{n-1} é o comprimento de onda correspondente ao gap da subcélula logo acima; caso a subcélula seja a do topo, $\lambda_{n-1} = 0$.

Assim, a corrente é definida pela eq. (4) e pela eq. (9), já que está limitada a ser igual para todo o dispositivo, e a tensão de uma célula multijunção é definida por:

$$V(I) = \sum_{i=1}^n V_i(I) \quad (14)$$

onde cada termo $V_i(I)$ é definido pela eq. (5) que caracteriza a respectiva junção.

As grandezas V_{OC} e V_{mp} para este tipo de célula solar também são definidas pela soma da V_{OC} e V_{mp} de cada subcélula, embora I_{SC} e I_{mp} devam ser iguais para todas as subcélulas. Caso não sejam iguais, as I_{SC} e I_{mp} da célula serão iguais à I_{SC} e I_{mp} de menor valor dentre as subcélulas e as subcélulas de maior corrente operarão longe de seus pontos ótimos. Este casamento de correntes pode ser atingido com um ajuste das espessuras das subcélulas.

Ademais, tratando-se de um crescimento heteroepitaxial, encontrar uma combinação de materiais com parâmetros de rede semelhantes e *gaps* complementares é complicado. As discordâncias provocadas pelo crescimento de materiais com parâmetros de rede diferentes dependem do nível de descasamento e da espessura das camadas e são responsáveis por defeitos que aumentam a recombinação não radiativa, limitando o tempo de vida dos portadores de carga minoritários e reduzindo a eficiência do dispositivo.

Em vista das questões levantadas sobre as células multijunção, justifica-se o estudo de outras estruturas, como as células solares de banda intermediária (IBSC) propostas no final do século XX. As IBSCs podem ser usadas para aumentar a eficiência de células solares de junção simples pn . Consistem na adição de um material entre dois semicondutores convencionais do tipo p e do tipo n , responsável pela banda intermediária (IB), como na Figura 17.



Figura 17 – Esquema simplificado de uma IBSC (23).

A banda intermediária é uma banda de estados dentro do *gap* entre a banda de condução (CB) e a banda de valência (VB) como observa-se na Figura 18. Esta estrutura propicia que uma parcela dos fótons com energias menores que o *gap* sejam também absorvidos e levem os elétrons da banda de valência para a banda

intermediária (seta verde) com a absorção de um fóton de energia E_H e da banda intermediária para a banda de condução (seta vermelha) com a absorção de um fóton de energia E_L . Mantém-se o mecanismo convencional da absorção de fótons com energias maiores que o *gap* (E_G), representado pela seta azul. A nomenclatura E_H denota o maior dos dois *subgaps* e E_L o menor, independentemente da posição da banda intermediária. A IB é normalmente posicionada mais próxima da banda de condução, pois é o caso mais observado para os materiais de banda intermediária utilizados até agora.

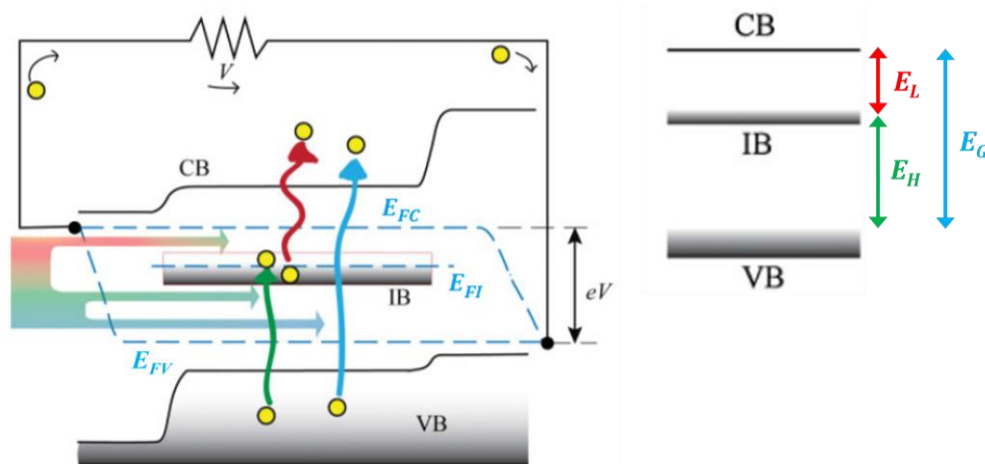


Figura 18 - Esquema do funcionamento de uma IBSC (24).

Os níveis de quasi-Fermi E_{FV} , E_{FI} e E_{FC} que aparecem na Figura 18 são as energias correspondentes aos potenciais que surgem na estrutura de banda intermediária e descrevem a população de elétrons separadamente nas respectivas bandas quando o dispositivo não está em equilíbrio. Dois estão associados à banda de condução (E_{FC}) e à banda de valência (E_{FV}) como nas células solares convencionais, enquanto o terceiro, E_{FI} , está associado à banda intermediária. A tensão V_{OC} da célula será a diferença entre os níveis de quasi-Fermi E_{FC} e E_{FV} dividida pela carga do elétron e é limitada apenas pelo *gap* E_G , como em uma célula de junção única, ou seja, a presença dos *subgaps* não altera a V_{OC} da IBSC.

Este fenômeno caracteriza um dos dois requisitos do bom funcionamento de operação de uma IBSC: a preservação da V_{OC} . A condição para que isso ocorra experimentalmente é que um segundo fóton seja necessário para promover o elétron da banda intermediária para a banda de condução. Se o elétron for excitado termicamente, então ele contribuirá negativamente reduzindo a tensão V_{OC} e limitando-a ao *subgap* E_H .

O outro requisito de operação das IBSCs é justamente a produção de fotocorrente quando iluminadas com fótons de faixas de energias correspondentes aos dois *subgaps*: uma faixa com energias maiores que E_L e menores que E_H e outra de energias maiores que E_H e menores que E_G . Para que esta fotocorrente de dois fótons atinja o mais alto valor possível, é necessário que a banda intermediária seja parcialmente ocupada a fim de maximizar simultaneamente ambas as transições.

Estas células são descritas pelas mesmas eq. (4) e eq. (5) e a densidade de corrente pode ser descrita analogamente à da célula multijunção por:

$$J_{SC} = q \cdot \left(\int_0^{\lambda_G} (1 - \exp[-\alpha_{CV}(\lambda) \cdot x_{CV}]) \Phi_S(\lambda) \cdot d\lambda \right. \\ \left. + \int_{\lambda_G}^{\lambda_H} (1 - \exp[-\alpha_{CI}(\lambda) \cdot x_{CI}]) \Phi_S(\lambda) \cdot d\lambda \right. \\ \left. + \int_{\lambda_H}^{\lambda_L} (1 - \exp[-\alpha_{IV}(\lambda) \cdot x_{IV}]) \Phi_S(\lambda) \cdot d\lambda \right) \quad (15)$$

onde λ_G , λ_H e λ_L são os comprimentos de onda correspondentes a E_G , E_H e E_L , α_{CV} , α_{CI} e α_{IV} são os coeficientes de absorção e x_{CV} , x_{CI} e x_{IV} são as espessuras dos materiais. Os índices CV, CI e IV se referem às transições possíveis para o elétron: da banda de valência para a banda intermediária (IV), da banda intermediária para a banda de condução (CI) e da banda de valência para a banda de condução (CV).

Idealmente, os coeficientes de absorção em um gráfico de absorção versus energia não devem se sobrepor no eixo de energia (Figura 19 à esquerda), significando que a energia absorvida de um fóton será sempre usada para a transição eletrônica de maior energia, minimizando perdas por termalização. Existem outras configurações equivalentes para reduzir perdas, como por exemplo garantir que a diferença entre os coeficientes de absorção seja grande no intervalo em que se sobrepõem (Figura 19 à direita). Esses dois casos são mostrados na Figura 19, que mostra ambos os gráficos de intensidade da absorção em função da energia.

Para mostrar como uma banda intermediária pode ser criada com a introdução de impurezas na rede cristalina, faz-se necessário explicar como funciona seu mecanismo de armadilhar os elétrons que contribuem para a recombinação SRH. Nas bandas de valência e condução, os elétrons podem ser descritos por funções de onda de Bloch não localizadas que se estendem por todo o semiconductor. Contudo,

quando as armadilhas provocadas pelas impurezas estão suficientemente espalhadas pela rede cristalina, os elétrons armadilhados são descritos por funções de onda localizadas.

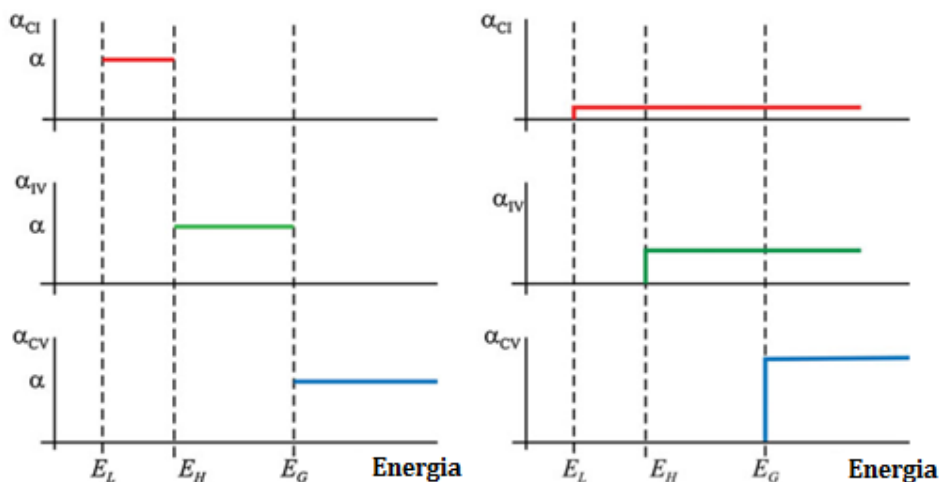


Figura 19 – Gráficos de absorção em função da energia. À esquerda, vemos um exemplo em que os coeficientes de absorção não se sobrepõem. À direita, um exemplo mais fácil de reproduzir na prática, em que as consequências da sobreposição dos coeficientes de absorção podem ser evitadas se a diferença de magnitude entre eles é grande no intervalo de sobreposição (24).

Se um elétron na banda de condução sofre uma transição para um estado localizado de uma impureza, há um deslocamento de carga que antes estava distribuída pelo material e passa de repente a estar confinada ao redor da impureza. Esta impureza ficará fortemente fora do equilíbrio, o que chama-se de *breathing mode*. Uma transição para este estado não é improvável, uma vez que o nível de energia da armadilha preenchida com o elétron está próximo ao dos elétrons da banda de condução, como representado no ponto A da Figura 20. Tal transição pode conservar energia ou pode ser acompanhada da emissão/absorção sucessiva de fônons até que se atinja o equilíbrio novamente. Na transição identificada pelo ponto B também há deslocamento de carga que retira a impureza de seu equilíbrio, com um novo *breathing mode* envolvendo mais fônons e a banda de valência.

Aumentando a densidade espacial das armadilhas, um mecanismo de delocalização (como a transição Mott (25)) acontece e transforma as funções de onda localizadas em estendidas. Se essa densidade for suficientemente alta, as impurezas não mais funcionam como armadilhas e os elétrons ficam livres para escapar: o estado estendido, ou a banda, produzido terá uma autofunção compartilhada pelas impurezas que será também uma função de Bloch. Desta

maneira, qualquer transição envolvendo a banda de impurezas não colocará o sistema nas situações de desequilíbrio descritos na Figura 20.

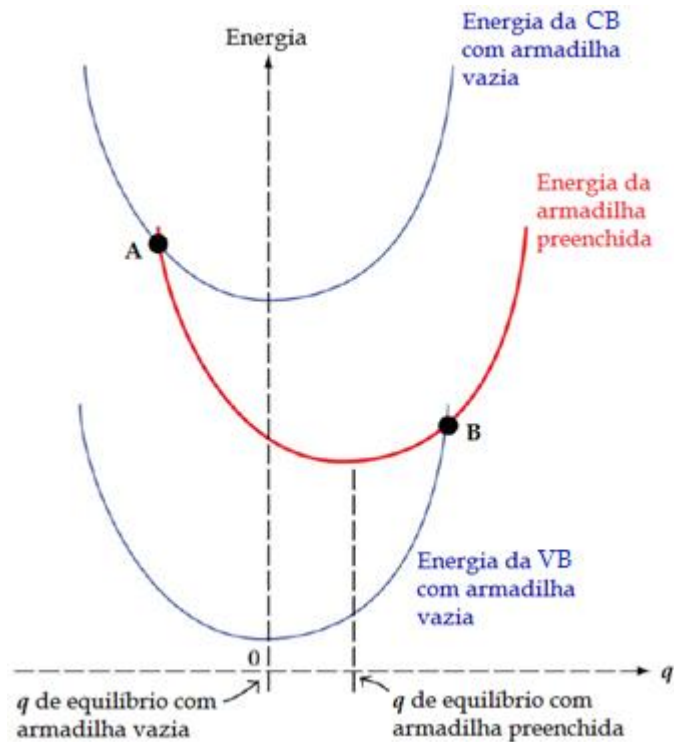


Figura 20 – Esquema da configuração de níveis de energias em uma matriz semicondutora com impurezas gerando armadilhas (23).

Apesar de haver evidências experimentais do comportamento IBSC de uma célula com alta concentração de impurezas em diversos materiais, até agora os dois princípios fundamentais de uma IBSC – aumento da fotocorrente e manutenção da V_{OC} em relação à célula solar de referência sem banda intermediária – só foram demonstrados utilizando pontos quânticos (QDs) para formar a banda intermediária. Os pontos quânticos são partículas ou nanocristais de um material imerso em uma matriz com gap maior e permitem um confinamento do elétron em três dimensões. Na Figura 21, à esquerda, vemos um desenho de um QD de formato comum, de lente.

Na Seção A.1 do Anexo I, o método da epitaxia MOVPE utilizado para crescer as amostras deste trabalho é apresentado, assim como detalha-se o crescimento dos QDs. Ao crescer epitaxialmente várias camadas com alta densidade de QDs, da ordem de 10^{10} QDs/cm², os níveis eletrônicos de cada QD se sobrepõem formando uma banda, analogamente ao que acontece com as impurezas. Uma estrutura que consiste no crescimento de sucessivas camadas pode ser observada na Figura 21, à esquerda. Esta banda formada pelos QDs se posicionará

na região proibida do *gap* de acordo com a energia do material do QD e surge dos estados confinados dos elétrons em poços quânticos tridimensionais da banda de condução originados pela diferença (*offset*) entre os *gaps* dos pontos e da barreira, como aparece na Figura 21 à direita. Como já mencionado, esta banda deve estar parcialmente ocupada com elétrons para otimização como IBSC, o que pode ser conseguido com uma dopagem tipo *n* na região dos pontos quânticos.

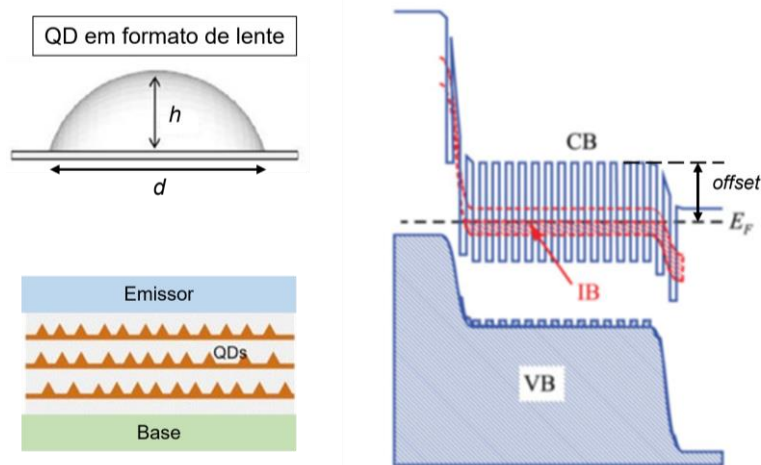


Figura 21 – À esquerda, esquema do formato de um QD em formato de lente e de várias camadas sucessivas de QDs crescidas na região intrínseca do dispositivo. À direita, o diagrama das bandas em uma IBSC, realçando os efeitos dos QDs na estrutura (24).

Porém, o real diagrama de banda, esquematizado na Figura 22, é, na verdade, bem diferente do apresentado na Figura 21. O problema deste caso é que as camadas não servirão como IB com o propósito de poderem ao mesmo tempo receber e fornecer elétrons. Na configuração de minimização de energia do sistema, os QDs acima do nível de Fermi estão vazios e não podem fornecer elétrons para a CB e os abaixo do nível de Fermi estão cheios e não podem receber elétrons da VB. Além disso, esta configuração favorece a perda de portadores por tunelamento.

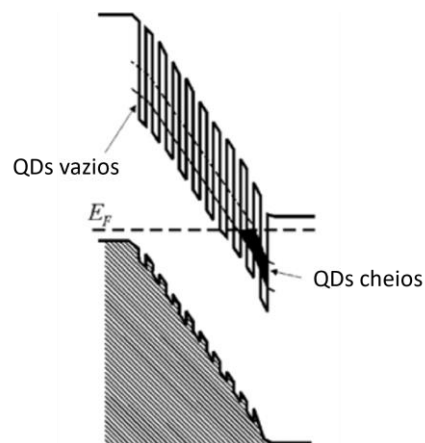


Figura 22 – Diagrama de bandas de uma IBSC com 10 camadas de QDs (26).

O tunelamento neste caso é o fenômeno que ocorre quando um elétron passa do nível da banda intermediária diretamente para a CB sem a absorção de um fóton, penetrando pela barreira sob efeito do campo elétrico da região de depleção (Figura 23 (a)). A taxa de tunelamento é proporcional à exponencial da diferença de energia entre os níveis da IB e da CB (ΔE ou E_L) e ao inverso do campo elétrico (F), ou seja, para ΔE pequeno, o tunelamento é maior e para F grande, o tunelamento também é maior. O tunelamento é, portanto, assistido pelo campo elétrico e seu comportamento é descrito matematicamente na relação apresentada na Figura 23 (b).

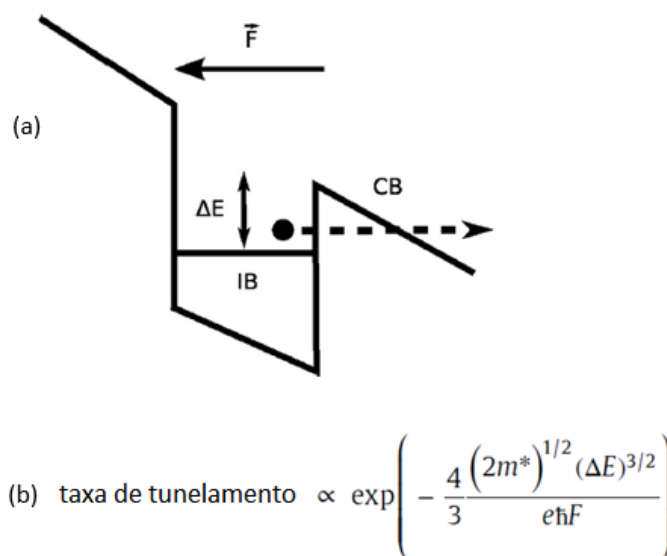


Figura 23 – Tunelamento. (a) Descrição esquemática do fenômeno. (b) Descrição matemática do fenômeno (27).

O tunelamento é um empecilho no que se refere à manutenção da V_{OC} . Em um diagrama de banda como o da Figura 24 (a), sujeito a um campo elétrico relevante, a consequência do tunelamento é que os níveis de quasi-Fermi da IB e da CB acabam interligados, já que os elétrons podem passar da primeira para a segunda não radiativamente. Neste caso, a V_{OC} está limitada à diferença de energia entre a VB e a IB e a V_{OC} não foi mantida como a energia entre VB e CB, requisito para o funcionamento da célula como IBSC.

Já na situação da Figura 24 (b), em que o campo elétrico é muito fraco e o diagrama é praticamente horizontal, os níveis de quasi-Fermi estão desacoplados. O tunelamento não é relevante e então, para que um elétron passe da IB para a CB nesta situação, é necessário que ele absorva a energia de um fóton. Vê-se então que a V_{OC} é mantida, com uma separação clara entre a IB e a CB.

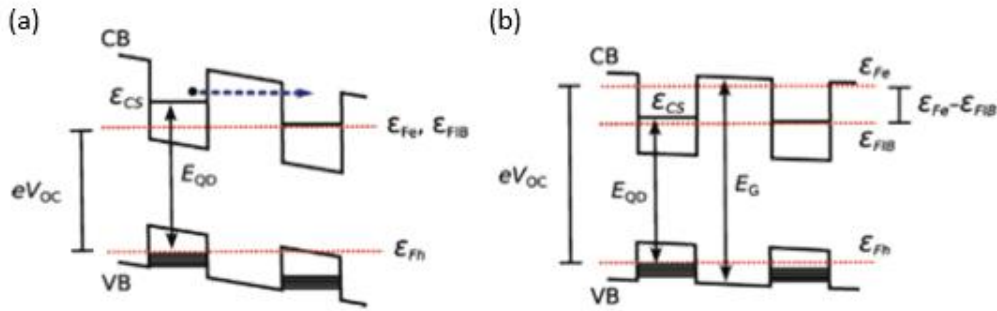


Figura 24 – (a) Diagrama de banda sujeito a um campo elétrico e, conseqüentemente, tunelamento. (b) Diagrama de banda em que o campo elétrico é muito fraco e o tunelamento não ocorre (27).

Um dos meios para inibir o tunelamento é o crescimento de barreiras espessas entre as camadas de QDs, onde a maior espessura da região de pontos quânticos diminuirá o efeito negativo do campo elétrico na estrutura de bandas. Porém, este método envolve um tempo excessivo de crescimento da estrutura e um conseqüente custo maior de fabricação. Outro método é a inserção de estruturas denominadas *field damping layers* (FDLs) entre cada emissor e os QDs, permitindo o uso de poucas camadas de QDs e de barreiras mais finas.

A função da FDL n após o emissor p é suportar a maior parte da queda de potencial de forma que os QDs possam estar em uma região de potencial constante. No caso quando a base é tipo p , a FDL é escolhida do tipo n para que esta queda seja abrupta. A espessura W_n da camada n e dopagem N_n da camada estão relacionadas entre si através da eq. (16) e dependem da permissividade ϵ_S do material e da queda de potencial que se deseja ($V_{bi,p} - V_p$). Este efeito está demonstrado na Figura 25. A queda de potencial desejada pode ser estimada a partir do potencial V_{bi} “built-in”, do potencial V de operação da célula e da queda de potencial entre os QDs e o emissor n , $V_{bi,n} - V_n$ (eq. (17)) (26).

$$W_n \approx \left[\frac{2\epsilon_S (V_{bi,p} - V_p)}{eN_n} \right]^{1/2} \quad (16)$$

$$V_{bi,p} - V_p = V_{bi} - V - (V_{bi,n} - V_n) \quad (17)$$

A função da camada não dopada entre os QDs e o emissor n é permitir uma queda de potencial suave para prevenir o tunelamento. Sua espessura deve ser tal que se respeite o comprimento de difusão dos portadores, de modo que consigam atingir o emissor e contribuir para a corrente. Os potenciais mencionados estão indicados na Figura 25.

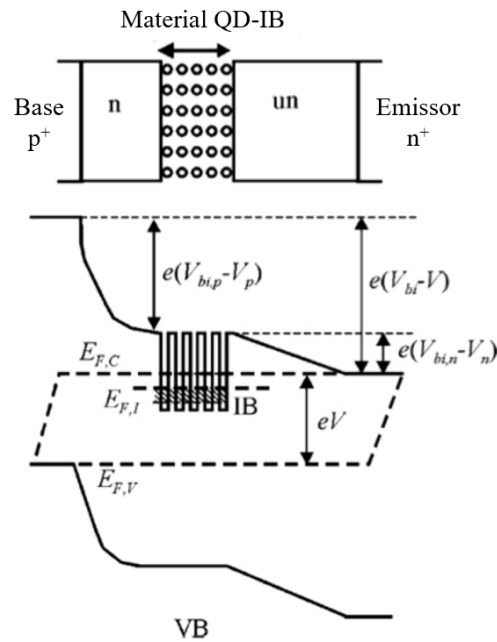


Figura 25 – Posição das camadas *field damping layers* na IBSC. Os potenciais envolvidos também estão indicados no esquema (26).

Com estes conceitos definidos, pode-se focar na escolha dos materiais. Em estudos prévios por L. Cuadra *et al* em (28), foram propostos materiais que pudessem produzir os *gaps* ótimos de 0,71 eV, 1,24 eV e 1,95 eV. Assumindo-se simetria esférica dos QDs, concluiu-se que $\text{In}_{0,58}\text{Ga}_{0,42}\text{As}$ seria o material ideal para os pontos quânticos com diâmetro de 5,8 nm e que $\text{Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{As}$ seria o material ideal para a barreira. Porém, posteriormente estes valores foram atualizados para uma composição $\text{In}_{0,55}\text{Ga}_{0,45}\text{As}$ para os pontos, com diâmetro de 9,4 nm, e $\text{Al}_{0,44}\text{Ga}_{0,56}\text{As}$ para a barreira quando se levou em consideração a tensão no material, que poderia introduzir defeitos na estrutura (28).

Estas escolhas se baseiam na relação entre parâmetro de rede e *gap* de diversos materiais binários e ternários que podem ser observadas no diagrama da Figura 79, na Seção A.1 sobre o crescimento das amostras no Anexo I. A partir do estudo deste diagrama, outro material candidato com *gap* próximo a 1,95 eV é o InGaP, que possui algumas vantagens sobre o AlGaAs, como menor velocidade de recombinação de portadores de carga nas interfaces da heterojunção (29) e melhor resistência à oxidação (30). O *gap* para o $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ não tensionado varia como (31):

$$E_g = 1,34 + 0,73x + 0,7x^2 \quad 0 < x < 1 \quad (18)$$

Assim, para um *gap* de 1,95 eV no InGaP, a concentração de Ga (x) deve ser 0,55. Porém, com esta composição, o material fica descasado em relação ao

substrato de GaAs e a qualidade cristalina seria prejudicada quando a espessura crítica fosse ultrapassada e a tensão acumulada causasse a formação de defeitos durante o crescimento (31).

A maioria dos semicondutores binários III-V apresentam a estrutura de ordenamento *zinc-blende* (Figura 26 à esquerda), enquanto ternários como o InGaP podem apresentar outro ordenamento para sua rede cristalina chamado de tipo CuPt. Ambas as estruturas são similares e consistem em duas sub redes FCC com uma delas deslocada de $\frac{1}{4}$ do parâmetro de rede na direção $\langle 111 \rangle$ da outra. Os elementos do grupo III ocupam uma sub rede e os átomos do grupo V ocupam a outra sub rede. A composição mista dos átomos nas estruturas é derivada dos materiais binários substituindo os átomos apropriados em suas respectivas sub redes e está esquematizada na Figura 26 (32). A diferença entre as duas estruturas é que, nos ternários que apresentam a estrutura CuPt, os átomos de cada plano $\{111\}$ são iguais, pertencendo ao mesmo elemento do grupo III.

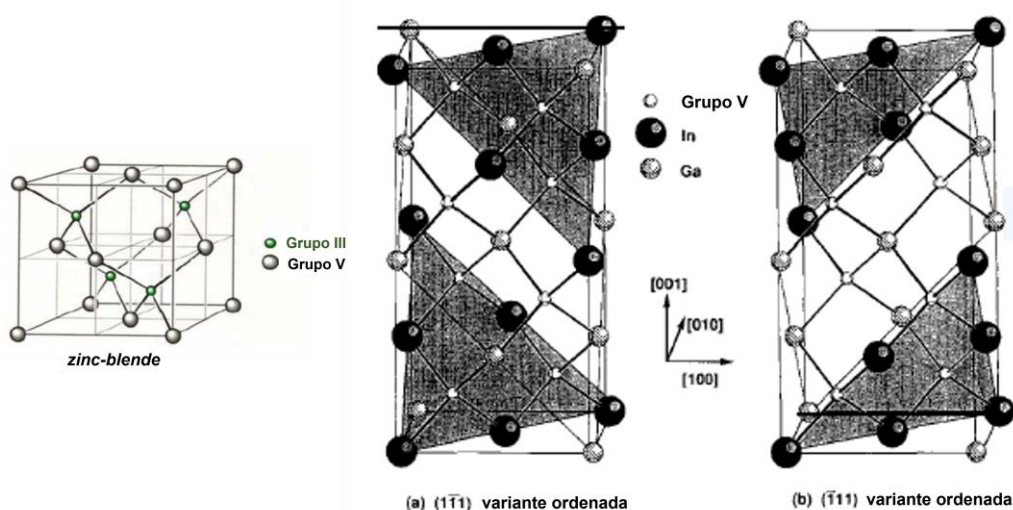


Figura 26 – Diagrama ilustrando a estrutura *zinc-blende* e as duas variantes da estrutura de ordenamento CuPt. Planos $\{111\}$ ricos em Ga e In estão indicados. (a) InGaP ordenado na direção $[-111]$. (b) InGaP ordenado na direção $[1-11]$ (32).

Acontece, porém, um fenômeno curioso com o InGaP e alguns outros ternários, observado na década de 1980 (33). Apesar de apresentar este ordenamento CuPt, o InGaP também pode se apresentar completamente desordenado dependendo de determinadas condições de crescimento e da orientação do substrato (34) (35), constituindo uma mudança de fase.

Este fenômeno foi estudado e reportado a partir da observação de diferentes *gaps* para uma mesma concentração de In neste material, inicialmente denominado

como “problema dos 50 meV”, dado que era a diferença encontrada usualmente entre amostras de InGaP ordenado, apresentando energia menor, e InGaP desordenado, com energia maior, à época.

Na literatura recente, o *gap* reportado para $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ casado com GaAs à temperatura ambiente com $x = 0,51$ é de 1,92 eV para o material desordenado e de 1,85 eV para o material ordenado (36) (37). Esta diminuição do valor do *gap* devido ao ordenamento pode ser prejudicial para a eficiência da célula solar de banda intermediária por se afastar do *gap* ótimo de 1,95 eV.

Assim, a estrutura que será estudada neste trabalho consistirá em uma matriz de InGaP desordenado com camadas de pontos quânticos de InAs, devido às vantagens já mencionadas de se trabalhar com um material que não contenha Al (menor velocidade de recombinação e maior resistência à oxidação), recobertos por uma camada de GaAs. O recobrimento é feito com material binário GaAs dadas as condições de crescimento que requerem o crescimento de uma camada de boa qualidade mesmo à baixa temperatura imposta pelo crescimento dos pontos quânticos de InAs. Estes não resistem e se desfazem a altas temperaturas (maiores que 500 °C). O recobrimento garante a manutenção do seu formato e as características de confinamento 3D dos elétrons tanto quanto possibilita o crescimento da barreira e das demais camadas a temperaturas mais elevadas. O projeto da estrutura será discutido detalhadamente a seguir.

3 Projeto das Células Solares

Como mencionado no capítulo anterior, o InGaP como a matriz da célula solar possui as vantagens de ter um *gap* que, apesar de variar entre 1,82 e 1,9 eV quando está casado com o GaAs, é próximo ao *gap* ideal de 1,95 eV. Outra vantagem que o InGaP apresenta para o nosso projeto é a independência do Al, cuja incorporação em grandes proporções é complicada quando em reatores MOVPE, como o do nosso laboratório (ver Seção A.1 do Anexo I). Já a escolha do InAs para os pontos quânticos e do GaAs para a *cap layer* estão relacionadas à energia que QDs com este material podem atingir, à necessidade de ter um material que possa ser crescido à baixa temperatura ainda mantendo a qualidade cristalina para recobrir os QDs e à nossa experiência com tais materiais. Assim, para este trabalho, projetaram-se estruturas baseadas em InGaP com pontos quânticos de InAs recobertos com GaAs (*cap layer*). Estas estruturas incluem também janela, BSF e *field damping layers*.

Recentemente, uma célula solar de InGaP foi desenvolvida por V. R. Cunha no nosso grupo com otimização de todas as camadas e obtendo eficiência superior a 20% (2). Dado o sucesso da estrutura otimizada, crescida e fabricada a partir deste estudo prévio para uso em células solares de tripla junção, a célula solar cuja estrutura é apresentada na Figura 27 será usada como base para as camadas de contato, junção *pn*, janela, BSF.

GaAs- <i>n</i>	100 [nm]	5e18[cm ⁻³]	- camada de contato
AlGaInP- <i>n</i>	20 [nm]	2e18[cm ⁻³]	- janela
InGaP- <i>n+</i>	80 [nm]	3e18[cm ⁻³]	- semicondutor <i>n</i>
InGaP- <i>p</i>	1000 [nm]	2e17[cm ⁻³]	- semicondutor <i>p</i>
AlGaInP- <i>p</i>	30 [nm]	3e18[cm ⁻³]	- BSF
GaAs- <i>p</i>	300 [nm]	7e18[cm ⁻³]	- <i>buffer</i>
Substrato GaAs- <i>p</i>			

Figura 27 – Estrutura de célula solar de InGaP que foi utilizada como base para este projeto (2). A linha tracejada indica onde a radiação incidirá – esta camada será retirada posteriormente durante o processamento.

