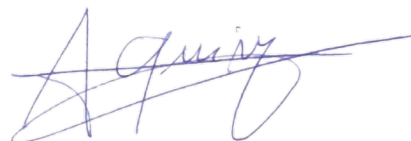


Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Cobertura de pontos quânticos de InAs pela técnica de epitaxia por migração aumentada

Victor Manuel Orlando Curbelo



Orientador: Prof. Dr. Alain André Quivy

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física
da Universidade de São Paulo, como requisito parcial para
a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alain André Quivy (Universidade de São Paulo)

Prof. Dr. Ronaldo Domingues Mansano (Universidade de São Paulo)

Prof. Dr. Anderson Kenji Okazaki (Laboratório Nacional de Nanotecnologia)

São Paulo
2023

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Curbelo, Victor Manuel Orlando

Cobertura de pontos quânticos de InAs pela técnica de epitaxia por migração aumentada. São Paulo, 2023.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. de Física dos Materiais e Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Alain André Quivy

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Unitermos: 1. Epitaxia por feixe molecular; 2. Células solares; 3. Nanopartículas.

USP/IF/SBI-057/2023

University of São Paulo
Physics Institute

Capping of InAs quantum dots by migration enhanced epitaxy

Victor Manuel Orlando Curbelo

Supervisor: Prof. Dr. Alain André Quivy

Dissertation submitted to the Physics Institute of the University of São Paulo in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science.

Examining Committee:

Prof. Dr. Alain André Quivy (University of São Paulo)

Prof. Dr. Ronaldo Domingues Mansano (University of São Paulo)

Prof. Dr. Anderson Kenji Okazaki (Nanotechnology National Laboratory)

São Paulo
2023

*Aos meus avós, Maria Julieta e Jesus Orlando,
eternizados em minha memória.*

Agradecimentos

Durante estes dois anos de mestrado, fui amparado por muitas pessoas que me acolheram, apoiaram e presenciaram as minhas conquistas e frustrações. Tive a oportunidade de conhecer e conviver com pessoas incríveis que tornaram este período, sem sombra dúvida, os melhores anos da minha vida.

Agradeço, em primeiro lugar, aos meus pais, Francisco Curbelo e Celimara Solange; aos meus irmãos, Francisco Manuel e Annabel Curbelo; e à minha namorada, Sandra Karol, pelo apoio emocional e por sempre me apoiarem nos melhores e piores momentos deste período.

Ao Prof. Alain pela confiança, disponibilidade e paciência em me orientar e se dedicar à realização deste projeto. Ao Prof. Danilo Mustafa por disponibilizar o simulador solar e possibilitar as nossas medidas. Aos colegas do laboratório MBE, Gira, Sérgio, Thales, Ahmad, Lucas A., Lucas Z. e Tiago, por me acompanharem na pesquisa e por tornarem este período o mais agradável possível.

Aos meus velhos amigos da Rua 130 e aos ex-colegas da UFMT pelo incentivo e amizade.

E por fim, à CAPES, pelo apoio financeiro. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Victor M. O. Curbelo
São Paulo, Julho de 2023

Resumo

Neste trabalho, uma técnica alternativa de crescimento epitaxial, chamada de epitaxia por migração aumentada (*Migration-Enhanced Epitaxy*, MEE), foi implementada para crescer GaAs. A partir de técnicas de caracterização óptica (fotoluminescência) e morfológica (microscopia de força atômica), otimizamos o crescimento de GaAs por MEE para utilizá-lo na cobertura de pontos quânticos de InAs.

Ao longo deste projeto, observamos diversas propriedades do crescimento de GaAs por MEE, como o surgimento de gotas de Ga, devido à estequiometria das reconstruções de superfície do GaAs, assim como a formação posterior de defeitos estruturais nas camadas epitaxiais. Detectamos também um aumento na segregação de In ao utilizarmos a técnica MEE em vez da técnica de epitaxia por feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE) para cobrir os pontos quânticos de InAs. Após a otimização dos principais parâmetros, usamos as melhores condições de crescimento em células solares de banda intermediária possuindo pontos quânticos de InAs na região ativa. Observamos claramente um aumento de eficiência nos dispositivos crescidos por MEE em relação àqueles crescidos por MBE, principalmente em baixas temperaturas.

Palavras-chave: pontos quânticos; epitaxia por migração aumentada; epitaxia por feixe molecular; células solares.

Abstract

In this work, an alternative epitaxial growth technique, called migration enhanced epitaxy (MEE), was implemented to grow GaAs. With the help of optical (photoluminescence) and morphological (atomic force microscopy) characterization techniques, we optimized the growth of GaAs by MEE to cover InAs quantum dots.

Throughout this project, we observed several properties of GaAs grown by MEE, as the formation of Ga droplets due to the stoichiometry of GaAs surface reconstructions and the posterior formation of structural defects in the epitaxial layer. We also detected an increase of In segregation when the MEE technique was used instead of MBE to cap InAs quantum dots. After optimizing the main parameters, we used the best growth conditions in intermediate-band solar cells having InAs quantum dots in the active region. We clearly observed an increase in efficiency in the devices grown by MEE in relation to those grown by MBE, mainly at low temperatures.

Keywords: quantum dots; migration enhanced epitaxy; molecular beam epitaxy; solar cells.

Lista de Figuras

1.1	Esquema da câmara de crescimento de um sistema MBE. 1 - Medidor de pressão/fluxo, 2 - Porta-amostra, 3 - Canhão de elétrons (RHEED), 4 - Aquecimento resistivo das células de efusão, 5 - Células de efusão, 6 - Pirômetro, 7 - Tela de fósforo (RHEED), 8 - Painéis criogênicos, 9 - Medidor de pressão, 10 - Mecanismo de rotação da amostra, 11 - Câmaras auxiliares: câmara intermediária e de entrada e saída [14].	18
1.2	Medidor de pressão do tipo Bayard-Alpert [15].	19
1.3	a) Esquema do porta-amostra com os principais componentes: um bloco de Mo com uma amostra fixada com In, a placa difusora de PBN, os filamentos para aquecer a amostra, e o termopar [13]. b) Esquema do conjunto que sustenta o porta amostra (CAR) [16].	20
1.4	Foto e esquema de uma célula de efusão convencional utilizada para a deposição dos elementos do grupo III. 1 - Cadinho, 2 - Filamentos de Ta, 3 - Isolamento térmico, 4 - Termopar, 5 - Folha de Ta externa, 6 - Flange, 7 - Conector elétrico, 8 - Conector para o termopar [17].	21
1.5	Foto e esquema de uma célula de efusão do tipo cracker. A - <i>Cracking zone</i> , B - Tubo condutor, C - Flange, D - Conectores elétricos, E - Zona de evaporação do <i>bulk</i> que inclui o filamento, o termopar e um sistema de refrigeração a água, F - Cadinho, G - Flange traseira da carga de material, H - Microválvula [17].	21
1.6	Foto e esquema do sistema MBE do LNMS visto de cima [16].	22
1.7	Representação dos modos de crescimento. a) Frank-van der Merwe; b) Stranski-Krastanov; c) Volmer-Weber [12]. A espessura do filme (θ) aumenta de cima para baixo.	24
1.8	Representação esquemática da formação do padrão de difração do RHEED [12].	24
1.9	Padrão RHEED (à esquerda) e sua respectiva micrografia (à direita) de uma superfície de GaAs a) recém-polida e aquecida no vácuo a 580 °C para remover a fina camada de óxido, b) após a deposição de 150 Å de GaAs, c) após a deposição de 1 μm de GaAs [18].	25
1.10	a) Esfera de Ewald. b) Condição de Laue [19].	26
1.11	Representação esquemática da condição de Laue no padrão de difração observado com o sistema RHEED para uma amostra 2D [20].	26
1.12	Arranjo, visto de cima, dos átomos na superfície do GaAs(001) a) sem reconstrução de superfície, b) após a dimerização, c) após a reconstrução $\beta(2 \times 4)$ com a ausência de dímeros a cada 4 linhas [13]. A linha tracejada mostra a nova célula unitária da superfície.	28
1.13	Imagem do RHEED da superfície (2×4) com o feixe de elétrons nas direções a) [110] e b) [-110]. As setas brancas indicam as linhas de reconstrução.	28

LISTA DE FIGURAS

1.14	Configurações atômicas das diversas fases da reconstrução de superfície (2×4). Essas 3 configurações são progressivamente mais ricas em As quando se passa de $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$. [23]	29
1.15	Diagrama de fase das reconstruções de superfície do GaAs(001). As linhas sólidas representam as transições entre as três reconstruções indicadas enquanto as linhas pontilhadas representam as transições entre as fases da reconstrução de superfície (2×4) [23].	30
1.16	Intensidade do feixe especular do sistema RHEED em função da densidade de ilhas na superfície, em que θ indica o número de monocamadas depositadas [23].	31
1.17	Célula unitária do GaAs (zinblende) e o diagrama da estrutura do GaAs na direção [001]. Observa-se que o espaçamento entre os átomos na superfície sem reconstrução é de 4 \AA [23].	31
1.18	Ilustração da cinética de incorporação dos átomos de As na superfície do GaAs a partir de um fluxo de As_2 ou As_4 [10].	32
1.19	Oscilações da intensidade do ponto especular observadas com uma câmera CCD sobre a tela do sistema RHEED na direção [110] induzidas pela abertura do obturador de Ga. Cada oscilação corresponde à deposição de uma monocamada de Ga (e, portanto, à formação de uma monocamada de GaAs). O amortecimento das oscilações é explicado pelo fato da nucleação de uma monocamada de GaAs se iniciar antes que a anterior seja completada, o que aumenta a rugosidade e o espalhamento do feixe de elétrons incidente.	33
1.20	Evolução do padrão do RHEED na direção [110] durante a formação dos QDs de InAs [27].	34
1.21	Intensidade do feixe especular do RHEED ao longo da direção [110] durante o crescimento por MEE de GaAs a 570°C . Um ciclo completo de deposição consiste em 1 s de Ga, 1 s de As_2 , e 3 s de interrupção com os dois obturadores fechados.	36
1.22	Imagem de STM de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ de uma superfície de GaAs crescido por MEE a 400°C a) após a deposição de uma monocamada As e b) após a deposição de uma monocamada de Ga. A seta indica a direção [-110] [37].	37
2.1	(Esquerda) Esquema de funcionamento de um microscópio de força atômica (AFM) [46]. (Direita) Imagem do modelo de AFM utilizado em nosso laboratório [47].	39
2.2	Força de interação entre ponta e amostra em função do tempo durante a varredura em modo intermitente [48].	40

LISTA DE FIGURAS

2.3	(Esquerda) Ilustração do arranjo experimental utilizado para realizar as medidas de fotoluminescência [46]. (Direita) Imagem do arranjo experimental com seus componentes. 1 - laser, 2 - chopper, 3 - espelho, 4 e 5 - lentes biconvexas, 6 - criostato com janelas ópticas, 7 - detector de Si, 8 - monocromador.	41
2.4	(Esquerda) Representação esquemática do funcionamento de um simulador solar [49]. (Direita) Simulador solar usado neste trabalho (pertencente ao Prof. Danilo Mustafa, do IFUSP) [50].	42
2.5	Imagens de uma amostra no simulador solar para obter os principais parâmetros das células solares. Na imagem obtida através de um microscópio óptico à direita, é possível observar as células solares individualmente (que possuem uma geometria retangular de $2\text{ mm} \times 2.4\text{ mm}$, isto é, 4.8 mm^2 de área) e as duas pontas de prova fazendo as conexões elétricas com o contato superior de uma célula individual (ponta da direita) e com o contato inferior comum a todos os dispositivos (ponta da esquerda).	43
3.1	a) Diagramas de bandas de semicondutores dopados do tipo p e n quando estão separados. b) Junção pn em equilíbrio quando os materiais estão em contato. . .	45
3.2	Sentido das correntes de difusão e de deriva dos portadores de carga na junção pn. Convencionalmente, o sentido das correntes é determinada pelas cargas positivas (buracos).	46
3.3	Ilustração de uma junção pn sob polarização reversa.	47
3.4	Ilustração de uma junção pn sob polarização direta.	47
3.5	Curva $I \times V$ de uma junção pn [57].	48
3.6	Ilustração de uma junção pn iluminada.	48
3.7	Curvas $I \times V$ da junção pn com e sem iluminação [58].	49
3.8	Curvas $I \times V$ e $P \times V$ de uma célula solar [59].	50
3.9	Representação das resistências parasitas em uma célula solar [59].	50
3.10	Efeito da a) resistência em série e b) da resistência em paralelo na curva $I \times V$ da célula solar [59]. As curvas em azul mostram o efeito das resistências parasitas (R_{serie} muito grande em (a) e R_{shunt} muito pequeno em (b)).	51
3.11	Diagrama de bandas com as três transições ópticas possíveis em uma célula solar de banda intermediária. VB, IB e CB correspondem às bandas de valência, intermediária e de condução, respectivamente. [62].	52
3.12	a) Representação esquemática da estrutura de uma célula solar de banda intermediária. b) Estrutura de bandas desta célula solar. Os pontos quânticos são inseridos na região intrínseca [63].	52
3.13	Diagrama de bandas de um QD de InAs coberto por GaAs [64].	53
3.14	Estrutura da célula solar de referência utilizada neste projeto.	55
3.15	Estrutura da célula solar de referência após o processamento.	56

LISTA DE FIGURAS

3.16	Diferenças entre a fotolitografia positiva e negativa, evidenciando a forma como o padrão da máscara é transferido para a amostra [68].	57
3.17	Os três diferentes perfis das paredes do fotorresiste [69].	58
3.18	Ilustração da célula solar após o cobrimento com fotorresiste.	58
3.19	a) Ilustração do padrão da máscara utilizada para realizar os contatos superiores. b) Imagem da máscara no microscópio; a região mais clara está metalizada com óxido de ferro, que é semitransparente no visível mas é opaco ao UV.	59
3.20	Ilustração da primeira exposição para realizar os contatos superiores; a região mais escura do fotorresiste não foi exposto ao UV.	59
3.21	Ilustração da amostra após a revelação dos contatos superiores. Utilizou-se a inversão de imagem (<i>reverse bake + flood</i>) para transferir este padrão para a amostra.	60
3.22	Ilustração da amostra a) após a metalização e b) após o <i>lift-off</i>	60
3.23	a) Ilustração do padrão da máscara utilizada para definir as mesas. b) Imagem da máscara no microscópio; a região mais clara está metalizada e é opaca ao UV. As pequenas cruces são as marcas de alinhamento que possibilitam o posicionamento preciso da máscara acima dos contatos depositados anteriormente sobre a amostra.	61
3.24	a) Ilustração do espalhamento do fotorresiste. b) Exposição para definir as mesas e realizar a corrosão posteriormente.	61
3.25	Ilustração das regiões cobertas com fotorresiste, após a revelação, onde serão formadas as mesas na fase de corrosão.	61
3.26	Ilustração das mesas definidas após a corrosão.	62
3.27	Ilustração da amostra a) após a deposição de Ni / Ge / Au e b) após o <i>lift-off</i>	62
4.1	Padrão do RHEED do substrato a) oxidado e b) após a desoxidação.	64
4.2	Imagens de AFM do substrato a) após a desoxidação e b) após o crescimento de 2500 Å de GaAs (<i>buffer</i>).	64
4.3	Oscilações do RHEED induzidas pela chegada de As na superfície. Cada oscilação corresponde ao crescimento de 1 monocamada de GaAs (e portanto, à deposição de uma monocamada de As).	65
4.4	Oscilações do RHEED após a deposição de aproximadamente 4 MCs de Ga com o obturador de As fechado (oscilações induzidas pelo As residual na câmara).	66
4.5	Padrões RHEED das reconstruções de superfície observadas a 450 °C quando o feixe de elétrons aponta ao longo das 2 direções ortogonais [110] e [-110] durante a deposição contínua de Ga (o obturador de As ficou fechado). As duas de cima possuem uma superfície mais rica em As, enquanto as duas de baixo são mais ricas em Ga.	68