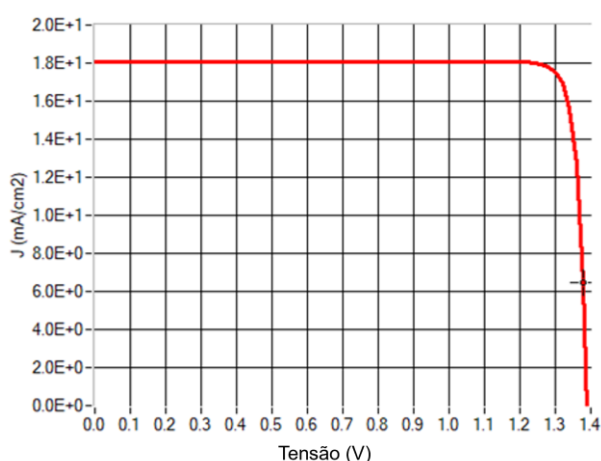
Uma célula solar de banda intermediária, diferentemente da célula da Figura 27 (cuja estrutura é *pn*), deve possuir uma estrutura *p-i-n*, como discutido no Capítulo 2. Na camada intrínseca será introduzido o material que formará a banda

intermediária. Além disso, neste trabalho será utilizado um substrato dopado n para simplificar o processamento do dispositivo, logo a estrutura teria de ter polaridade invertida. Assim, esta estrutura de base foi aproveitada para a escolha dos materiais e suas dopagens de várias camadas da estrutura de referência, como se pode ver no esquema da Figura 28.

GaAs- p (contato)	30 nm	$5e18 \text{ cm}^{-3}$
AlGaInP- p (janela)	30 nm	$3e18 \text{ cm}^{-3}$
InGaP- p	80 nm	$2e17 \text{ cm}^{-3}$
InGaP	1000 nm	
InGaP- n	150 nm	$3e18 \text{ cm}^{-3}$
AlGaInP- n (BSF)	20 nm	$2e18 \text{ cm}^{-3}$
GaAs- n (<i>buffer</i>)	300 nm	$7e18 \text{ cm}^{-3}$
GaAs- n (substrato)		

Figura 28 – Estrutura da célula solar de referência.

As simulações para otimizar a estrutura da célula solar de referência, sem os QDs, foram realizadas com o software SCAPS. Esse programa foi desenvolvido no Departamento de Eletrônica e Sistemas de informação (ELIS) da Universidade de Gent na Bélgica (38) especialmente para simulação de células solares, possuindo ferramentas já implementadas que retornam as figuras de mérito de maneira confiável. De acordo com este software, uma célula solar com estas características apresenta a curva J-V e as figuras de mérito mostradas na Figura 29. Esta simulação foi realizada considerando apenas 1 sol.



J_{SC}	18,08 mA/cm ²
V_{oc}	1,39 V
FF	90,85%
Eficiência	22,84%

Figura 29 – Curva J-V e figuras de mérito da célula solar de referência segundo o software SCAPS.

Para incluir os QDs no projeto da camada intrínseca da IBSC, o SCAPS não pôde ser utilizado devido às suas limitações de não conseguir incorporar e simular

nanoestruturas. Assim, o projeto das células solares de banda intermediária foi elaborado e calculado seguindo a teoria apresentada no Capítulo 2 (Figura 25, eq. (16) e eq. (17)), contida nas referências da literatura para as *field damping layers* (26; 27) e verificadas com o programa *nextnano* (39).

As *field damping layers* foram propostas para evitar o efeito negativo do campo elétrico sobre a camada ativa que contém os QDs. Devido ao campo elétrico, as camadas de QDs não ficam em uma região plana de potencial, o que favorece o tunelamento dos elétrons que estão confinados no nível de energia da banda intermediária para a banda de condução sem a absorção da energia de um fóton. A consequência deste tunelamento é a redução da V_{OC} do dispositivo final e queremos evitá-la utilizando as *field damping layers* na estrutura.

3.1

Cálculos para as *field damping layers*

Inicialmente, foi calculada no *nextnano* a estrutura da Figura 30, que corresponde à estrutura *pin* da célula solar final, com a banda intermediária formada por pontos quânticos sem inserir as *field damping layers* e as camadas de janela e de *back-surface field* adjacentes. Os pontos quânticos da estrutura serão os mesmos em todos os cálculos, possuindo 4 nm de altura, 40,5 nm de diâmetro e dopagem tipo *n* de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, o equivalente a 1 elétron por QD. Esta escolha de dimensões será esclarecida no Capítulo 4 em que o crescimento de todas as amostras ao longo deste trabalho é detalhado e debatido.

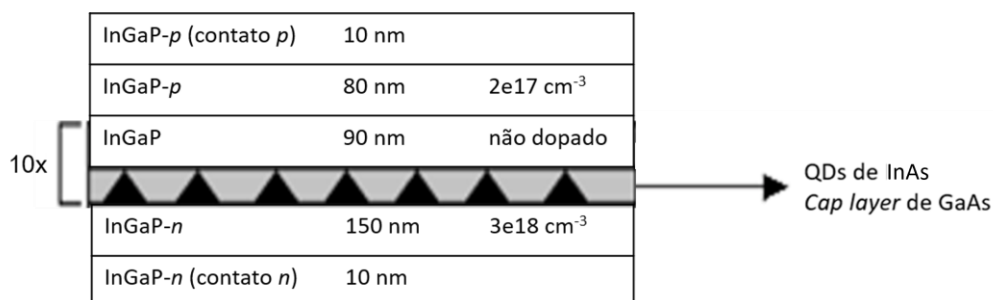


Figura 30 – Estrutura *pin* de IBSC com pontos quânticos e sem FDLs na região ativa para fins de comparação com as estruturas com FDLs.

O diagrama de bandas de condução e de valência gerado pelo cálculo da estrutura citada é mostrado na Figura 31. A linha vermelha marca o potencial correspondente aos elétrons da banda de condução. Já as linhas verde, azul e bege

marcam os potenciais dos buracos na banda de valência (buracos pesados, leves e *split off* (39; 40), respectivamente).

Este cálculo foi feito considerando uma tensão aplicada (*bias*) de 1,15 V, que corresponde ao ponto de operação da célula solar, simulando o efeito da luz solar que incidirá sobre a estrutura. A escolha deste ponto de operação é a tensão de máxima eficiência na curva I-V, também utilizado para calcular o *fill fator* e a eficiência da célula. O valor exato desta tensão para a célula solar deste trabalho só será conhecido com ela pronta, porém, para fins teóricos dos cálculos, este valor de 1,15 V foi escolhido baseado na célula solar de InGaP que utilizamos como base, fabricada em estudo prévio (2).

As elipses azul e verde da Figura 31 ressaltam as regiões de queda de potencial equivalentes ao observado na Figura 21. A curvatura observada na região central das linhas vermelha, verde, azul e bege, entre estas duas elipses, ocorre por causa do tensionamento devido à presença dos QDs. Queremos reproduzir com a maior precisão possível o funcionamento da estrutura e, por isso, a curvatura estará presente em todos os diagramas de banda que serão apresentados a seguir e utilizaremos outra métrica para comparar as estruturas entre si. Esta métrica será explicada em breve.

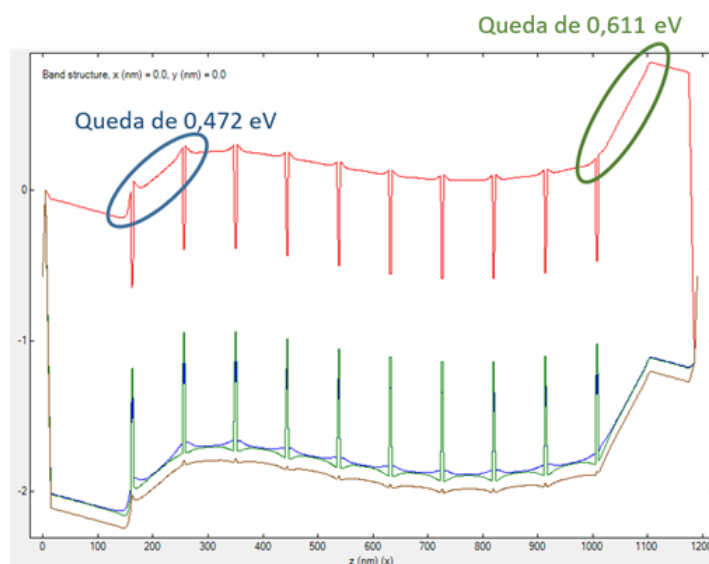


Figura 31 – Diagrama de bandas de condução (linha vermelha) e de valência (linhas verde, azul e bege) da estrutura *pin* da Figura 30 gerado pelo *nextnano*.

Mesmo sem a presença da FDL, a estrutura da Figura 31 se assemelha mais à Figura 21, de QDs em região de potencial plano, do que à Figura 22, de QDs em região de potencial inclinado, devido à espessura das barreiras. Esta espessura

compensa em parte o efeito do campo elétrico nesta região, uma vez que ela é cerca de 9 vezes mais extensa – com 940 nm de espessura total – do que a estrutura mostrada na Figura 22. Proposta por A. Martí *et al* (26), a célula solar com a região ativa da Figura 22 possui apenas 100 nm de espessura total para as mesmas 10 camadas de pontos quânticos e barreiras. Mesmo assim, decidimos utilizar o conceito das FDLs visando compensar este efeito sobre as duas primeiras camadas de pontos quânticos e sobre a última barreira, de modo que toda a região de QDs esteja em uma região plana de potencial.

Revisitando a Figura 25, podemos atualizar a estrutura como mostrada na Figura 32 a seguir, incluindo a FDLs e espelhando a estrutura de forma a torná-la mais clara de acordo com os resultados dos cálculos feitos. O *gap* eV_{bi} considerado para o InGaP foi de 1,85 eV, obtido pelas medidas de espectros de fotoluminescência a serem discutidas no Capítulo 4. Como já ressaltado, a tensão *bias* V escolhida, que é o ponto de operação do dispositivo, foi de 1,15 V. A queda de potencial total $V_{bi} - V$, indicada na Figura 32, é então de 0,7 V.

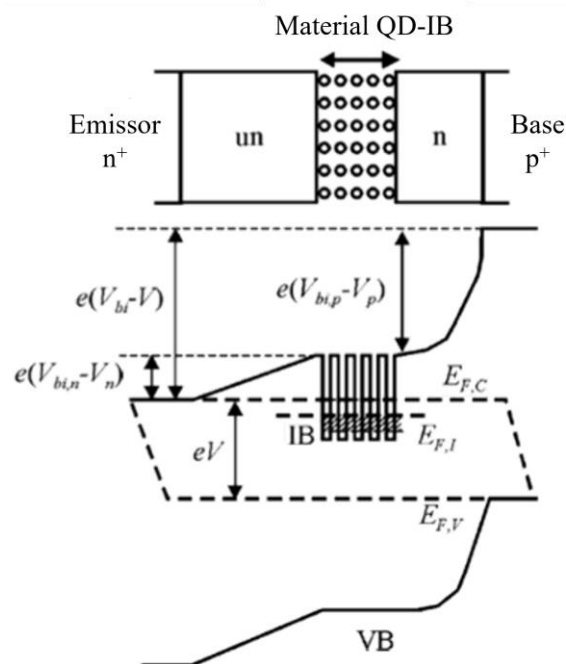


Figura 32 – Esquema da estrutura *pin* simulada, aqui invertida para clarificar futuras comparações. Este esquema é baseado em (26), cuja imagem original é apresentada na Figura 25.

Considerando o trabalho de Martí *et al* na referência (26), escolhemos os valores restantes de 0,5 V para $V_{bi,p} - V_p$, que é a queda de potencial que ocorre com a inserção da FDL dopada tipo *n* (FDL-*n*); de 0,2 V para $V_{bi,n} - V_n$, que é a queda de potencial que ocorre com a inserção da FDL não dopada (FDL-*i*); e de 5×10^{16}

cm^{-3} para a dopagem inicial da FDL- n . Os valores para as diferenças de potencial são passos intermediários que devem ser determinados para que possamos escolher o valor para a dopagem a partir da relação na eq. (16). Este valor para a dopagem foi escolhido por ser menor que a dopagem de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ da camada de InGaP dopado tipo p da nossa junção $p-i-n$ (Figura 30), pois a dopagem da FDL tipo n deve ser menor que a dopagem da camada da junção (26). Esta dopagem influenciará a espessura da camada e o próprio campo elétrico, sendo, portanto, um dos parâmetros a serem variados em nossos cálculos a fim de ajustar as quedas de potencial ao longo da estrutura das nossas amostras. Finalmente, a permissividade elétrica no InGaP dopado n sendo $11,8 \epsilon_0$ e utilizando a eq. (16), obtemos 114,25 nm para espessura da camada FDL- n .

Já para a espessura da camada FDL- i , primeiro calculamos a espessura da região de depleção l entre esta camada e a camada de InGaP correspondente ao emissor n . Através da relação da eq. (19), temos que:

$$l = \left[\frac{2 \epsilon_S V_0}{e} \left(\frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_d} \right) \right]^{1/2} \quad (19)$$

onde N_a é a dopagem residual, de valor $7,82 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (medida a partir de uma amostra de InGaP *bulk* não intencionalmente dopada crescida para este trabalho), N_d é a dopagem da camada de InGaP tipo n , de valor $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, V_0 é o valor de 0,2 V escolhido previamente e ϵ_S , o mesmo que na eq. (16), se mantém em $11,8 \epsilon_0$. Assim, obtemos $l = 183 \text{ nm}$ para a espessura da região de depleção inteira e, da relação na eq. (20):

$$l_n = l \left(\frac{N_a}{N_a + N_d} \right) \quad (20)$$

temos $l_n = 0,48 \text{ nm}$ para a espessura da região de depleção na camada de InGaP dopada tipo n . Logo, a espessura da camada FDL- i deve ser de pelo menos 182,52 nm, que corresponde à espessura da região de depleção na camada FDL- i ($l_i = l - l_n$).

A seguir serão apresentadas algumas das estruturas usadas como *input* para os cálculos no *nextnano* em conjunto com os valores dos parâmetros da estrutura. A estrutura simulada com as espessuras e dopagem calculadas anteriormente se encontra na Figura 33, em que os parâmetros de espessura e dopagem das FDLs estão em vermelho.

A curvatura na região dos pontos quânticos se deve ao efeito do tensionamento dos mesmos, como já mencionado. Devido a esta curvatura entre a primeira e a última camada de QDs, a medida que usaremos para determinar se a região dos QDs está plana considerando o efeito do campo elétrico é a diferença de energia entre os pontos marcados pelos círculos azuis e laranjas no diagrama de bandas.

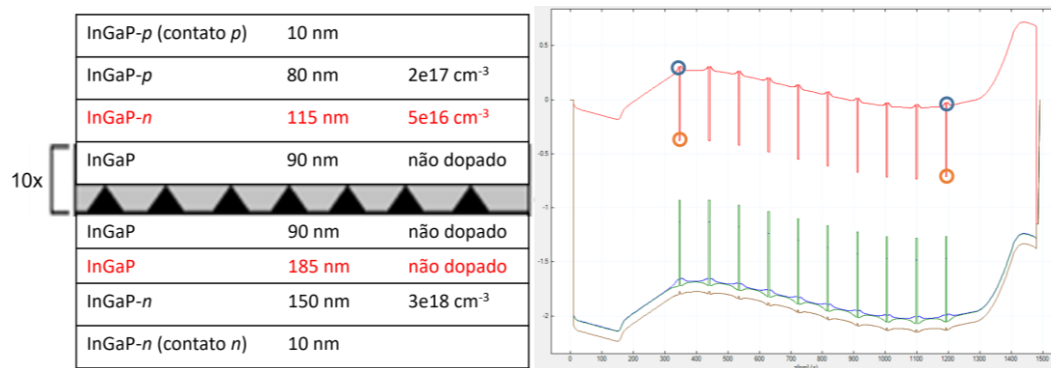


Figura 33 – Estrutura com *field damping layers* simulada a partir dos valores calculados. A região dos pontos quânticos não está plana e podemos ver uma diferença entre os valores marcados pelos dois círculos azuis superiores ΔE_s , de 0,325 eV, e os dois círculos laranjas inferiores ΔE_i , de 0,335 eV, assim como uma oscilação entre as camadas de pontos.

A diferença de energia entre os pontos superiores marcados em azul será denominada por ΔE_s e se refere à diferença entre a energia da primeira e a última barreira. A diferença de energia entre os pontos inferiores marcados em laranja será denominada por ΔE_i e se refere à diferença entre as energias do fundo do poço tridimensional definido pelas primeira e última camadas de QDs. Para a estrutura da Figura 33, obtivemos $\Delta E_s = 0,325$ eV e $\Delta E_i = 0,335$ eV.

Estas diferenças de energia obtidas, maiores que 300 meV, são muito altas e portanto não podemos assumir que atingimos um diagrama de bandas similar ao da Figura 32. Decidimos repensar os cálculos anteriores e os refizemos considerando as diferenças energéticas obtidas no diagrama de bandas para a estrutura sem FDLs da Figura 31 para $V_{bi,p} - V_p$ e $V_{bi,n} - V_n$. Utilizando as mesmas equações e mudando apenas a queda de energia desejada (0,611 eV para a FDL-n e 0,472 eV para a FDL-i), obtemos $W_n \approx 126,30$ nm e $l \approx 281,06$ nm. A estrutura simulada e os resultados são apresentados na Figura 34. Obtivemos para esta estrutura $\Delta E_s = 0,414$ eV e $\Delta E_i = 0,419$ eV.

A partir destes últimos resultados, de valores maiores que os obtidos anteriormente, percebemos que uma menor espessura para a camada FDL-n é capaz

de reduzir as diferenças de energias entre a primeira e a última camada de QDs. Também decidimos variar a dopagem da camada FDL-*n* e a espessura da FDL-*i*. Notamos que a dopagem menor para a FDL-*n* e a espessura maior para a FDL-*i* melhoraram os resultados até que finalmente alcançamos, com a estrutura de FDL dopada *n* de 70 nm de espessura, com dopagem de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, e com a FDL não dopada de 615 nm de espessura, uma ΔE_s de 0 eV entre o topo das primeira e última barreiras da estrutura e $\Delta E_i = 0,011 \text{ eV}$ (Figura 35).

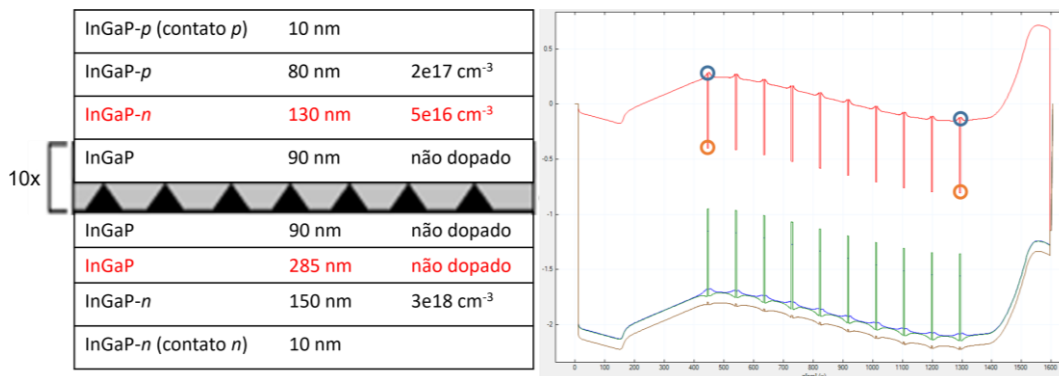


Figura 34 – Nova estrutura com *field damping layers* simulada a partir da revisão de parâmetros. A região dos pontos quânticos também não está plana e podemos ver uma diferença entre os valores marcados pelos dois círculos azuis superiores ΔE_s , de 0,414 eV, e os dois círculos laranjas inferiores ΔE_i , de 0,419 eV.

Outros casos também foram investigados, como alterar os níveis de dopagens das camadas de InGaP dopadas (inclusive as da base e do emissor) e inserir uma camada de InGaP dopada do tipo *p* entre o lado *n* da junção *pn* e a primeira camada de pontos, substituindo a FDL-*i*. Nenhuma destas tentativas apresentou resultados melhores que os apresentados na Figura 35 para a estrutura final.

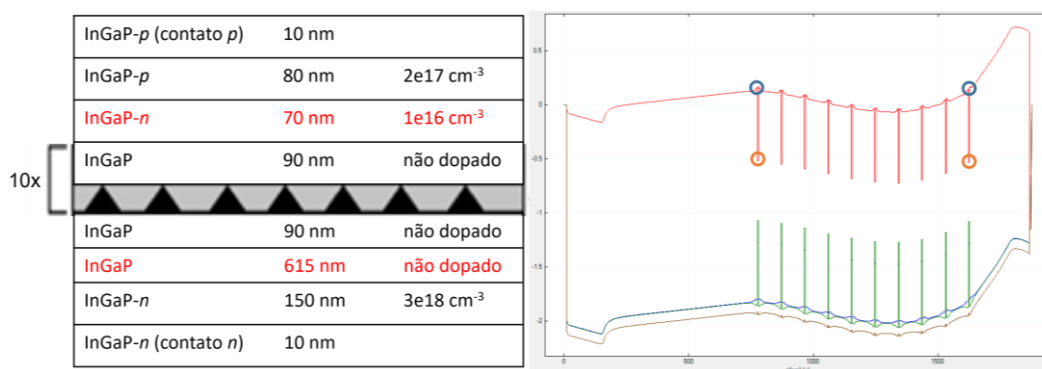


Figura 35 – Melhor estrutura com *field damping layers* simulada. A diferença entre os valores marcados pelos dois círculos azuis superiores ΔE_s é de 0 eV e entre os dois círculos laranjas inferiores ΔE_i é de 0,011 eV. A oscilação entre as camadas de QDs é efeito do tensionamento a que estão submetidos.

Para garantir que este aumento de 685 nm na espessura total da região ativa não prejudique o funcionamento da célula, utilizamos o SCAPS novamente para

comparar a estrutura de uma célula solar de referência com e sem as *field damping layers*. Esta comparação é apresentada na Figura 36, com ambas as curvas J-V, e na Tabela 1, com as figuras de mérito de ambas as estruturas. A V_{OC} e o FF se mantiveram enquanto houve pequena variação positiva de 1,72% na densidade de corrente, provocando um aumento de 1,66% na eficiência da célula solar. A Figura 37 apresenta a estrutura final proposta para a célula solar de banda intermediária com pontos quânticos.

Tabela 1 – Comparação entre os resultados do software SCAPS para simulação de amostra de referência sem e com as FDLs.

	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (V)	FF (%)	Eficiência (%)
Sem FDL	18,08	1,39	90,85	22,84
Com FDL	18,39	1,39	90,85	23,22

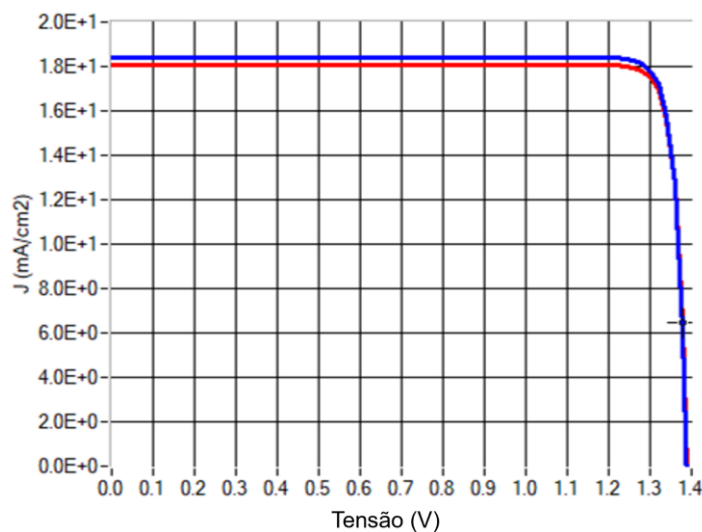


Figura 36 – Curvas J-V de amostra de referência sem FDLs, em vermelho, e da amostra de referência com FDLs, em azul.

Com o projeto da estrutura finalizado, as próximas etapas são as calibrações dos materiais da camada ativa. Estas etapas consistem em calibrar o InGaP para obter o material desordenado, estudar o efeito que os QDs podem ter sobre o crescimento subsequentemente do InGaP das barreiras, estudar as interfaces entre as camadas da região intrínseca e otimizar os QDs para obter a energia para a banda intermediária o mais próxima possível da energia teórica ideal de 1,24 eV. As calibrações destas condições de contorno serão apresentadas e discutidas no

Capítulo 4, que concluirá com as estruturas das células solares propostas com os detalhes que ainda faltam.

Célula solar de banda intermediária com FDLs:

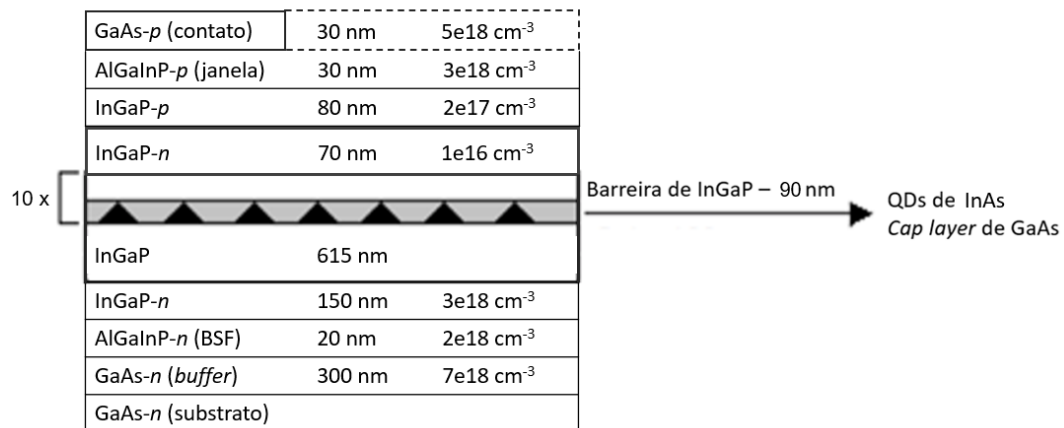


Figura 37 – Estrutura da célula solar de banda intermediária *p-i-n* com pontos quânticos e *field damping layers*.

4 Resultados Experimentais

Os resultados apresentados nesta seção se referem ao estudo de otimização do crescimento da estrutura em três diferentes frentes. Estas constituem a calibração do InGaP *bulk* visando o desordenamento do material, a otimização da interface entre a *cap layer* de GaAs e a barreira de InGaP para minimizar difusões não desejadas e a calibração dos pontos quânticos de modo a atingir a diferença de energia entre os estados fundamentais de elétrons e buracos ideal de 1,24 eV à temperatura ambiente.

4.1

Crescimento de InGaP *bulk*

Como já discutido no Capítulo 2, a variante do InGaP completamente desordenada, possui um gap de 1,92 eV à temperatura ambiente (300 K) e se aproxima da energia ideal de 1,95 eV que maximiza a eficiência da célula solar de banda intermediária. Portanto, um estudo foi feito variando algumas condições de crescimento do InGaP de modo a atingir o maior desordenamento possível.

Parâmetros do crescimento como utilizar temperaturas mais altas e mais baixas, variar a taxa de crescimento do material (ou seja, variar a velocidade com que as camadas atômicas do InGaP são depositadas no reator) e variar a razão V/III (ou seja, variar a razão entre os fluxos dos gases do grupo V e do grupo III utilizados para crescer o InGaP) foram reportados na literatura como fatores capazes de contribuir para o desordenamento do InGaP (41; 33; 42; 34).

Estas condições foram, portanto, variadas, mantendo o casamento com o GaAs. As informações relativas ao crescimento destas amostras se encontram resumidas na Tabela 2 e os espectros de fotoluminescência destas amostras aparecem na Figura 38.

Nenhuma das amostras estudadas apresentou a energia de 1,92 eV desejada. Todas as energias de pico medidas nos espectros de fotoluminescência mostradas na Figura 38 variaram entre 1,818 eV e 1,871 eV. Dada a quantidade de amostras que apresentaram energias menores que 1,85 eV, fez-se necessário uma revisão da literatura que reporta os *gaps* para o InGaP casado com GaAs. Em (41) e (43), os

gaps reportados para o InGaP casado com o GaAs a 300 K são 1,82 eV para o InGaP completamente ordenado e 1,9 eV para o InGaP completamente desordenado. Assim, as amostras que apresentaram emissões de PL nesta faixa entre 1,82 eV e 1,85 eV serão consideradas como ordenadas.

Tabela 2 – Resumo das condições de crescimento variadas para o estudo do desordenamento do InGaP *bulk*.

Amostra	Temp. (°C)	Taxa de crescimento (Å/s)	Razão V/III	<i>Mismatch</i> em relação ao GaAs (ppm)	Energia da PL a 300 K (eV)	FWHM (meV)
1	675	2,50	335,1	136,2	1,818	47,6
2	675	2,50	50,3	887,8	1,856	48,7
3	650	1,93	147,7	2279	1,871	51,8
4	650	1,93	152,9	661,6	1,831	57,0
5	650	1,93	151,3	235,5	1,825	53,3
6	630	1,93	151,3	719,9	1,834	54,7
7	650	1,93	100,1	214,1	1,839	55,0
8	700	1,93	151,3	112,9	1,851	49,8
9	675	1,93	151,3	136,2	1,837	44,0
10	675	4,38	151,3	552,8	1,829	51,7
11	675	4,38	152,1	475	1,856	50,2

Poucas amostras mostraram energias ligeiramente maiores, demonstrando um grau pequeno de desordenamento. Infelizmente, a amostra 3, de maior energia (1,871 eV), foi uma das que não estavam casadas com o GaAs, assim como a amostra 2. A informação sobre o casamento dos materiais vem da medida de raios X e está contida na tabela na coluna *mismatch*.

Este casamento é medido em partes por milhão (ppm) e é a razão entre a diferença entre os parâmetros de rede do filme crescido e do substrato dividido pelo parâmetro de rede do substrato. Considera-se então que o material está casado com o substrato quando esta diferença de parâmetros de rede é minimizada e possui um valor menor que ± 500 ppm (44).

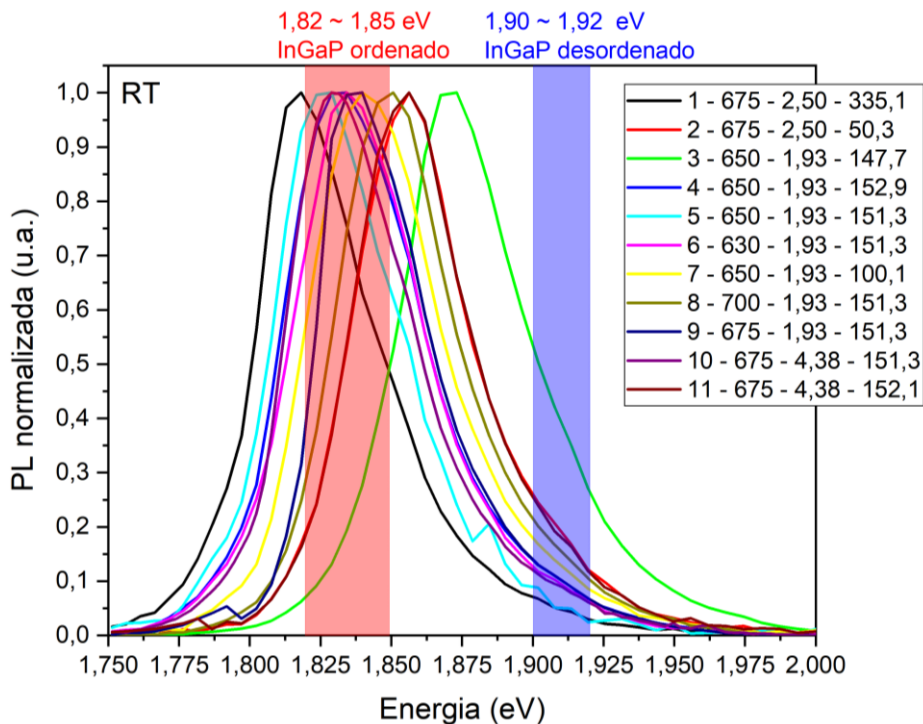


Figura 38 – Espectros de fotoluminescência das amostras listadas na Tabela 2 à temperatura ambiente (RT) de 300K.

De acordo com a teoria de S.-H. Wei e A. Zunger (45), o descasamento da amostra 3 provocou o maior grau de desordenamento por efeito da tensão por compressão no material, elevando o *gap*. Uma vez que é necessário o casamento do InGaP com o GaAs para minimizar discordâncias durante o crescimento das camadas de InGaP mais espessas da junção *pn*, a utilização desta amostra introduziria defeitos à estrutura completa. Logo, para garantir a qualidade do dispositivo, a amostra foi descartada.

Também investigamos a largura a meia altura (FWHM) de cada curva a fim de determinar se o espectro de PL de alguma das amostras pode ser composto de duas gaussianas, uma relativa à energia mais baixa (entre 1,82 eV e 1,85 eV) e outra relativa à energia mais alta (entre 1,90 eV e 1,92 eV). Estes valores estão na Tabela 2. Houve pouca variação entre os valores e não pudemos inferir sobre uma conexão entre este valor e o grau de ordenamento do InGaP para cada amostra.

Apesar de termos reproduzido as condições de crescimento encontradas na literatura para obter InGaP desordenado crescido por MOVPE — como usar temperaturas acima de 650 °C, taxas de crescimento maiores que 2 Å/s e razões V/III baixas menores que 200 por exemplo (33; 41; 42; 34) —, não conseguimos obter a mesma energia para o *gap* do InGaP. Isto se dá pelas particularidades do

crescimento de InGaP em reatores MOVPE, em que há uma tendência pelo ordenamento espontâneo do material (46), difícil de reverter. Por isso, variamos os parâmetros buscando o conjunto adequado para o nosso sistema, mas nossas condições possíveis não permitiram atingir o resultado desejado.

Assim, dado que não conseguimos obter um InGaP *bulk* desordenado como reportado na literatura, a amostra 11 foi a escolhida como base para o prosseguimento da calibração das demais amostras desta tese, por ter apresentado a maior energia para o InGaP entre as amostras casadas.

4.2

Efeito dos pontos quânticos no ordenamento do InGaP

Além das amostras de InGaP *bulk*, também estudamos o efeito que o crescimento de pontos quânticos pode provocar no ordenamento do InGaP, material da barreira crescida diretamente acima da *cap layer* de GaAs (Figura 81, na Seção A.1 do Anexo I). Para isto, 4 amostras foram analisadas nesta seção e estão listadas na Tabela 3, com suas respectivas variações dos parâmetros de crescimento dos pontos quânticos. Para melhor entendimento, cada amostra será referenciada no texto pela letra correspondente, altura da *cap layer* e tempo de crescimento dos QDs separados por hífen: A-6-2,4.

Tabela 3 – Diferenças entre as amostras estudadas.

Amostra	Código LabSem	Altura da Cap layer (nm)	Tempo de Crescimento dos QDs (s)
A	NR0589	6	2,4
B	NR0587	9	2,4
C	NR0643	9	3,0
D	NR0650	9	3,5

4.2.1

Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Serão apresentados nesta seção os resultados obtidos com a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET), cuja teoria é discutida na Seção A.3 do Anexo I. As imagens de TEM para as amostras A-6-2,4, B-9-2,4, C-9-3,0 e D-9-3,5 estão na Figura 39 e foram obtidas em colaboração com a ASU. A qualidade

crystalina do material é evidenciada por apresentar poucas discordâncias (parte superior direita da imagem de TEM da amostra D-9-3,5, por exemplo) e superfície plana com alguns QDs visíveis. Além disso, pode-se diferenciar as camadas de barreira e de QDs mais *cap layer* nas imagens.

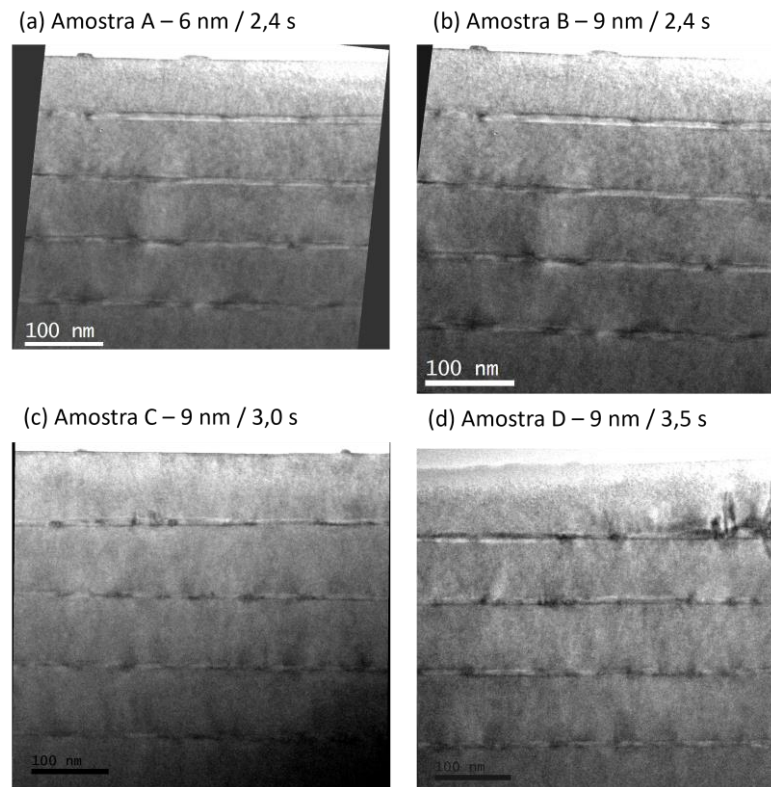


Figura 39 – Imagens de TEM para as camadas de QDs recobertos e barreiras das amostras A-6-2,4, B-9-2,4, C-9-3,0 e D-9-3,5 ao longo do eixo [011] sob a mesma magnificação.

Na Figura 40, são apresentados padrões de difração de uma camada de InGaP *bulk* de uma amostra de poços quânticos de GaAs em matriz de InGaP. Na imagem da esquerda, em projeção [1-10], o padrão de difração típico de uma estrutura *zinc blende* é observado, porém, ao mudar a projeção para a direção [110] (imagem à direita), alguns pontos extras aparecem nas direções [-111] e [1-11], correspondendo a uma estrutura ordenada com planos {111} de InP e GaP (32). A presença destes pontos extras implica que as estruturas CuPt mostradas na Figura 26, inclusive com os planos destacados, descrevem a estrutura do material.

É interessante ressaltar que, usualmente, o ordenamento ocorre apenas em uma das direções mencionadas. A presença dos pontos extras em ambas as direções [-111] e [1-11] neste padrão de difração implica que as regiões ordenadas da camada possuem tamanhos irregulares (com ordenamento local predominante) (32).

Imagens de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF) ao longo das projeções ortogonais $[1-10]$ e $[110]$ de uma interface GaAs-InGaP são apresentadas na Figura 41 e mostram as posições relativas de átomos do grupo III e do grupo V. Os *dumbbells* são claramente visíveis e distinguíveis.

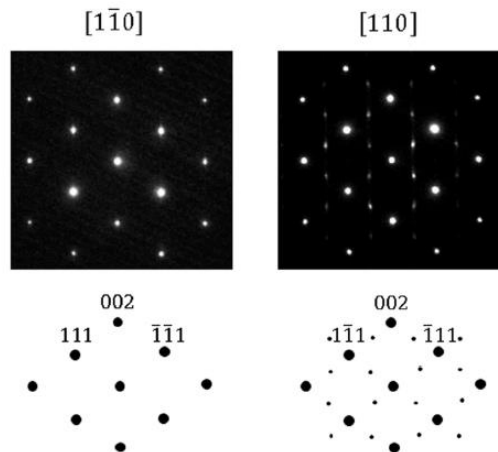


Figura 40 – Padrões de difração eletrônica de transmissão de uma região de InGaP ordenado. À esquerda, a imagem foi obtida ao longo da direção $[1-10]$ e à direita, na direção $[110]$. Alguns dos átomos só são observáveis na direção $[110]$.

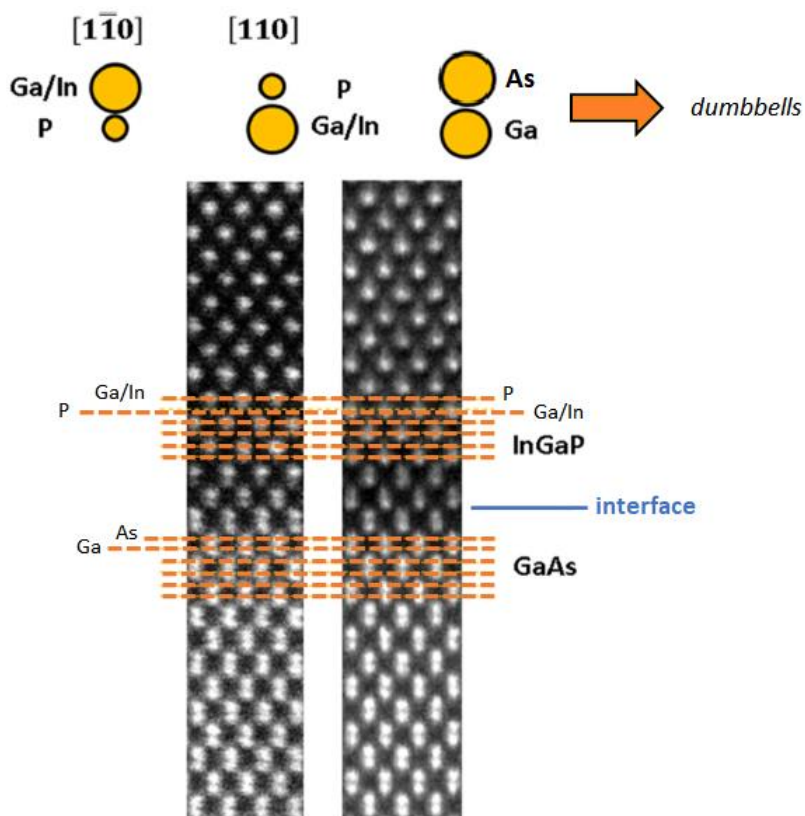


Figura 41 – Imagens de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF) de interface GaAs-InGaP na direção $[1-10]$ à esquerda e $[110]$ à direita.

Os *dumbbells* de GaAs, como pode-se observar, são simétricos devido ao tamanho similar destes átomos. Já para os de InGaP, isto não ocorre, visto que os átomos de P possuem massas atômicas menores que os átomos de In e Ga. Uma importante característica é que, dependendo da orientação analisada, a fileira de átomos de P pode estar acima [110] ou abaixo [1-10] da fileira de átomos do grupo III. Assim, estas imagens podem ser usadas para determinar a polaridade do parâmetro de rede, ou seja, a localização espacial do primeiro átomo vizinho do átomo do grupo III.

Nota-se pela imagem HAADF na Figura 42 de uma amostra de $\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,52}\text{P}$ com poços quânticos (QWs) de GaAs que a presença do GaAs não altera o ordenamento do InGaP. Este ordenamento, dado o padrão zigue-zague da imagem (evidenciado, em duas regiões, pelas linhas amarelas), é local, alternando entre as direções [-111] e [1-11] (Figura 26). Quanto à identificação dos materiais de acordo com a escala de cinza, fileiras de GaAs e InP possuem a mesma intensidade na imagem, enquanto fileiras de GaP aparecem mais escuras e de InAs aparecem mais claras. Os materiais estarão indicados nas próprias imagens sempre que possível.

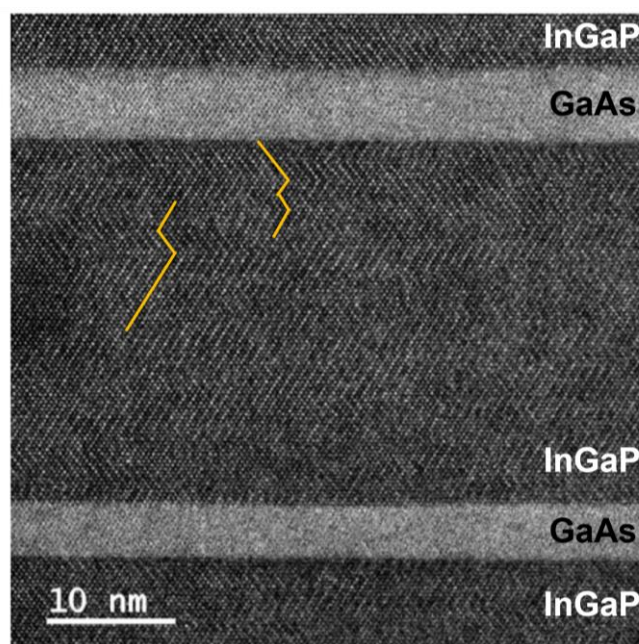


Figura 42 – Imagem HAADF de amostra de InGaP com poços quânticos de GaAs. Esta imagem resalta o caráter local do ordenamento na camada de InGaP com o padrão zigue-zague marcado pelas linhas amarelas em duas regiões da imagem.

A seguir, dá-se prosseguimento com a análise de imagens obtidas com microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM) das amostras A a D, analisando os efeitos do tamanho da *cap layer* e do tempo de deposição dos QDs

sobre o ordenamento do InGaP das barreiras. Compara-se primeiramente as amostras A-6-2,4 e B-9-2,4 que possuem o mesmo tempo de deposição dos pontos, mas *cap layers* de espessuras diferentes. Temos, na Figura 43, imagens de HAADF e de campo claro (BF) da amostra A, de 6 nm de *cap layer* e 2,4 s de deposição dos pontos quânticos. Na fileira de cima da Figura 43, vemos uma região sem QDs, enquanto na fileira de baixo, vemos uma região com um QD em forma de lente.

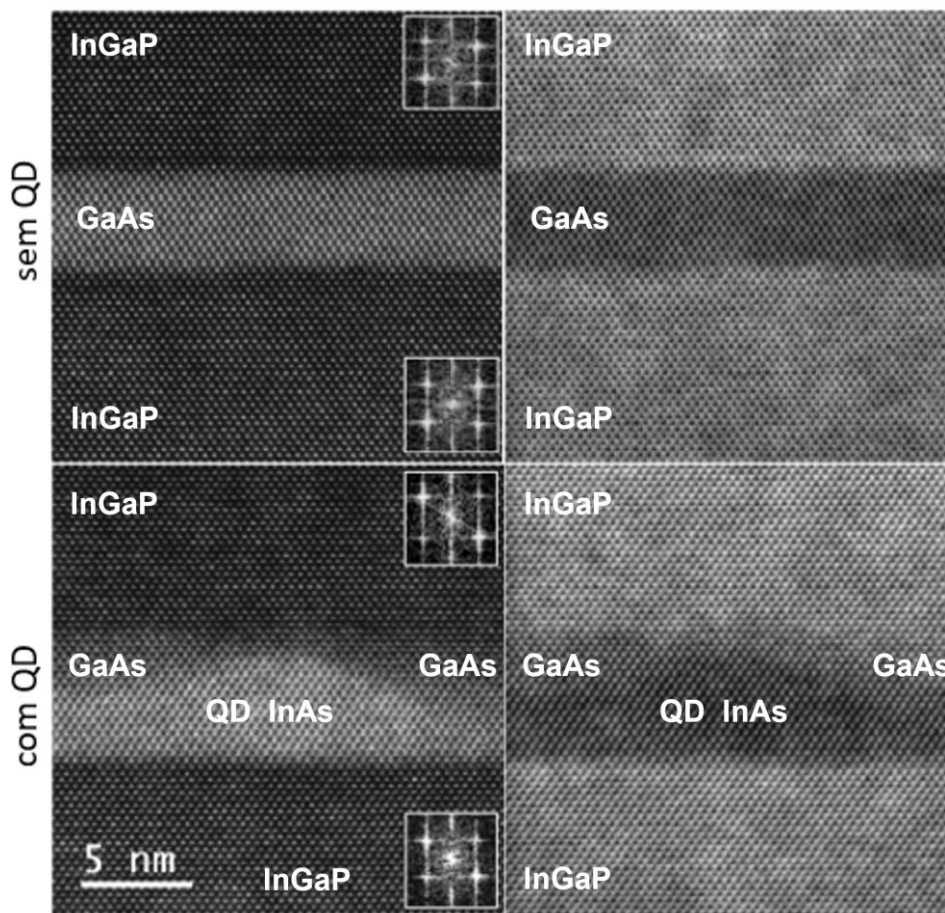


Figura 43 – Imagens de STEM da amostra A-6-2,4 tomadas na direção [110]. À esquerda, imagens em campo escuro (DF), com *insets* de difratogramas relativos ao InGaP à esquerda. À direita, imagens em campo claro (BF).

Primeiramente, os *insets* com difratogramas de transformada rápida de Fourier (FFT) não apresentam os pontos extras mostrados na Figura 40. Além disso, as camadas de InGaP (regiões mais escuras das imagens à esquerda e mais claras das imagens à direita) não exibem o comportamento zigue-zague que observamos no material ordenado da Figura 42. Ou seja, não é possível identificar linhas retas paralelas mais claras nas direções [1-11] ou [-111] correspondentes aos planos atômicos formados pelos átomos do grupo III, de maior massa atômica. Assim, de

acordo com as imagens e essas observações, não há ordenamento em nenhuma das camadas de InGaP exibidas nas imagens da Figura 43.

Na Figura 44, observam-se imagens de HAADF e de campo escuro (BF) da amostra B, de 9 nm de *cap layer* e 2,4 s de deposição dos pontos quânticos. Na fileira de cima, vemos uma região sem QDs, enquanto na fileira de baixo, vemos também um QD em forma de lente, como na amostra anterior.

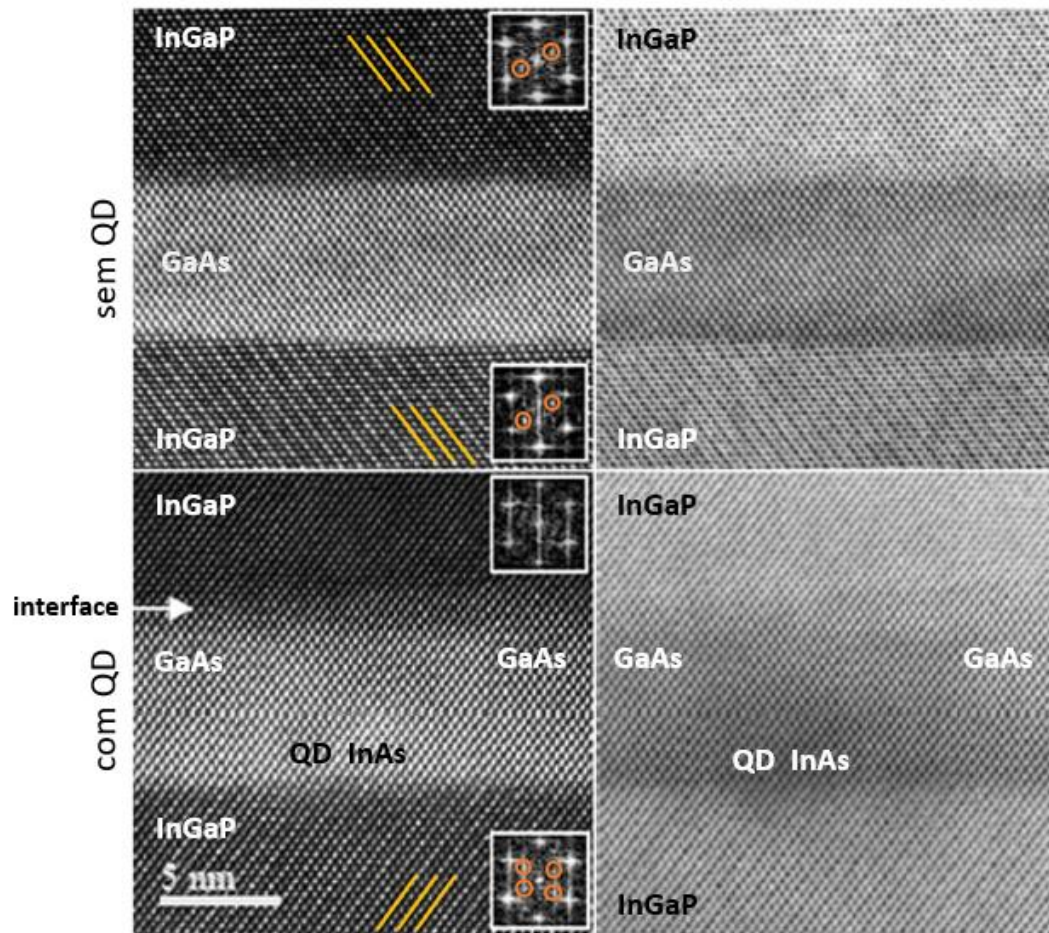


Figura 44 – Imagens de STEM da amostra B-9-2,4 tomadas na direção [110]. À esquerda, imagens em campo escuro (DF), com os respectivos difratogramas e, à direita, imagens em campo claro (BF). Os pontos extras dos difratogramas em *insets* estão circutados em laranja, quando presentes, e alguns dos planos atômicos de átomos do grupo III que demonstram o ordenamento da estrutura estão marcados em amarelo.

Tanto acima quanto abaixo da *cap layer* da imagem da porção do material sem ponto quântico, há ordenamento na camada de InGaP. Isto é evidenciado pela presença de linhas retas paralelas na direção [1-11], distanciadas do parâmetro de rede do material e formadas pela sucessão de átomos do grupo III (mais claros, por terem maior massa atômica) posicionados nesta direção. Algumas dessas linhas foram marcadas em amarelo na imagem à esquerda. Nos difratogramas nos *insets*

à esquerda desta imagem, pontos da superestrutura a meia distância do parâmetro de rede estão presentes (circulados em laranja na imagem), demonstrando o ordenamento nos planos cristalinos $\{111\}$.

Na imagem da fileira de baixo da Figura 44, onde há um QD, as linhas retas paralelas formadas pelos átomos de maior massa atômica do grupo III e igualmente espaçadas, agora na direção $[-111]$, aparecem apenas abaixo da *cap layer*. Alguns dos planos atômicos que essas linhas representam estão marcados com linhas amarelas na imagem. Um dos fatores para indicar a falta de ordenamento, além do *inset* com o difratograma que não mostra os pontos a meia distância do parâmetro de rede, é a ausência da periodicidade que estas linhas evidenciam. O InGaP acima do ponto está desordenado e tal contraste de ordenamento e desordenamento foi observado em toda a amostra, ou seja, repete-se para todas as quatro camadas recobertas.

Assim, foi tomada uma imagem da região da barreira para que se identificasse quando esta transição de InGaP desordenado acima do ponto para InGaP ordenado ocorre. Esta imagem é mostrada na Figura 45. A transição ocorre no topo da barreira de 90 nm de espessura, nos últimos 15 nm da camada, quando começamos a identificar as linhas mais claras que representam os planos atômicos ocupados pelos átomos do grupo III (algumas estão indicadas por linhas amarelas na imagem). Esta identificação foi realizada visualmente e através dos difratogramas tomados ao longo da camada e exibidos nos *insets* da imagem, cujos pontos, que aparecem a meia estrutura e indicam o ordenamento, aparecem circulados em laranja.

A seguir, quanto ao efeito do tempo de crescimento dos QDs sobre o grau de ordenamento do InGaP, analisaremos as amostras B-9-2,4, C-9-3,0 e D-9-3,5, que possuem *cap layers* de 9 nm e tempos de deposição crescentes de 2,4 s (Figura 44), 3,0 s (Figura 46, fileira de cima) e 3,5 s (Figura 46, fileira de baixo), respectivamente. A primeira diferença a se notar é que, ao aumentar o tempo de deposição de 2,4 s para 3,0 s e 3,5 s, o formato do QD é alterado de lente (Figura 44) para *spool* ou carretel (Figura 46).

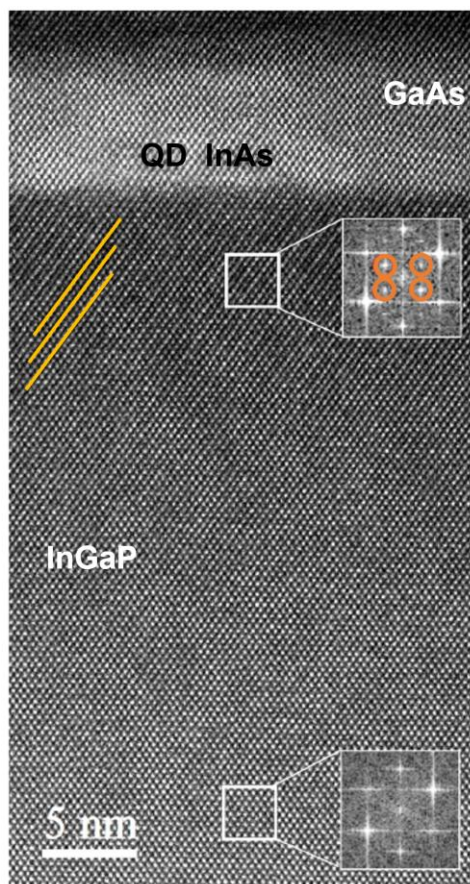


Figura 45 – Imagem de HAADF de parte da barreira de InGaP da amostra B-9-2,4 indicando onde que passa de material desordenado para ordenado, utilizando padrões FFT para ressaltar estas porções do InGaP. Os pontos extras dos difratogramas em *insets* estão circulos em laranja, quando presentes, e alguns dos planos atômicos de átomos do grupo III que demonstram o ordenamento da estrutura estão marcados em amarelo.

Isto se dá principalmente pelo tamanho dos pontos que eram menores para a amostra B-9-2,4 e, portanto, completamente recobertos pela *cap layer* de 9 nm de GaAs. O aumento do tempo de deposição produz QDs maiores, de alturas que excedem a espessura da *cap layer*. Assim, na etapa de *In flush*, o topo excedente dos QDs será espalhado e em parte adsorvido na camada de recobrimento, formando um disco acima do QD, definindo o formato carretel (*spool*), e limitando a altura dos pontos pela espessura da *cap layer*. Esta alteração vem acompanhada do ordenamento do InGaP logo no início do crescimento da barreira acima da *cap layer* para ambas as amostras C-9-3,0 e D-9-3,5, ao contrário do que ocorre para a amostra B-9-2,4. Este ordenamento pode ser observado pela existência dos planos atômicos ocupados pelos átomos do grupo III na direção [1-11] (alguns estão marcados pelas linhas amarelas nas imagens) e pelos pontos que aparecem a meia distância do parâmetro de rede nos difratogramas (circulados em laranja nos *insets* das imagens).

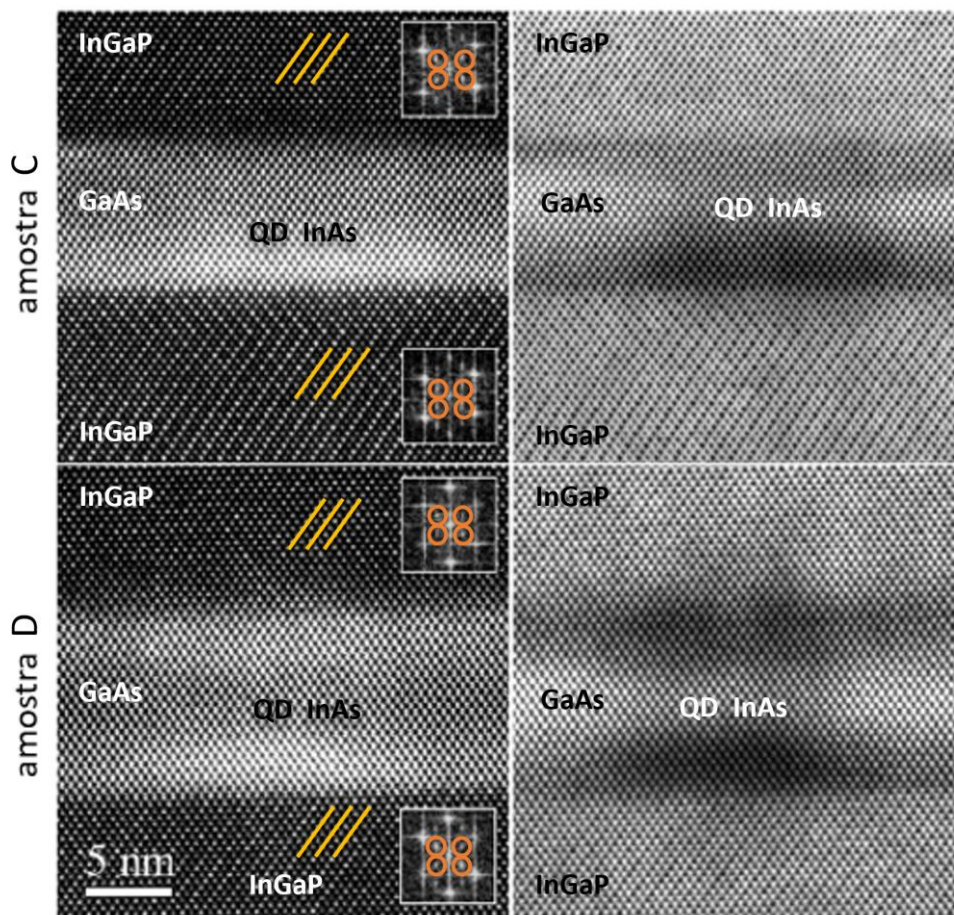


Figura 46 - Imagens de STEM das amostras C-9-3,0 e D-9-3,5 tomadas na direção [110], mostrando QDs de InAs em forma de *spool*. Os pontos extras dos difratogramas em *insets* estão circulado em laranja e alguns dos planos atômicos de átomos do grupo III que demonstram o ordenamento da estrutura estão marcados em amarelo.

O InGaP, na ausência de pontos de InAs (Figura 42), é ordenado, ainda que não completamente como mostrado pelo padrão de zigue-zague no MET. Já com a presença dos pontos de InAs, o InGaP nem sempre se apresenta ordenado. Este fenômeno é atribuído ao In em excesso que permanece na superfície devido à dificuldade de ser incorporado (47) durante o crescimento dos QDs.

Durante o crescimento Stranski-Krastanov, há algumas regiões em que as ilhas (QDs) de InAs não se formam. Nesta ausência de QDs, ocorre um acúmulo de In em fase gás na superfície que não foi ainda incorporado na estrutura. Este gás de In excedente será progressivamente incorporado pelo filme de GaAs usado para o recobrimento (47). Por outro lado, nas regiões em que há QDs de InAs, a ilha formada incorpora o In disponível na região gradativamente até que o crescimento seja interrompido. Este crescimento pode ser interrompido quando os fluxos de In e As são interrompidos ou quando os QDs atingem tamanhos demasiado grandes e

relaxam. Na região em que há ilhas grandes (ou seja, QDs relaxados), todo o In disponível naquela região foi incorporado. Por isso, pouco ou nenhum In em excesso estará presente.

Para a amostra A-6-2,4, de QDs pequenos e 6 nm de espessura na *cap layer*, o desordenamento se dá porque os QDs são menores e, em conjunto com a *cap layer* mais fina, o material não adsorveu todo o In em excesso na superfície e formou-se uma camada rica em In na superfície da *cap layer* logo antes do crescimento da barreira. Tal excesso provoca assim um desvio da razão de In para Ga (na fase gasosa), interferindo no mecanismo de ordenamento da sub rede do grupo III e resultando em um InGaP desordenado. Considerando a estrutura CuPt apresentada na Figura 26, em que cada um dos planos {111} do InGaP ordenado é composto por um dos átomos do grupo III, uma alteração significativa na estequiometria gasosa dos átomos disponíveis na superfície para formar o material tem o potencial de alterar o grau de ordenamento, resultando em planos {111} que possuem ambos os átomos do grupo III.

Já para a amostra B-9-2,4, com os mesmos QDs pequenos, mas com uma *cap layer* mais espessa, os QDs também não incorporaram todo o In acumulado, porém a camada mais espessa de GaAs absorveu uma quantidade maior dos átomos de In. Assim, uma menor quantidade de In estava disponível para provocar o desordenamento do InGaP, mantendo sua estequiometria, e durante o crescimento da barreira o material cresceu de forma ordenada (Figura 45).

Com pontos quânticos maiores e relaxados, nas amostras C-9-3,0 e D-9-3,5, já havia uma quantidade significativamente menor de In disponível cujo restante foi incorporado durante o crescimento da *cap layer* mais espessa de GaAs (9 nm). No prosseguimento do crescimento, o aumento da temperatura para o *In flush* faz com que o topo dos QDs seja cortado e os átomos de In e As liberados se difundam lateralmente. A quantidade destes átomos é pequena se comparado à quantidade de In em excesso durante o crescimento da amostra A-6-2,4 e são absorvidos pela *cap layer* modificando o formato do QD para *spool* e sem causar nenhum distúrbio para o ordenamento do InGaP que será crescido à alta temperatura a seguir.