LISTA DE FIGURAS

4.6	Imagens de AFM de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ das amostras a) #4148, b) #4149, c) #4150 e d) #4151.	70
4.7	O excesso de Ga se acumula na superfície na forma de pequenas gotas de Ga, fazendo com que o GaAs do substrato em baixo destas gotas seja dissolvido em átomos de Ga, que se juntam à gota de Ga, e átomos de As, que podem eventualmente escapar para o ambiente de ultra-alto vácuo da câmara de crescimento após atravessarem a gota, como ilustrado em a). Conforme o As do substrato continua sendo removido, a gota de Ga continua corroendo o substrato, formando pequenos buracos na superfície; simultâneamente, parte do Ga da gota se liga com os átomos de As para formar GaAs na borda destas gotas, como ilustrado em b) e c) [71].	71
4.8	Imagens de AFM de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ das amostras a) #4154 e b) #4155. Não há observação de defeitos em razão da menor quantidade de Ga depositada por ciclo MEE (0.5 e 0.6 MC, respectivamente).	72
4.9	a) Imagem de AFM de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ da superfície da amostra #4160 crescida a 570 °C por MEE com 1As/1Ga por ciclo. b) Representação 3D da superfície. c) Seção transversal das estruturas observadas na superfície.	73
4.10	a) Imagem de AFM de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ da amostra #4189. b) Representação 3D da superfície.	74
4.11	Imagens de AFM $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ das amostras a) #4210, b) #4211 e c) #4212. . .	74
4.12	Imagens de STEM (<i>Scanning Tunneling Electron Microscopy</i>) da seção transversal de amostras contendo QDs de InAs a) sem <i>cap layer</i> , e com <i>cap layer</i> de GaAs crescido a b) 400 °C, c) 450 °C e d) 500 °C [74].	75
4.13	Energia elástica acumulada em um ponto quântico antes e durante o cobrimento [4].	76
4.14	Imagem de STM em seção transversal da <i>wetting layer</i> de uma amostra contendo 2 MCs de InAs cobertas por GaAs. a) Dados originais. b) Mesma imagem após ser tratada para evidenciar os átomos individuais de In (pontos claros). A pequena imagem à direita é uma ampliação da imagem em b). Pode-se observar que muitos átomos de In são encontrados nas camadas seguintes de GaAs em razão da presença do forte efeito de segregação [76]	76
4.15	Padrão do RHEED a) logo após a formação dos QDs de InAs em condições normais (fluxo de As de 2.2 MC/s) e b) após 3 minutos com um baixo fluxo de As a 515 °C (0.5 MC/s).	77
4.16	Estrutura das amostras do conjunto C contendo QDs de InAs a serem analisadas por fotoluminescência.	78
4.17	Espectro de fotoluminescência das amostras #4098 - #4102.	79
4.18	Estrutura das amostras com QDs de InAs do conjunto D a serem analisadas por PL e AFM.	80

LISTA DE FIGURAS

4.19	Imagens de AFM de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ das amostras a) #4180, b) #4181, c) #4182, d) #4183 e e) #4184 do conjunto D.	82
4.20	Espectros de PL das amostras #4180 - #4184 e da amostra de referência #4125 do conjunto D. A abertura da fenda do monocromador utilizada em cada amostra está descrita entre parênteses para estimar a intensidade relativa dos espectros.	83
4.21	Imagens de AFM de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ das amostras a) #4192, b) #4193 e c) #4194.	85
4.22	Espectros de PL das amostras da tabela 4.6 contendo QDs de InAs cobertos por um <i>cap layer</i> frio crescido por MEE a 470 °C com diferentes quantidades de Ga e As depositados por ciclo.	86
4.23	Espectros de PL das amostras #4201 - #4204 do conjunto F. As amostras #4125 e #4184 foram crescidas por MBE (conjunto D) e servem de referência para este estudo.	87
4.24	Estrutura das células solares com QDs utilizadas neste projeto. Os QDs de InAs foram depositados a 515 °C, enquanto que todas as outras camadas (exceto o <i>cap layer</i> frio) foram crescidas a 570 °C.	89
4.25	Curvas $I \times V$ da melhor célula solar de cada amostra medidas no simulador solar.	90
4.26	Histograma da eficiência de conversão de todas as células solares medidas para cada amostra.	94
4.27	Histograma da tensão de circuito aberto de todas as células solares medidas para cada amostra.	94
4.28	Histograma da densidade de corrente de curto-circuito de todas as células solares medidas para cada amostra.	95

Lista de Tabelas

4.1	Quantidade aproximada de Ga necessária para que ocorram as transições entre as reconstruções de superfície mencionadas.	68
4.2	Condições de crescimento dos 100 Å de GaAs crescidos a 400 °C nas amostras do conjunto A. Note que a quantidade de material depositado por ciclo foi o único parâmetro variado em cada amostra.	69
4.3	Condições de crescimento dos 100 Å de GaAs crescidos por MEE a 570 °C nas amostras do conjunto B.	72
4.4	Condições de crescimento dos 100 Å de GaAs do <i>cap layer</i> frio das amostras com QDs de InAs do conjunto C.	78
4.5	Condições de crescimento dos 100 Å de GaAs do <i>cap layer</i> frio das amostras com QDs de InAs do conjunto D.	80
4.6	Amostras do conjunto E crescidas para otimizar o crescimento do <i>cap layer</i> frio de GaAs a 470 °C por MEE (3 primeiras amostras) e para investigar a influência das gotas de Ga nas propriedades ópticas dos QDs (3 últimas amostras). As amostras com a marca (*) são amostras com QDs, e os valores da tabela indicam as condições de crescimento do <i>cap layer</i> frio. As amostras sem esta marca são compostas por apenas 100 Å de GaAs para serem analisadas por AFM.	85
4.7	Amostras do conjunto F contendo QDs de InAs para otimizar o crescimento do <i>cap layer</i> frio de GaAs a 515 °C por MEE. Elas foram medidas por PL e comparadas às duas amostras de referência #4125 e #4184 crescidas por MBE na mesma temperatura.	87
4.8	Condições de crescimento do <i>cap layer</i> frio depositado sobre os QDs de InAs da estrutura das células solares ilustrada na Fig. 4.24. A célula solar #4169 não possui QDs; sua estrutura está ilustrada na Fig. 3.14. Este dispositivo teve todas as suas camadas crescidas a 570 °C sob um alto fluxo de As por MBE.	89
4.9	Parâmetros das melhores células solares apresentadas na Fig. 4.25.	90
4.10	Média dos parâmetros de todas as células solares medidas para cada amostra. Consideramos apenas os dispositivos que obtiveram boas eficiências de conversão em cada amostra.	95
4.11	Resumo de todos os conjuntos crescidos neste projeto.	96

Lista de Abreviaturas e siglas

MEE	Epitaxia por migração aumentada
MBE	Epitaxia por feixe molecular
QDs	Pontos quânticos
SKQDs	Pontos quânticos de Stranski-Krastanov
LNMS	Laboratório de Novos Materiais Semicondutores
RHEED	Difração de elétrons de alta energia
MC	Monocamada
AFM	Microscopia por força atômica
STM	Microscopia de varredura por tunelamento
PL	Fotoluminescência
UV	Ultravioleta
DI	Deionizada
η	Eficiência de conversão
V_{OC}	Tensão de circuito aberto
J_{SC}	Corrente de curto-circuito

Sumário

Introdução	14
1 Técnicas de epitaxia com fontes sólidas	17
1.1 Epitaxia por feixe molecular	17
1.1.1 Principais componentes de um sistema MBE	18
1.1.2 Crescimento cristalino	22
1.1.3 Sistema de difração de elétrons de alta energia (RHEED)	24
1.1.4 Crescimento de GaAs por MBE	31
1.1.5 Pontos quânticos de InAs	33
1.2 Epitaxia por migração aumentada	35
1.2.1 Crescimento de GaAs por MEE	35
2 Técnicas de caracterização	39
2.1 Microscopia de força atômica	39
2.2 Fotoluminescência	40
2.3 Simulador Solar	42
3 Células solares	44
3.1 Fundamentação teórica	45
3.2 Células solares de banda intermediária	51
3.3 Estrutura das células solares	54
3.4 Processamento de células solares	56
4 Resultados e discussões	63
4.1 Preparação das amostras	63
4.2 Crescimento de GaAs por MEE	64
4.2.1 Crescimento de GaAs a 400°C	69
4.2.2 Crescimento de GaAs a 570°C	72
4.3 Caracterização das amostras com pontos quânticos de InAs	74
4.4 Células solares com pontos quânticos de InAs	88
Conclusões	97
Publicações	99
Bibliografia	100

Introdução

A pesquisa em novos materiais e dispositivos semicondutores é indispensável para suprir as necessidades tecnológicas da sociedade. A fabricação de dispositivos semicondutores modernos e mais sofisticados está intimamente relacionada com a evolução de técnicas de crescimento epitaxiais, como a epitaxia por feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE), desenvolvida no final da década de sessenta. Através da utilização de materiais de alta pureza e do controle preciso dos fluxos de átomos e moléculas, esta técnica permitiu a fabricação de nanoestruturas utilizando o conceito de deposição camada atômica por camada atômica, que, de acordo com o *New York Times* em 1982, “*is roughly like spray painting a surface slowly with atoms or molecules.*”[1].

Dentre as estruturas que podem ser produzidas com um sistema MBE, destacam-se as estruturas confinantes, onde o tamanho das estruturas é comparável ao comprimento de onda de de Broglie dos portadores de carga que, neste caso, experienciam o confinamento quântico. Estas estruturas confinantes podem ser produzidas pela inserção de barreiras de potencial que, por sua vez, são formadas a partir do controle preciso da dopagem e composição dos materiais utilizados para formar a nanoestrutura. De modo geral, as estruturas confinantes podem ser classificadas pelos graus de liberdade restringidos. Nos poços quânticos (*Quantum Wells*, QWs), os portadores de carga são confinados em um plano bidimensional (2D); nos fios quânticos, são confinados em um eixo unidimensional (1D); e nos pontos quânticos (*Quantum Dots*, QDs), são confinados em um único ponto do espaço (estrutura zerodimensional (0D)).

Em nosso grupo de pesquisa (Laboratório de Novos Materiais Semicondutores, LNMS), o sistema MBE é focado no crescimento de arsenetos, como o InAs, GaAs, AlAs e suas combinações (InGaAs, AlGaAs, etc). Além do crescimento, a nossa pesquisa também se baseia na fabricação de dispositivos optoeletrônicos, como fotodetectores de radiação infravermelha e células solares, cujas estruturas de camadas finas são crescidas através da técnica MBE. Nestes dispositivos, os pontos quânticos de InAs mostraram ser as nanoestruturas que fornecem os melhores resultados. Os fotodetectores de radiação infravermelha com pontos quânticos (*Quantum Dot Infrared Photodetectors*, QDIPs) são um exemplo de aplicação de pontos quânticos extensivamente explorada por nosso grupo. As principais vantagens dos QDIPs em relação aos QWIPs (fotodetectores produzidos a partir de poços quânticos) são: i) sensibilidade da radiação com incidência normal, que não é possível nos QWIPs devido às regras de seleção, ii) maior responsividade devido ao maior tempo de vida dos elétrons excitados, relacionado com um menor espalhamento por fônons (efeito conhecido como “*phonon bottleneck*”) [2]. Devido a estas características e vantagens da utilização dos QDs em relação às outras nanoestruturas, ultimamente, o nosso grupo começou a usar pontos quânticos de InAs também em células solares para melhorar o desempenho destes dispositivos. Além dos pontos quânticos convencionais obtidos no modo de crescimento de Stranski-Krastanov (*Stranski-Krastanov Quantum dots*, SKQDs), vários outros integrantes do LNMS investigaram também a influência de pontos quânticos for-

dados pela técnica mais recente de submonocamada (*Submonolayer Quantum Dots*, SMLQDs) [3].

Para utilizar os SKQDs em dispositivos (neste trabalho investigamos apenas este tipo de QDs), é necessário cobrir estas estruturas com um outro material que possua uma banda de energia proibida (*bandgap*) maior que a do InAs (tipicamente, utiliza-se o GaAs) de maneira a preservá-los, diminuir a recombinação por estados de superfície, e para que ocorra um bom confinamento dos portadores. No entanto, o cobrimento dos SKQDs pelo GaAs, que possui um parâmetro de rede menor que o do InAs, aumenta ainda mais a tensão no sistema e ocorre na presença de um forte efeito de segregação e interdifusão, modificando a morfologia e composição final dos QDs. Portanto, esta camada de cobertura (*cap layer*) acima dos QDs possui influência direta sob a qualidade final das nanoestruturas e precisa ser otimizada quando se deseja dispositivos de alto desempenho. Os principais métodos utilizados para preservar a morfologia e composição dos SKQDs durante o cobrimento são: crescimento do *cap layer* com uma alta pressão de As, alta taxa de crescimento e baixas temperaturas [4–8]. Nestas condições, a mobilidade das espécies adsorvidas é geralmente bastante reduzida, prejudicando a qualidade cristalina da camada crescida. Devido a estas características do crescimento de InAs e GaAs, um compromisso entre qualidade cristalina e controle da segregação e interdifusão de In deve ser encontrado.

Neste projeto, QDs de InAs foram utilizados no meio de células solares de GaAs. Nestes dispositivos, os QDs criam uma banda de energia intermediária dentro do *gap* do material semicondutor da célula solar, o que possibilita a absorção de fótons de energia menor que a do *gap* que, normalmente, são desperdiçados. Na prática, devido aos defeitos estruturais gerados pela inserção dos QDs, observa-se que as células solares com QDs são menos eficientes que suas congêneres sem QDs. De fato, até hoje, o ganho de desempenho obtido pela absorção suplementar abaixo do *gap* não consegue compensar as perdas geradas pelos defeitos. Por isso, o principal objetivo deste projeto é explorar uma técnica alternativa de deposição, chamada de epitaxia por migração aumentada (*Migration Enhanced Epitaxy*, MEE) para cobrir os QDs e tentar diminuir assim a densidade de defeitos nos dispositivos, com a esperança de finalmente conseguir superar a eficiência das células sem QDs. A técnica MEE consiste na deposição alternada dos elementos das famílias III e V (Ga e As por exemplo), ao invés de depositá-los simultaneamente, como ocorre na técnica MBE usada no LNMS. Desta maneira, existe apenas um tipo de espécie adsorvida por ciclo na superfície da amostra (ou átomos de Ga ou átomos de As, mas nunca os dois juntos), o que parece aumentar significativamente a mobilidade dos átomos e melhorar a qualidade cristalina das camadas epitaxiais [9].

O maior inconveniente da técnica MEE em relação ao MBE é o alto número de acionamento dos obturadores mecânicos que interrompem os fluxos de materiais. Para crescer 100 Å de GaAs, por exemplo, são necessárias 36 aberturas e fechamentos dos obturadores de Ga e As pela técnica MEE, enquanto a técnica MBE precisa de apenas 2. Por esta razão, apenas camadas extremamente finas podem ser depositadas por MEE, e espera-se que este desgaste dos

obturadores seja compensado pela melhora da qualidade da camada de GaAs crescida e, consequentemente, dos dispositivos.

Esta dissertação foi separada em 4 capítulos. No Capítulo 1 são apresentados os princípios básicos de crescimento por MBE e MEE, assim como o aparato experimental utilizado para produzir as amostras deste trabalho. No Capítulo 2, as técnicas de caracterização de amostras são brevemente abordadas. No Capítulo 3 são descritos os princípios básicos do funcionamento e o processamento de células solares em sala limpa. No Capítulo 4, os resultados experimentais sobre a utilização da técnica MEE são relatados e discutidos, assim como a influência desta técnica no desempenho das células solares com SKQDs. Por fim, as considerações finais são apresentadas na conclusão.

Capítulo 1

Técnicas de epitaxia com fontes sólidas

1.1 Epitaxia por feixe molecular

A técnica de epitaxia por feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE) é uma técnica de deposição de materiais em ultra-alto vácuo capaz de produzir filmes finos monocristalinos de alta pureza com precisão superior a uma monocamada atômica. Os elementos utilizados situam-se dentro de células de efusão, que são posicionadas na direção de um substrato cristalino sobre o qual se deseja depositar o material. O aquecimento destas células gera um feixe de átomos/moléculas que percorrem um ambiente de ultra-alto vácuo ($\leq 10^{-9}$ Torr) até atingir o substrato. Por ocorrer em ultra-alto vácuo, uma das principais vantagens do MBE em relação às outras técnicas de deposição (tais como a evaporação térmica, epitaxia na fase vapor, epitaxia na fase líquida, etc.) é a sua compatibilidade com diversos métodos de caracterização *in situ*, como a difração de elétrons de alta energia (*Reflection High-Energy Electron Diffraction*, RHEED), espectroscopia por elétron Auger (*Auger Electron Spectroscopy*, AES), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS), etc. [10–13]. Além disso, esta técnica também possibilita a formação de interfaces abruptas através de obturadores mecânicos (que possuem tempos de resposta da ordem de 0.1 s) e de baixas taxas de crescimento (da ordem de 1 monocamada por segundo (MC/s), isto é, cerca de 1 $\mu\text{m/h}$).

Apesar de ser mais cara que as outras técnicas de deposição, a técnica MBE se tornou uma das mais utilizadas para a fabricação de dispositivos que exigem propriedades críticas, tais como altas mobilidades, camadas cristalinas extremamente finas, perfis de dopagem abruptos, ou uma baixa temperatura de deposição. Desde a sua invenção no final da década de sessenta [13], esta técnica é utilizada como instrumento de pesquisa na investigação de novos materiais e estruturas com propriedades inéditas, contribuindo diretamente com quatro prêmios Nobel em física (L. Esaki em 1973; K. V. Klitzing em 1985; Laughlin, Störmer e Tsui em 1998; Alferov, Kroemer e Kilby em 2000) [10].

1.1.1 Principais componentes de um sistema MBE

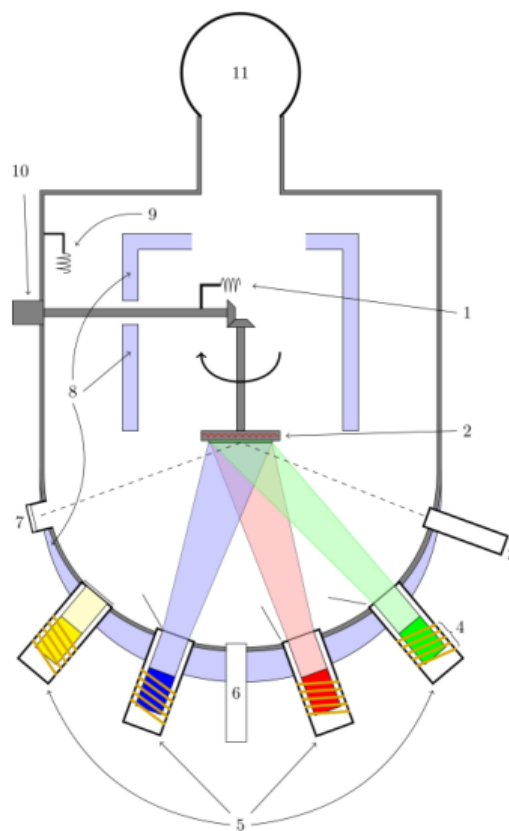


Figura 1.1: Esquema da câmara de crescimento de um sistema MBE. 1 - Medidor de pressão/fluxo, 2 - Porta-amostra, 3 - Canhão de elétrons (RHEED), 4 - Aquecimento resistivo das células de efusão, 5 - Células de efusão, 6 - Pirômetro, 7 - Tela de fósforo (RHEED), 8 - Painéis criogênicos, 9 - Medidor de pressão, 10 - Mecanismo de rotação da amostra, 11 - Câmaras auxiliares: câmara intermediária e de entrada e saída [14].

Os principais componentes de uma câmara de crescimento de um sistema MBE estão ilustrados na Fig. 1.1. A seguir, os mecanismos de funcionamento de alguns destes componentes serão brevemente descritos. O sistema RHEED será discutido separadamente e em mais detalhes na seção 1.1.3.

- Medidor de pressão: os medidores de pressão para ultra-alto vácuo (*Ultra-High Vacuum*, UHV) normalmente são do tipo Bayard-Alpert e, em nosso caso, são também utilizados como uma medida auxiliar para a calibração dos fluxos de materiais oriundos das células de efusão. Os principais componentes do medidor de pressão do tipo Bayard-Alpert (também chamado de cátodo quente) são o filamento, a grade e o coletor, ilustrados na Fig. 1.2.

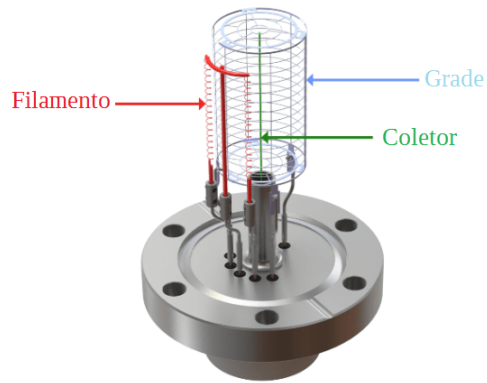


Figura 1.2: Medidor de pressão do tipo Bayard-Alpert [15].

O filamento emite elétrons quando aquecido por uma corrente elétrica, ionizando as moléculas do gás residual da câmara. Como a grade possui um potencial maior que o coletor, os íons (positivos) são atraídos para o coletor, enquanto que os elétrons tendem a colidir com a grade. A taxa de ionização é proporcional à densidade de moléculas e átomos no gás residual da câmara e, conseqüentemente, à pressão, de modo que a corrente gerada pelos íons no coletor fornece uma leitura direta da pressão.

- Porta-amostra: em nosso sistema MBE modelo Gen II da empresa Veeco, este componente também é chamado de CAR (*Continuous Azimuthal Rotation*), pois permite a rotação do substrato em torno do seu eixo principal de simetria para aumentar a uniformidade do filme crescido, e é o equipamento que segura o bloco de molibdenio sobre o qual o substrato é fixado. A Fig. 1.3 ilustra os principais componentes do porta-amostra. Normalmente, o substrato é colado com índio (In) líquido sobre um bloco de molibdênio (Mo) (para que isso seja possível, é necessário aquecer o bloco até 180 - 200 °C para derreter o In) ou segurado mecanicamente com pequenas presilhas sobre um wafer de silício (Si). Na câmara de crescimento, o bloco de Mo é posicionado sobre o porta-amostra, que consiste em uma placa difusora de nitreto de boro pirolítico (PBN) aquecida por filamentos de tungstênio (W) nos quais passa uma corrente elétrica, o que propicia um aquecimento mais uniforme. Um termopar atravessa o sistema de aquecimento em sua região central e é posicionado entre o bloco de Mo e a placa difusora para medir a temperatura do substrato no meio do bloco de Mo. O porta-amostra inteiro também pode ser girado em torno de um outro eixo perpendicular ao primeiro, para retirar (ou colocar) as amostras da câmara de crescimento. Finalmente, um medidor de pressão Bayard-Alpert é fixado na parte traseira do porta-amostra e pode ser posicionado na frente das células (na posição exata da amostra) para eventualmente medir o fluxo de material oriundo de cada célula.

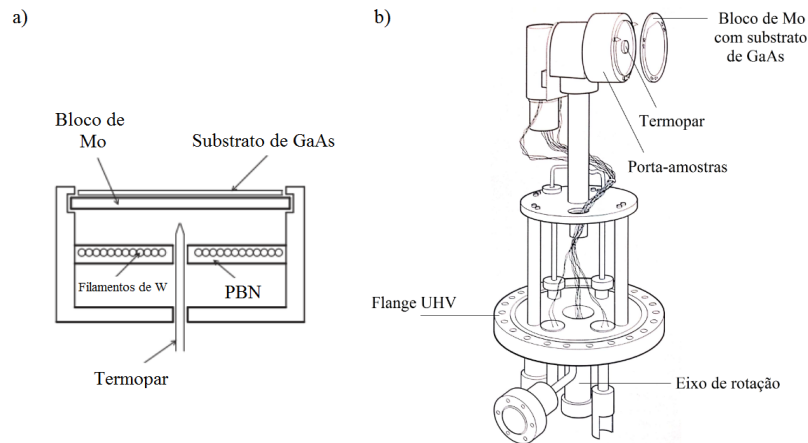


Figura 1.3: a) Esquema do porta-amostra com os principais componentes: um bloco de Mo com uma amostra fixada com In, a placa difusora de PBN, os filamentos para aquecer a amostra, e o termopar [13]. b) Esquema do conjunto que sustenta o porta amostra (CAR) [16].

- Pirômetro: a temperatura do substrato pode ser medida através do termopar localizado atrás do bloco de Mo, mas, geralmente, o valor absoluto está incorreto, uma vez que o sensor está localizado perto dos filamentos. Portanto, a temperatura do termopar é usada apenas pelo sistema de retroação para estabilizá-la num valor pré-determinado, mas não para providenciar a temperatura real da amostra que é frequentemente centenas de graus mais baixa. Para minimizar este problema, as câmaras de crescimento geralmente possuem uma janela adicional (com acesso óptico direto à amostra) para que a temperatura dela seja medida através de um pirômetro, que mede a radiação infravermelha emitida pela superfície do substrato, supondo que ele se comporte como um corpo cinza possuindo uma emissividade específica (no caso de um substrato de GaAs atômicamente liso para epitaxia, $\epsilon = 0.7$). O principal problema do pirômetro é que a janela de quartzo utilizada para medir a temperatura, vai aos poucos sendo coberta por um filme de material que absorve parcialmente a radiação infravermelha e, conseqüentemente, altera a leitura da temperatura real da amostra. Neste caso, janelas aquecidas até 400 - 500 °C são usadas para minimizar a deposição dos materiais. Outro inconveniente é que a leitura do pirômetro é influenciada pela radiação emitida pelas próprias células de efusão, o que faz com que a temperatura deva ser medida com todos os obturadores fechados.

- Células de efusão: são os principais componentes da câmara de crescimento e são projetadas para garantir a pureza, homogeneidade e a estabilidade do fluxo dos materiais a serem depositados. Seus principais componentes estão ilustrados na Fig. 1.4. A carga de material que será utilizada para crescer a liga desejada localiza-se dentro do cadinho, que normalmente é feito de nitreto de boro pirolítico (PBN). Este material pode ser aquecido até 1400 °C sem sofrer problemas de desgaseificação. O cadinho é aquecido por filamentos de tântalo (Ta) nos quais circula uma corrente elétrica, e o isolamento térmico é realizado por finas folhas de Ta. A leitura da temperatura do cadinho e da carga de material é feita por um termopar, enquanto que a sua estabilização em torno de um valor pré-determinado é feito por um sistema de retroalimentação com parâmetros PID (proporcional, integral e derivativo).

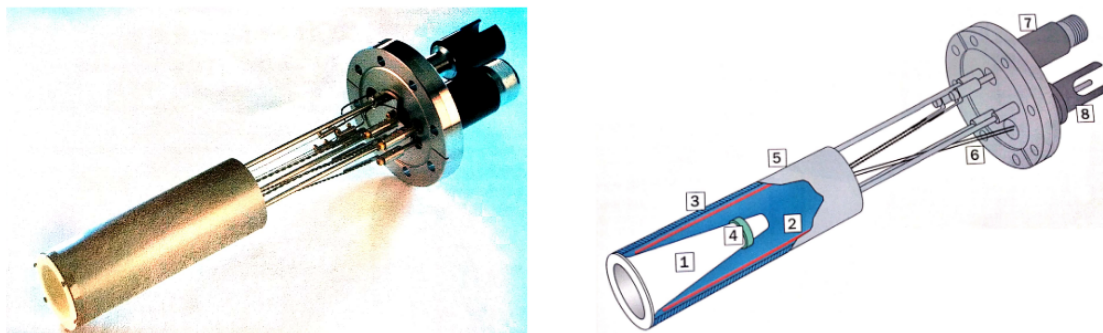


Figura 1.4: Foto e esquema de uma célula de efusão convencional utilizada para a deposição dos elementos do grupo III. 1 - Cadinho, 2 - Filamentos de Ta, 3 - Isolamento térmico, 4 - Termopar, 5 - Folha de Ta externa, 6 - Flange, 7 - Conector elétrico, 8 - Conector para o termopar [17].

Um outro tipo de célula de efusão utilizada no sistema MBE do LNMS é a célula do tipo *cracker* para a carga de As, ilustrada na Fig. 1.5. A diferença entre uma célula de efusão convencional e a do tipo *cracker* é a presença da *cracking zone*, na qual as moléculas de As_4 , geradas pelo aquecimento térmico da carga de As no seu cadinho, podem ser quebradas térmicamente em moléculas de As_2 . O cadinho é aquecido em temperaturas intermediárias (300 - 500 °C), enquanto que a *cracking zone* pode ser aquecida entre 600 e 1000 °C dependendo da necessidade ou não de se quebrar as moléculas de As_4 . Esta célula também possui uma microválvula que permite a mudança do fluxo de As por um fator 10 em poucos segundos. Numa célula convencional, isso costuma ser feito mudando a temperatura do cadinho, mas, devido ao grande volume de As no cracker, esse procedimento poderia levar até 30 minutos para se ter um fluxo estável.