Finalmente, outra hipótese possível para a amostra A-6-2,4 está de acordo com a teoria de S.-H. Wei e A. Zunger (45): os QDs menores, de 2,4 s, introduzem uma tensão maior à estrutura para o crescimento do InGaP da barreira acima. Este

maior tensionamento na superfície também se deve à camada de recobrimento mais fina e de GaAs, que não compensa a tensão provocada pelos QDs. Assim, o tensionamento interfere no ordenamento da sub rede de grupo III, contribuindo para o desordenamento do InGaP acima dos pontos.

4.2.2

Catodoluminescência (CL)

Serão apresentados nesta seção os resultados obtidos com a técnica de catodoluminescência (CL), cuja teoria é discutida na Seção A.4 do Anexo I. A Figura 47 mostra os espectros de CL à temperatura ambiente das amostras de InGaP sobre uma camada de pontos quânticos. Estes espectros também foram obtidos em colaboração com a ASU. Os picos de luminescência possuem máximos posicionados em 645 nm, ou 1,92 eV, e 670 nm, ou 1,85 eV. Estas energias correspondem, respectivamente, ao $\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,52}\text{P}$ desordenado, de maior energia, e ordenado, de menor energia à temperatura ambiente.

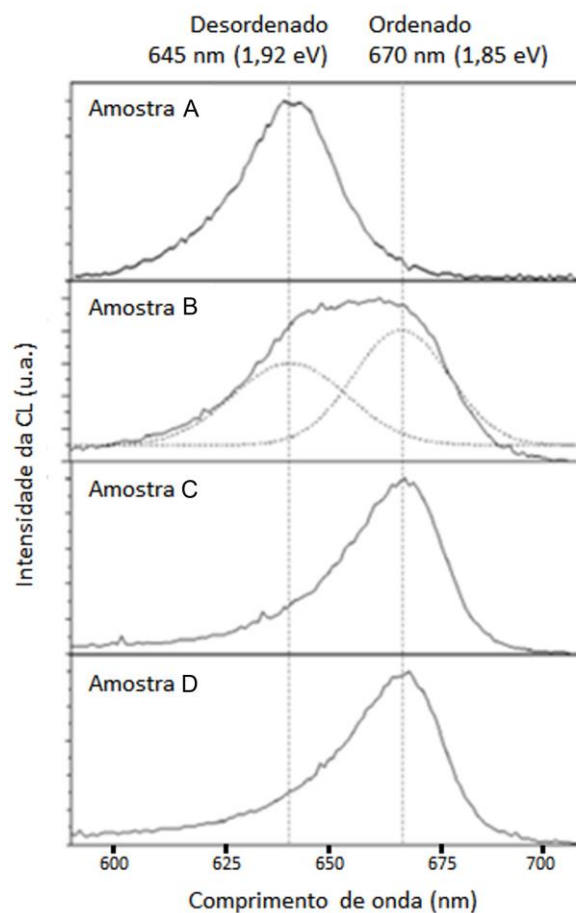


Figura 47 – Espectro da catodoluminescência das amostras de InGaP com QDs de InAs recobertos por GaAs. A amostra A-6-2,4 apresenta apenas um pico indicando emissão do InGaP desordenado.

A amostra B-9-2,4 apresenta dois picos que indicam ambas as emissões, ordenada e desordenada, com gaussianas indicando as respectivas energias. Já as amostras C-9-3,0 e D-9-3,5 apresentam apenas um pico indicando emissão ordenada do InGaP.

Para a amostra A-6-2,4, com 6 nm de *cap layer*, o InGaP está desordenado, com o pico da CL em 1,92 eV (645 nm). Já para as demais amostras, de *cap layers* de 9 nm, este pico só está presente na amostra B-9-2,4, que conta com o mesmo tempo de deposição dos QDs que a amostra A-6-2,4. Ao aumentar o tempo de deposição nas amostras C-9-3,0 e D-9-3,5, a CL aponta que o InGaP está ordenado, com os picos a 1,85 eV (670 nm). Os resultados destas medidas estão em concordância com todas as observações feitas a partir das imagens de STEM.

4.3

Estudo das Interfaces da Estrutura

Durante o estudo anterior, ficou evidente que a interface entre a *cap layer* de GaAs e a barreira de InGaP precisava de um estudo aprofundado. Um estudo prévio, sem a presença de QDs na estrutura, foi realizado por C. S. Costa em (48). Resumidamente, uma interface com defeitos pode funcionar como uma armadilha de elétrons, reduzindo a eficiência do dispositivo e/ou alterando o *gap* do material (49). Ao crescer amostras de poços quânticos de GaAs e barreiras de InGaP, verificou-se por PL a existência de um material cujo *gap* medido é menor que o *gap* do GaAs, de 1,42 eV à temperatura ambiente, e equivalente ao *gap* do $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ com x igual a 0,1. Esta liga não intencional pode prejudicar o desempenho do dispositivo final e sua origem deve ser compreendida a fim de ser evitada.

A partir do estudo composto por imagens de MET, medidas de PL e simulações com o *nextnano* concluiu-se que a anomalia ocorre devido à interdifusão de elementos do grupo III, em especial o In, durante crescimento da barreira de InGaP penetrando na camada de GaAs. Para minimizar este fenômeno, a proposta foi inserir uma camada de 1 nm de GaP nas interfaces entre o poço quântico de GaAs e a barreira de InGaP, como é mostrado no esquema da Figura 48. Frear um processo de interdifusão não é uma tarefa simples de executar e pensou-se que, com esta camada fina de GaP, quando o In da barreira de InGaP difundisse para a camada anterior, difundiria para a camada de GaP, formando InGaP e mantendo a estrutura inicial.

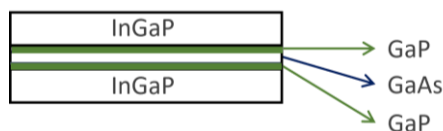


Figura 48 – Esquema da camada de 1 nm de GaP entre a *cap layer* de GaAs e a barreira de InGaP.

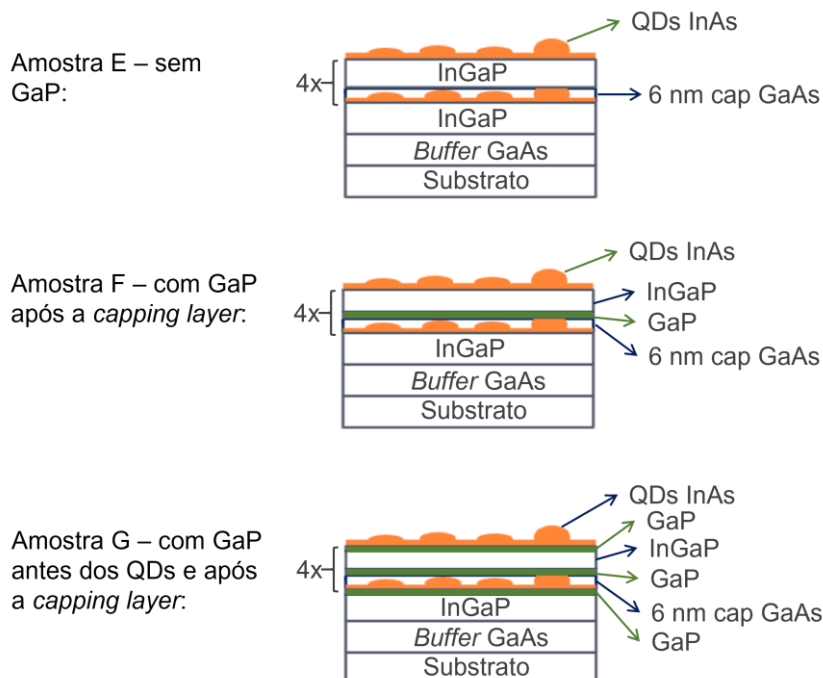


Figura 49 – Esquema da estrutura das amostras com a camada de 1 nm de GaP.

Com base no estudo acima, planejou-se um conjunto de três amostras, cujas estruturas encontram-se na Figura 49, que foram crescidas e preparadas para análise. A amostra E foi uma repetição da amostra A-6-2,4 (Tabela 3) e as demais, F e G, diferem pela introdução de uma camada de 1 nm de GaP entre a *cap layer* de GaAs e a barreira de InGaP (em ambas F e G) e de uma camada de 1 nm de GaP entre a barreira de InGaP e os pontos quânticos de InAs (apenas na G). Todas possuem *cap layer* de 6 nm de espessura e os QDs foram crescidos por 2,4 s e serão referenciadas como E, F-1xGaP e G-2xGaP para diferenciação.

Após o crescimento, foram medidos os espectros de fotoluminescência destas amostras a baixa temperatura (77 K) e, na Figura 50, vemos uma comparação entre os espectros. Nos três espectros é observada a emissão correspondente ao *gap* do GaAs em 1,51 eV. As emissões relativas aos QDs apresentam similaridades entre si. Há emissão em 1,3 eV para todas as amostras, porém com maior intensidade para a amostra E (curva preta) e F-1xGaP (curva vermelha).

Devemos notar que a medida foi realizada a 77 K e a energia ideal teórica para a banda intermediária corresponde a 1,24 eV na temperatura ambiente de 300 K. Ao aumentar a temperatura, a energia dos picos de 1,3 eV diminuirá e terá um valor próximo ao desejado. Para estudar melhor o efeito da inclusão das camadas de GaP pode ter no crescimento dos pontos quânticos, iremos correlacionar as medidas de PL em função da potência com imagens de STEM e mapas de EDS. Apresentaremos os resultados de cada amostra, discutindo-os individualmente para confirmar se a tentativa de compensar a difusão na interface GaAs-InGaP com o GaP foi bem-sucedida.

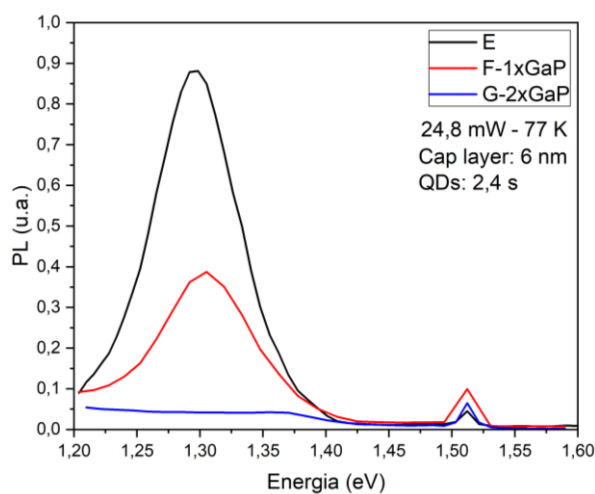


Figura 50 – Espectros de fotoluminescência, medidos com um laser de potência de 24,8 mW a 77 K. Todas as amostras possuem *cap layers* de 6 nm de altura, com os QDs depositados por 2,4 s.

Na Figura 51, apresentamos os espectros de PL variando a potência medidos para a amostra E a 77 K para avaliar o comportamento do pico dos QDs. As curvas foram normalizadas pelo pico do GaAs. O pico relativo aos QDs variou de posição entre 1,28 eV e 1,31 eV, diminuindo de energia com o aumento da potência.

A energia da emissão de fotoluminescência dos QDs está diretamente ligada com seu tamanho e é inversamente proporcional, ou seja, quanto menor o tamanho (altura e diâmetro) de um QD, maior será a energia da sua emissão de PL. A variação de posição do pico dos pontos quânticos indica que há variação nos tamanhos dos pontos quânticos crescidos e que houve saturação na emissão de PL pelos QDs pequenos (de maior energia), uma vez que são limitados, privilegiando as emissões de PL pelos QDs maiores (de menor energia). A intensidade do pico dos QDs também diminuiu em relação à intensidade do pico do GaAs com o aumento da potência, já que possuem concentração limitada.

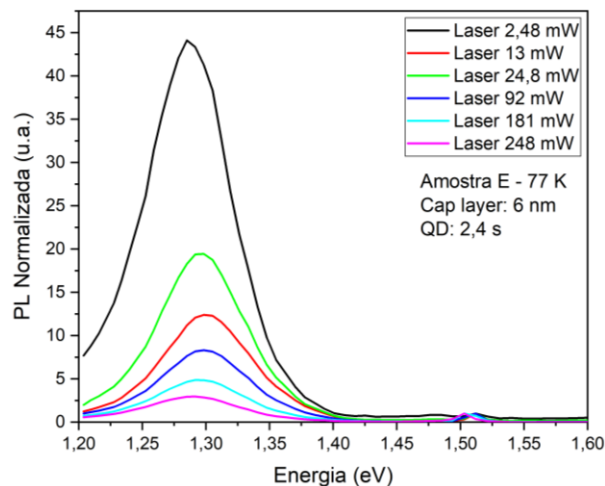


Figura 51 – Espectros de fotoluminescência da amostra E, sem camadas de GaP. As medidas foram realizadas variando a potência do laser de 2,48 mW a 248 mW a 77 K e as curvas foram normalizadas pelo pico do GaAs.

Estas amostras foram também analisadas com imagens de STEM e mapas de EDS, mostrados na sequência, com a intenção de avaliar a interdifusão dos elementos In, Ga, As e P. Estes dados foram obtidos em parceria com o INMETRO e a equipe do pesquisador-doutor Braulio S. Archanjo.

Nas imagens de STEM da amostra E mostradas na Figura 52, identifica-se que as camadas de GaAs crescidas possuem espessura irregular e que a última camada de QDs enterrados não está contínua. Isto pode ter sido consequência das interfaces irregulares que se formaram desde a primeira camada. Na imagem à direita, vemos um ponto quântico enterrado em uma das *cap layers* irregulares. Na região de maior altura, a *cap layer* chega a medir 5,4 nm de espessura acima do QD de 2,8 nm de altura, totalizando 8,2 nm de espessura para a camada e diminuindo até cerca de 3,8 nm à direita da imagem.

Na Figura 53, analisamos através de mapas de EDS uma região desta amostra com um ponto quântico e *cap layer* aparentemente uniforme. Para esta região, analisamos qualitativamente a composição em diferentes locais avaliando 4 *pixels*. Cada *pixel* aparece marcado por uma cruz vermelha na fileira de quatro imagens em escala de cinza.

Cada imagem representa visualmente um mapa bidimensional das concentrações de um determinado elemento químico (Ga, As, P ou In), escrito em azul na respectiva imagem. Os *pixels* de cada imagem onde a concentração do elemento é maior são mais claros e, onde a concentração é menor, os *pixels* são mais escuros.

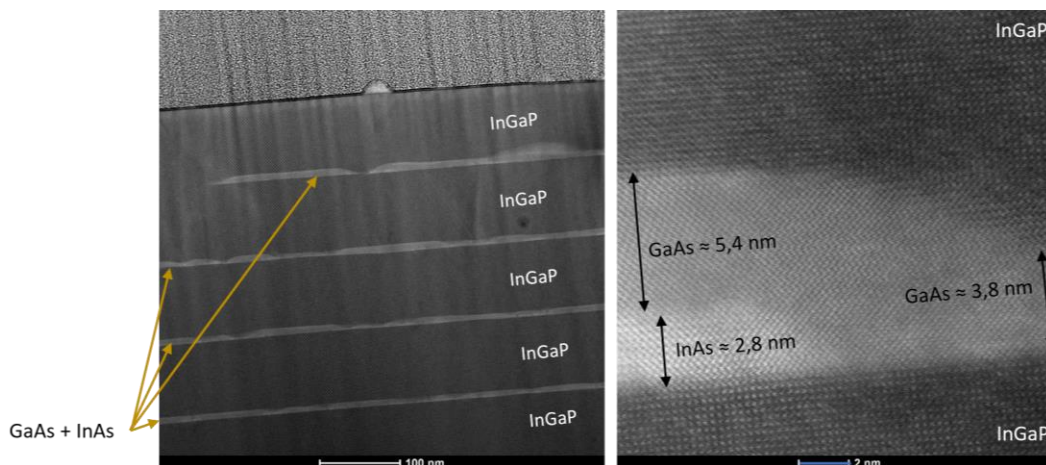


Figura 52 – Imagens de STEM da amostra E. Podemos ver na imagem à esquerda que as *cap layers* estão irregulares, culminando na quarta camada com mais irregularidades. Na imagem à direita, podemos ver um ponto enterrado em meio à *cap layer*, de aproximadamente 2,5 nm de altura.

Acima de cada fileira de imagens, um gráfico da intensidade de emissão de raio-X característico em função da energia é apresentado, onde as energias de cada elemento estão marcadas em verde, Ga, As, P e In da esquerda para a direita. Para cada *pixel*, tem-se um gráfico como o apresentado. Quanto maior a quantidade de cada material, maior será a quantidade e a altura das linhas dentro da respectiva faixa verde.

Para analisar a região mostrada na Figura 53, em (a) e (d) selecionamos um *pixel* da barreira de InGaP, acima e abaixo do QD respectivamente. No gráfico, vemos a presença de concentrações similares de In, Ga e P, além da ausência de As, como esperado. Em (c), foi escolhido um *pixel* da *cap layer* e, através do gráfico, percebe-se que este ponto possui alta concentração de Ga e As e concentrações baixas de In e P. A baixa concentração de In na *cap layer* é esperada e mostra que o excesso In foi consumido durante o crescimento dos QDs e da *cap layer*.

Já em (b), um *pixel* na área que possui um QD foi escolhido para análise. Na imagem do mapa relativo à concentração de In, vemos uma região em formato de lente rica em In (por possuir coloração mais clara) envolvida pela *cap layer* (mais escura, por ser pobre em In). A região deste *pixel*, como esperado, é também rica em As e pobre em P. Porém, há difusão de Ga da *cap layer* para o interior do QD, pois a mesma região em formato de lente também aparece delineada na imagem relativa ao mapa da concentração de Ga. Este fato está de acordo com o estudo previamente conduzido na minha dissertação de mestrado, de que as energias medidas nas PLs das amostras são altas e correspondem a QDs de $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$ (43).

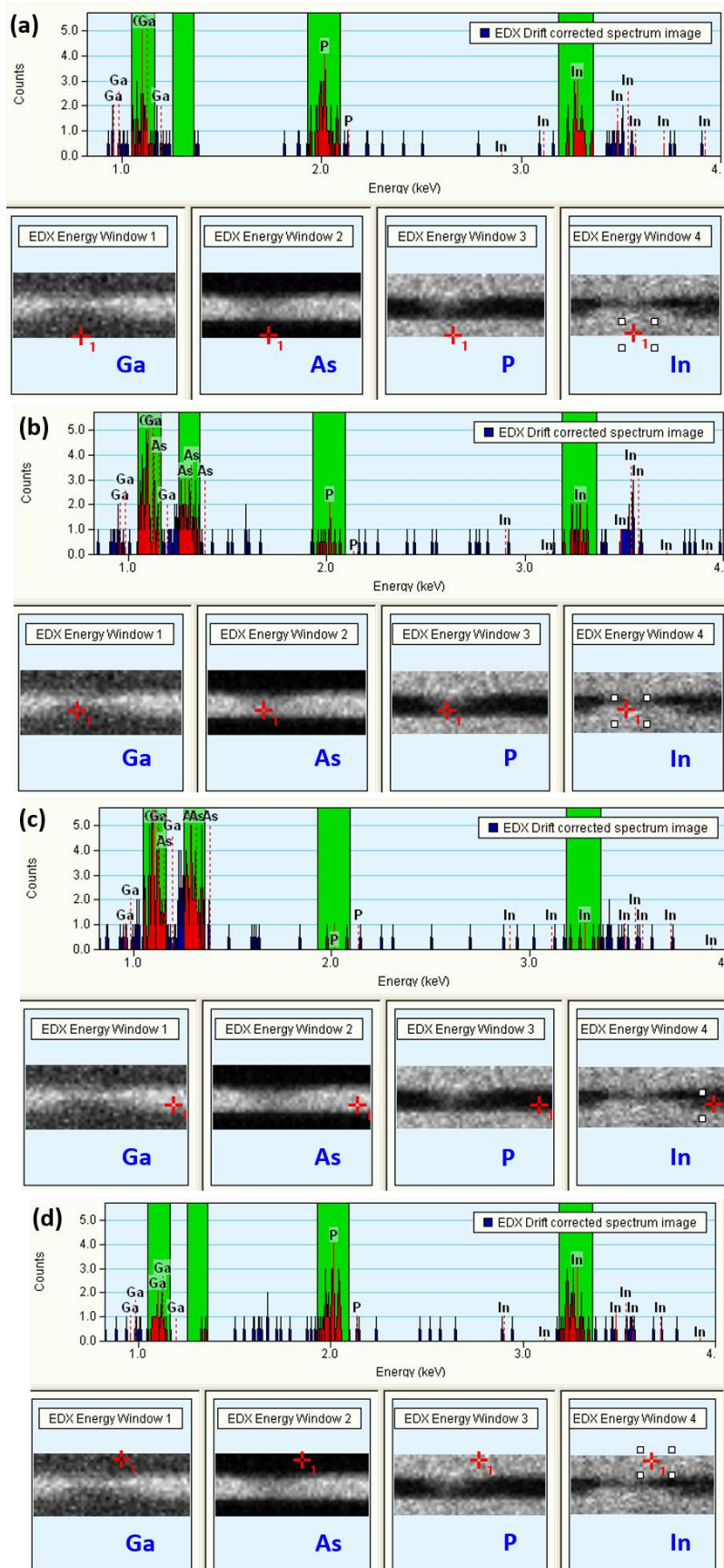


Figura 53 – Análise de composições de região com QD da amostra E, via EDS, através de quatro locais (*pixels*) distintos: a) barreira de InGaP inferior; b) ponto quântico de InGaAs; c) *cap layer* de GaAs; d) barreira de InGaP superior.

A seguir, na Figura 54, temos as emissões de fotoluminescência da amostra F-1xGaP, com a camada de 1 nm de GaP somente após a *cap layer* de GaAs. As curvas também foram normalizadas pelo pico relativo ao GaAs. Há variação de posição dos picos relativos aos QDs entre 1,28 eV e 1,31 eV, diminuindo a energia ao aumentar a potência. Para as duas potências mais elevadas (181 mW e 248 mW), o pico do GaAs é mais intenso que o pico dos pontos quânticos.

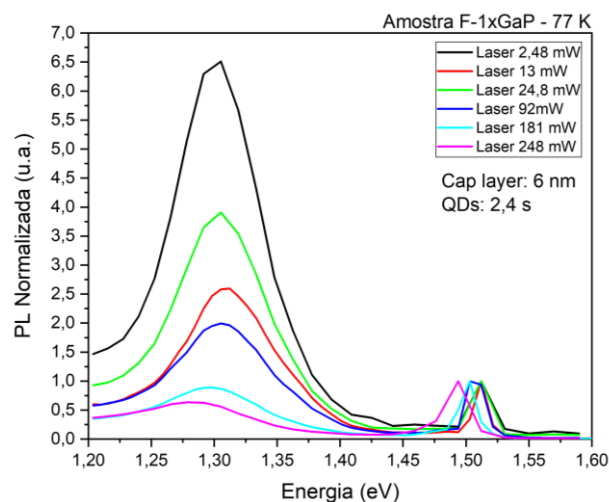


Figura 54 – Espectros de fotoluminescência da amostra F-1xGaP, com camadas de GaP apenas após a *cap layer*. As medidas foram realizadas variando a potência do laser de 2,48 mW a 248 mW a 77 K e as curvas foram normalizadas pelo pico do GaAs.

Investigamos também esta amostra com imagens de STEM (Figura 55) e mapa de EDS (Figura 56). Na imagem à esquerda da Figura 55, vemos deformações na estrutura já a partir da segunda camada, formando grandes “ilhas” claras. O contraste sugere que estas ilhas são formadas pelos elementos mais pesados contidos no material, como In, Ga e As, uma vez que possuem coloração mais clara, similar à *cap layer* da primeira camada, ao contrário da coloração mais escura das camadas de InGaP, que contam com o elemento mais leve do material, o P.

Isto pode ser confirmado nas imagens de análise de composição com o mapa de EDS da Figura 56. Esta é outra região da mesma amostra. Pelo contraste, vemos que as ilhas aparecem claras apenas nos mapas de Ga e As, enquanto aparecem escuras nos mapas de In e P. O contraste nestes mapas evidencia os locais ricos no elemento em destaque e quanto mais claro o local, maior é a concentração de determinado elemento. No gráfico associado ao *pixel* em destaque, vemos que de fato se trata de um local de alta concentração de Ga e As e concentração desprezível de In e P. É possível observar ainda que há regiões das barreiras de InGaP, como a

região demarcada pelos retângulos laranjas, com variação da concentração de Ga e In, um efeito propagado a partir da existência das ilhas de GaAs.

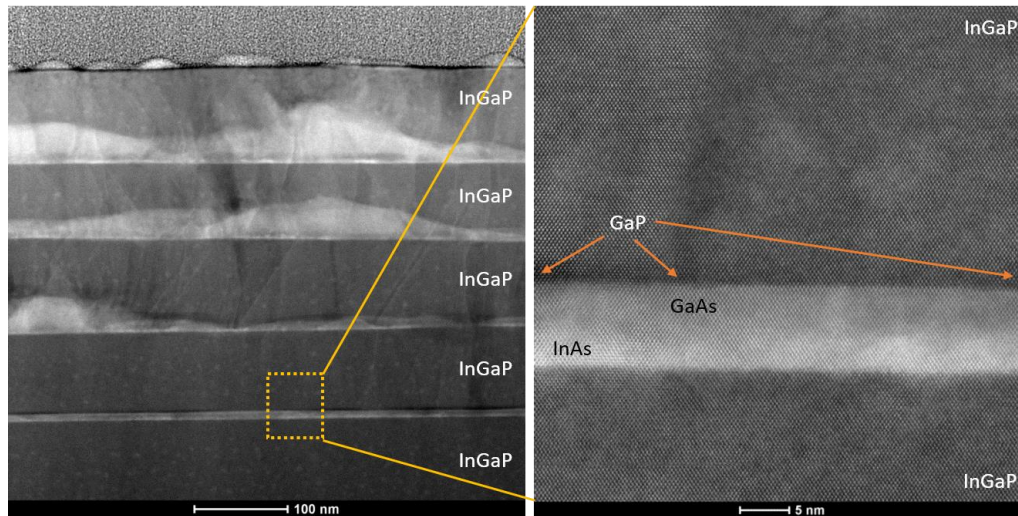


Figura 55 – Imagens de STEM da amostra F-1xGaP. Podemos ver na imagem à esquerda que as *cap layers* são acompanhadas de deformidades a partir da segunda camada, efeito que se acentua nas camadas seguintes. Na imagem à direita, podemos ver uma região da primeira camada em que há locais dentro da *cap layer* ligeiramente mais claros, correspondentes aos pontos de InAs enterrados, e há uma camada não uniforme, mais escura, acima da *cap layer*, correspondente ao GaP.

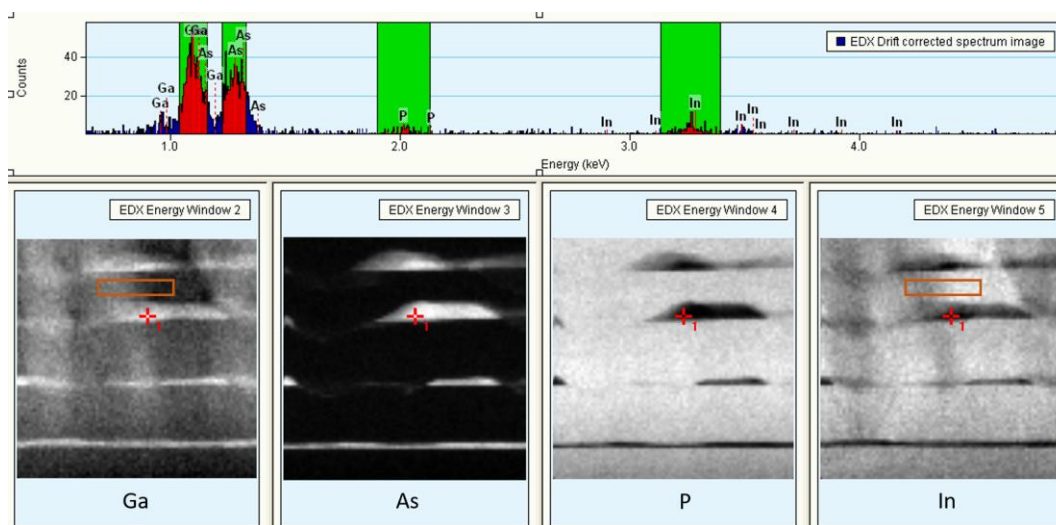


Figura 56 – Imagens geradas a partir da análise de EDS de região com defeitos da amostra F-1xGaP. O contraste evidencia os locais ricos no elemento em destaque. Quanto mais claro o local, maior é a concentração de determinado material. No gráfico acima, relativo a emissão de raio-X de cada elemento que compõe o material, estão marcados pelas faixas verdes as emissões do Ga, do As, do P e do In, a partir da esquerda.

Por fim, na imagem à direita da Figura 55 é possível observar a camada de GaP crescida após a primeira *cap layer* de GaAs. A camada de GaP é ligeiramente mais escura e não é uniforme em sua espessura acima do GaAs. À esquerda desta imagem, o GaP possui espessura de aproximadamente 1,5 nm e na parte central desta imagem não parece estar presente.

O efeito do tensionamento já visto na última camada da amostra F (GaAs se acumulando em certas regiões formando ilhas e ausente em outras) aqui é acentuado. O efeito em presença do GaP é maior tanto pela irregularidade da camada como por causa do descasamento entre GaP e InGaP. Se o In difundido para a GaP formou um InGaP com proporção de In e Ga diferente da barreira, então o descasamento será maior do que entre as camadas GaAs e InGaP originais. Mesmo considerando uma camada fina de 1 nm, esse descasamento favorece a propagação de defeitos na estrutura, uma vez que a espessura crítica para o GaP crescendo sobre o GaAs é de 1,58 nm (50).

Finalmente, analisamos a amostra G-2xGaP, com camadas de 1 nm de GaP antes dos pontos quânticos e após a *cap layer* de GaAs. Os espectros de PL a 77 K para esta amostra são mostrados na Figura 57 e as curvas foram normalizadas pelo pico do GaAs.

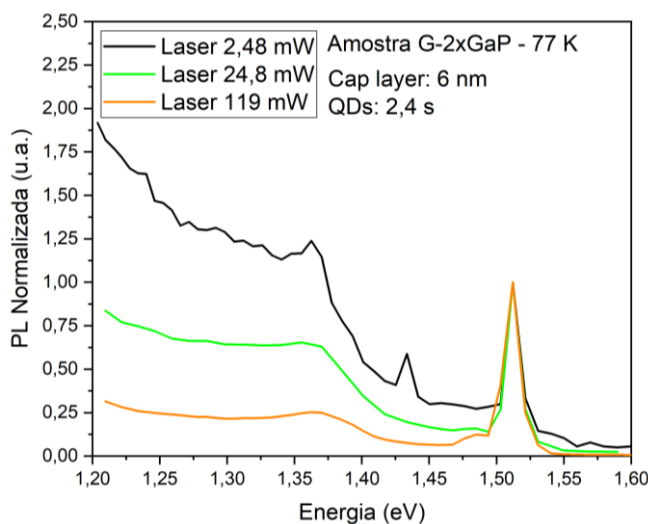


Figura 57 – Espectros de fotoluminescência da amostra G-2xGaP, com camadas de GaP antes dos QDs e após a *cap layer*. As medidas foram realizadas variando a potência do laser de 2,48 mW a 119 mW a 77 K e as curvas foram normalizadas pelo GaAs.

Os picos relativos a QDs pequenos, em 1,36 eV, possuem intensidade baixa e também não há variação de posição, indicando pouca quantidade dos QDs que correspondem a esta emissão. Claramente a camada de GaP entre o InGaP e os QDs alterou o mecanismo de nucleação dos QDs, prejudicando seu crescimento. A diferença entre os parâmetros de rede do GaP e do InAs é maior que a diferença entre os parâmetros de rede do InGaP casado com o GaAs e o InAs (ver Figura 79 no Anexo I, na seção sobre crescimento).

Ao analisar as imagens da Figura 58, não se vê nenhuma camada homogênea como na Figura 52. Notam-se deformidades bastante únicas quando comparadas às ilhas das imagens da Figura 55, em formato abalado. Além disso, estas deformidades não estão conectadas horizontalmente como as ilhas que aparecem nas imagens de STEM da amostra F-1xGaP. As irregularidades se formaram a partir da primeira camada de InAs e GaAs, indicando que a camada de GaP, embora fina, influenciou tanto na formação dos pontos quânticos quanto na uniformidade do depósito da *cap layer*.