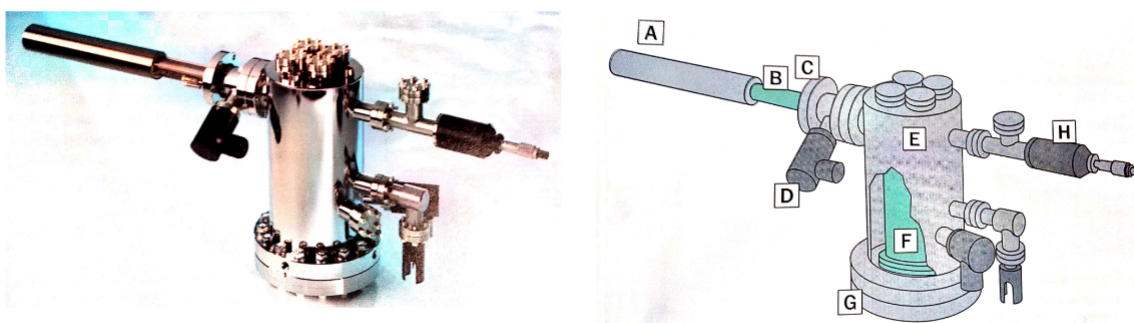


Figura 1.5: Foto e esquema de uma célula de efusão do tipo cracker. A - *Cracking zone*, B - Tubo condutor, C - Flange, D - Conectores elétricos, E - Zona de evaporação do *bulk* que inclui o filamento, o termopar e um sistema de refrigeração a água, F - Cadinho, G - Flange traseira da carga de material, H - Microválvula [17].

Todas as células de efusão apresentam obturadores mecânicos na sua frente para que o fluxo de material possa atingir ou não a amostra, possibilitando assim a deposição dos materiais ou sua interrupção. Estes obturadores possuem um tempo de resposta da ordem de 0.1 s, garantindo uma boa precisão da quantidade de material depositado.

- Painéis criogênicos: são regiões resfriadas com nitrogênio líquido localizadas dentro da câmara de crescimento. Na região de crescimento, os painéis criogênicos atuam como se fossem bombas criogênicas, condensando os gases que possuem a temperatura de evaporação maior que a do nitrogênio líquido. Também existem painéis criogênicos entre as células de efusão para que a temperatura de uma célula não influencie as outras.

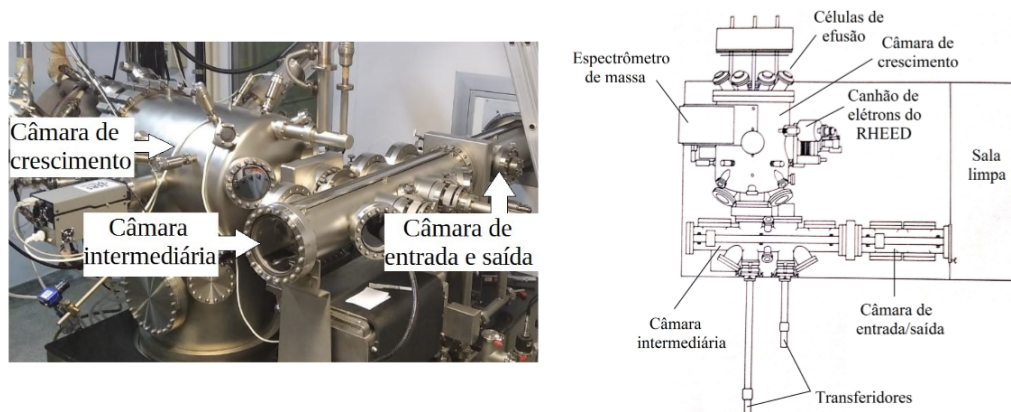


Figura 1.6: Foto e esquema do sistema MBE do LNMS visto de cima [16].

O sistema MBE do LNMS é composto por três câmaras de aço inoxidável separadas por válvulas gavetas: a câmara de crescimento, a câmara intermediária e a câmara de entrada e saída. As duas primeiras operam em ultra alto vácuo ($\leq 10^{-9}$ Torr), enquanto que a câmara de entrada e saída opera em uma pressão mais alta, na faixa de 10^{-8} Torr, visto que ela é frequentemente exposta ao ar ambiente para inserir ou remover as amostras do sistema (Fig. 1.6).

O acesso à câmara de entrada e saída é feito através de uma sala limpa para minimizar a contaminação do sistema MBE. Após as amostras serem fixadas sobre um bloco de Mo e instaladas sobre um carrinho que aceita até 16 blocos, elas são desgaseificadas, em conjunto, a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ nesta câmara antes de serem transferidas para a câmara intermediária, onde passam por outro processo de desgaseificação, individualmente, em temperatura mais alta ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$) antes de serem transferidas para a câmara de crescimento.

Na câmara de crescimento estão localizadas as células de efusão, que são posicionadas na direção do substrato. No LNMS utilizamos células de arsênio (As), gálio (Ga), índio (In), alumínio (Al), silício (Si) e carbono (C) para fabricar as nanoestruturas e dispositivos. Essas duas últimas são usadas para dopar as camadas epitaxiais do tipo n (com Si) e p (com C).

1.1.2 Crescimento cristalino

O aquecimento do material dentro do cadinho cria um feixe de átomos ou moléculas que percorrem um ambiente de ultra-alto vácuo. Após colidirem com a superfície do substrato, os átomos e moléculas sofrem diversos processos cinéticos que dependem das condições de crescimento, tais como a temperatura e fluxo de material, antes de eventualmente serem incorporados.

A seguir, serão discutidos os principais processos cinéticos envolvidos durante o crescimento e como a relação entre eles afeta a qualidade e o modo de crescimento do filme.

- **Adsorção:** existem dois tipos de adsorção: a adsorção física (fisissorção), onde os constituintes aderem no substrato por forças de van der Waals (neste caso a interação é fraca e as espécies podem difundir na superfície com certa facilidade), e a adsorção química (quimissorção), onde os constituintes são incorporados no substrato por meio de uma reação química (transferência de elétrons). O crescimento da camada epitaxial ocorre de fato somente após as espécies serem incorporadas à rede cristalina por quimissorção.

- **Desadsorção:** ocorre quando os átomos ou moléculas que estão na superfície do substrato são reevaporados. A desadsorção ocorre principalmente em altas temperaturas, quando a energia térmica é suficiente para quebrar as ligações dos átomos ou moléculas com a superfície da amostra.

- **Difusão:** ocorre quando a energia dos átomos e moléculas não é suficiente para que sejam desadsorvidos, mas possuem energia suficiente para superar as barreiras de potencial presentes em volta. A difusão pode ocorrer tanto na superfície (difusão superficial), quando os átomos adsorvidos caminham na superfície do substrato antes de serem incorporados, quanto no volume (interdifusão), onde os átomos já incorporados ao volume da estrutura trocam de lugar ou se deslocam para sítios não ocupados ou mesmo interstícios.

Estes são os processos cinéticos mais relevantes presentes em qualquer tipo de crescimento cristalino. A relação entre estes processos define os modos de crescimento, que podem ser classificados em três tipos (Fig. 1.7):

- **Frank-van der Merwe:** é caracterizado pelo crescimento camada atômica por camada atômica e é essencial para o crescimento de camadas lisas e de alta qualidade cristalina. Neste caso, é necessário que o comprimento de difusão das espécies adsorvidas seja alto o suficiente para que incorporem nos sítios cristalinos adequados. Geralmente, este modo de crescimento ocorre quando a interação entre os átomos/moléculas do filme crescido é menor que a interação direta deles com o substrato.

- **Volmer-Weber:** é caracterizado pelo crescimento 3D, no qual são formados pequenos aglomerados na superfície do substrato. Este modo de crescimento ocorre quando a interação entre os átomos/moléculas adsorvidos é maior que a interação com o substrato.

- **Stranski-Krastanov:** é o modo de crescimento intermediário aos dois modos descritos acima. É caracterizado pelo crescimento inicial camada por camada e, após uma certa espessura crítica, ilhas são nucleadas na superfície do filme. Este modo de crescimento é comum quando há uma diferença entre os parâmetros de rede do material depositado e o material do substrato (heteroepitaxia). Os pontos quânticos de InAs convencionais (chamados de pontos quânticos de Stranski-Krastanov) são formados neste modo de crescimento.

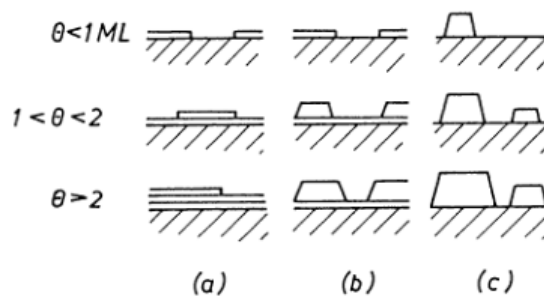


Figura 1.7: Representação dos modos de crescimento. a) Frank-van der Merwe; b) Stranski-Krastanov; c) Volmer-Weber [12]. A espessura do filme (θ) aumenta de cima para baixo.

1.1.3 Sistema de difração de elétrons de alta energia (RHEED)

A técnica RHEED é a principal técnica de caracterização *in situ* disponível num sistema MBE. É uma técnica de estudo de superfícies que consiste em fazer incidir um feixe de elétrons com um ângulo rasante sobre a amostra a ser analisada. Após interagir com a superfície da amostra (via processos de reflexão especular, espalhamento e difração), este feixe atinge uma tela de fósforo para produzir um padrão de difração que representa a configuração instantânea da superfície (Fig. 1.8). Esse sistema é usado principalmente para determinar as taxas de deposição dos materiais e a composição das ligas (que podem ser binárias, ternárias ou quaternárias), mas é também extremamente útil para determinar diversas características da superfície, tais como sua rugosidade, reconstrução e orientação.

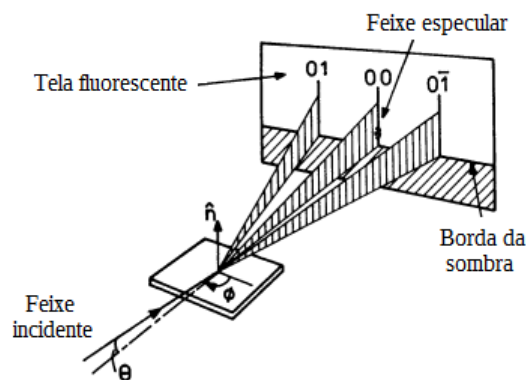


Figura 1.8: Representação esquemática da formação do padrão de difração do RHEED [12].

Pelo fato do feixe de elétrons incidir sobre a superfície do substrato com um ângulo de aproximadamente 1° , o feixe penetra na amostra apenas nas primeiras monocamadas atômicas, tornando esta técnica extremamente sensível à morfologia da superfície da amostra. A Fig. 1.9 mostra o padrão RHEED de uma amostra observada na tela de fósforo (à esquerda) acompanhado de sua respectiva micrografia (à direita). Observa-se que o padrão RHEED possuindo manchas localizadas de difração (pontos brilhantes) está associado a uma superfície rugosa, enquanto que um padrão possuindo apenas linhas é formado na presença de uma superfície lisa.

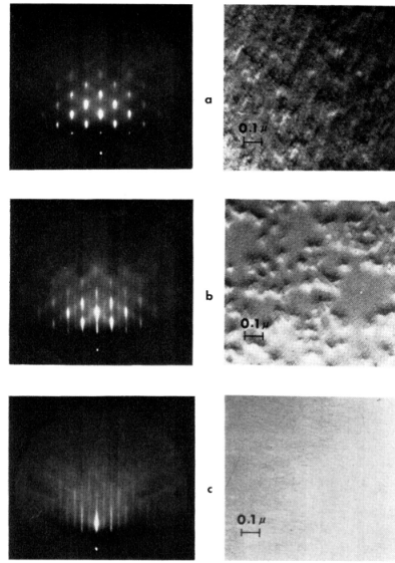


Figura 1.9: Padrão RHEED (à esquerda) e sua respectiva micrografia (à direita) de uma superfície de GaAs a) recém-polida e aquecida no vácuo a 580 °C para remover a fina camada de óxido, b) após a deposição de 150 Å de GaAs, c) após a deposição de 1 μm de GaAs [18].

De modo geral, os padrões observados em técnicas de difração estão relacionados com a rede recíproca da amostra maciça (difração em 3D) e costumam conter apenas manchas localizadas de difração (pontos brilhantes). No caso do sistema RHEED, o padrão é causado pela rede recíproca 2D da superfície cristalina devido à incidência rasante do feixe de elétrons. Em uma superfície rugosa, o feixe de elétrons incide nas protuberâncias da superfície, apresentando um padrão com pontos associado à rede recíproca das numerosas monocamadas do volume da amostra atravessado pelo feixe de elétrons (padrão de transmissão).

Para compreendermos o padrão de difração de uma superfície lisa em nível atômico, devemos entender as condições para que haja interferência construtiva na difração elástica de elétrons, dada pela condição de Laue, que afirma que a diferença entre os vetores de onda dos elétrons incidentes (k_i) e difratados (k_f) deve ser igual a um vetor da rede recíproca (G)

$$k_f - k_i = G.$$

A construção de Ewald é uma construção geométrica muito útil para visualizar a condição de Laue. Considerando um espalhamento elástico, os módulos dos vetores de onda incidente e difratado devem ser iguais, fazendo com que, no espaço recíproco, os vetores de onda que satisfazem a condição de Laue formem uma esfera (esfera de Ewald), como ilustra a Fig. 1.10. A intersecção dos pontos da rede recíproca com esta esfera satisfaz a condição de Laue e indicará as possíveis direções de difração.

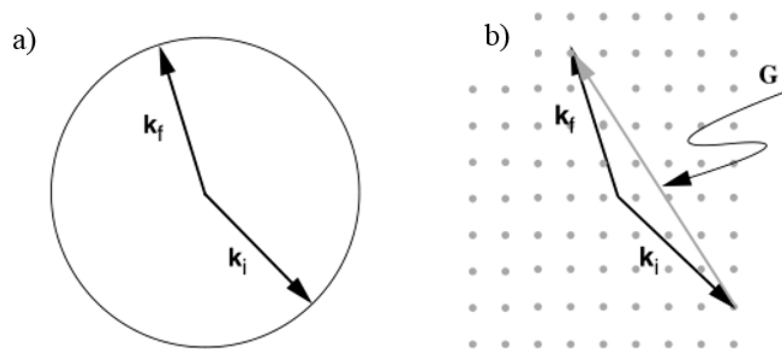


Figura 1.10: a) Esfera de Ewald. b) Condição de Laue [19].

Para o caso da técnica RHEED, a interação do feixe de elétrons com o substrato ocorre apenas nas primeiras camadas. Consequentemente, podemos considerar a amostra como tendo uma rede bidimensional, cuja rede recíproca consiste em bastões normais à superfície. A intersecção destes bastões com a esfera de Ewald satisfaz a condição de Laue, e, portanto, observa-se um ponto luminoso na tela fluorescente correspondente ao k_f que intercepta os bastões da rede recíproca, como ilustra a Fig 1.11.

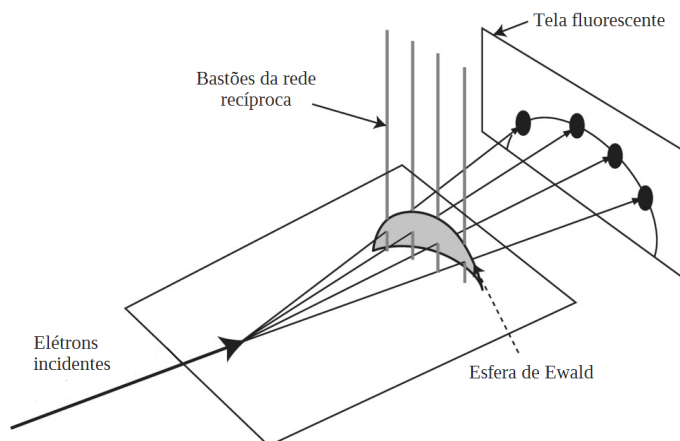


Figura 1.11: Representação esquemática da condição de Laue no padrão de difração observado com o sistema RHEED para uma amostra 2D [20].

Normalmente, o raio da esfera de Ewald é muito maior que o espaçamento entre os bastões. Para uma tensão de 10 kV, o raio da esfera de Ewald é de aproximadamente 50 \AA^{-1} , enquanto que o espaçamento entre os bastões para o GaAs (001) é de aproximadamente 2 \AA^{-1} [13]. Como resultado, a maior parte da intersecção entre os bastões e a esfera de Ewald ocorre ao longo do comprimento dos bastões, criando um padrão de difração com linhas. Outra importante característica da técnica RHEED é a sua sensibilidade à reconstrução superficial dos átomos. Na superfície da amostra, a periodicidade cristalina é interrompida, resultando no surgimento de ligações químicas pendentes nos átomos da superfície. Estes átomos podem atingir uma configuração de menor energia por meio de dois processos: relaxação e reconstrução. Na relaxação, os átomos da superfície se rearranjam através de um aumento das distâncias inte-

ratômicas, preservando a simetria e a periodicidade do volume do cristal. A outra maneira de diminuir a energia superficial é através da reconstrução, onde os átomos da superfície se ligam a outros átomos para formar uma estrutura cristalina com uma periodicidade diferente da rede cristalina do volume.

A notação utilizada para caracterizar as reconstruções de superfície é conhecida como notação de Wood. De modo geral, uma reconstrução da superfície do GaAs(001) é escrita como GaAs(001) - $(m \times n)$. Isto significa que o substrato de GaAs está orientado na direção [001] (a direção [001] é normal à superfície) e que a célula unitária da reconstrução de superfície é $m \times n$ maior que a célula unitária do volume do cristal. Em alguns casos, pode existir um átomo de Ga ou As no meio da nova célula unitária superficial; neste caso, a notação é definida como GaAs(001) - $c(m \times n)$. A superfície GaAs (001) pode apresentar vários tipos de reconstruções que dependem diretamente das condições de crescimento, como a $c(4 \times 4)$, (2×4) , $c(2 \times 8)$, (4×2) , $c(8 \times 2)$, (4×6) , etc. As vezes, uma mesma reconstrução pode ser obtida a partir de várias configurações atômicas; neste caso, elas são diferenciadas pelo uso de letras gregas (α , β , γ , etc.). A interpretação direta dos padrões observados na tela do sistema RHEED nos permite identificar as reconstruções obtidas em diferentes condições de crescimento, além de determinar suas estequiometrias (razão entre o número de átomos de As e Ga presentes em cada célula unitária da nova simetria da superfície). O conhecimento detalhado das reconstruções de superfície é extremamente importante para o monitoramento do crescimento. Observa-se que as reconstruções de superfície influenciam diretamente os estágios iniciais de crescimento da homoepitaxia e heteroepitaxia [21]. Além disso, a performance dos fotodetectores com pontos quânticos de InAs de submonocamada (SMLQDIPs) parece depender da reconstrução de superfície na qual o crescimento é realizado [22].

Para ilustrar exemplos de reconstrução de superfície, consideremos inicialmente a superfície rica em As GaAs(001) - $\beta(2 \times 4)$ observada no crescimento de GaAs em condições usuais. A superfície rica em As sem reconstrução é igual à célula unitária do GaAs no plano (001), constituída por átomos de As possuindo duas ligações com os átomos de Ga da camada inferior e com duas ligações pendentes (Fig. 1.12a). Uma maneira de diminuir a energia superficial (e o número de ligações pendentes) é através da dimerização, na qual os átomos de As da superfície se ligam em pares, formando dímeros de As (Fig. 1.12b). Além disso, na reconstrução (2×4) , observa-se a ausência de linhas de dímeros a cada 4 linhas (Fig. 1.12c), o que leva à nova periodicidade 2×4 na superfície.

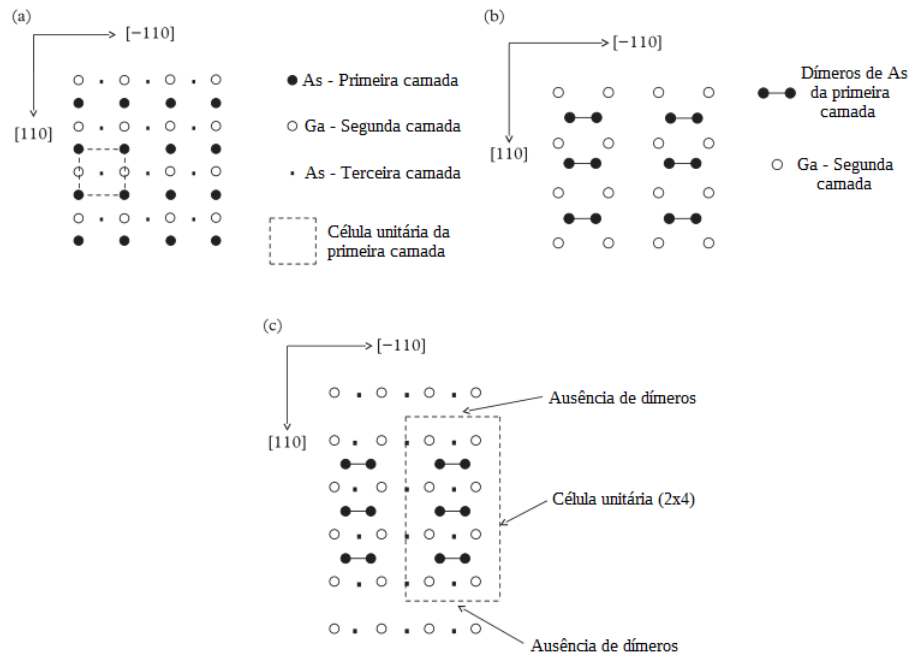


Figura 1.12: Arranjo, visto de cima, dos átomos na superfície do GaAs(001) a) sem reconstrução de superfície, b) após a dimerização, c) após a reconstrução $\beta(2 \times 4)$ com a ausência de dímeros a cada 4 linhas [13]. A linha tracejada mostra a nova célula unitária da superfície.

A notação (2×4) significa que a célula unitária da reconstrução de superfície (2×4) é 2 vezes maior que a célula unitária da superfície sem reconstrução na direção $[-110]$ e 4 vezes maior na direção $[110]$. Consequentemente, na rede recíproca, o espaçamento entre os bastões é 2 vezes menor e 4 vezes menor nas direções $[-110]$ e $[110]$, respectivamente, em relação à superfície sem reconstrução. No padrão de difração do RHEED (Fig. 1.13), as linhas associadas à superfície sem reconstrução são mais intensas, enquanto que as linhas da reconstrução de superfície aparecem entre elas com a respectiva separação.

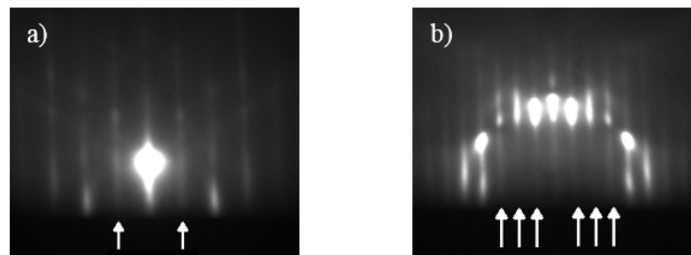


Figura 1.13: Imagem do RHEED da superfície (2×4) com o feixe de elétrons nas direções a) $[110]$ e b) $[-110]$. As setas brancas indicam as linhas de reconstrução.

Geralmente, o feixe especular na direção $[110]$ é mais intenso que na direção $[-110]$. Esta propriedade se deve à ausência de dímeros de As ao longo da direção $[-110]$, tornando a mobilidade das espécies maior e facilitando a nucleação das ilhas de GaAs ao longo desta direção [23]. Devido a esta característica da reconstrução (2×4) , o feixe de elétrons é mais sensível ao aparecimento de degraus atômicos na direção $[110]$ que na $[-110]$, fazendo com que as oscilações

da intensidade do sinal do RHEED (relacionadas com a nucleação das ilhas de GaAs) se tornem mais evidentes na direção [110] [24].

Como mencionado anteriormente, uma reconstrução de superfície pode ser obtida a partir de diversas configurações atômicas que possuem a mesma periodicidade, isto é, com a célula unitária do mesmo tamanho. A Fig. 1.14 ilustra as configurações atômicas de algumas fases da reconstrução de superfície (2×4). Todas estas fases possuem a mesma periodicidade no padrão de difração do sistema RHEED; contudo, é possível diferenciar estas fases ao incidir o feixe de elétrons em direções específicas da amostra [25].

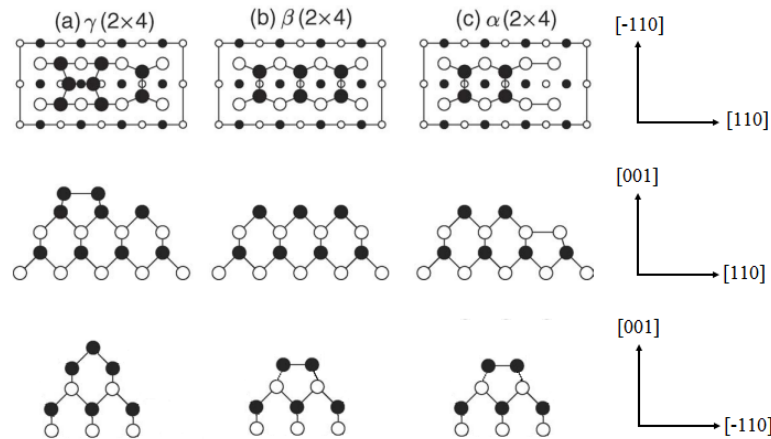


Figura 1.14: Configurações atômicas das diversas fases da reconstrução de superfície (2×4). Essas 3 configurações são progressivamente mais ricas em As quando se passa de $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$. [23]

Visto que a célula unitária da superfície sem reconstrução do GaAs (001) é uma rede quadrada com 4 \AA de comprimento, a célula unitária da reconstrução de superfície (2×4) possui 8 \AA e 16 \AA de comprimento nas direções $[-110]$ e $[110]$ respectivamente. Nesta mesma área, na superfície sem reconstrução, espera-se que existam 8 átomos de As (o que define 1 monocamada completa de As). Nota-se que as fases α , β e γ possuem 4, 6 e 8 átomos de As, respectivamente, em suas células unitárias; portanto, é possível definir a quantidade de As nas diferentes fases da reconstrução de superfície (2×4) como $\alpha = 0.5 \text{ MC}$, $\beta = 0.75$ e $\gamma = 1 \text{ MC}$ de As [25]. Estas quantidades definem as estequiometrias das reconstruções de superfície. Cada reconstrução de superfície pode ser observada em condições específicas de crescimento (pressão de As e temperatura do substrato), como indica a Fig. 1.15. Deste modo, a mudança de uma reconstrução para outra pode ser realizada variando estes parâmetros. Além disso, como cada reconstrução de superfície possui uma certa estequiometria, as transições entre as reconstruções podem também ser forçadas e ocorrer pela adição de Ga ou As na superfície do substrato. Vale ressaltar que a transição de uma reconstrução para outra não é abrupta e que diversas reconstruções podem coexistir na superfície da amostra, de modo que o padrão de difração observado no RHEED é resultado da interação local entre as possíveis reconstruções. Um exemplo desta interação está relatada na Ref. [26], em que se observa a reconstrução de superfície (4×6) no padrão do sistema RHEED, enquanto medidas de STM realizadas *in situ* indicam apenas a existência das

reconstruções (2×6) e (4×2) , de modo que o padrão de difração do RHEED é um resultado da interação destas duas reconstruções.

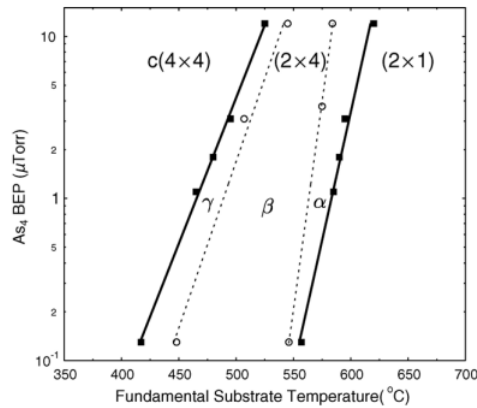


Figura 1.15: Diagrama de fase das reconstruções de superfície do GaAs(001). As linhas sólidas representam as transições entre as três reconstruções indicadas enquanto as linhas pontilhadas representam as transições entre as fases da reconstrução de superfície (2×4) [23].

O sistema RHEED também é utilizado para o monitoramento do crescimento em tempo real para determinar as taxas de deposição dos materiais. Durante o crescimento, os átomos provenientes das células de efusão podem ser adsorvidos na superfície do substrato, formando pequenas ilhas bidimensionais (com altura de 1 monocamada atômica), também chamadas de centros de nucleação. Estas ilhas podem difundir na superfície, e se juntarem a outras ilhas e às bordas dos degraus atômicos para formarem uma monocamada completa. São estas ilhas que espalham o feixe de elétrons, diminuindo a intensidade do feixe refletido e provocando as oscilações de intensidade do sinal RHEED à medida que as monocamadas de material são depositadas. O ponto especular que aparece no centro do padrão de difração é o ponto luminoso relacionado com a reflexão especular do feixe de elétrons sobre a superfície. Conseqüentemente, em uma superfície perfeitamente lisa (isto é, com a última monocamada totalmente preenchida e sem qualquer ilha nucleada), a sua intensidade atinge um valor máximo. Durante o crescimento, a densidade de ilhas aumenta, e a intensidade do feixe especular diminui. A refletividade é mínima quando a metade da primeira camada é crescida, pois o número de bordas de ilhas que espalham o feixe de elétrons é máximo. Após este ponto, a refletividade volta a aumentar devido à coalescência das ilhas e à conseqüente diminuição dos centros de espalhamento (as bordas). A refletividade volta a ser máxima após a deposição de uma monocamada completa, como ilustra a Fig. 1.16.