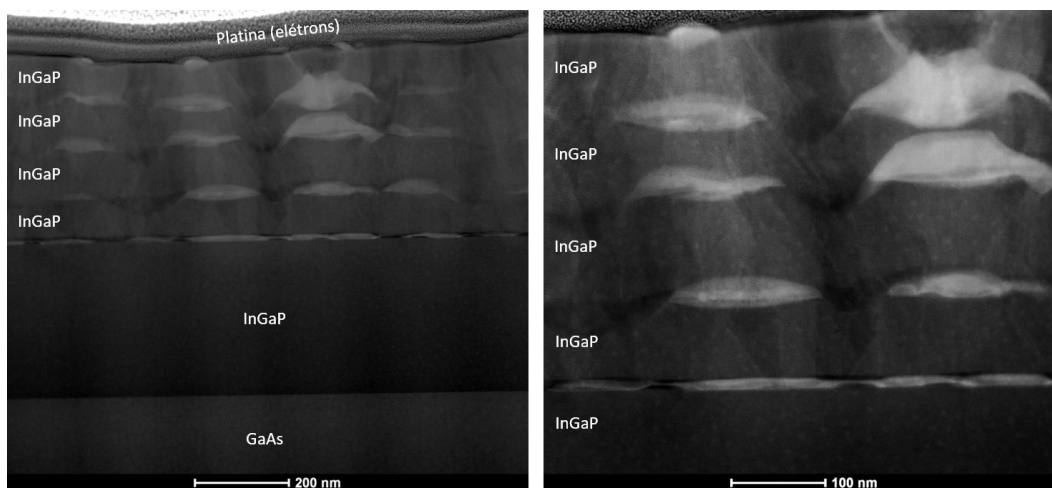


Figura 58 – Imagens de STEM da amostra G-2xGaP. Podemos ver nas imagens que todas as camadas de InAs e GaAs apresentam deformidades, desde a primeira, propagando para as acamadas superiores.

O contraste das imagens do mapa de EDS e o gráfico mostrados da Figura 59 nos permitem analisar uma região com deformidade. A análise desta região a partir de um *pixel* localizado na irregularidade nos aponta que este é um local rico em Ga e As. A maior diferença neste caso é que a concentração de In na região não é tão desprezível quanto no caso anterior das ilhas da amostra F-1xGaP. Enquanto para a amostra anterior os defeitos parecem ter sido formados a partir de uma camada de InGaP depositada em uma camada irregular de GaP, na amostra G-2xGaP os defeitos se formaram já a partir do crescimento dos QDs e foram propagados para o restante da amostra.

Apesar de conseguirmos controlar a interdifusão de In para a camada de GaAs freando-a, introduzir na estrutura a camada de GaP provocou defeitos que comprometeram a qualidade óptica da amostra. Portanto, avaliando estes resultados, decidimos por não utilizar a camada de GaP na estrutura final do dispositivo que será proposto.

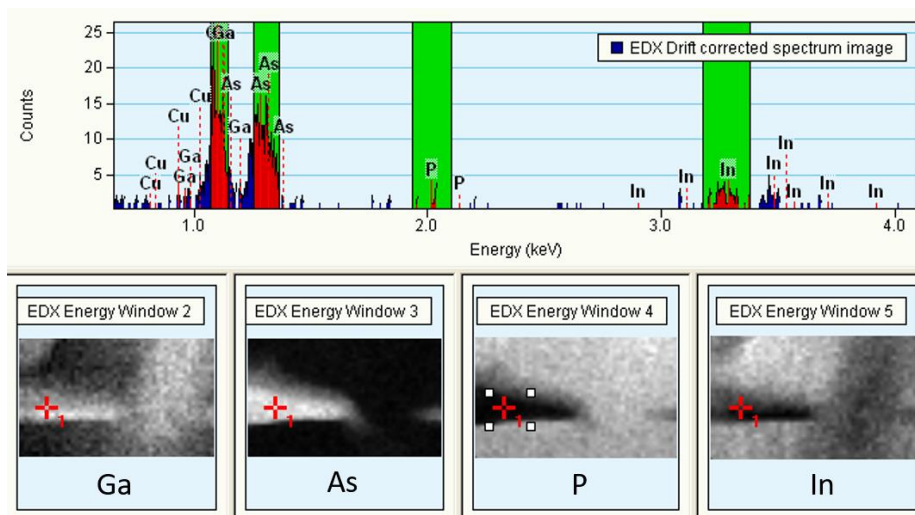


Figura 59 – Imagens geradas a partir da análise de EDS de região com deformidade da amostra G-2xGaP.

4.4

Otimização dos pontos quânticos

Há a necessidade de otimizar os pontos quânticos de forma a obter as melhores condições de crescimento e emissões próximas à energia ideal de 1,24 eV (13). Nesta seção, estudaremos os dados obtidos a partir das imagens de AFM, de espectros de PL e de simulações para comparar a qualidade dos QDs.

Na Figura 60 apresentamos os espectros de PL das amostras A-6-2,4, B-9-2,4, C-9-3,0 e D-9-3,5. Picos intensos em 0,83 eV e 0,95 eV estão presentes nestes espectros e não estão associados aos pontos quânticos (51; 52; 53; 54; 55). Na literatura, há muitos trabalhos associando tais picos a defeitos do GaAs. Os picos de menor energia, 0,83 eV, são defeitos que surgem de antisítios de Ga. Os picos de maior energia, 0,95 eV, por sua vez, são defeitos que surgem a partir de vacâncias de As. Ambos os picos podem se manifestar no material a partir do próprio substrato ou de camadas crescidas de GaAs com baixa qualidade cristalina. Estes defeitos atuam como armadilhas para os elétrons gerados a partir do feixe incidente e fogem do escopo deste trabalho.

As amostras A-6-2,4 e B-9-2,4, de menor tempo de deposição, apresentam espectros de PL similares entre si e um pico em 1,33 eV que pode ser associado a pontos quânticos pequenos. Já as amostras C-9-3,0 e D-9-3,5, apresentam espectros de PL similares entre si e diferentes dos espectros das amostras de menor tempo de deposição de QDs. Estas amostras apresentam um pico na energia ideal teórica para

a banda intermediária de 1,24 eV, marcada pela linha cinza tracejada. A energia do pico associado aos QDs diminuiu para estas amostras uma vez que aumentamos o tempo de crescimento dos mesmos, formando QDs maiores que possuem energias menores.

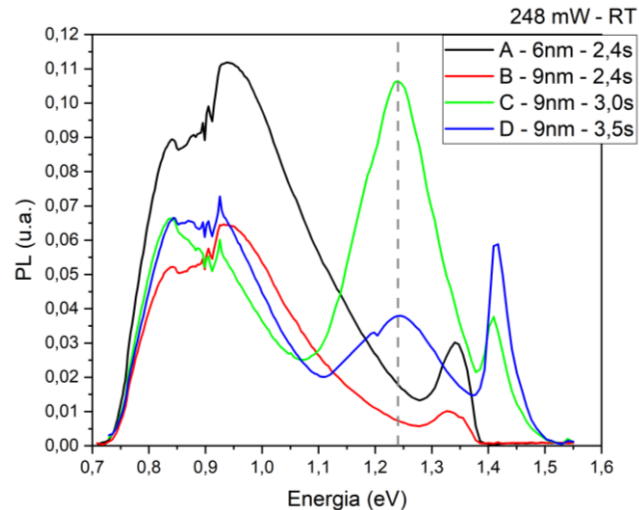


Figura 60 – Espectros de fotoluminescência das amostras A-6-2,4, B-9-2,4, C-9-3,0 e D-9-3,5, com *cap layers* de 6 e 9 nm de espessura e tempos de deposição dos QDs variando de 2,4 a 3,5 s.

Estamos buscando minimizar a intensidade dos picos que não são relativos aos QDs, maximizando a recombinação radiativa nas energias relacionadas aos pontos quânticos, um indicador da sua qualidade e da menor presença de defeitos na região. Escolhemos a amostra A-6-2,4 como base para continuar o estudo, priorizando a característica do InGaP desordenado, discutida na Seção 4.2. Apesar de não atender a expectativa de minimizar as emissões relativas aos defeitos do GaAs, possui a *cap layer* mais fina. Temos o conhecimento de estudos passados (43) e da literatura (56) que a *cap layer* mais fina pode significar maior eficiência do dispositivo final. A partir dela, pretendemos maximizar o pico de PL dos QDs ao ajustar o tamanho dos mesmos, ainda mantendo o desordenamento do InGaP.

Novas amostras foram crescidas para explorar os resultados de *cap layers* com espessuras menores, de 3 nm e 4 nm, com variados tempos de deposição para os QDs. Repetimos a amostra A-6-2,4 para fins de comparação. As características de cada amostra estão resumidas na Tabela 4.

Tabela 4 – Resumo das amostras crescidas para calibração dos pontos quânticos.

Amostra	Código LabSem	Altura da Cap layer (nm)	Tempo de Crescimento dos QDs (s)
H	NR0931	6	2,4
I	NR0946	4	1,5
J	NR0944	4	2,0
K	NR0935	4	2,4
L	NR0949	4	3,0
M	NR0945	3	1,5
N	NR0947	3	2,0
O	NR0939	3	2,4

4.4.1

Microscopia de Força Atômica (AFM)

Serão apresentados nesta seção os resultados obtidos com a técnica de microscopia de força atômica (AFM), cuja teoria é discutida na Seção A.2 do Anexo I. Junto com o novo grupo de amostras da Tabela 4, foram estudadas também amostras com apenas uma camada de pontos quânticos, com a estrutura mostrada no esquema da Figura 61.

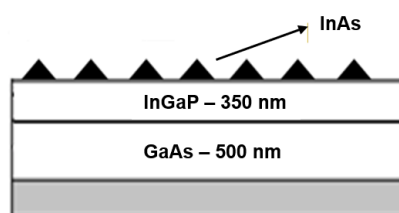


Figura 61 – Estrutura das amostras medidas no AFM, com variados tempos de deposição para o InAs.

Foram realizadas medidas de AFM nos QDs da superfície para avaliar os pontos quânticos com diferentes tempos de deposição do InAs, variando de 1,5 s a 3,0 s. As imagens e os histogramas obtidos encontram-se na Figura 62 e os dados obtidos estão resumidos na Tabela 5.

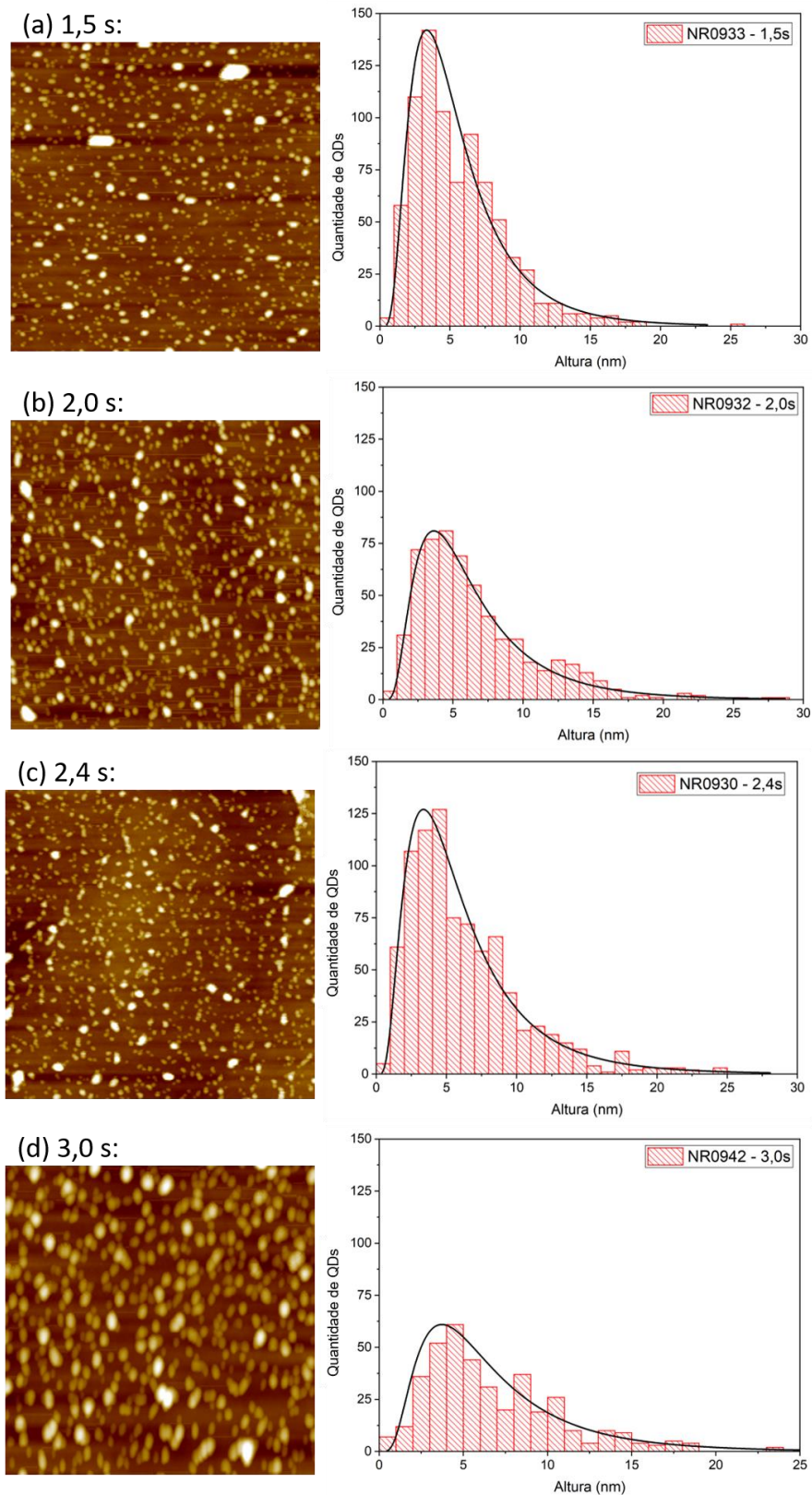


Figura 62 – Imagens de AFM e respectivos histogramas para as amostras de diferentes tempos de deposição: (a) 1,5 s, (b) 2,0 s, (c) 2,4 s e (d) 3,0 s.

Tabela 5 – Resumo das características dos QDs das amostras com apenas 1 camada descoberta, conforme observadas no AFM.

Tempo de Deposição (s)	Densidade (QDs/cm²)	Raio Médio (nm)	Altura Média (nm)	Volume (nm³/cm²)
1,5	2,02 x 10 ¹⁰	15,40	4,97	1,85 x 10 ¹⁴
2,0	1,49 x 10 ¹⁰	18,28	5,41	4,98 x 10 ¹⁴
2,4	2,13 x 10 ¹⁰	16,10	5,16	4,70 x 10 ¹⁴
3,0	0,99 x 10 ¹⁰	37,32	5,63	9,13 x 10 ¹⁴

O volume de cada QD foi calculado considerando o formato de meia elipsoide, o que está de acordo com as imagens de AFM na Figura 62. A soma do volume de todos os QDs na área avaliada nas imagens de AFM é dividida pelo tamanho da mesma para obter o volume médio dos QDs para a amostra, como na eq. (21):

$$volume\ QDs = \frac{\sum \frac{1}{2} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_1 \cdot r_2 \cdot h}{\acute{a}rea} \frac{[nm^3]}{[cm^2]} \quad (21)$$

onde r_1 , r_2 e h são os raios que definem a elipsoide e, conseqüentemente, cada QD.

Para o tempo de deposição de 1,5 s, já observamos muitos pontos quânticos em alta densidade superficial (2×10^{10} QDs/cm²) e tamanhos menores (raio médio de 15,4 nm e altura média de 4,97 nm). Aumentando o tempo para 2,0 s, nota-se que o volume dos QDs aumenta 169,2% enquanto a densidade superficial diminui 26,2%. De acordo com o histograma, observamos que a quantidade total de pontos quânticos diminui de 807 para 594, ao passo que o raio médio para os QDs aumenta para 18,28 nm e a altura média aumenta para 5,41 nm. Isso ocorre porque aumentamos a quantidade de material depositado, logo é esperado que os QDs aumentem de tamanho. Quanto à densidade, ainda tem a mesma ordem de grandeza.

Aumentando o tempo para 2,4 s, a densidade aumenta 43% (ainda com a mesma ordem de grandeza) e há uma pequena redução do raio médio (11,9%) e da altura média dos QDs (4,6%). Já para a amostra de 3,0 s, ocorre o fenômeno de coalescência que consiste na união de QDs pequenos próximos entre si, resultando em redução de uma ordem de grandeza na densidade de pontos quânticos e no aumento considerável do volume médio. Os tempos de 2,0 s e 2,4 s representam

uma fase de transição no crescimento dos QDs, em que a densidade e o volume de material depositado são altos, antes da coalescência que ocorre aos 3,0 s.

Analisamos também as imagens de AFM das amostras que possuem quatro camadas enterradas de pontos quânticos com 3 nm e 4 nm de cap layer. Os resultados encontram-se resumidos na Tabela 6 para as amostras com cap layer de 3 nm e na Tabela 7 para as amostras com cap layer de 4 nm.

Tabela 6 – Resumo das características dos QDs das amostras com 4 camadas enterradas e *cap layer* de 3 nm de espessura, conforme observadas no AFM.

Tempo de Deposição (s) / Cap Layer (nm)	Densidade (QDs/cm²)	Raio Médio (nm)	Altura Média (nm)	Volume (nm³/cm²)
1,5 / 3 (M)	$1,80 \times 10^{10}$	20,28	4,98	$6,10 \times 10^{14}$
2,0 / 3 (N)	$1,09 \times 10^{10}$	21,53	4,76	$3,97 \times 10^{14}$
2,4 / 3 (O)	$0,95 \times 10^{10}$	20,39	8,13	$3,72 \times 10^{14}$

Tabela 7 – Resumo das características dos QDs das amostras com 4 camadas enterradas e *cap layer* de 4 nm de espessura, conforme observadas no AFM.

Tempo de Deposição (s) / Cap Layer (nm)	Densidade (QDs/cm²)	Raio Médio (nm)	Altura Média (nm)	Volume (nm³/cm²)
1,5 / 4 (I)	$1,82 \times 10^{10}$	17,24	4,35	$3,17 \times 10^{14}$
2,0 / 4 (J)	$1,18 \times 10^{10}$	28,37	4,89	$6,77 \times 10^{14}$
2,4 / 4 (K)	$2,24 \times 10^{10}$	24,89	6,00	$8,39 \times 10^{14}$
3,0 / 4 (L)	$0,45 \times 10^{10}$	26,50	8,66	$4,59 \times 10^{14}$

Em comparação com os resultados das amostras com uma camada de QDs, é evidente que, com o crescimento subsequente de camadas de pontos quânticos enterrados, os QDs aumentam de tamanho entre a primeira camada e a quinta, seja em raio médio ou na altura média.

Buscamos com este estudo avaliar a densidade e a homogeneidade dos QDs crescidos. Estes fatores determinam a energia do pico que será medido na PL, assim como a largura a meia altura (FWHM) deste pico, e quanto maior a densidade de QDs e menor a distribuição de tamanhos observada, melhor será o dispositivo final.

4.4.2

Fotoluminescência (PL)

Serão apresentados nesta seção os resultados obtidos com a técnica de fotoluminescência (PL), cuja teoria é discutida na Seção A.5 do Anexo I. Nesta seção, se dará ênfase ao estudo dos espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente (300 K) dos QDs crescidos. Serão apresentados também os resultados relevantes de um estudo de espectros de fotoluminescência em função da potência e do comprimento de onda do laser para avaliação das amostras de calibração. Estes estudos foram conduzidos com a intenção de determinar quais condições de crescimento propiciam homogeneidade dos QDs e energia de transição próxima de 1,24 eV.

Apresentamos na Figura 63 os espectros de PL das amostras O-3-2,4, K-4-2,4 e H-6-2,4, que compõem o grupo de amostras com 5 camadas de QDs com mesmo tempo de deposição dos QDs de 2,4 s, mas com *cap layers* de diferentes espessuras. Para as seguintes análises, também foram incluídas nos gráficos linhas cinzas tracejadas na energia de transição ótima para a banda intermediária (1,24 eV). A redução da *cap layer* de 6 nm (curva verde) para 4 nm (curva vermelha) e para 3 nm (curva preta) resultou em um aumento considerável da intensidade do pico associado às emissões dos QDs.

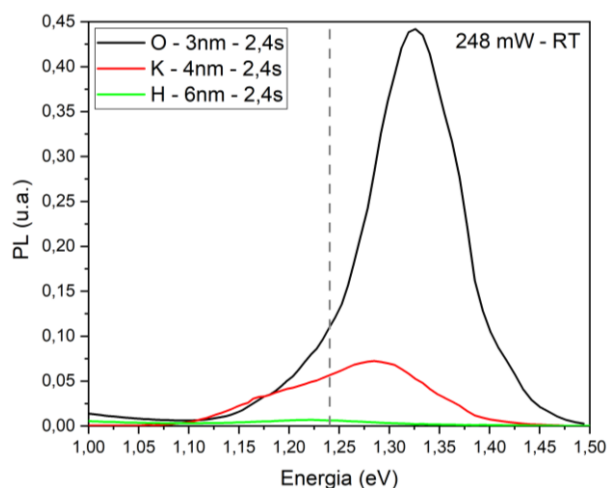


Figura 63 – Espectros de fotoluminescência das amostras O-3-2,4, K-4-2,4 e H-6-2,4, com *cap layers* variando de 3 a 6 nm de espessura e todas com 2,4 s de tempo de deposição dos QDs.

As emissões de energias menores que buscamos minimizar possuem intensidade desprezível para as amostras O-3-2,4 e K-4-2,4 de *cap layers* mais

finas. Atribui-se a ausência destas emissões à menor densidade de defeitos no GaAs devido à espessura menor da *cap layer*, limitando sua capacidade de armadilhar os portadores. Nota-se ainda que há diferença de posição da energia dos picos destas amostras: 1,33 eV (O-3-2,4), 1,28 eV (K-4-2,4) e 1,22 eV (H-6-2,4). Estes valores estão de acordo com o fato de que quanto menor o ponto quântico (no caso, limitado pela espessura da *cap layer*), maior é a sua energia de PL esperada.

A seguir, compara-se o grupo de amostras que possuem *cap layers* de 3 nm de espessura e tempo de deposição dos QDs variando entre 1,5 s e 2,4 s, M-3-1,5, N-3-2,0 e O-3-2,4, exposto na Figura 64. Há apenas um pico intenso no espectro das amostras, o que reflete o fato de que a espessura menor da *cap layer* garantiu a homogeneidade de tamanhos dos QDs. A relação de intensidades entre as curvas de acordo com o tempo de deposição dos QDs reflete o que foi observado através das imagens de AFM, ou seja, que os tempos de deposição dos QDs de 2,0 s e 2,4 s representam uma transição na formação dos pontos quânticos. A posição do pico em 1,32 eV e a FWHM não se alteraram com o aumento do tempo de deposição.

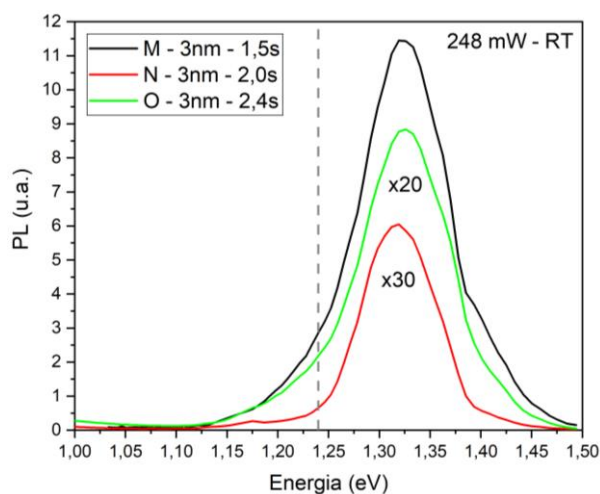


Figura 64 – Espectros de fotoluminescência das amostras M-3-1,5, N-3-2,0 e O-3-2,4, todas com *cap layers* de 3 nm de espessura e com diferentes tempos de deposição dos QDs.

Na Figura 65, comparam-se as amostras I-4-1,5, J-4-2,0, K-4-2,4 e L-4-3,0, que possuem *cap layers* de 4 nm e tempo de deposição dos QDs variando entre 1,5 s e 3,0 s. Nota-se inicialmente que a amostra L-4-3,0, não possui uma emissão de PL intensa à temperatura ambiente, resultando em um espectro ruidoso. O espectro de PL das demais amostras, de tempos menores de deposição para o InAs, têm FWHM maiores que as FWHM das amostras de 3 nm de espessura da *cap layer*, com um “ombro” à esquerda.

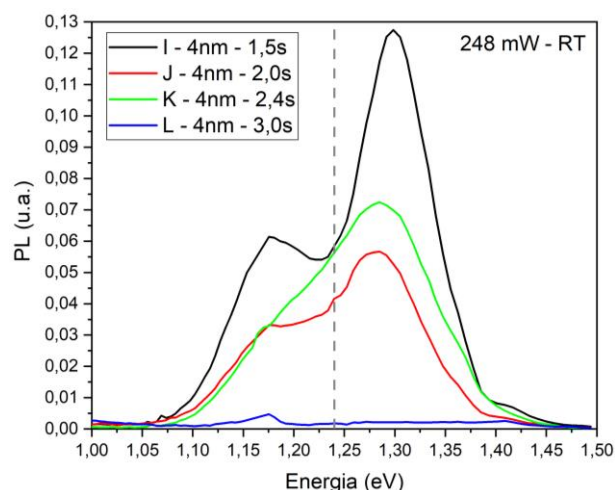


Figura 65 – Espectros de fotoluminescência das amostras I-4-1,5, J-4-2,0, K-4-2,4 e L-4-3,0, todas com *cap layers* de 4 nm de espessura e com diferentes tempos de deposição dos QDs.

Separando estas curvas em duas gaussianas, temos um pico à esquerda em 1,18 eV, de menor energia, e outro pico de maior energia variando entre 1,28 e 1,3 eV ao aumentar o tempo de deposição de QDs. Com o aumento do tempo, aumenta o volume de material depositado e conseqüentemente o tamanho médio dos QDs e a energia de suas emissões, por sua vez, diminui. Com este conjunto de amostras, observa-se a mesma relação de intensidades entre as curvas ao aumentar o tempo para 2,0 s e posteriormente para 2,4 s que foi observado para o conjunto de amostras de *cap layer* mais fina.

Precisamos entender a origem de cada pico presente no espectro de PL das amostras I-4-1,5, J-4-2,0 e K-4-2,4. Há duas hipóteses prováveis, sendo a primeira se tratar de um pico referente à energia correspondente ao estado fundamental dos QDs (o de menor energia) e o outro pico referente à energia correspondente ao primeiro estado excitado dos QDs (o de maior energia). A segunda hipótese é se tratar de duas famílias de QDs que possuem energias diferentes de estado fundamental. Nesta hipótese, o pico de menor energia corresponde à energia do estado fundamental da família de QDs maiores e o pico de menor energia corresponde à energia do estado fundamental da família de QDs menores.

A dinâmica de crescimento dos pontos quânticos é complexa e uma distribuição bimodal de tamanhos de QDs é comum de se obter (57; 58; 59; 60; 61). De acordo com os dados obtidos a partir do AFM (histogramas da Figura 62), inferimos que isto pode ocorrer devido ao grande número de pontos quânticos com alturas maiores de 4 nm (amostras I-4-1,5, J-4-2,0 e K-4-2,4). Neste caso, lidamos

com as duas famílias de pontos quânticos mostradas na Figura 66, em que os QDs de $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$ pequenos possuem alturas menores que a *cap layer* e estão enterrados, mantendo o seu formato de lente e os QDs grandes possuem alturas iguais ou maiores que a *cap layer*, tendo seus topos cortados na etapa de *In flush* e evoluindo para o formato de *spool*. Estes dois formatos de pontos quânticos foram observados em imagens de STEM na Figura 43 e Figura 44 (lente) e na Figura 46 (*spool*) e também foram observados por S. Anders *et al* (57).

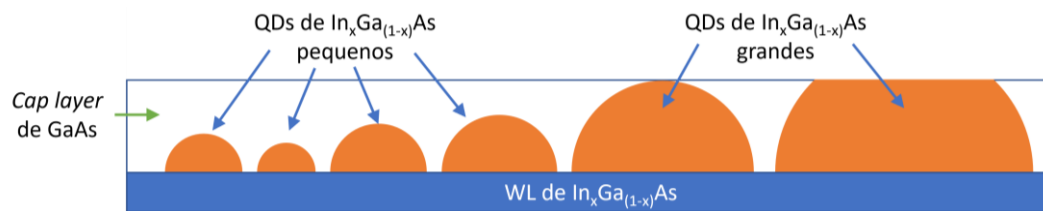


Figura 66 – Esquema de distribuição bimodal de tamanhos de QDs.

Para verificar se esta distribuição bimodal de QDs é responsável pelos picos observados nos espectros de PL das amostras I-4-1,5, J-4-2,0 e K-4-2,4, foi realizado um estudo variando a potência do laser incidente apresentado na Figura 67. Em comum a todas as amostras notamos a relação do aumento de intensidade das curvas entre si com o aumento da potência, em que o pico de maior energia aumenta com taxa maior que o pico de menor energia, e que as integrais de ambos os picos aumentam com o aumento da potência na mesma proporção.

A intensidade do pico de menor energia em relação ao pico de maior energia aumenta com o aumento do tempo de deposição do InAs, ou seja, quanto maior o tempo de crescimento dos QDs, maior a quantidade de QDs maiores e maior a intensidade do pico de menor energia.

A maior intensidade do pico de maior energia em relação à intensidade do pico de menor energia (principalmente nas amostras com tempo de deposição menor) sugere o comportamento descrito por S. Anders *et al* (57) e F. Franchello *et al* (58) e esquematizado na Figura 68 com o perfil de potencial e a representação dos níveis das duas famílias de QDs. Este modelo propõe que os elétrons confinados em QDs maiores podem se deslocar para QDs menores sob determinadas condições.

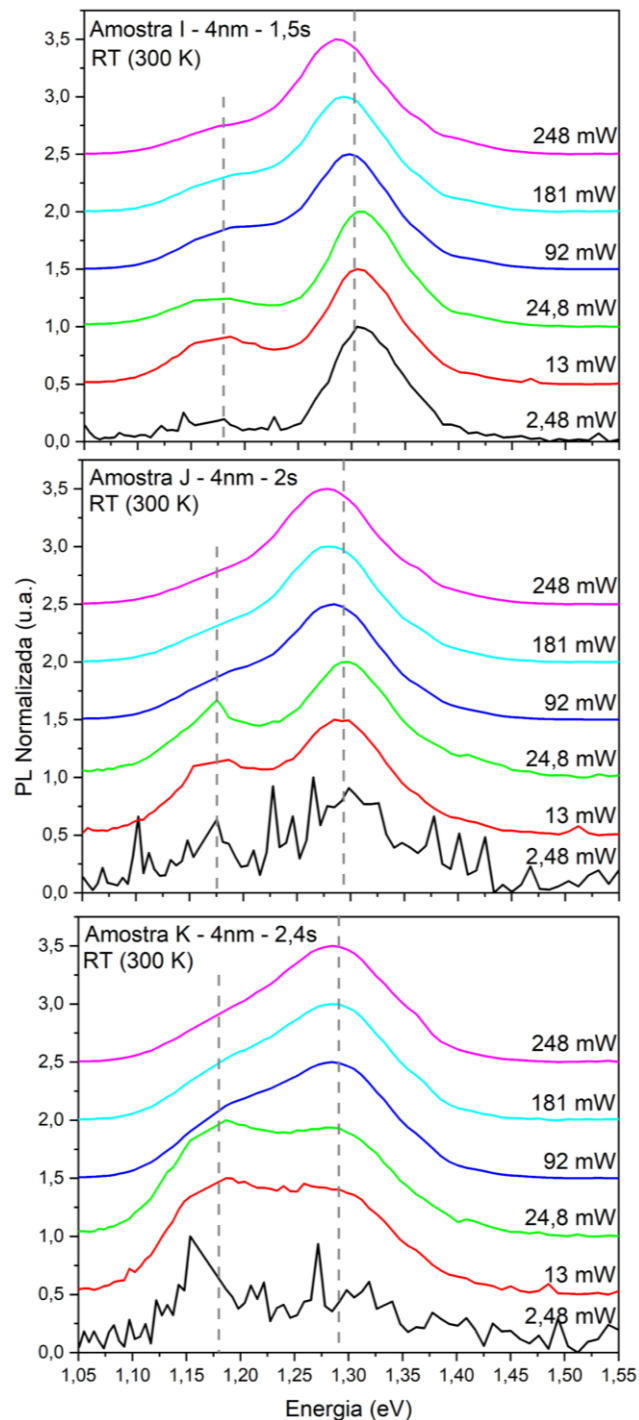


Figura 67 – Estudo de espectros de fotoluminescência variando a potência entre 2,48 mW e 248 mW para as amostras I-4-1,5, J-4-2,0 e K-4-2,4.

A energia do estado excitado dos QDs maiores (E_2 no esquema) é maior que a energia do estado fundamental dos QDs menores (E_3 no esquema) e de valor próximo da energia da *wetting layer* (WL). À temperatura ambiente e potências elevadas, devido à termalização e ao excesso de portadores, parte dos elétrons confinados em E_2 pode escapar dos QDs maiores para o nível fundamental E_3 dos QDs menores através da WL. Desse modo, nas potências mais elevadas, a

intensidade do pico de maior energia aumenta mais que a intensidade do pico de menor energia por englobar também as emissões de estado excitado de parte dos QDs maiores. Este comportamento também explica o *red-shift* das curvas de potências maiores que 90 mW, em que o pico diminuiu de energia.

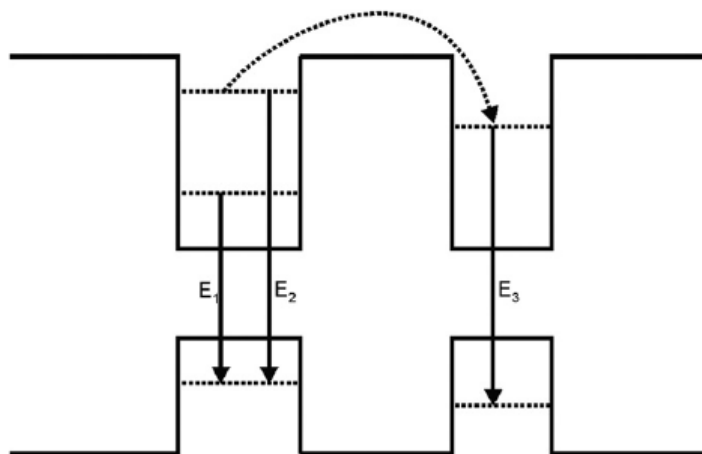


Figura 68 – Perfil de potencial com os respectivos níveis energéticos das duas famílias de QDs: os QDs maiores estão representados à esquerda e os QDs menores estão representados à direita (58).

Estes resultados, além de confirmar a hipótese de que duas famílias de QDs se formaram e estão contribuindo para o sinal medido, estão de acordo com os dados da Tabela 5 obtidos a partir das imagens de AFM na Figura 62. Na Tabela 8, em que a distribuição de alturas e raios dos QDs está relacionada ao tempo de deposição da amostra e ao tamanho da *cap layer* (4 nm), a quantidade de QDs com alturas maiores que 4 nm é evidenciada, sendo superior a 60% para as três amostras consideradas. Além disso, a variação de raios também corrobora com a existência de duas famílias, uma de QDs enterrados com alturas menores que a *cap layer* e raios menores e outra com QDs de alturas iguais à *cap layer* — já que foram cortados a essa altura na etapa de *In flush* do crescimento (Seção A.1 do Anexo I) — e raios maiores.

Tabela 8 – Dados obtidos a partir das imagens de AFM na Figura 62 em relação à distribuição de alturas e raios dos QDs por tempo de deposição.

Tempo de Deposição (s)	QDs com altura menor que 4 nm (%)	QDs com altura maior que 4 nm (%)	Varição de Raios (nm)
1,5	38,9	61,1	8 – 25
2,0	32,8	67,2	6 – 31
2,4	37,4	62,6	7 – 28

A seguir, também fizemos um estudo de análise das mudanças nos espectros de PL ao trocar o comprimento de onda do feixe incidente. Diferentes comprimentos de onda atingem diferentes profundidades em um material, de acordo com o coeficiente de absorção do mesmo (62). Este estudo nos dará mais informações para corroborar a origem dos picos de fotoluminescência medidos até o momento como distribuição bimodal de tamanhos de QDs.

Na Figura 69, apresentam-se os comprimentos de onda utilizados para o estudo e um cálculo das profundidades atingidas por cada um ao incidir sobre as estruturas estudadas, representadas no esquemático. Este cálculo foi baseado no coeficiente de absorção do InGaP casado com o GaAs, uma vez que o InGaP compõe 76% da estrutura crescida e possui o menor coeficiente de absorção quando comparado ao GaAs e ao InAs, ou seja, é o material da estrutura de maior penetrabilidade da luz incidente.

Luz Incidente (nm)	Coefficiente de Absorção InGaP (cm^{-1})	Profundidade atingida da estrutura (nm)
442	1,40E+05	71,43
488	79583	125,65
532	48273	207,16
578	36732	272,24
647	25910	385,95

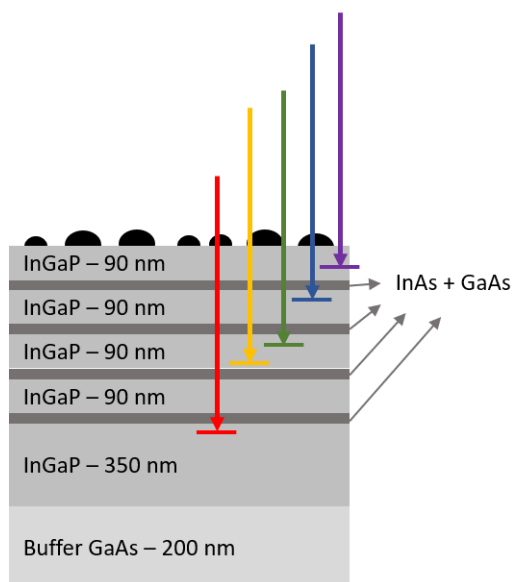


Figura 69 – Comprimentos de onda utilizados e suas respectivas profundidades ao incidir sobre a amostra.

Os espectros de fotoluminescência foram obtidos com a montagem esquematizada na Figura 86 apresentada na Seção A.5 do Anexo I. Como o feixe de luz emitido pelas amostras nestas condições não é muito intenso, as medidas

precisaram ser realizadas a 77 K, com o auxílio do criostato. As medidas obtidas se encontram na Figura 70.

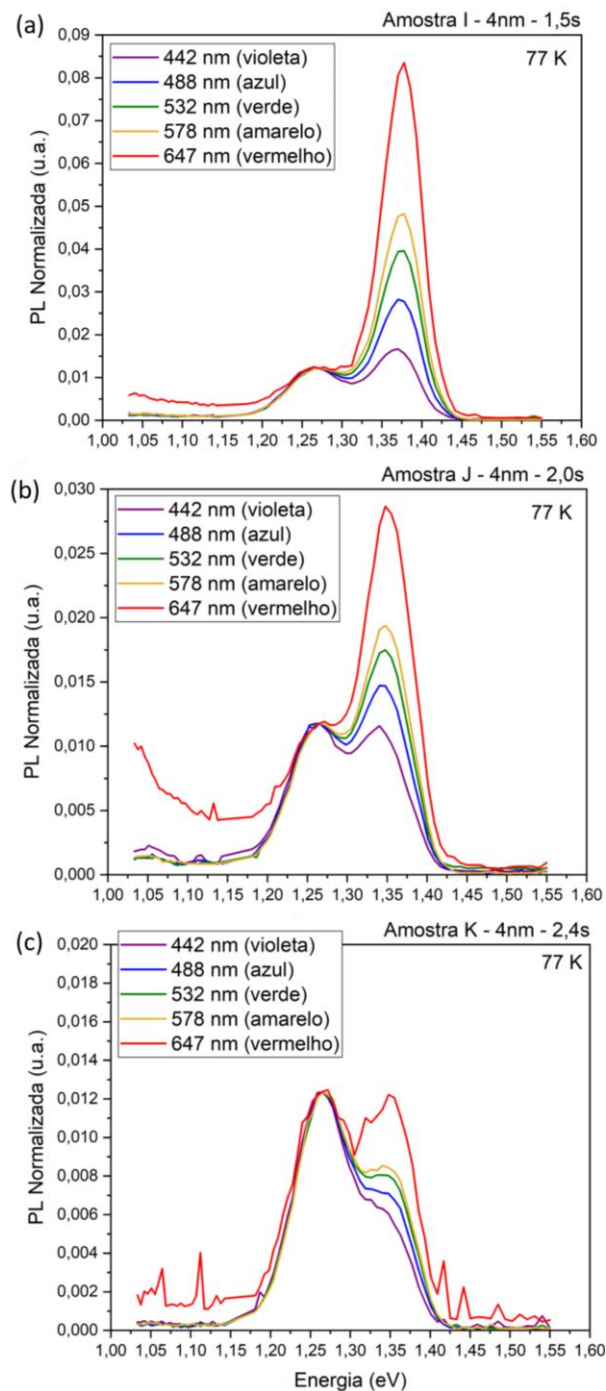


Figura 70 – Estudo de espectros de fotoluminescência com diferentes comprimentos de onda incidentes sobre as amostras I-4-1,5 em (a); J-4-2,0 em (b); e K-4-2,4 em (c). As curvas são apresentadas normalizadas pelo pico de menor energia.

Para esta medida, as curvas foram normalizadas pelo pico de menor energia. Notam-se nestes gráficos que, quanto maior o comprimento de onda incidente e, consequentemente, maior a profundidade onde os fótons incidentes são absorvidos, maior é a intensidade do pico de maior energia (de valores entre 1,35 eV e 1,39 eV

dependendo da amostra) em relação ao pico de menor energia (de valores entre 1,27 eV e 1,30 eV dependendo da amostra). Este resultado está de acordo com os dados obtidos a partir das imagens de AFM, apresentados na Tabela 5, na Tabela 6 e na Tabela 7, em que fica claro que na primeira camada crescida os QDs são menores que na quinta camada crescida.

Ao crescer camadas de pontos quânticos e barreiras em sequência, um dos fenômenos observados é que, a cada camada crescida, a média de tamanhos dos pontos quânticos aumenta ligeiramente. Este fenômeno ocorre pois os QDs são crescidos sobre uma superfície que está perturbada pelos QDs ou por defeitos gerados pelos QDs de camadas enterradas. Este fenômeno em princípio deve ser cumulativo para cada camada de QD adicionada na estrutura. Assim, quanto maior a profundidade atingida pelos fótons de excitação para a emissão de PL, espera-se ver uma maior intensidade do pico de energias entre 1,35 eV e 1,39 eV, que corresponde à emissão dos QDs de menor tamanho das primeiras camadas, como observado nos gráficos.

A partir dos resultados apresentados nesta seção, verificamos que estas amostras possuem duas famílias de pontos quânticos contribuindo para o sinal. Uma das famílias é composta pelos pontos quânticos enterrados e menores que a *cap layer* e corresponde ao pico de maior energia. A segunda família é composta pelos pontos quânticos que possuíam alturas maiores que a espessura da *cap layer* e que foram cortados na altura da camada na etapa de *In flush* (Seção A.1 do Anexo I).

4.4.3

Simulações

As simulações que serão apresentadas nesta seção foram realizadas com a finalidade de confirmar a hipótese de que o que vemos nos espectros de PL da seção anterior são de fato duas famílias de QDs. A partir dos dados obtidos das medidas de AFM e apresentados na Tabela 5, na Tabela 6 e na Tabela 7 na seção anterior, definimos os três parâmetros para variar nas simulações com o *nextnano* (39): altura, diâmetro e porcentagem de Ga na composição do QD.

Os QDs foram simulados inseridos em um espaço cúbico de InGaP, considerando uma *wetting layer* do mesmo material que o ponto ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) e recobertos com GaAs. Os cálculos do programa foram efetuados segundo o modelo

$k \cdot p$ (40) e consideram a tensão no QD, que possui o formato de lente. O *nextnano* calcula então a energia associada à transição entre o primeiro estado do buraco e do elétron considerando o sistema 3D e a diferença entre estes valores nos dá essencialmente a energia de transição que a banda intermediária formada por QDs com determinada composição terá em relação à banda de valência do material matriz.

Os resultados das simulações serão comparados com os picos de PL relativos aos QDs medidos à temperatura ambiente (300 K) apresentados na Figura 64 e Figura 65. Para as amostras de 3 nm de espessura da *cap layer*, obtemos dos espectros de PL da Figura 64 que a energia dos picos é 1,32 eV e que a largura a meia altura das curvas é de 105,4 meV. O intervalo de energia definido entre 1,27 eV e 1,37 eV corresponde à diferença de energia compreendida na largura a meia altura da gaussiana que ajusta a emissão de PL. Nas simulações apresentadas na Figura 71, referentes às energias de transição entre o estado fundamental dos QDs da banda de condução e da de valência, este intervalo será sinalizado pela área hachurada em vermelho.

As simulações mostradas na Figura 71 estão organizadas pela altura do ponto quântico, aumentando 0,5 nm na altura a cada gráfico, variando entre 1,5 nm e 3,0 nm. Cada curva de cada gráfico corresponde a um conjunto de QDs de alturas fixas variando os raios a uma determinada concentração de In entre 30% e 100% para incluir o caso geral da composição do QD não ser InAs puramente. De acordo com o mapa de EDS da Figura 56 (b), percebemos que há presença de Ga na composição do ponto quântico em alta concentração. Ao se estimar pelo tom de cinza, nota-se que a concentração de Ga no QD é similar à concentração de Ga na barreira de InGaP. Além disso, também foram considerados três formatos possíveis para os QDs de altura igual a *cap layer*, de lente (Figura 43 e Figura 44), disco (Figura 66) e carretel (Figura 46), para incluir os QDs que tiveram seus topos cortados na etapa de *In flush* do crescimento das amostras.

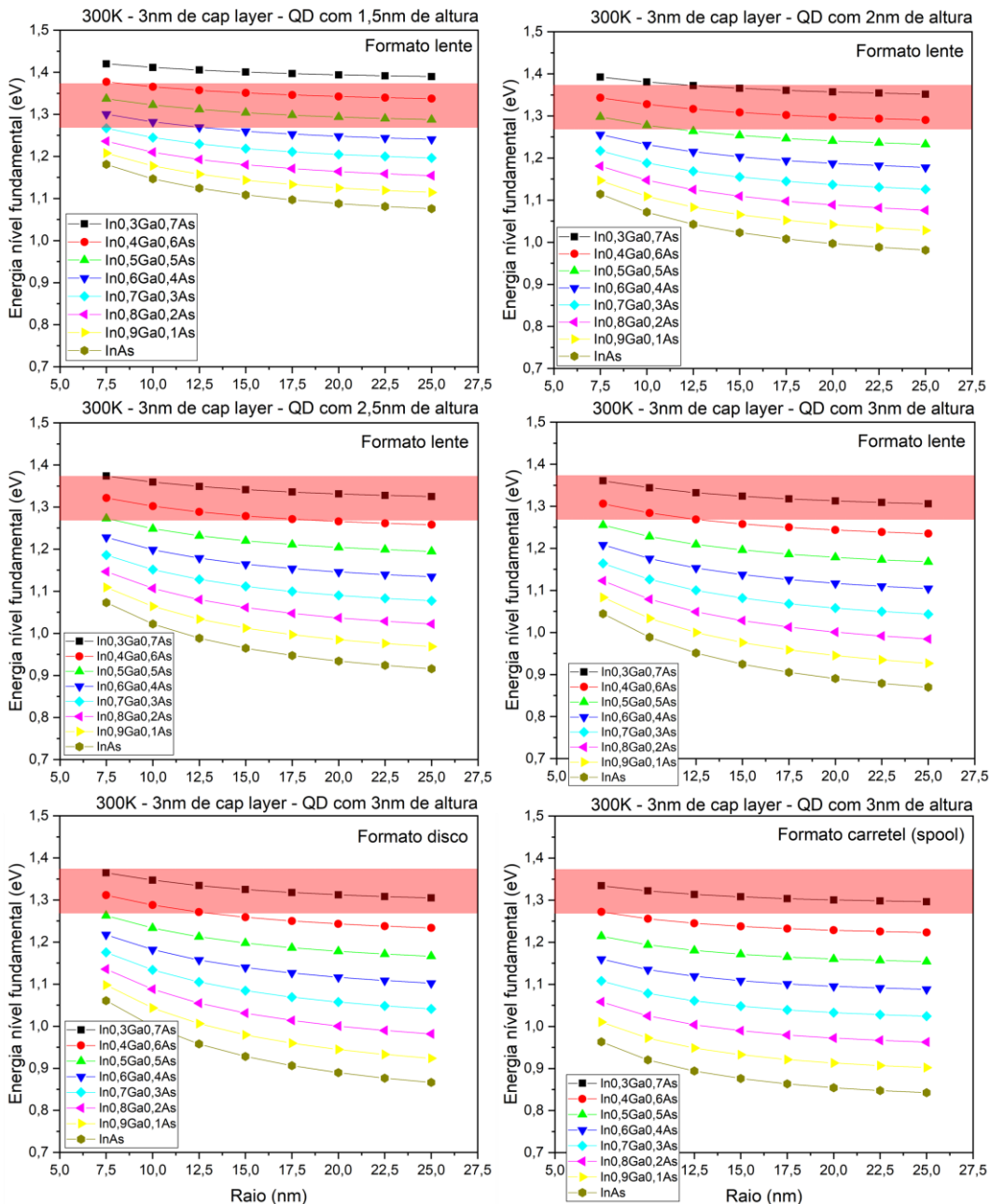


Figura 71 – Simulações para o nível fundamental de um ponto quântico de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ no formato de lente de diferentes raios e alturas e limitado por uma camada de recobrimento de GaAs de 3 nm de espessura em matriz de InGaP.

Se considerarmos o caso de uma concentração de 50% de Ga e 50% de In no ponto quântico (curva verde com triângulos), podemos assumir que o pico na energia 1,32 eV (retângulo vermelho) corresponderia à emissão do estado fundamental de uma certa variedade de QDs, como os de 1,5 nm de altura e raios variando entre 7,5 nm e 25 nm e/ou os de 2 nm de altura e raios variando entre 7,5 e 12,5 nm e/ou os de 2,5 nm de altura e raio de 7,5 nm. Não há QDs de 3 nm de altura de nenhum formato que atendam estas condições de intervalo de energia e concentração de Ga.

De fato, assumindo uma maior concentração de Ga (60% e 70%), podemos encontrar diferentes combinações de alturas e raios. Para assumir menores concentrações de Ga (entre 0 e 40%), apenas QDs de tamanho pequeno correspondem às energias destacadas. Assim, as combinações de altura e raio ressaltadas atendem às energias observadas nos espectros de PL e estão de acordo com o observado nas medidas de AFM, em que o raio médio dos pontos quânticos varia entre 15,4 nm e 18,3 nm para estas amostras de 3 nm de espessura da *cap layer*.

Foi feito o mesmo procedimento para determinar os intervalos de energia para as amostras de 4 nm de espessura da *cap layer* e os dados são apresentados na Figura 72. Os resultados das simulações referentes às energias de transição entre o estado fundamental dos QDs e da de valência são apresentados na Figura 73, na qual os intervalos identificados na Figura 72 serão sinalizados pelas áreas coloridas com a cor correspondente apontada na tabela.

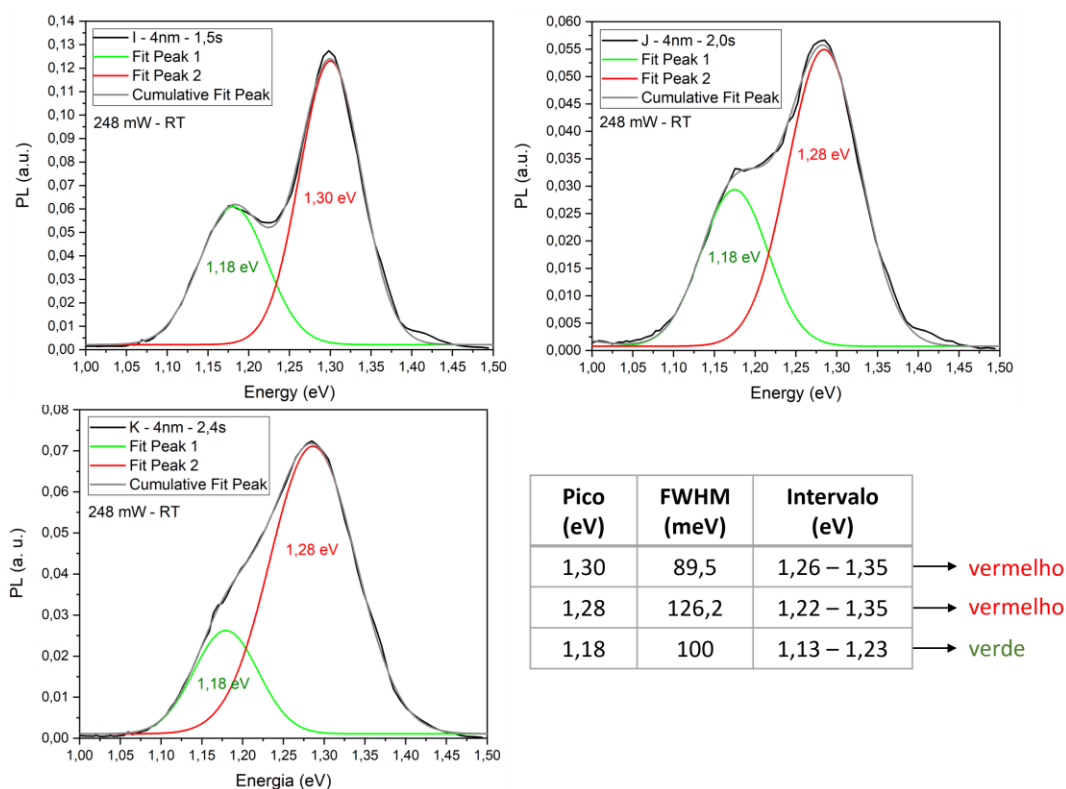


Figura 72 – Picos e intervalos de energia das amostras I-4-1,5, J-4-2,0 e K-4-2,4 considerados para comparar com as simulações dos QDs limitados a uma camada de recobrimento de 4 nm.

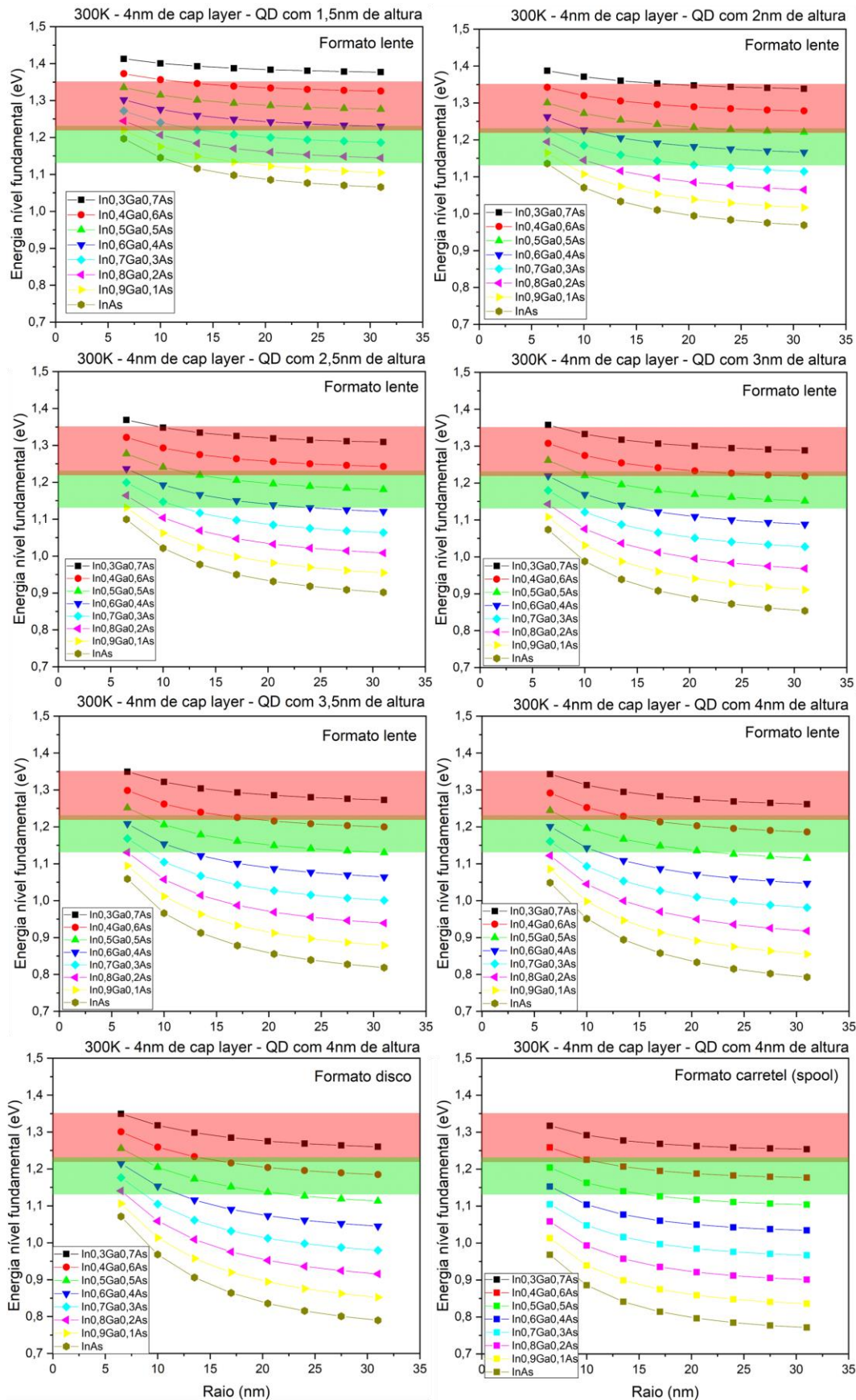


Figura 73 – Simulações para o nível fundamental de um ponto quântico de In_xGa_{1-x}As no formato de lente de diferentes raios e alturas e limitado por uma camada de recobrimento de GaAs de 4 nm de espessura em matriz de InGaP.

As simulações mostradas na Figura 73 também estão organizadas pela altura do ponto quântico, aumentando 0,5 nm de altura a cada gráfico, variando entre 1,5 nm e 4,0 nm. Cada curva de cada gráfico corresponde a um conjunto de tamanhos fixos de QDs variando a concentração de In entre 30% e 100%. Os três formatos possíveis para os QDs de altura igual à *cap layer* também foram considerados.

Se considerarmos novamente uma concentração de 50% de Ga e 50% de In no ponto quântico (curva verde com triângulos), podemos assumir que os picos em 1,28 eV e 1,30 eV, intervalo de energia definido pela área em vermelho, correspondem a QDs de 1,5 nm e 2 nm de altura e raios variando entre 6,5 nm e 31 nm e/ou 2,5 nm e 3 nm de altura e raios variando entre 6,5 nm e 10 nm e/ou 3,5 nm e 4 nm de altura e raio de 6,5 nm. Já os picos em 1,18 eV, cujo intervalo de energias é definido pela área em verde, podem corresponder a QDs de 2,5 nm e 3 nm de altura e raios variando entre 13,5 nm e 31 nm e/ou 3,5 nm e 4 nm de altura e raios variando entre 10 nm e 25 nm.

Para as alturas maiores de QD, é interessante notar a mudança de energia que representa um pico ou outro com o aumento do raio para cada curva de interesse. Do mesmo jeito que para as simulações de 3 nm, se assumirmos concentrações menores ou maiores de Ga, podemos considerar diferentes combinações de alturas e raios resultando nas emissões de PL observadas. Assim, as combinações de altura e raio ressaltadas atendem às energias observadas nos espectros de PL e estão de acordo com o observado nas medidas de AFM, em que o raio médio dos pontos quânticos também varia entre 15,4 nm e 18,3 nm para estas amostras de 4 nm de espessura da *cap layer*.

4.4.4

Discussão sobre os resultados

Nosso objetivo é determinar a melhor geometria e dimensão de QDs para o dispositivo final e ficamos satisfeitos em encontrar seis amostras candidatas cujos pontos quânticos apresentaram espectros de PL intensos nas energias que correspondem às emissões dos QDs a temperatura ambiente. Elas são as três amostras de 3 nm de espessura da camada de recobrimento, M-3-1,5, N-3-2,0 e O-3-2,4, e as três amostras de 4 nm de espessura da camada de recobrimento com menor tempo de crescimento dos QDs, I-4-1,5, J-4-2,0 e K-4-2,4.

Dentre estas amostras, acabamos por descartar as amostras de *cap layer* de 3 nm de espessura, pois apesar da intensa emissão de fotoluminescência, apresentaram superfícies defeituosas. As amostras N-3-2,0 e O-3-2,4, de maior tempo de deposição, apresentaram superfícies “opacas”. A superfície com esta característica é resultado de defeitos cristalinos formados durante o crescimento que se propagaram até a superfície e a tornaram rugosa. Usualmente, a superfície dos substratos é polida e espelhada e a superfície crescida deve manter este espelhamento, sem rugosidade. A amostra M-3-1,5, porém, apresentou uma superfície com defeitos de natureza diferente que podem ser observados na Figura 74.

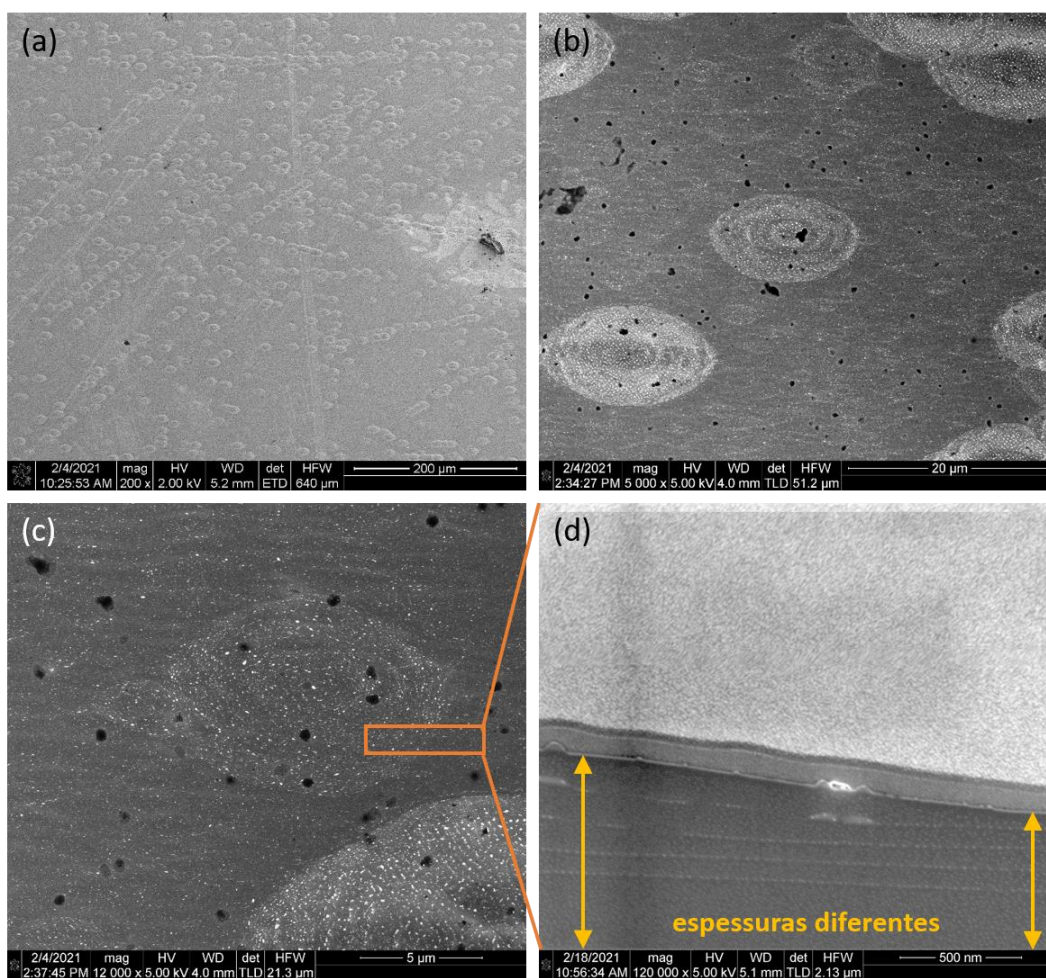


Figura 74 – Imagens de MEV da amostra M, de 3 nm de *cap layer* e 1,5 s de tempo de deposição dos QDs: (a) superfície com magnificação de 200 vezes e escala de 200 μm ; (b) superfície com magnificação de 5.000 vezes e escala de 20 μm ; (c) superfície com magnificação de 12.000 vezes e escala de 5 μm ; (d) corte transversal da área marcada em laranja na amostra, preparado com o FIB e observado no MEV.

A superfície da amostra M-3-1,5, de acordo com as imagens de MEV (Figura 74 (a), (b) e (c)), apresenta inúmeras regiões circulares. Aumentando a

magnificação do microscópio, percebe-se maior concentração de QDs nessas regiões. Com a imagem da Figura 74 (d), podemos observar também que as camadas apresentaram espessuras irregulares durante o crescimento, evidenciadas pelas setas amarelas. A olho nu, este defeito que se propagou até a superfície é visto como uma superfície “riscada”, dado que as regiões circulares se alinham.