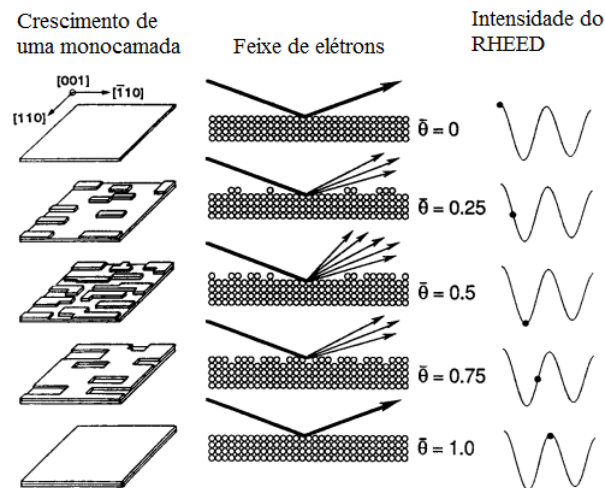


Figura 1.16: Intensidade do feixe especular do sistema RHEED em função da densidade de ilhas na superfície, em que θ indica o número de monocamadas depositadas [23].

1.1.4 Crescimento de GaAs por MBE

O GaAs cristalino possui a estrutura *zincblende* com um parâmetro de rede de 5.65 Å. Na direção [001], o cristal é constituído por planos de átomos de Ga alternados com planos de As separados por 1.41 Å, onde cada átomo de Ga (As) está ligado a quatro átomos de As (Ga) pertencentes a um plano vizinho. Uma monocamada de GaAs é definida como 2.82 Å, ou seja, metade do parâmetro de rede, e é composta por um plano de Ga e um plano de As. A superfície do GaAs(001), dependendo das condições de crescimento, pode ser terminada por um plano de átomos de As ou de Ga (superfície polar).

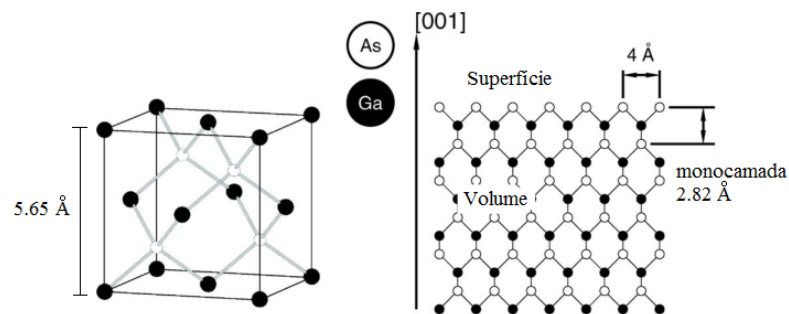


Figura 1.17: Célula unitária do GaAs (*zincblende*) e o diagrama da estrutura do GaAs na direção [001]. Observa-se que o espaçamento entre os átomos na superfície sem reconstrução é de 4 Å [23].

O crescimento de GaAs por MBE é caracterizado pela deposição simultânea de Ga e As, e normalmente é realizado a 570 °C. O feixe de Ga é constituído por átomos de Ga enquanto que o feixe de As é constituído por moléculas de As_2 ou As_4 . Como discutido anteriormente, a célula de efusão do tipo *cracker* é capaz de quebrar termicamente as moléculas de As_4 em As_2 em função da temperatura da *cracking zone*. No crescimento de GaAs com As_2 , as moléculas de As_2 são adsorvidas fisicamente na superfície, onde podem migrar até encontrarem átomos

de Ga. A dissociação das moléculas de As_2 só ocorre quando as moléculas encontram dois átomos de Ga vizinhos. Na ausência de átomos de Ga na superfície, as moléculas de As podem ser desadsorvidas na forma de dímeros ou tetrâmeros. No crescimento de GaAs com As_4 , as moléculas de As_4 também são adsorvidas fisicamente na superfície, mas duas moléculas de As_4 precisam se encontrar para que quatro átomos de As reajam com quatro átomos de Ga e sejam incorporados, enquanto que os outros quatro são desadsorvidos na forma de As_4 . Na ausência de átomos de Ga na superfície, as moléculas de As_4 são desadsorvidas, o que faz com que não seja possível depositar mais de uma monocamada de As (a menos que a temperatura da amostra esteja baixa demais). Em contrapartida, é possível depositar mais que uma monocamada de Ga.

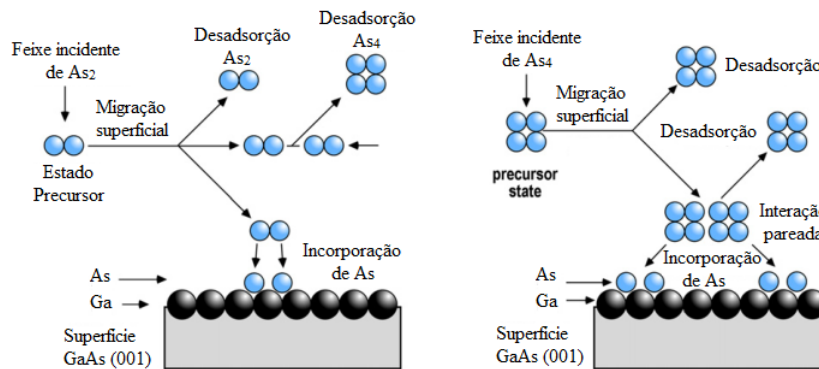


Figura 1.18: Ilustração da cinética de incorporação dos átomos de As na superfície do GaAs a partir de um fluxo de As_2 ou As_4 [10].

De acordo com o modelo discutido acima (Fig. 1.18), é necessário que o fluxo de As_2 seja igual ou maior que o fluxo de Ga, enquanto que o fluxo de As_4 precisa ser no mínimo duas vezes maior que o fluxo de Ga para que haja um crescimento estequiométrico. O coeficiente de colagem (*sticking coefficient*) é definido como a fração de átomos incidentes que é incorporada no cristal, ou que eventualmente permanece na superfície da amostra, mesmo sem incorporar. Em geral, assume-se que este coeficiente é unitário para o Ga a $T < 600^\circ C$, ou seja, todos os átomos de Ga incidentes são incorporados no substrato (em caso de excesso de Ga, os átomos de Ga permanecem na superfície na forma de pequenas gotas). No caso do As_4 e As_2 , assume-se que o coeficiente de colagem é zero a menos que haja átomos de Ga na superfície, ou seja, na ausência de Ga, o As é desadsorvido da superfície. O As_4 pode ter um coeficiente de colagem máximo de 0.5, enquanto que o coeficiente de colagem do As_2 pode ser unitário.

Para obter-se uma camada epitaxial de GaAs de alta qualidade cristalina pela técnica MBE, é necessário que o fluxo de As seja sempre maior que o fluxo de Ga, de tal forma que a superfície nunca tenha excesso de átomos de Ga livres (uma superfície assim é chamada rica em As). Durante o crescimento, os átomos de Ga da superfície reagem com as moléculas de As para formarem pequenas moléculas de GaAs que podem se juntar e formar ilhas 2D de GaAs. Os átomos de Ga também podem migrar na superfície para encontrar sítios estáveis, que normalmente são os degraus atômicos formados pelas ilhas de GaAs ou pelos terraços do substrato (a superfície de um substrato nunca é perfeitamente plana, e, portanto, sempre existe um conjunto

de terraços monoatômicos paralelos na superfície). O comprimento de difusão destes átomos de Ga é proporcional ao tempo que eles levam para reagir com uma molécula de As_2 ou As_4 . Quando este comprimento de difusão é menor que a distância média entre as ilhas de GaAs, os átomos de Ga tendem a formar novas ilhas 2D de GaAs. Isto significa que uma nova camada de GaAs pode começar a se formar antes que a camada anterior se complete, aumentando a rugosidade da superfície, e, conseqüentemente, aumentando o espalhamento e diminuindo progressivamente a intensidade do feixe especular do RHEED. Em condições usuais em que há um excesso de As, diz-se que o crescimento é governado pela incorporação do Ga, de modo que as oscilações do RHEED fornecem a taxa de incorporação do Ga em monocamadas por segundo (MC/s), como mostra a Fig. 1.19. Observa-se que a intensidade do feixe especular aumenta gradativamente após a interrupção do fluxo de Ga (o obturador de As fica sempre aberto, antes, durante e depois do crescimento para repor os átomos de As da rede cristalina que são evaporados em razão da alta temperatura do substrato). Este aumento na intensidade do feixe especular está relacionado com a migração das pequenas ilhas de GaAs durante a interrupção de crescimento para formarem ilhas de maior tamanho e minimizar a energia da superfície.

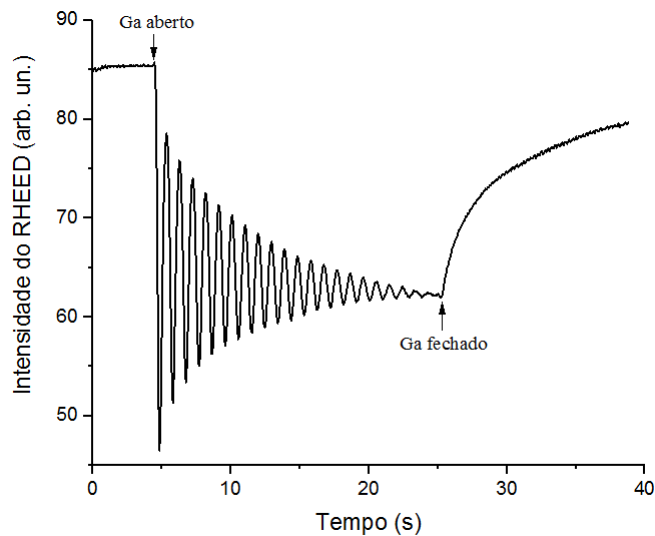


Figura 1.19: Oscilações da intensidade do ponto especular observadas com uma câmera CCD sobre a tela do sistema RHEED na direção [110] induzidas pela abertura do obturador de Ga. Cada oscilação corresponde à deposição de uma monocamada de Ga (e, portanto, à formação de uma monocamada de GaAs). O amortecimento das oscilações é explicado pelo fato da nucleação de uma monocamada de GaAs se iniciar antes que a anterior seja completada, o que aumenta a rugosidade e o espalhamento do feixe de elétrons incidente.

1.1.5 Pontos quânticos de InAs

O InAs cristalino possui também uma estrutura *zincblende* mas com um parâmetro de rede de 6.05 Å, cerca de 7% maior que o do GaAs (5.65 Å). Devido à diferença de parâmetro de rede entre estes dois materiais, a deposição de InAs sobre o GaAs sempre ocorre sob tensão mecânica. Como o InAs possui um parâmetro de rede maior, a camada de InAs depositada

sobre o GaAs sofre uma compressão biaxial (ao longo do plano paralelo à superfície) para se adaptar ao parâmetro de rede do GaAs. Inicialmente, o InAs é crescido camada atômica por camada atômica, evidenciado pelo padrão com linhas observado na tela do sistema RHEED. Após uma certa espessura crítica θ_c , o padrão RHEED muda repentinamente para um padrão com pontos, indicando o surgimento de ilhas 3D de InAs na superfície da amostra (Fig. 1.20). A espessura crítica θ_c depende das condições de crescimento durante a deposição do InAs, como a temperatura do substrato, pressão de As e a técnica utilizada para crescer os QDs. Para as condições usuais de MBE utilizadas neste trabalho (alta pressão de As e 515 °C), θ_c vale aproximadamente 1.7 monocamadas de InAs. Após a formação dos QDs, uma fina camada de InAs (cerca de 1 MC de espessura) permanece entre as nanoestruturas e é chamada de camada molhante (*wetting layer*, WL).

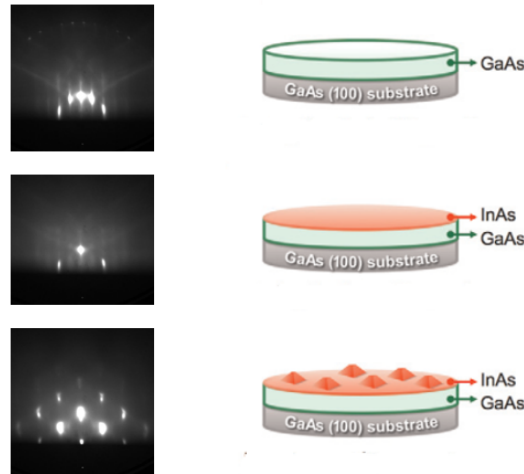


Figura 1.20: Evolução do padrão do RHEED na direção [110] durante a formação dos QDs de InAs [27].

As ilhas de InAs se formam na superfície para reduzir a energia elástica acumulada na camada de InAs depositada, já que as ilhas podem relaxar levemente o parâmetro de rede imposto pelo GaAs em suas bordas, e assim diminuir a tensão local. Se a deposição continuar, o material extra depositado vai ser usado para aumentar a densidade de ilhas e o tamanho delas até que a energia elástica armazenada seja alta demais e o sistema introduzirá linhas de deslocamentos no material que possibilitarão uma maior redução da energia do sistema. As ilhas começarão a ganhar volume de maneira descontrolada e se juntarão para produzir um filme fino e contínuo cheio de defeitos estruturais com propriedades ópticas e elétricas ruins. Na prática, é possível crescer ilhas de InAs sem defeitos (ilhas coerentes) depositando-se entre 1.7 e 2.4 monocamadas de InAs. Desta forma, as ilhas coerentes possuem um tamanho limitado para que a energia elástica acumulada não seja alta o suficiente para induzir defeitos. Todas as amostras com pontos quânticos utilizadas neste trabalho foram crescidas depositando-se 2.2 monocamadas de InAs a 515 °C com alta pressão de As. Nestas condições, a densidade de ilhas é em torno de $3 - 4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, e a altura e o diâmetro da base delas são em média 7 nm e 30 nm, respectivamente.

1.2 Epitaxia por migração aumentada

A compreensão das principais propriedades da técnica RHEED durante o crescimento de GaAs no início dos anos oitenta [24] permitiu o aperfeiçoamento das estruturas crescidas, assim como o surgimento de variações da técnica MBE para explorar as características da cinética de crescimento. A epitaxia por migração aumentada (*migration enhanced epitaxy*, MEE), desenvolvida por Horikoshi et. al. em 1986 [28], é uma variação da técnica MBE que consiste na deposição alternada dos elementos das famílias III e V. Ela se baseia no fato de que os elementos da família III possuem uma mobilidade maior na ausência dos elementos da família V (e vice-versa), possibilitando o crescimento de camadas de boa qualidade cristalina em baixas temperaturas. Esta técnica já foi utilizada em diversos tipos de aplicações, como para o crescimento de GaAs sobre o Si com baixa densidade de defeitos [29], o crescimento de GaAs e poços de AlGaAs/GaAs em baixas temperaturas com excelentes sinais de fotoluminescência [30], estruturas de AlGaAs/GaAs com dopagem modulada com alta mobilidade [9], além de ter sido utilizada para melhorar a performance de MESFETs [31] e fotodetectores de radiação infravermelha baseados em pontos quânticos de InAs (*Quantum Dot Infrared Photodetectors*, QDIPs) [32]. Por ser uma técnica de deposição capaz de proporcionar estruturas de alta qualidade em baixas temperaturas de crescimento, ela parece ser ideal para o cobrimento de pontos quânticos de InAs (nesta dissertação, utilizamos a técnica MEE com esta finalidade). Vale salientar que já foi reportado a possibilidade de preservar a morfologia e a qualidade óptica dos QDs após o seu cobrimento por MEE [33, 34]. Contudo, não há estudos sistemáticos na literatura sobre a otimização dos parâmetros de crescimento da camada de cobertura dos QDs de InAs utilizando a técnica MEE, o que justifica a realização deste projeto.