Este mesmo tipo de superfície defeituosa já havia sido observado durante o crescimento de amostras *bulk* de InGaP. Portanto, é possível que, mesmo com a atenção dada ao casamento do InGaP com o GaAs, haja tensionamento do InGaP crescido que influencia o crescimento da camada de pontos quânticos e *cap layer*. Como para esta amostra a *cap layer* é fina, com apenas 3 nm de espessura, este efeito acaba evidenciado e se propaga como defeito para as camadas superiores. O interessante é que isto acontece apenas em certas regiões da amostra. É possível ver na comparação de imagens de STEM da Figura 75, que mostra as mesmas quatro camadas de QDs, *cap layers* e barreiras em quatro regiões distintas.

Na imagem (a), temos uma região de crescimento uniforme, com as quatro camadas bem definidas. Em sequência a partir da imagem (b), no entanto, se começa a notar que as camadas superiores ficam irregulares em espessura até que, na imagem (d), todas as camadas estão irregulares. Estas imagens foram obtidas em sequência, apenas movendo lateralmente o foco do microscópio algumas centenas de nanômetros. Nossa hipótese é de que os espectros de fotoluminescência com alta intensidade de emissão dessa amostra vêm de regiões uniformes como a mostrada na Figura 75 (a).

Não conseguimos, até a publicação desta tese, avaliar com imagens de MET a natureza dos defeitos das amostras N-3-2,0 e O-3-2,4. Supomos que estas amostras provavelmente apresentam a primeira e/ou a segunda camada uniformes, sendo responsáveis pelo espectro de PL de alta intensidade, e então algum defeito se propaga para as camadas superiores até a superfície.

Portanto, baseados nos resultados obtidos até aqui, descartamos as amostras de *cap layers* de 3 nm de espessura porque a perturbação provocada pelo tensionamento do InGaP não é amortecida pela *cap layer* e é prejudicial às camadas subsequentes crescidas, provocando tais superfícies defeituosas. Escolhemos como características para as estruturas de célula solar propostas as das amostras I-4-1,5, J-4-2,0 e K-4-2,4, de 4 nm de espessura na *cap layer* e tempos de deposição

variando entre 1,5 s e 2,4 s. Estas três amostras combinam espectros de PL intensos e interessantes para os nossos objetivos. Os espectros mostram alta intensidade das emissões dos QDs e intensidade insignificante das outras emissões que não são relevantes para uma IBSC.

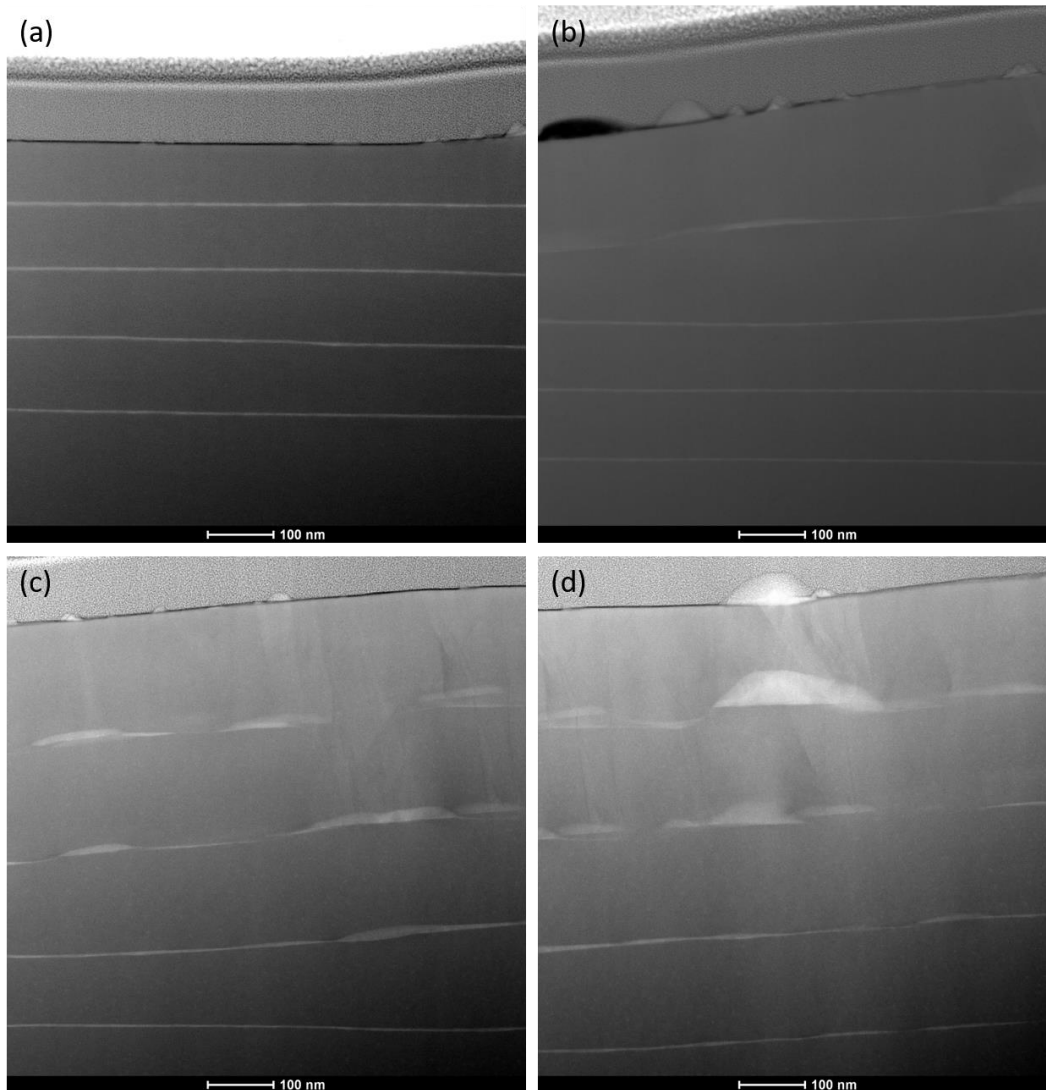


Figura 75 – Imagens de STEM da amostra M, de 3 nm de *cap layer* e 1,5 s de tempo de deposição dos QDs, com mesma magnificação e escala, mudando lateralmente a região observada: (a) região com crescimento uniforme da amostra; (b) região com defeitos a partir da terceira camada de QDs e *cap layer*; (c) região com defeitos a partir da segunda camada de QDs e *cap layer*; (d) região com defeitos a partir da primeira camada de QDs e *cap layer*. Estes defeitos, quanto aparecem, se propagam até a superfície.

Quanto ao efeito sobre o dispositivo final da distribuição bimodal de tamanhos dos QDs, sabe-se que é preferível ter QDs homogêneos com uma distribuição de tamanhos com pequena variabilidade. Porém, não encontramos na literatura estudos que tenham feito este comparativo para células solares de banda intermediária com distribuição bimodal e distribuição uniforme de tamanhos de

QDs. Seria interessante, na ocasião do crescimento destes dispositivos, que um tempo de deposição para os QDs entre 2,4 s (com a distribuição bimodal avaliada) e 3,0 s (amostra que apresentou baixa eficiência a temperatura ambiente – Figura 65) possa ser avaliado visando a distribuição uniforme de tamanhos.

4.5

Estrutura Proposta

Baseados nos resultados obtidos e discutidos até aqui, escolhemos para as estruturas de célula solar as condições de crescimento das amostras I-4-1,5 e K-4-2,4, de 4 nm de espessura na *cap layer* e tempos de deposição de 1,5 s e 2,4 s. As amostras apresentam dois picos de PL associados aos pontos quânticos em 1,18 eV e em 1,28 eV e 1,3 eV (de acordo com a amostra) e acreditamos que estruturas crescidas com estas calibrações podem apresentar alta performance como célula solar de banda intermediária.

No Capítulo 3 foi apresentado o projeto da célula solar de referência e da célula solar de banda intermediária, com os materiais e dopagens adequados para camadas importantes da estrutura, como janela, *back surface field* e camada de contato. Além destas camadas, foram estudadas as *field damping layers* em diversas simulações para obter a melhor configuração de dopagem e espessuras para o par. Chegamos finalmente ao par de *field damping layers* composto pela FDL dopada tipo *n* com 70 nm de espessura e $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ de dopagem e pela FDL não dopada com 615 nm de espessura. Assim, propomos então as estruturas esquematizadas na Figura 76 e resumidas na Tabela 9.

Tabela 9 – Resumo das características das estruturas de células solares propostas neste trabalho.

Amostra	FDLs	QDs	Cap layer (nm)	Tempo de deposição (s)
REF-1	Não	Não	–	–
REF-2	Sim	Não	–	–
IBSC-1	Não	Sim	4	1,5
IBSC-2	Não	Sim	4	2,4
IBSC-3	Sim	Sim	4	2,4

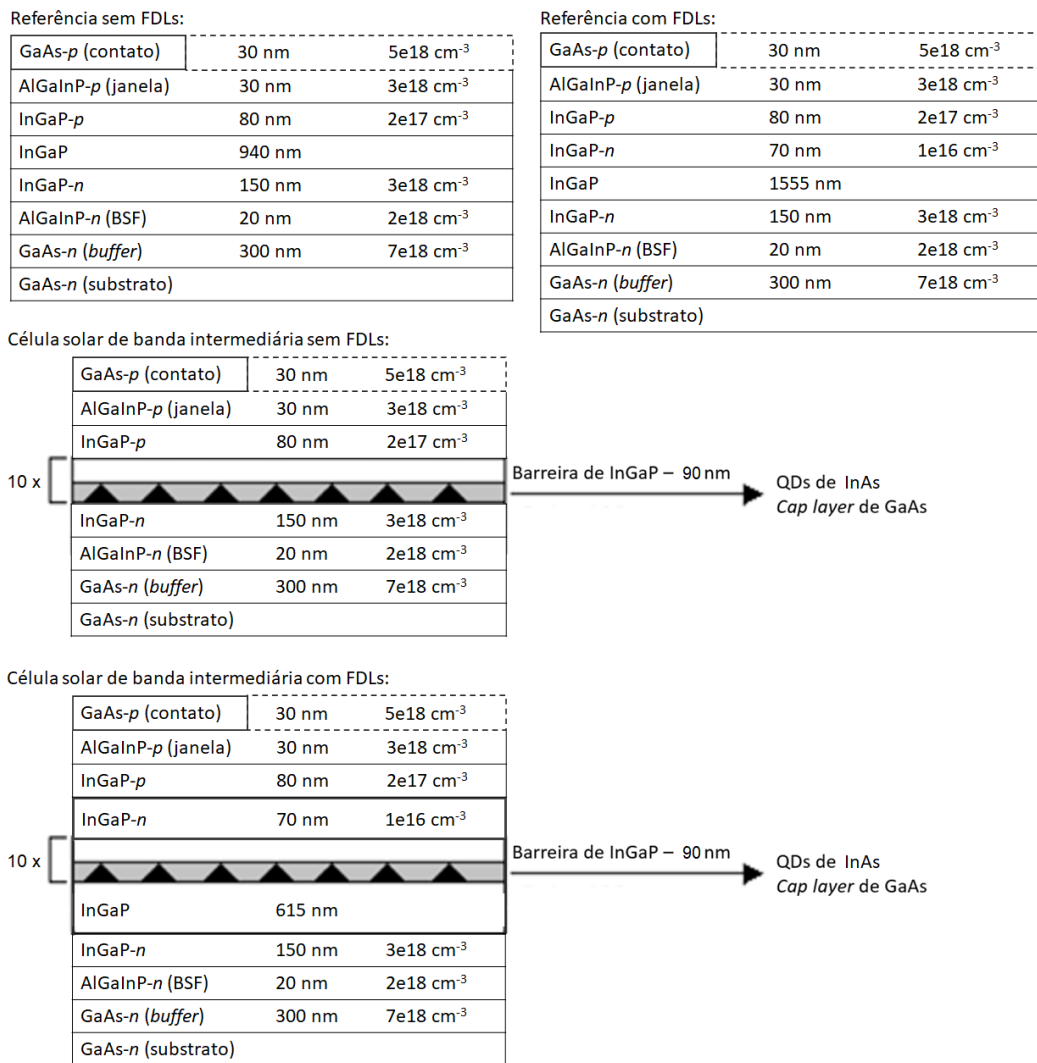


Figura 76 – Esquema das estruturas de célula solar propostas nesta tese.

Estas estruturas possuem as camadas já discutidas no Capítulo 3 e, nas amostras com QDs, possuem QDs com as condições de crescimento discutidas até agora neste Capítulo 4. Não conseguimos crescer InGaP desordenado diretamente, mas, como já mencionado, temos indícios de que as características escolhidas para os QDs foram capazes de desordenar as barreiras crescidas entre as camadas de QDs e *cap layers*.

Nossa proposta consiste em cinco amostras. As amostras de células solares de referência são duas: a REF-1 **sem** o par de *field damping layers* e a REF-2, **com** o par de *field damping layers*. As amostras de células solares de banda intermediária são três: a IBSC-1, com 4 nm de espessura da *cap layer*, 1,5 s de tempo de deposição dos QDs e **sem** o par de *field damping layers*; a IBSC-2, com 4 nm de espessura da *cap layer*, 2,4 s de tempo de deposição dos QDs e **sem** o par de *field damping layers*;

e a IBSC-3, com 4 nm de espessura da *cap layer*, 2,4 s de tempo de deposição dos QDs e **com** o par de *field damping layers*.

Como também foi mencionado na Seção 3.1, acreditamos que as barreiras de 90 nm cada que utilizamos, que são mais espessas que as encontradas na literatura, já compensam suficientemente o efeito negativo do campo elétrico na região dos QDs. É por isso que nossa proposta de estruturas inclui células solares de referência e de banda intermediária com e sem o par de *field damping layers*, para fins de comparação.

Incluir estruturas com banda intermediária com duas configurações diferentes de crescimento dos QDs também visa comparar os efeitos de ambas as famílias de pontos quânticos para a banda intermediária. A amostra de menor tempo de crescimento possui maior quantidade de pontos menores, enquanto a de maior tempo de crescimento possui maior quantidade de pontos maiores. Além disso, discutimos na Seção 4.2.2 como o tempo de deposição altera o grau de ordenamento no InGaP. Será interessante poder comprovar essa hipótese também, bem como os seus efeitos na eficiência do dispositivo.

5 Conclusões

Apresentamos nesta tese estruturas que reúnem os progressos mais recentes da literatura para IBSCs, procurando compensar os problemas já conhecidos e discutidos das primeiras células solares deste tipo. As células que propomos apresentam as *field damping layers* que solucionam o efeito negativo do campo elétrico na região dos QDs ao permitir que estes estejam em uma região plana de potencial. Estas camadas foram calibradas através de cálculos e simulações para se ajustarem aos demais parâmetros.

Estudamos a possibilidade de incluir InGaP desordenado na nossa estrutura, que possui *gap* de 1,9 eV a temperatura ambiente e, portanto, está mais próximo da energia teórica ideal proposta para a matriz da célula solar de banda intermediária de 1,95 eV. Não conseguimos alcançar este objetivo para a estrutura inteira (através do crescimento de InGaP desordenado *bulk*), porém verificamos os efeitos da espessura da *cap layer* e do tempo de crescimento dos QDs sobre o desordenamento do InGaP depositado como barreira logo após esta camada. Verificamos que *cap layers* mais finas e QDs com menor tempo de deposição propiciam o desordenamento do material, pois há um excesso de In não consumido durante a nucleação dos QDs e a deposição do GaAs, que muda a estequiometria gasosa no reator durante o crescimento do InGaP, e provoca o desordenamento.

Estudamos a inclusão de uma camada fina de 1 nm de GaP para melhorar as interfaces entre a *cap layer* de GaAs e a barreira de InGaP e da barreira de InGaP e dos QDs de InAs. Apesar da conclusão de que é melhor não incluir esta camada na estrutura final, obtivemos dados importantes com as imagens de STEM e os mapas de EDS, como a correlação do aparecimento de ilhas de GaAs com as emissões de defeitos nos espectros de PL e a evidente incorporação de Ga nos QDs.

Por fim, estudamos QDs com ótima performance para serem usados a temperatura ambiente sem concentradores, comparando *cap layers* de tamanhos que variaram entre 3 e 9 nm e diferentes tempos de deposição dos QDs que variaram entre 1,5 e 3,5 s. As condições mais favoráveis para os QDs, com tempos de deposição de 1,5 s e 2,4 s e *cap layer* de 4 nm de espessura, foram escolhidas após correlações entre espectros de PL, imagens e dados obtidos de medidas de AFM, simulações com o *nextnano*.

Não foi possível crescer as estruturas finais das células solares, devido a problemas técnicos com uma bomba de vácuo do reator. Dada a pandemia do COVID-19 e baixos investimentos em Ciência e Tecnologia, não foi possível recuperar o equipamento a tempo do término desta tese. Porém, com este extenso estudo de todas as camadas necessárias através de cálculos, simulações, calibrações e experimentos, foi possível apresentar a proposta de cinco estruturas para as células solares, incluindo duas de referência e três de banda intermediária.

De acordo com dados contidos no artigo de revisão elaborado por I. Ramiro *et al* (3), espera-se que células solares com as características propostas apresentem figuras de mérito (I_{SC} , V_{OC} , FF e eficiência) bastante interessantes. Devido à matriz de InGaP, a célula solar deve contar com V_{OC} superior a 1,32 eV podendo alcançar até 1,44 eV (1; 2) e, devido à contribuição da banda intermediária, espera-se um aumento de pelo menos 5% na I_{SC} (3) quando comparado às demais IBSCs publicadas e podendo alcançar, em teoria, um aumento de até 50% devido à inclusão das *field damping layers* (26).

Finalmente, é difícil prever o efeito das resistências R_{SH} e R_S , porém analisando resultados já publicados de células de pontos quânticos de InAs em matrizes de GaAs e InGaP em que houve ganho na eficiência da célula, as resistências se mantiveram aproximadamente iguais para a célula de referência e para as IBSCs (16; 23; 3; 43).

Deixamos como sugestão de trabalhos futuros a conclusão do estudo para melhorar as interfaces da *cap layer* de GaAs com a barreira de InGaP bem como o crescimento e a avaliação das cinco estruturas completas propostas.

Referências

1. *Numerical Simulations and Modeling of GaInP Solar Cells*. **Or, A. B., Fuss-Kailuweit, P., Philipps, S. P., Fiedeler, U., Essig, S., Oliva, E., Dimroth, F., Bett, A. W.** Frankfurt : s.n., 2012. 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. pp. 150-155.
2. **Cunha, V. R.** Otimização de junção de topo de InGaP em células solares de junção tripla para aplicação espacial. *Dissertação de Mestrado*. Rio de Janeiro : Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2018.
3. **Ramiro, I., Marti, A., Antolin, E., Luque, A.** Review of Experimental Results Related to the Operation of Intermediate Band Solar Cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*. 2014, Vol. 4, 2, pp. 736-748.
4. **International Energy Agency.** *World Energy Outlook Special Report 2018: Energy and Climate Change*. Londres : s.n., 2018.
5. **Nordhaus, W. D.** Can we control carbon dioxide? *IIASA Internal Paper*. junho 1975, pp. 63-75.
6. **International Energy Agency.** *World Energy Outlook Special Report 2014: Energy and Climate Change*. Londres : s.n., 2014.
7. **Shockley, W. D. and Queisser, H. J.** Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*. 1960, Vol. 32, 3, pp. 510-519.
8. **Amer. Society for Testing Matls.** *Standard ASTM E490-00, Standard for Solar Constant and Air Mass Zero Solar Spectral Irradiance Tables*. West Conshocken PA : s.n., 2014.
9. —. *Standard ASTM G173-03, Standard Tables for References Solar Spectral Irradiance at* . West Conshocken PA : s.n., 2012.
10. **Sala, G. and Antón, I.** Photovoltaic Concentrators. *LUQUE, A., HEGEDUS, S. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Reino Unido : John Wiley & Sons, 2011, pp. 402-451.
11. **Luque, A. and Martí, A.** Theoretical Limits of Photovoltaic Conversion and New-generation Solar Cells. *LUQUE, A., HEGEDUS, S. Handbook of*

Photovoltaic Science and Engineering. Reino Unido : John Wiley & Sons, 2011, pp. 130-168.

12. **Philipps, S. P., Dimroth, F., Bett, A. W.** High-Efficiency III–V Multijunction Solar Cells. [book auth.] A., Markvart, T., Castañer, L. McEvoy. *Practical Handbook of Photovoltaics*. Segunda edição. s.l. : Academic Press, 2012, ID-2, pp. 417-448.

13. **Luque, A. and Martí, A.** Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cells by Photon Induced Transitions at Intermediate Levels. *Physical Review Letters*. junho 1997, Vol. 78, pp. 5014-5017.

14. **Okada, Y., et al.** Intermediate band solar cells: Recent progress and future directions. *Applied Physics Reviews*. 2015, Vol. 2, pp. 021302-021349.

15. **De Vos, A.** Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar cells. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1980, Vol. 13, pp. 839-846.

16. **Blokhin, S. A., et al.** AlGaAs/GaAs Photovoltaic Cells with an Array of InGaAs QDs. *Semiconductors*. 2009, Vol. 43, pp. 514-518.

17. **Shockley, W. and Read Jr., W. T.** Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Physical Review*. 1923, Vol. 87, 5, pp. 835-842.

18. **Auger, P.** Sur les rayons β secondaires produits dans un gaz par des rayons X. 1923, Vol. 177, pp. 337-340.

19. **Hall, R. N.** Electron-Hole Recombination in Germanium. *Physical Review*. 1952, Vol. 87, p. 387.

20. **Green, M. A.** Accuracy of Analytical Expressions for Solar Cell Fill Factors. *Solar Cells*. v. 7. 1982, pp. 337-340.

21. **Friedman, D. J., Olson, J. M. and Kurtz, S.** High-efficiency III–V Multijunction Solar Cells. *LUQUE, A., HEGEDUS, S. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Reino Unido : John Wiley & Sons, 2011, pp. 314-364.

22. **Sugiura, H., et al.** Double Heterostructure GaAs Tunnel Junction for a AlGaAs/GaAs Tandem Solar Cell. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1988, Vol. 27, 2, pp. 269-272.

23. **Luque, A., Martí, A. and Ramiro, A.** Review of Experimental Results Related to the Operation of Intermediate Band Solar Cells. *IEEE Journal Of Photovoltaics*. 2014, Vol. 4, 2, pp. 736-748.

24. **Luque, A. and Martí, A.** Intermediate Band Solar Cell: Progress Toward the Realization of an Attractive Concept. *Advanced Materials*. 2010, Vol. 22, pp. 160-174.
25. **Mott, N. F. F.** Metal-Insulator Transition. *Rev. Mod. Phys.* 1968, Vol. 40, 4, pp. 677-683.
26. **Martí, A., et al.** Elements of the design and analysis of quantum-dot intermediate band solar cells. *Thin Solid Films*. 2008, Vol. 516, 20, pp. 6716-6722.
27. **Ramiro, I., et al.** Experimental demonstration of the effect of field damping layers in quantum-dot intermediate band solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2015, Vol. 140, pp. 299-305.
28. *Strain considerations for the design of the quantum dot intermediate band solar cell in the $In_xGa_{1-x}As/AlyGa_{1-y}As$ material system.* **Cuadra, L., et al.** Munique : s.n., 2001, European Photovoltaic Solar Energy Conference, Vol. 17, pp. 98-101.
29. **Olson, J. M., et al.** Ultralow recombination velocity at $Ga_{0.5}In_{0.5}P/GaAs$ heterointerfaces. *Applied Physics Letters*. 1989, Vol. 55, p. 1028.
30. **Dharmarasu, N., et al.** High-radiation-resistant InGaP, InGaAsP and InGaAs solar cells for multijunction solar cells. *Applied Physics Letters*. 2001, Vol. 79, p. 2399.
31. **Stringfellow, G. B.** The importance of lattice mismatch in the growth of $GaxIn_{1-x}P$ epitaxial crystals. *Journal of Applied Physics*. 1972, Vol. 43, p. 3455.
32. **Phillips, B. A., et al.** Mechanism for CuPt-type ordering in mixed III-V epitaxial layers. *Journal of Crystal Growth*. 1994, Vol. 140, pp. 249-263.
33. **Gomyo, A., Kobayashi, K., Kawata, S., Hino, I., Suzuki, Yuasa, T.** Studies of $GaxIn_{1-x}P$ layers grown by metalorganic vapor phase epitaxy; effects of V/III ratio and growth temperature. *Journal of Crystal Growth*. 1986, Vol. 77, pp. 367-373.
34. **Su, L. C., Ho, i. H. and Stringfellow, G. B.** Effects of substrate misorientation and growth rate on ordering in GaInP. *Journal of Applied Physics*. 1994, Vol. 75, p. 5135.

35. **Zorn, M., et al.** Correlation of InGaP (001) surface structure during growth and bulk ordering. *Physics Review B*. 1999, Vol. 60, p. 8185.
36. **Suzuki, T., et al.** Band-gap energy anomaly and sublattice ordering in GaInP and AlGaInP grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *Journal of Applied Physics*. 1988, Vol. 27, p. 2098.
37. **Mcdermott, B. T., et al.** Atomic layer epitaxy of GaInP ordered alloy. *Applied Physics Letters*. 1990, Vol. 56, 1172.
38. **ELIS, University of Gent.** *Simulation programme SCAPS-1D for thin film solar cells*. 2018.
39. **Birner, S., et al.** Nextnano: General purpose 3-D simulations. *IEEE Trans. Electron Devices* 54. 2007, pp. 2137-2142.
40. **Cardona, M., Pollak, F. H.** Energy-Band Structure of Germanium and Silicon: The k.p Method. *American Physical Society*. 2, 1966, Vol. 142, pp. 530-543.
41. **DeLong, M. C., Mowbray, D. J., Hogg, R. A. et al.** Band gap of “completely disordered” Ga_{0.52}In_{0.48}P. *Applied Physics Letters*. 1995, Vol. 66, 23, pp. 3185-3187.
42. **Kurtz, S. R., Olson, J. M., Kibbler, A.** Effect of growth rate on the band gap of Ga_{0.5}In_{0.5}P. *Applied Physics Letters*. 1990, Vol. 57, 18, pp. 1922-1924.
43. **Weiner, E. C., Jakomin, R., Micha, D. N., Xie, H., Su, P.-Y., Pinto, L. D., Pires, M. P., Ponce, F. A., Souza, P. L.** Effect of capping procedure on quantum dot morphology: Implications on optical properties and efficiency of InAs/GaAs quantum dot solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2018, Vol. 178, pp. 240-248.
44. **Wie, C. R.** High resolution X-ray diffraction characterization of semiconductor structures. *Materials Science and Engineering*. 1994, Vol. R13, pp. 1-56.
45. **Wei, S.-H, Zunger, A.** Optical properties of zinc-blende semiconductor alloys: Effects of epitaxial strain and atomic ordering. *Physical Review B*. 1994, Vol. 49, 20, pp. 14337-14351.

46. **Novák, J., Hasenöhrl, S., Alonso, M. I., Garriga, M.** Influence of tensile and compressive strain on the band gap energy of ordered InGaP. *Applied Physics Letters*. 2001, Vol. 79, 17, pp. 2758-2760.

47. **Gracia, J. M., Silveira, J. P. and Briones, F.** Strain relaxation and segregation effects during self-assembled InAs quantum dots formation on GaAs. *Appl. Phys. Lett.* 2000, Vol. 77, p. 409.

48. *Estudo da interface InGaP/GaAs para aplicação em dispositivos optoeletrônicos.* **Costa, C. S.** Rio de Janeiro : UFRJ, 2018. JICTAC.

49. **Knauer, A., Krispin, P., Balakrishnan, V. R., Kissel, H., Weyers, M.** Interlayer formation due to group V-hydride stabilization during interruptions of MOVPE growth of InGaP. *Semiconductor Science and Technology*. 2004, Vol. 19, pp. 680-684.

50. **Mazuelas, A., González, L., Ponce, F. A., Tapfer, L., Briones, F.** Critical thickness determination of InAs, InP and GaP on GaAs by X-ray interference effect and transmission electron microscopy. *Journal of Crystal Growth*. 1993, Vol. 131, pp. 465-469.

51. **Takahei, K., Taguchi, A.** Photoluminescence-excitation analysis of Er-doped GaAs grown by metalorganic vapor phase deposition. *Journal of Applied Physics*. 1995, Vol. 77, 4, pp. 1735-1740.

52. **Shanabrook, B. V., Klein, P. B., Swiggard, E. M., Bishop, S. G.** Photoluminescence and photoluminescence excitation spectroscopy of the EL2 emission band in GaAs. *Journal of Applied Physics*. 1983, Vol. 54, 1, pp. 336-340.

53. **Yu, P. W.** Photoluminescence excitation of the 0.77-eV emission in undoped semi-insulating GaAs. *Physical Review B*. 1984, Vol. 29, 4, pp. 2283-2285.

54. **Roca, R. C., Fukui, K., Mizuno, H., Suzuki, M., Kamiyaa, I.** Below-bandgap photoluminescence from GaAs substrates induced by pre-MBE-growth treatments. *AIP Advances*. 2019, Vol. 9, p. 075208.

55. **Xu, Z. Y., et al.** Carrier relaxation and thermal activation of localized excitons in self-organized InAs multilayers grown on GaAs substrates. *Physical Review B*. 1996, Vol. 54, 16, pp. 11528-11531.

56. **Mellor, A., Luque, A., Tobias, I., Marti, A.** The influence of quantum dot size on the sub-bandgap intraband photocurrent in intermediate band solar cells. *Applied Physics Letters*. 2012, Vol. 101, p. 133909.

57. **Anders, S., Kim, C. S., Klein, B., Keller, M. W., Mirin, R. P.** Bimodal size distribution of self-assembled In_xGa_{1-x}As quantum dots. *Physical Review B*. 2002, Vol. 66, p. 125309.

58. **Franchello, F., Souza, L. D., Laureto, E., Quivy, A. A., Dias, I. F. L., Duarte, J. L.** Influence of bimodal distribution and excited state emission on photoluminescence spectra of InAs self-assembled quantum dots. *Journal of Luminescence*. 2013, Vol. 137, pp. 22-27.

59. **Jung, S. I., Yeo, H. Y., Yun, I., Leem, J. Y., Han, I. K., Kim, J. S., Lee, J. I.** Photoluminescence study on the growth of self-assembled InAs quantum dots: Formation characteristics of bimodal-sized quantum dots. *Physica E*. 2006, Vol. 33, pp. 280-283.

60. **Kissel, H., Müller U., Walther, C., Masselink, W. T.** Size distribution in self-assembled InAs quantum dots on GaAs (001) for intermediate InAs coverage. *Physical Review B*. 2000, Vol. 62, 11, pp. 7213-7218.

61. **Lee, H., Lowe-Webb, R., Johnson, T. J., Yang, W., Sercel, P. C.** Photoluminescence study of in situ annealed InAs quantum dots: Double-peak emission associated with bimodal size distribution. *Applied Physics Letters*. 1998, Vol. 73, 24, pp. 3556-3558.

62. **Brown, M. S. and Arnold, C. B.** Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification. [book auth.] K. Sugioka et al. *Laser Precision Microfabrication*. Berlin : Springer, 2010.

63. **Stranski, I. N. and Krastanow, L.** Abhandlungen der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse IIb. *Akademie der Wissenschaften Wien*. 1938, Vol. 146, p. 1938.

64. **Wasilewski, Z. R. and Mccaffrey, J. P.** Size and shape engineering of vertically stacked self-assembled quantum dots. *Journal of Crystal Growth*. 1999, Vol. 201, pp. 1131-1135.

65. **Zanette, I. S.** *Introdução a Microscopia de Força Atômica*. s.l. : Livraria da Física, 2010.

66. **Sanchez, J. T., Coppola, H. R. and Reig, G. A.** *Nanoestructuras semiconductoras: fundamentos y aplicaciones*. s.l. : CYTED, 2003.

67. **Rosero, J. E. R.** Caracterização Óptica e Morfológica de Pontos Quânticos de InAs. *Dissertação de Mestrado*. Rio de Janeiro : Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2015.

68. **Williams, D. B. and Carter, C. B.** *Transmission electron microscopy*. Nova Iorque : Springer, 2009.

69. **Datas, A., et al.** Intermediate Band Solar Cell with Extreme Broadband Spectrum Quantum Efficiency. *Physical Review Letters* v. 114. 2015, pp. 157701-157704.

70. *Temperature dependent and time-resolved photoluminescence studies of InAs self-assembled quantum dots with InGaAs strain reducing layer structure.* **Kong, L., et al.** 2009, Journal of Applied Physics, Vol. 106, p. 013512.

71. **Forbes, D. V., Podell, A. M., Slocum, M. A., Polly, S. J., Hubbard, S. M.** OMVPE of InAs quantum dots on an InGaP surface. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2013, Vol. 16, 4, pp. 1148-1153.