1.2.1 Crescimento de GaAs por MEE

Para que a superfície crescida seja atômica lisa e o crescimento ocorra camada atômica por camada atômica, é necessário que o comprimento de difusão dos átomos/moléculas adsorvidos seja maior que a distância média entre as ilhas bidimensionais recém nucleadas na superfície, isto é, o comprimento de difusão deve ser grande o suficiente para que não ocorra a formação de novas ilhas 2D sobre a monocamada em formação. Uma maneira de aumentar a difusão é aumentar a temperatura do substrato, já que assim as espécies adsorvidas possuem mais energia para vencer as ligações fracas e temporárias realizadas durante a difusão. Porém, geralmente as condições usadas durante o crescimento do GaAs já são as mais adequadas, e aumentar a temperatura ainda mais pode acabar piorando a qualidade da camada epitaxial (desadsorção). Uma outra maneira é diminuir a taxa de deposição, já que, neste caso, existem menos átomos e moléculas adsorvidos na superfície, e esses podem então percorrer maiores distâncias antes de serem incorporados. No entanto, o tempo total de crescimento pode aumentar consideravelmente pois é inversamente proporcional à taxa adotada. Uma opção mais radical mas menos custosa do ponto de vista do tempo, seria depositar os elementos alternadamente (uma espécie

por vez) em vez de todos no mesmo tempo. No caso do GaAs, reportou-se que o comprimento de difusão dos átomos de Ga é maior na ausência de um fluxo de As [35]. A técnica MEE utiliza esta propriedade para aumentar o comprimento de difusão dos átomos de Ga e favorecer o crescimento camada atômica por camada atômica. O crescimento de GaAs por MEE consiste na deposição de uma monocamada de Ga (durante este tempo, o obturador de As fica fechado, ao contrário do que acontece na técnica MBE) seguida por uma monocamada de As (com o obturador de Ga fechado), repetindo este ciclo quantas vezes for necessário (cada ciclo corresponde, portanto, a uma monocamada de GaAs com 2.82 Å de espessura). A Fig. 1.21 mostra as oscilações de intensidade do feixe especular do RHEED ao longo da direção [110] durante o crescimento de GaAs por MEE a 570 °C. Podemos observar que as oscilações são bem diferentes daquelas observadas por MBE e podem ser mantidas indefinidamente sem nenhum amortecimento (ao contrário do crescimento por MBE), o que sugere que a deposição ocorre de fato camada atômica por camada atômica, sem nucleação de ilhas nas camadas superiores antes das anteriores serem completadas. A intensidade do feixe especular aumenta após a deposição de As e diminui após a deposição da camada de Ga, pois, na técnica MEE, a intensidade do feixe especular varia devido à diferença de refletividade entre a superfície rica em Ga (4×6) ou (4×2) e a superfície rica em As (2×4), diferentemente do que acontece na técnica MBE, onde a intensidade do feixe especular oscila devido à variação periódica da densidade de das ilhas bidimensionais de GaAs nucleadas na superfície que espalham o feixe de elétrons.

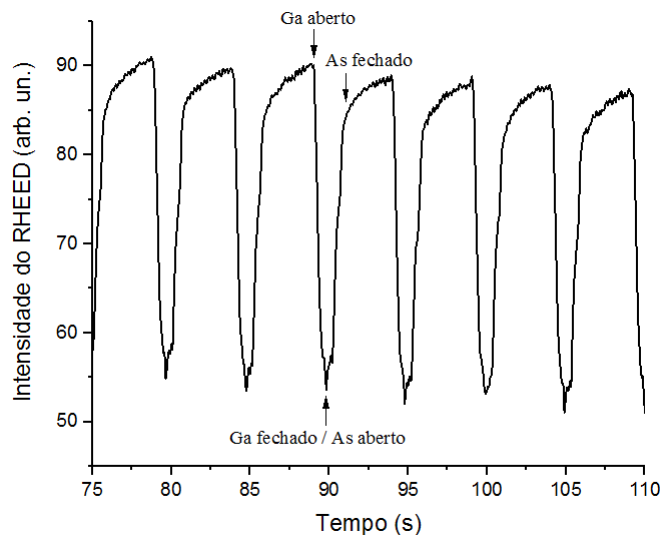


Figura 1.21: Intensidade do feixe especular do RHEED ao longo da direção [110] durante o crescimento por MEE de GaAs a 570°C. Um ciclo completo de deposição consiste em 1 s de Ga, 1 s de As₂, e 3 s de interrupção com os dois obturadores fechados.

A maior parte dos artigos relacionados com a técnica MEE costuma mencionar que sua grande vantagem vem da maior mobilidade dos átomos de Ga quando eles são depositados na ausência de um fluxo de As [36]. Na verdade isso parece não estar completamente correto; Ripalda et al. [37] mostraram com medidas de STM *in situ* que a principal vantagem da técnica

MEE em relação à técnica MBE parece estar relacionada com a mudança de direção da difusão superficial dos átomos de Ga na ausência de As. Como já discutido na seção 1.1.3, as ilhas de GaAs nucleadas durante o crescimento por MBE (com um alto fluxo de As) sobre a superfície de GaAs(001) tendem a ser alongadas na direção [-110] devido à ausência de dímeros de As nesta direção (as ligações pendentes dos átomos de As na superfície estão orientadas na direção perpendicular [110]). Esta ausência de dímeros é responsável pela diferença de mobilidade dos átomos de Ga ao longo das direções [110] e [-110] durante o crescimento de GaAs por MBE. Estudos teóricos sugerem que o comprimento de difusão dos átomos de Ga em uma superfície (2×4) a 600 °C durante a deposição de GaAs por MBE é aproximadamente 54 vezes maior na direção [-110] que na [110] [37, 38]. Esta diferença de mobilidade aumenta ainda mais em baixas temperaturas, de modo que a difusão dos átomos de Ga ocorre praticamente em 1D. No seu estudo de STM, Ripalda et al. mostraram que, na técnica MEE, devido à ausência do excesso de As e, conseqüentemente dos dímeros suplementares de As na direção perpendicular [110], a difusão dos átomos de Ga pode também ocorrer preferencialmente na direção [110]. Desta maneira, dependendo da razão As/Ga adotada no ciclo MEE, os átomos de Ga podem se mover em ambas as direções, possibilitando o crescimento de camadas de boa qualidade em baixas temperaturas.

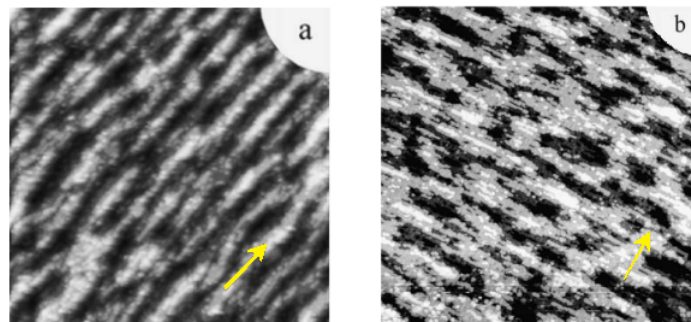


Figura 1.22: Imagem de STM de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ de uma superfície de GaAs crescido por MEE a 400°C a) após a deposição de uma monocamada As e b) após a deposição de uma monocamada de Ga. A seta indica a direção [-110] [37].

Na temperatura usual de crescimento do GaAs por MBE ($\sim 570 \text{ °C}$), sempre existe certa evaporação de As das últimas camadas cristalinas da superfície, mas ela é compensada pelo alto fluxo de As oriundo do *cracker* que é sempre maior que o fluxo da célula de Ga, o que possibilita a reposição dos átomos perdidos. Esse fenômeno dificulta o crescimento estequiométrico do GaAs por MEE em altas temperaturas, pois parte do As pode ser evaporado durante o ciclo de Ga. Alguns artigos relatam que os poços quânticos de GaAs/AlGaAs crescidos por MEE em altas temperaturas possuem uma baixa intensidade de fotoluminescência devido à evaporação de As (devido à alta densidade de defeitos introduzidos). Uma maneira de resolver este problema é utilizar altos fluxos de As para que exista uma alta pressão residual (quando o obturador de As for fechado) e, desta maneira, compensar o As evaporado durante a deposição de Ga [9]. Uma alternativa seria depositar uma quantidade menor de Ga por ciclo para evitar a reconstrução rica

em Ga (4×2), que normalmente está associada ao surgimento de gotas de Ga na superfície do GaAs em altas temperaturas e à posterior presença de defeitos estruturais [39].

Em baixas temperaturas, o principal problema no crescimento do GaAs por MBE é a presença de defeitos do tipo antisítio de As (defeito EL2), ocasionados pelo excesso de As na superfície que acaba sendo incorporado no sítio de Ga durante o crescimento [40]. Para evitar o surgimento deste tipo de defeito, normalmente utiliza-se baixas taxas de deposição de As (e conseqüentemente de Ga, visto que por MBE o crescimento deve ser realizado com excesso de As). A deposição alternada de Ga e As por MEE permite um controle mais preciso das quantidades de Ga e As depositadas, além de aumentar a mobilidade dos átomos na superfície, de modo que a qualidade das camadas de GaAs crescidas por MEE em baixas temperaturas possuem propriedades comparáveis às camadas de GaAs crescidas por MBE em altas temperaturas.

Durante o crescimento de GaAs por MEE, observa-se no padrão do RHEED que a superfície passa por diversas transições entre reconstruções de superfície. Devido à ausência de dímeros de As (Fig. 1.12c), algumas fases da superfície rica em As (2×4) não possuem uma camada completa de As, assim como as superfícies ricas em Ga (4×2) e (4×6) não possuem uma monocamada completa de Ga [41–43]. A partir de análises de STM e RHEED, é possível estimar as quantidades de Ga e As que devem ser depositadas para que ocorra as transições entre as diversas reconstruções de superfície do GaAs(001) [37, 42, 43]. Supondo que a superfície inicial seja a $\beta(2 \times 4)$ rica em As, estima-se que a transição para a superfície rica em Ga (4×2) ou (4×6) ocorra após a deposição de aproximadamente 0.5 MC de Ga. Se a superfície inicial é a $c(4 \times 4)$ rica em As (possuindo 1.75 MCs de As na superfície), estima-se que a transição para a reconstrução de superfície $\beta(2 \times 4)$ ocorra após a deposição de 1 MC de Ga, e a transição para a superfície rica em Ga ocorra após 1.5 MCs de Ga. Desta maneira, considerando as estequiometrias das reconstruções de superfície, ao depositar 1 MC de Ga sobre uma superfície $\beta(2 \times 4)$ (superfície observada em condições usuais de crescimento) teríamos um excesso de 0.5 MC de Ga que se acumularia na superfície na forma de pequenas gotas de Ga (estas gotas de Ga surgem devido ao Ga adicional depositado após a formação das reconstruções de superfície ricas em Ga (4×2) ou (4×6)). De fato, alguns artigos relatam a formação de gotas de Ga durante os ciclos de MEE; contudo, estes mesmos estudos afirmam que este excesso de Ga é consumido durante a deposição de As, de modo que o crescimento de GaAs por MEE é caracterizado pela formação e o desaparecimento de gotas de Ga [9, 36, 44, 45]. Na seção 4.2 serão discutidos os resultados de medidas de AFM em filmes de GaAs crescidos por MEE, onde observamos que a estequiometria das reconstruções de superfície desempenha um papel crucial no crescimento de camadas lisas de GaAs por MEE.

Capítulo 2

Técnicas de caracterização

As principais técnicas experimentais para a caracterização das amostras utilizadas neste trabalho serão discutidas brevemente neste capítulo. Além da técnica de caracterização *in situ* RHEED, discutida na seção 1.1.3, utilizou-se a técnica de microscopia de força atômica para investigar a morfologia dos pontos quânticos de InAs e as camadas de GaAs crescidas por MEE e MBE. A principal técnica para a investigação das propriedades ópticas utilizada neste trabalho foi a fotoluminescência.

2.1 Microscopia de força atômica

O microscópio de força atômica (*Atomic Force Microscope*, AFM) integra uma família de microscópios denominados de microscópios de varredura por sonda (*Scanning Probe Microscope*, SPM), no qual uma sonda microscópica monitora a superfície da amostra através de alguma interação com ela. No caso do AFM, o monitoramento ocorre a partir das forças de van der Waals entre a amostra e a sonda. Devido à natureza das forças de van der Waals, o AFM pode operar em três modos: contato, contato intermitente e sem contato.

A sonda do AFM consiste em uma ponta extremamente fina (possuindo na extremidade uma curvatura de apenas alguns nm) presa a um cantilever (haste), de modo que as interações entre a superfície e a ponta defletem o cantilever. A deflexão é monitorada através de um fotodiodo que detecta o deslocamento de um laser refletido na ponta do cantilever, como ilustra a Fig. 2.1. A varredura é realizada por um sistema piezoelétrico capaz de deslocar a ponta (ou a amostra) ao longo das 3 direções do espaço.

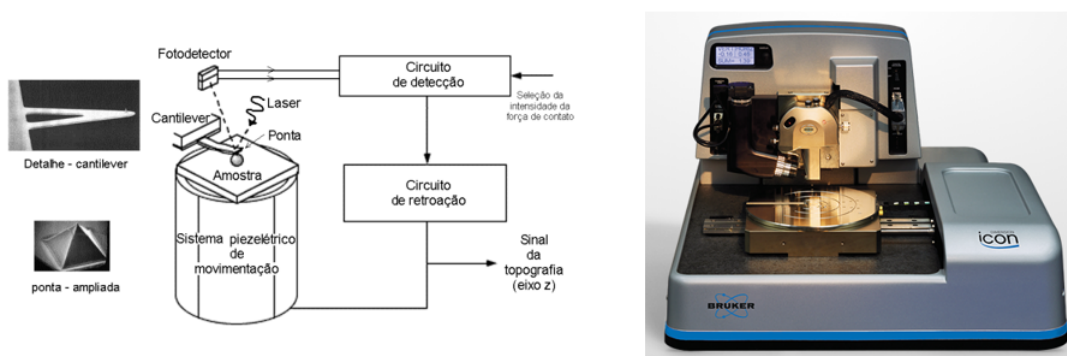


Figura 2.1: (Esquerda) Esquema de funcionamento de um microscópio de força atômica (AFM) [46]. (Direita) Imagem do modelo de AFM utilizado em nosso laboratório [47].