72. **Grubbs, E. K., Moore, J., Bermel, P. A.** Photoluminescence Excitation Spectroscopy Characterization of Surface and Bulk Quality for Early-Stage Potential of Material Systems. *IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. 46th, 2019.

73. **Tsang, W. T., Schubert, E. F., Chu, S. N. G., Tai, K., Sauer, R.** Ga_{0.47}In_{0.53}As/InP superlattices grown by chemical beam epitaxy: Absorption, photoluminescence excitation, and photocurrent spectroscopies. *Applied Physics Letters*. 1987, Vol. 50, 9, pp. 540-542.

74. **Ueda, O., Takikawa, M., Komeno, J., Umebu, I.** Atomic Structure of Ordered InGaP Crystals Grown on (001)GaAs Substrates by Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1987, Vol. 26, 11, pp. 1824-1827.

75. **Berdebes, D., Bhosale, J., Montgomery, K. H., Wang, X., Ramdas, A. K., Woodall, J. M., Lundstrom, M. S.** Photoluminescence Excitation Spectroscopy for In-Line Optical Characterization of Crystalline Solar Cells. *IEEE JOURNAL OF PHOTOVOLTAICS*. 2013, Vol. 3, 4.

76. **Arrhenius, S.** Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1889, Vol. 4U, pp. 96-116.

77. **Brusaferrri, L., et al.** Thermally activated carrier transfer and luminescence line shape in self-organized InAs quantum dots. *Applied Physics Letters*. 1996, Vol. 69, 22, pp. 3354-3356.

78. **Dai, Y. T., et al.** Temperature dependence of photoluminescence spectra in InAs/GaAs quantum dot superlattices with large thicknesses. *Journal of Applied Physics*. 1997, Vol. 82, 9, pp. 4489-4492.

79. **Jiang, W. H., et al.** Anomalous temperature dependence of photoluminescence from InAs quantum dots. *Journal of Applied Physics*. 2000, Vol. 88, 5, pp. 2529-2532.

80. **Li, Q., Xie, M. H. and Tong, S. Y.** Origin of the 'S-shaped' temperature dependence of photoluminescent peaks from semiconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2005, Vol. 17, 30, p. 4853.

81. **Lubyshev, D. I., et al.** Exciton localization and temperature stability in self-organized InAs quantum dots. *Applied Physics Letters*. 1996, Vol. 68, 2, pp. 205-207.

82. **Marzin, J.-Y., et al.** Photoluminescence of Single InAs Quantum Dots Obtained by Self-Organized Growth on GaAs. *Physics Review Letters*. 1994, Vol. 73, p. 716.

83. **Sugaya, T., et al.** InGaP-based InGaAs quantum dot solar cells with GaAs spacer layer fabricated using solid-source molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*. 2012, Vol. 101, p. 133110.

84. **Varshni, Y. P.** Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica*. 1967, Vol. 34, pp. 149-154.

Anexo I

Técnicas Experimentais

A.1

Crescimento das amostras

Os semicondutores III-V possuem características que os tornam convenientes como matéria prima para células solares. Uma grande variedade destes materiais possui *gaps* diretos e com altos coeficientes de absorção na faixa de 0,7 eV a 2 eV para células fotovoltaicas. A possibilidade de dopar esses materiais tipo *n* e tipo *p* consiste em uma tecnologia já madura, e estruturas complexas feitas com esses materiais podem ser crescidas com alta qualidade cristalina. Como resultado, as células III-V são as que possuem as maiores eficiências dentre todos os materiais para este tipo de célula.

Um dos métodos de se obter tais estruturas é pelo crescimento epitaxial em um reator MOVPE (*Metal Organic Vapour Phase Epitaxy*). A palavra epitaxia vem do grego e significa “arranjo sobre”, ou seja, um crescimento epitaxial consiste em formar finas camadas de nanômetros ou micrometros sobre substratos cristalinos, seguindo sua estrutura e orientação, camada atômica por camada atômica. O princípio de crescimento epitaxial MOVPE baseia-se na injeção de precursores hidretos e metalorgânicos sob a forma gasosa em uma câmara com temperatura e pressão controladas. Estes gases se decompõem, reagem entre si e depositam os radicais metálicos sobre um substrato ocupando posições na rede cristalina seguindo o seu parâmetro de rede. O processo exige rigorosas medidas de segurança por utilizar gases altamente tóxicos, mas ao mesmo tempo permite boa reprodutibilidade e alto controle sobre composição e espessura do material crescido. A Figura 77 mostra a câmara de um reator MOVPE onde o crescimento epitaxial ocorre.

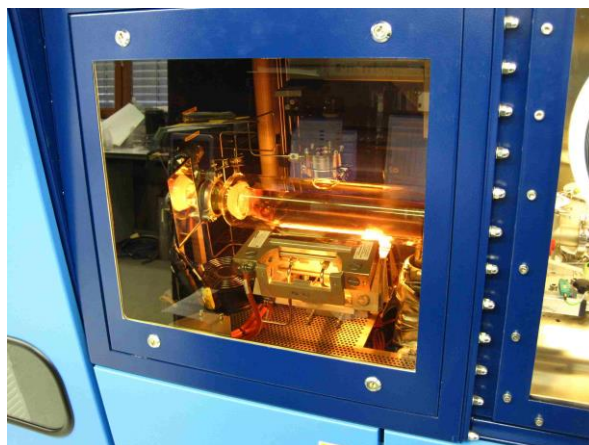


Figura 77 – Câmara do reator MOVPE encontrado no Laboratório de Semicondutores da PUC-Rio.

Em geral, os materiais III-V binários se cristalizam na forma *zinc-blende* em proporção 1:1 de átomos do grupo III e átomos do grupo V. Essa estrutura, como já foi mencionado no Capítulo 2, é formada por duas redes cúbicas de face centrada intercaladas e distantes uma da outra de um quarto da diagonal da célula unitária, similar à estrutura do diamante. A Figura 78 mostra uma célula unitária desta estrutura.

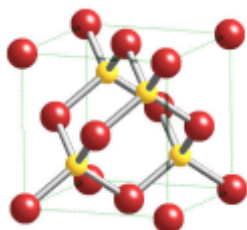


Figura 78 – Célula unitária da estrutura *zinc-blende*. Os átomos vermelhos são cátions como Ga, In e Al (grupo III) e os átomos amarelos são os ânions como As e P (grupo V).

O parâmetro de rede de cada material é determinado pela distância interatômica entre planos cristalinos e o casamento entre parâmetros de rede do material crescido e o substrato é um importante fator na existência ou não de defeitos como discordâncias na estrutura cristalina do material crescido. Na Figura 79 se apresenta o diagrama de parâmetros de rede de diversos materiais III-V com seus respectivos *gaps* e comprimentos de onda correspondente.

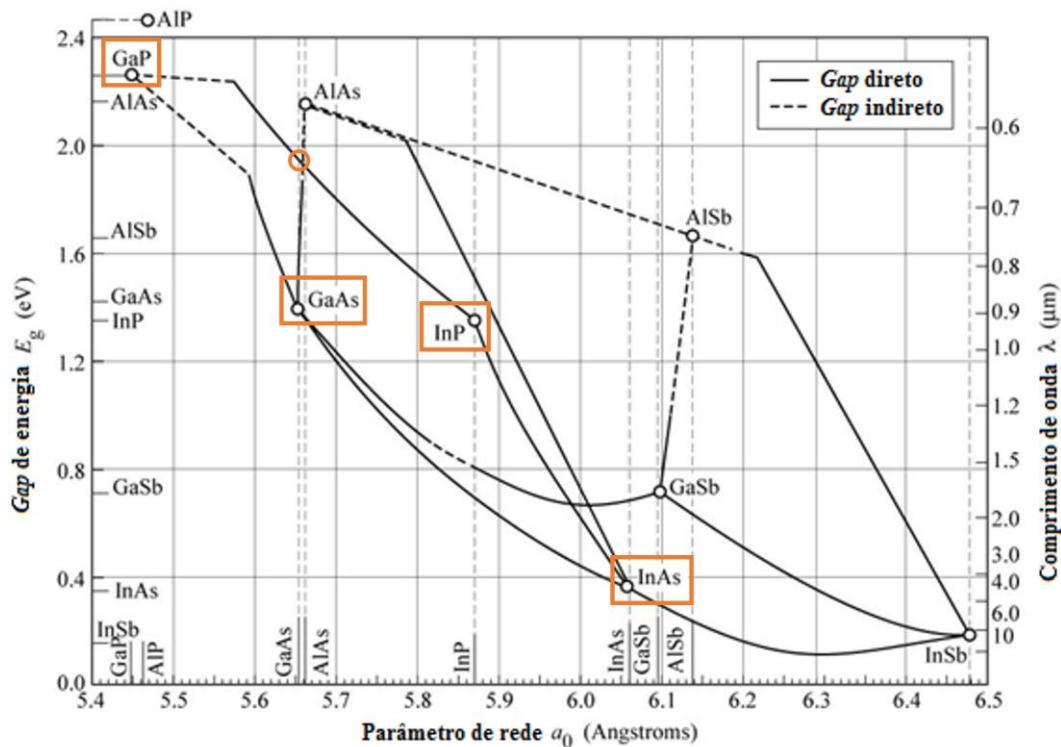


Figura 79 – Diagrama *gap* x parâmetro de rede para diversos materiais III-V a temperatura ambiente. Estão marcados com retângulos laranjas os materiais binários utilizados neste trabalho e o círculo laranja demarca a liga ternária que é a matriz utilizada para a célula solar. Fonte: trabalho não publicado de P. K. Tien na AT&T Bell Laboratories, 1988.

Com a epitaxia é possível obter nanoestruturas como poços, fios e pontos quânticos que diferem entre si pelo confinamento dos portadores de carga (uma, duas ou três dimensões respectivamente). Na estrutura de interesse para este trabalho, o ponto quântico (QD), as energias dos portadores de carga ficam quantizadas nas três direções do espaço e usualmente são crescidos pelo modo Stranski-Krastanow (63).

Este modo consiste no crescimento de monocamadas de um material com um parâmetro de rede maior (como o InAs) sobre outro menor (como o InGaP, usado como barreira neste trabalho) e este processo pode ser visto na Figura 80, que mostra as etapas de baixo para cima, na mesma direção do crescimento. O InAs ficará tensionado inicialmente, seguindo o parâmetro de rede do material sobre o qual está sendo depositado (etapa (a) da Figura 80). No entanto, esta tensão atingirá um limite e, ultrapassando-o, há a formação de “ilhas” tridimensionais auto-organizadas que podem ser vistas como uma camada de pontos quânticos, como é mostrado na etapa (b).

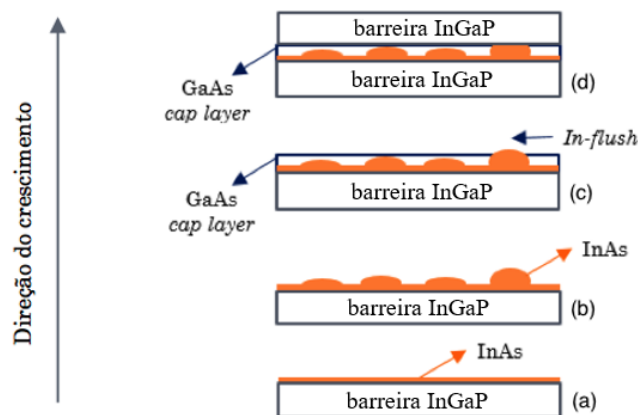


Figura 80 – Crescimento dos pontos quânticos para as amostras deste trabalho.

As amostras para este trabalho possuem pontos quânticos de InAs em uma matriz de $\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,52}\text{P}$ e foram crescidas segundo este modo. Após o crescimento dos pontos quânticos de InAs, foi crescida a camada de recobrimento, ou *cap layer*, de GaAs à mesma temperatura de crescimento dos pontos quânticos (etapa (c) da Figura 80).

Quando a espessura da camada de recobrimento desejada foi atingida, a técnica de *In-flush* utilizada é adotada (64). Ela consiste em aumentar a temperatura do valor usado para o crescimento dos pontos quânticos ($490\text{ }^{\circ}\text{C}$) até o valor usado para o crescimento da barreira de InGaP ($675\text{ }^{\circ}\text{C}$) e manter estabilizado nesta temperatura. Esta técnica tem como objetivo deixar a superfície mais lisa e uniforme, “cortando” o topo dos pontos quânticos mais altos e consequentemente diminuindo suas alturas até a altura correspondente à espessura da *cap layer*. Tal técnica pode transformar a geometria dos pontos, que terão aparência de discos (ou lentes truncadas) ou carretéis em vez de lentes. Após o *In-flush*, o InGaP para a camada da barreira foi crescido nesta temperatura de $675\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 80, etapa (d)) e este ciclo de crescimento de pontos e de barreira foi repetido 4 vezes, finalizando com uma camada de QDs descobertos.

Diversas amostras foram crescidas com a estrutura observada na Figura 81. As amostras foram então analisadas para a calibração dos pontos quânticos e das demais camadas da estrutura completa da célula solar. Os efeitos destas condições de crescimento foram estudados com as técnicas de microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de transmissão, catodoluminescência e fotoluminescência, que serão apresentadas nas seções a seguir.

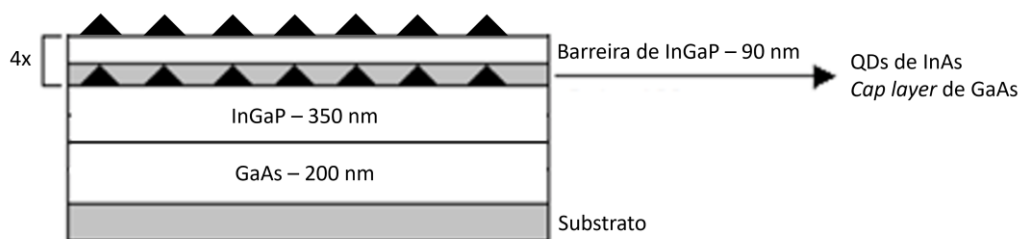


Figura 81 – Estrutura das amostras de calibração estudadas neste trabalho.

A.2

Microscopia de Força Atômica (AFM)

O microscópio de força atômica faz parte da categoria de microscópios conhecidos como “Scanning Probe Microscopes” (SPM), os quais geram imagens ao reagir com o material. O AFM opera pela detecção das forças intermoleculares entre uma ponteira e uma amostra.

Os SPMs são compostos por uma ponteira ou agulha e uma base piezo elétrica, controlados por um software especializado. A ponteira é o componente mais importante, pois sua qualidade é o que permite atingir resoluções da ordem de angstroms. O AFM forma um mapa de distribuição de forças entre a ponta e a amostra que representam a topologia da amostra, com resolução nanométrica. Um aspecto importante é que a amostra não é afetada fisicamente pelo AFM durante as varreduras (medida não-destrutiva), permitindo a repetição das medições e o uso da amostra para outros experimentos.

Existem diversos modos de operação do AFM: contato, contato intermitente “*tapping*” e não contato (65). O princípio de funcionamento, porém, é o mesmo e consiste na medição com um braço (cantiléver), no qual em sua extremidade é fixada uma ponteira ou agulha. Um laser é focalizado na extremidade do cantiléver e refletido para um fotossensor. Deflexões no cantiléver podem ser lidas analisando a posição onde o laser incide sobre o fotossensor. Essa deflexão é gerada por forças de atração ou repulsão entre a ponta e a superfície enquanto a ponteira se move pela amostra. A varredura na superfície é feita em duas dimensões (x e y). As informações de todas as medições são enviadas para um computador que formará a imagem mediante um software específico. A Figura 82 apresenta o esquemático de um AFM.

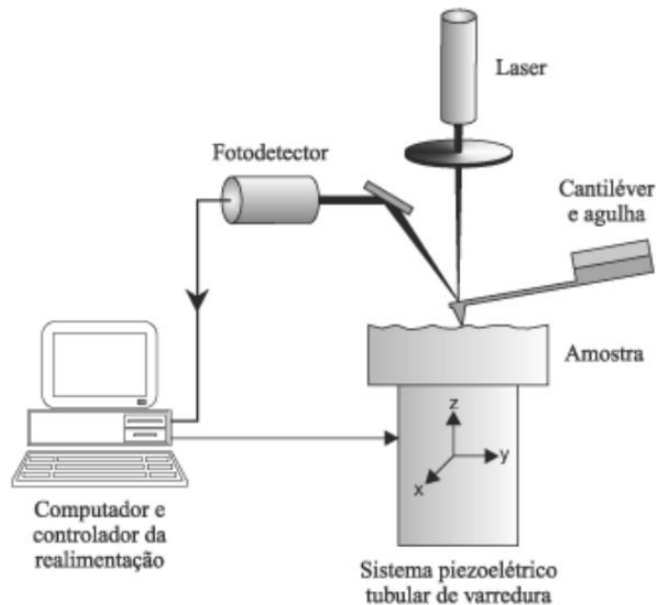


Figura 82 – Esquemático do princípio de funcionamento do AFM.

Para melhor entender a diferença entre os modos de contato, contato intermitente e de não contato, se mostra na Figura 83 a função de força entre a ponteira e a amostra em função da distância entre elas. Pode-se observar que quando a distância entre a ponteira e a amostra é muito pequena, existe uma força de repulsão entre elas. Esta força de repulsão vai diminuindo conforme se separam até chegar ao eixo de força nula. Se a separação continua aumentando, a ponteira e a amostra experimentam uma força atrativa entre elas que aumenta até alcançar o valor máximo de atração. Se continua aumentando a separação, a força atrativa começa a diminuir tangenciando o eixo de força nula.

No modo contato, a ponta faz a varredura sobre a superfície da amostra, aplicando uma força constante e sem elevar a ponta da superfície. A força aplicada está relacionada com a deflexão da ponta mediante a constante de força do cantiléver. Portanto, trabalhar em uma determinada deflexão constante é trabalhar a uma força constante, pois são proporcionais. Assim, se fixa uma deflexão de trabalho e durante a medida o cantiléver sobe e desce (em z) para manter uma deflexão constante. O movimento vertical do cantiléver permite obter uma imagem topográfica da amostra que geralmente é chamada como imagem das alturas.

No modo de contato intermitente, se aplica um sinal senoidal, fazendo oscilar a ponta na sua frequência de ressonância. As varreduras se efetuam numa amplitude de oscilação constante, denominada amplitude de trabalho. O cantiléver sobe e

desce (em z) para manter essa amplitude constante a todo instante. O movimento vertical do cantiléver proporciona a imagem das alturas e um sistema de realimentação mantém a oscilação do sistema constante (66).

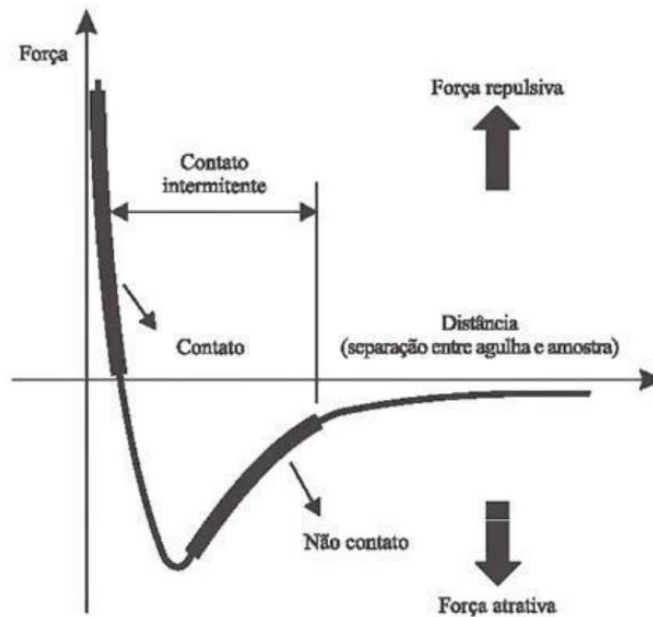


Figura 83 – Energia potencial da interação entre dois objetos em função da distância.

No modo de não contato, também se aplica uma onda senoidal fazendo oscilar a ponta muito perto da superfície, mas sem chegar a fazer contato com a amostra. Quando a ponta oscilante passa por diferentes alturas, isso acaba gerando uma variação na frequência de oscilação. Essa variação pode ser monitorada de duas maneiras: amplitude ou fase constante, subindo ou descendo o cantiléver para manter um desses 2 parâmetros constante, além de manter a frequência constante.

As imagens de AFM para este trabalho foram obtidas pelo aluno de doutorado Felipe Lemos em colaboração com o Departamento de Física da PUC-Rio no microscópio tipo Veeco MultiMode V AFM sob os cuidados do professor Rodrigo Prioli e pela pesquisadora Clara Almeida do INMETRO no microscópio sob seus cuidados. As medidas foram efetuadas em modo de não contato a 100 kHz de frequência.

As imagens, normalmente com área de 4 e 9 μm^2 , foram posteriormente analisadas com um software desenvolvido em Matlab que automatiza o uso do software livre Fiji para reconhecer a base de cada QD e melhor segmentar os QDs. Este software foi desenvolvido por J. E. R. Rosero em sua dissertação de mestrado (67).

A.3

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O microscópio eletrônico de transmissão é uma ferramenta poderosa para o estudo da morfologia e cristalinidade de diferentes materiais. Um feixe eletrônico paralelo de alta energia incide sobre uma amostra fina, da ordem de no máximo dezenas de nanômetros de espessura, e as interações entre os átomos da amostra e os elétrons do feixe fornecem informações da qualidade cristalina, de discordâncias e das dimensões das estruturas. O MET pode então ser usado para estudar o crescimento epitaxial, a composição e os defeitos do semicondutor crescido, além da quantidade, formato, tamanho e densidade de pontos, fios e poços quânticos.

O princípio de funcionamento do MET é similar ao de um microscópio óptico de transmissão, mas, uma vez que o comprimento de onda dos elétrons a altas energias é muito menor que o da luz visível, a resolução alcançada por imagens de MET é muito melhor, revelando detalhes em nível atômico. Na Figura 84, pode-se ver um esquemático deste experimento.

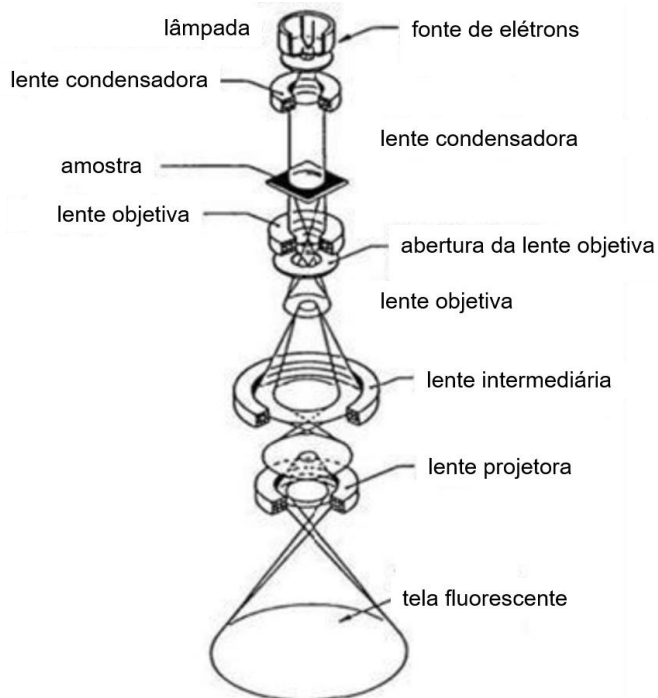


Figura 84 – Esquemático de um MET descrevendo o caminho do feixe eletrônico. Fonte: manual JEOL 2000FX.

O feixe proveniente da fonte de elétrons é tornado em um feixe paralelo, fino e coerente através de lentes condensadoras, restringido por uma abertura. O feixe

atinge a amostra e parte é transmitida de acordo com sua espessura e transparência aos elétrons. A parte transmitida é focada, por sua vez, por lentes objetivas em uma imagem na tela fluorescente ou em uma câmera do tipo *charge coupled device* (CCD). Fendas opcionais podem ser usadas para realçar o contraste ao bloquear elétrons difratados e a imagem é então passada através de lentes intermediárias e projetoras. Em campo claro, as áreas escuras da imagem representam as áreas da amostra que uma menor quantidade de elétrons foi transmitida através dela, enquanto áreas mais claras da imagem representam áreas da amostra através da qual mais elétrons foram transmitidos (68).

Finalmente, a preparação da amostra para o uso no MET é em si crítica. Ela deve ser fina o suficiente para permitir a transmissão de elétrons e técnicas como o afinamento por feixe de íons ou *ion mill* podem ser empregadas para tal. Esta técnica consiste no bombardeio de um feixe de íons (Ar ou He, por exemplo) acelerado com uma alta tensão elétrica sobre a superfície da amostra afinando-a. Por este motivo, o preparo das amostras para medidas de MET é destrutivo.

Para este trabalho, as amostras foram preparadas por um polimento mecânico seguido de *ion milling* com Ar, a uma tensão de 2 kV e 77 K. As imagens que serão apresentadas na Seção 4.2 do Capítulo 4 foram geradas em um JEOL ARM 200 STEM com corretor de anomalias, em uma colaboração com o professor Fernando Ponce e o aluno de doutorado Po-Yi Su da Universidade Estadual do Arizona (ASU). As demais imagens apresentadas foram geradas em um FEI Titan Cs corrected 80-330, também com corretor de anomalias. As imagens geradas neste último foram obtidas em colaboração com a equipe do pesquisador e doutor Braulio Soares Archanjo no INMETRO.

Com este segundo equipamento também foi possível obter os mapas de EDS (**E**nergy **D**ispersive **X**-ray **S**pectroscopy) que serão mostrados na Seção 4.3. Esta análise de EDS é uma ótima ferramenta para medir a composição química da amostra medida ponto a ponto e é possível com um detector de raios X acoplado ao MET, que então opera no modo de difração.

Este modo difere do anterior por concentrar o feixe eletrônico que passa pela amostra com uma lente objetiva para ser coletado em um ponto pelo detector de raios X (68). Cada elemento químico possui um espectro de raio X característico que pode ser usado para identificá-lo e quando o feixe do MET interage com a amostra,

a emissão desses raios X é estimulada e detectada. A intensidade relativa entre os picos de raio X em um espectro também permite quantificar as concentrações dos elementos químicos de um material.

A.4

Catodoluminescência (CL)

A catodoluminescência é a emissão de fótons por um material que é bombardeado por um feixe de elétrons de alta energia. Este feixe é produzido por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) e a emissão é interpretada através de um espectrômetro e uma fotomultiplicadora. Os resultados da CL de um material são bastante precisos espacialmente devido ao diâmetro do feixe ser da ordem de nanômetros e à variação de intensidade deste feixe corresponder a diferentes profundidades no material, produzindo resultados com uma resolução muito alta, de 1 a 10 nm. Assim, a CL pode dar informações sobre o *gap* do material e defeitos que a estrutura cristalina da amostra possa apresentar. A técnica não precisa de contato na superfície da amostra e não é destrutiva.

As propriedades ópticas das camadas de InGaP foram estudadas em um sistema cujo espectrômetro possuía uma grade de difração com 1200 linhas/mm e cuja fotomultiplicadora era de GaAs em tubo. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente de 298 K em uma área de aproximadamente 20 μm^2 , com tensão de 3 kV e corrente de 7 nA.

Estas medidas, assim como as de MET e STEM apresentadas na Seção A.3, foram obtidas em uma colaboração com o professor Fernando Ponce e o aluno de doutorado Po-Yi Su da Universidade Estadual do Arizona (ASU).

A.5

Fotoluminescência (PL)

A fotoluminescência é uma técnica de análise óptica não destrutiva de um material. Similar a catodoluminescência, ao invés de um feixe de elétrons, um feixe de luz incide sobre o semicondutor e provoca a excitação eletrônica, gerando emissão espontânea de luz. A caracterização por fotoluminescência fornece informações do *gap* e de níveis eletrônicos no caso de materiais nanoestruturados.

Além disso, o espectro de PL pode ser usado para identificar níveis de impurezas e defeitos cristalinos da amostra. A Figura 85 mostra o esquema da montagem utilizada para medir o espectro de fotoluminescência das amostras deste trabalho.

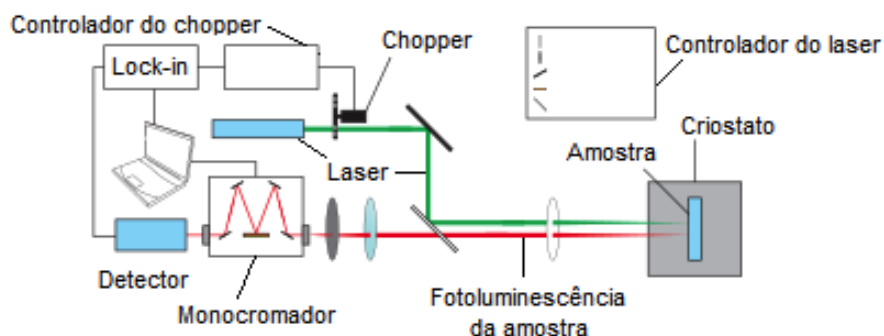


Figura 85 – Esquemático da montagem para medir o espectro de fotoluminescência.

O feixe emitido pelo laser – Matchbox da Integrated Optics, 500 mW, comprimento de onda de 532 nm – passa por um *chopper* a fim de modulá-lo em uma frequência escolhida e é focalizado sobre a amostra através de um jogo de espelhos, filtros e lentes. A amostra está dentro de um criostato, sob vácuo e resfriada a uma temperatura mínima de 15 K. A emissão de PL da amostra é direcionada para o monocromador também por um jogo de filtros e lentes. O monocromador, cujas grades possuem 600 linhas/mm, varre o espectro ao longo de uma faixa de comprimentos de onda, deixando passar um comprimento de onda por vez. Este sinal é convertido em sinal elétrico por um detector de germânio (ou uma fotomultiplicadora de Si), repassado para o *lock-in* e para o computador para ser analisado.

Especificamente para o nosso trabalho, um material com banda intermediária deve apresentar um espectro de luminescência característico devido à existência de três níveis de Fermi distintos. Estes níveis de Fermi devem ser as energias onde estão os picos de maior intensidade no espectro de PL e são relativos às energias E_G e E_H da Figura 18. A E_L , por ser muito pequena, necessita de outras técnicas para ser medida (69).

Já para as medidas de espectros de PL variando a cor do feixe incidente, a montagem esquematizada na Figura 86 foi utilizada. As diferenças consistem em ter dois monocromadores e utilizar uma lâmpada incandescente como fonte luminosa, concentrada com duas lentes na entrada do primeiro monocromador a fim de selecionar a energia incidente sobre a amostra.

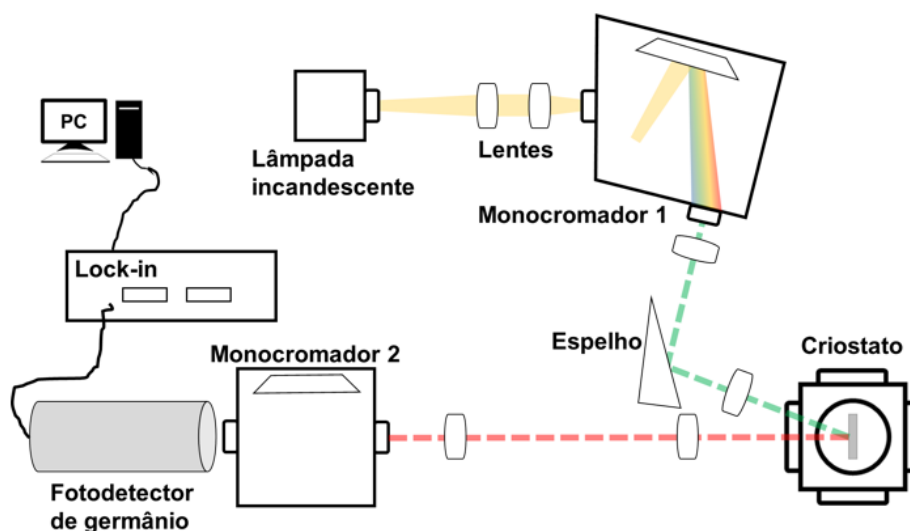


Figura 86 – Esquemático da montagem no LabSem para medir o espectro de fotoluminescência de excitação.

O feixe monocromático que sai deste primeiro monocromador é direcionado para a amostra com o auxílio de um espelho e duas lentes. A amostra está dentro de um criostato, sob vácuo e resfriada a uma temperatura de 77 K. A emissão de fótons gerada pela amostra é então direcionada para um segundo monocromador através de filtros e lentes, da mesma maneira que a montagem esquematizada na Figura 85. Estes fótons são então convertidos em sinal elétrico por um detector de germânio (ou uma fotomultiplicadora de Si) e repassado para o *lock-in* e para o computador para ser analisado.