Todas as imagens deste trabalho foram geradas no modo de contato intermitente usando um sistema patentado de controle da força de contato (Peak Force Tapping Mode). Esse modo oferece um excelente compromisso entre alta resolução (modo de contato) e baixo desgaste da

ponta (modo sem contato). Neste modo, a ponta do cantilever toca a amostra periodicamente com uma força de amplitude constante ($\sim 10^{-12}\text{N}$) durante toda a varredura. A Fig. 2.2 ilustra a força de interação entre a ponta e a amostra durante a aproximação e o afastamento da ponta. No ponto A, a interação é muito baixa, pois a ponta está longe da amostra. Quando a ponta se aproxima (ponto B), existe uma força atrativa entre a ponta e a amostra (força de van der Waals). Após o contato entre os dois, existe uma força repulsiva (ponto C), cujo valor máximo será mantido constante em todos os pontos que formarão a imagem (Peak Force) e será utilizado como referência para realizar as correções na altura da ponta. Ao afastar-se da amostra, a força de interação diminui até o ponto D, que corresponde ao máximo da força de adesão entre a ponta e amostra. Após este ponto, a ponta se desprende da amostra e a força de interação se anula novamente (ponto E). A imagem da topografia da superfície é gerada a partir do armazenamento das posições (x,y) e das correções na altura da ponta (usando um sistema de retroalimentação eletrônico atuando sobre a direção z do sistema piezoelétrico) para manter a força máxima de contato constante em cada ponto da imagem.

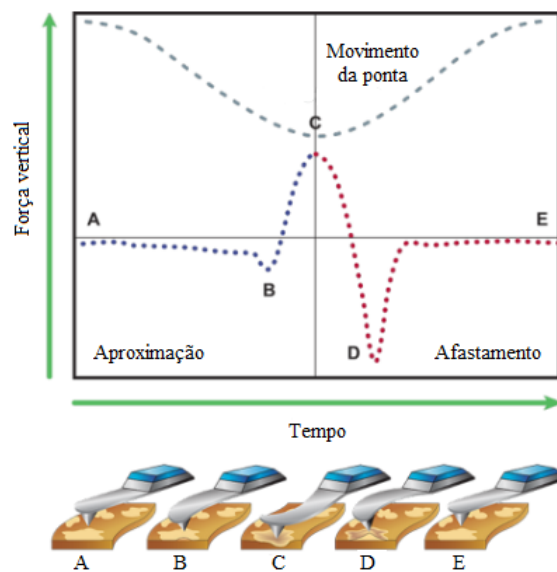


Figura 2.2: Força de interação entre ponta e amostra em função do tempo durante a varredura em modo intermitente [48].

2.2 Fotoluminescência

A técnica de fotoluminescência (*photoluminescence*, PL) é utilizada para avaliar as propriedades ópticas das amostras, tais como níveis de energia das nanoestruturas, comprimento de onda, largura e intensidade da emissão, presença de defeitos ou impurezas, energia de ativação, tipo de confinamento dos portadores, etc. A medida consiste em iluminar a amostra com uma radiação monocromática (geralmente um laser) possuindo uma energia maior que a do *gap* (ou da diferença entre os níveis de energia de interesse) do material investigado. Neste caso, os elétrons da banda de valência (ou de um dos níveis inferiores) serão excitados para a banda

de condução (ou para um dos níveis superiores) e recombinarão em seguida radiativamente, emitindo um fóton correspondendo à diferença de energia entre as duas bandas (ou entre os dois níveis inicial e final). Esse fóton pode ser recolhido e analisado num monocromador que fornecerá seu comprimento de onda.

A Fig. 2.3 ilustra o arranjo experimental da PL usado em nosso laboratório. A amostra é colada no dedo frio de um criostato óptico (que é resfriado a 77K com nitrogênio líquido) com uma cola de grafite. A radiação monocromática do laser (de 660 nm) é modulada com um *chopper* e incide na amostra com o auxílio de um pequeno espelho. A radiação emitida pela amostra é recolhida e focalizada na fenda de entrada de um monocromador através de um sistema de lentes. O monocromador seleciona o comprimento de onda a ser detectado pela fotomultiplicadora (ou, no caso deste trabalho, um detector de Si) através de uma grade de difração. O sinal da fotomultiplicadora/detector é lido por um *lock-in* e em seguida por um computador que controla também a posição da grade de difração. O espectro de PL é obtido variando o comprimento de onda selecionado pela grade de difração do monocromador e medindo o sinal correspondente no *lock-in*.

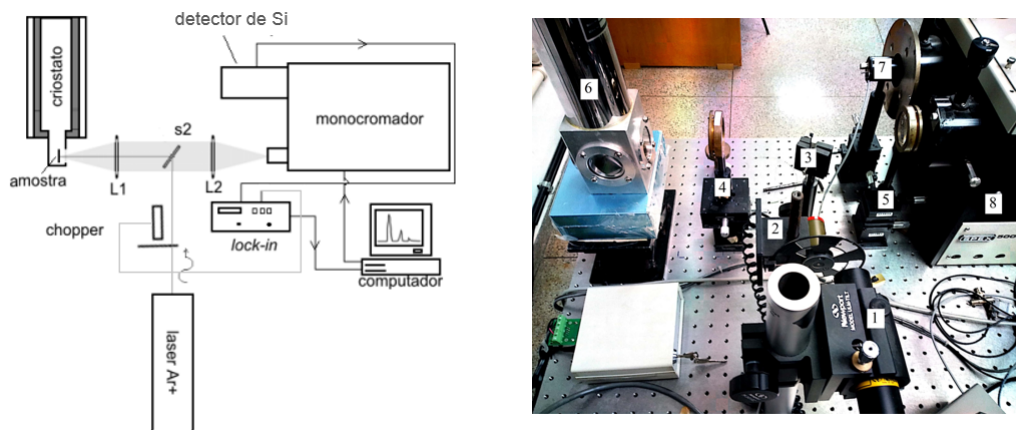


Figura 2.3: (Esquerda) Ilustração do arranjo experimental utilizado para realizar as medidas de fotoluminescência [46]. (Direita) Imagem do arranjo experimental com seus componentes. 1 - laser, 2 - chopper, 3 - espelho, 4 e 5 - lentes biconvexas, 6 - criostato com janelas ópticas, 7 - detector de Si, 8 - monocromador.

Ao longo deste trabalho, as propriedades ópticas dos pontos quânticos foram analisadas por fotoluminescência, enquanto que as propriedades morfológicas foram analisadas por AFM. Para cada tipo de método de caracterização, seja AFM ou fotoluminescência, é necessário que a estrutura da amostra seja compatível com o método de caracterização escolhido. Para medidas de AFM, por exemplo, as amostras devem possuir a camada de interesse na superfície, isto é, os QDs não podem ser cobertos. Já as amostras para fotoluminescência devem ser cobertas e possuir a camada de interesse longe da superfície para evitar que os portadores foto gerados recombinem na superfície.

2.3 Simulador Solar

A análise (curvas $I \times V$) das células solares fabricadas neste projeto foi realizada com um simulador solar de classe AAA. Como a irradiância solar depende de diversos fatores atmosféricos e geográficos, é necessário que os testes dos dispositivos sejam realizados em condições experimentais controladas e reproduzíveis no planeta todo para que seja possível comparar os resultados obtidos em lugares diferentes. Um simulador solar oferece essa possibilidade, já que o espectro solar é reproduzido localmente com certa margem de erro em relação ao espectro real. A classe do simulador descreve a qualidade do espectro produzido e a margem de erro aceita (a letra A sendo a melhor qualidade e a letra C a pior). Cada letra diz respeito a uma propriedade da radiação emitida pelo simulador: sua homogeneidade espacial, sua fidelidade espectral, e sua estabilidade temporal. Para aplicações terrestres, o padrão AM1.5G é o mais utilizado, pois considera-se o espectro solar no nível do mar em ambiente aberto, isto é, contendo tanto a radiação incidindo diretamente quanto aquela refletida pelo ambiente (a letra G significa global). Como a radiação solar é parcialmente absorvida pela atmosfera, o espectro solar é diferente acima da atmosfera e no nível do mar, e varia em função da espessura da camada atmosférica que a radiação deve atravessar. Portanto, ele varia em função da hora do dia e da latitude. A sigla AM vem do inglês “air mass”(massa de ar) e o número (1.5) descreve a espessura da camada atmosférica que a radiação atravessa. AM1.0 corresponde a um sol no zênite (sol a pino) atravessando 100% da camada atmosférica verticalmente. AM1.5 significa que, devido à inclinação do sol em relação ao zênite, ele atravessa uma camada mais grossa, equivalente a 150% da espessura da camada atmosférica no zênite. Esse número é obtido tomando o inverso do cosseno do ângulo médio que faz o sol com o zênite local. O valor 1.5 é obtido por ser o ângulo médio do sol na latitude dos Estados Unidos (48.19 °). O espectro solar acima da atmosfera terrestre é chamado AM0. O mecanismo de funcionamento de um simulador solar está ilustrado na Fig. 2.4.

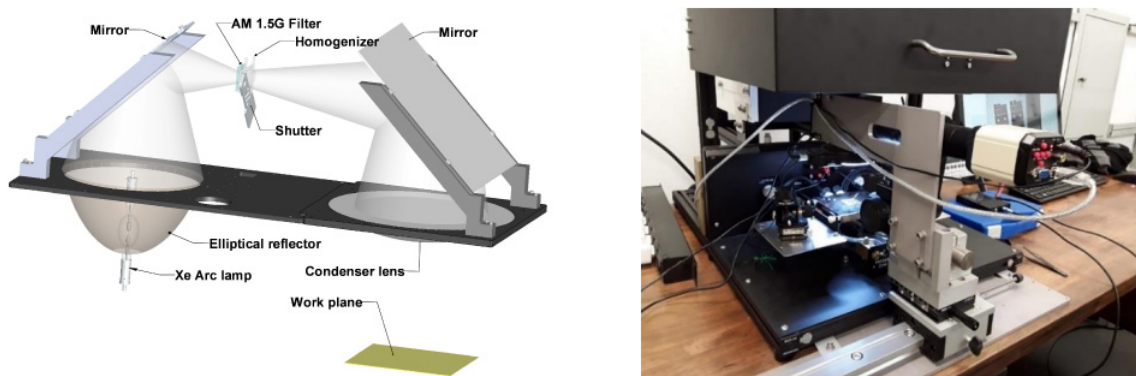


Figura 2.4: (Esquerda) Representação esquemática do funcionamento de um simulador solar [49]. (Direita) Simulador solar usado neste trabalho (pertencente ao Prof. Danilo Mustafa, do IFUSP) [50].

Os principais elementos do simulador solar são a lâmpada de Xe, que gera a radiação e é localizada dentro de um refletor elíptico; um filtro que transforma o espectro emitido pela

lâmpada num espectro equivalente ao espectro solar com padrão AM1.5G dentro das margens de erro pré-estabelecidas pela classe do equipamento; um homogeneizador e uma lente condensadora para criar um feixe uniforme e paralelo. Duas finas agulhas fixadas em estágios de translação xyz de precisão possibilitam fazer os contatos elétricos com os dispositivos para que um sistema de medida possa extrair os principais parâmetros usados para caracterizar as células solares, como mostra a Fig. 2.5.

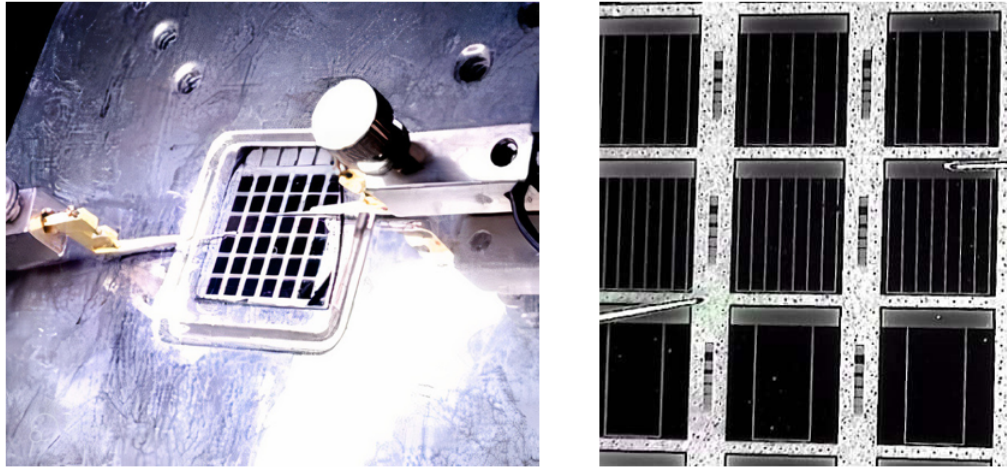


Figura 2.5: Imagens de uma amostra no simulador solar para obter os principais parâmetros das células solares. Na imagem obtida através de um microscópio óptico à direita, é possível observar as células solares individualmente (que possuem uma geometria retangular de $2\text{ mm} \times 2.4\text{ mm}$, isto é, 4.8 mm^2 de área) e as duas pontas de prova fazendo as conexões elétricas com o contato superior de uma célula individual (ponta da direita) e com o contato inferior comum a todos os dispositivos (ponta da esquerda).

Capítulo 3

Células solares

A implementação da energia solar fotovoltaica no Brasil permanece em constante crescimento. Na última década, a utilização desta tecnologia aumentou consideravelmente, atingindo 13.1% da matriz elétrica brasileira [51]. Estima-se que esta percentagem aumente para 31% em 2040, ultrapassando a hídrica, que será de 29% [52]. Os painéis solares disponíveis no mercado, em sua grande maioria, são de junção única composta por silício (Si) [53]. A eficiência teórica máxima de células solares de junção única é de 33.16% (limite de Shockley-Queisser), considerando o espectro AM1.5G e um semicondutor de *bandgap* de 1.34 eV [54]. No caso do Si, que possui um *bandgap* indireto de 1.12 eV, a eficiência máxima é reduzida para 29.8% [55, 56]. Devido a estas limitações, a pesquisa em novos materiais e estruturas para substituir as células solares convencionais de Si se tornou um tópico de destaque. Espera-se que o desenvolvimento desta linha de pesquisa possibilite a fabricação de células solares de alta eficiência e baixo custo de produção, acelerando o processo de transição da matriz elétrica para uma fonte de energia mais sustentável.

Neste trabalho, pontos quânticos de InAs foram utilizados para desenvolver células solares de banda intermediária. Este tipo de célula solar se enquadra nos dispositivos de terceira geração, que têm como premissa ultrapassar o limite de Shockley-Queisser. Neste capítulo, serão discutidos os princípios básicos de funcionamento e os métodos utilizados para produzir as células solares deste projeto.

3.1 Fundamentação teórica

As principais aplicações dos materiais semicondutores se devem à possibilidade de alterar suas propriedades elétricas a partir de impurezas adicionadas ao material; este processo é chamado de dopagem. Existem dois tipos de dopagem, a do tipo p, que é feita a partir da adição de impurezas que resultam em um excesso de buracos (falta de elétrons), e a dopagem do tipo n, que resulta em um excesso de elétrons. Os átomos adicionados para realizar a dopagem tipo n são chamados de átomos doadores, pois doam elétrons ao material semicondutor, enquanto que os átomos adicionados para realizar a dopagem tipo p são chamados de átomos aceitadores. O excesso de buracos faz com que o nível de Fermi (nível de energia onde a probabilidade de ocupação dos elétrons é de 50%) se aproxime da banda de valência, enquanto que o excesso de elétrons aproxima o nível de Fermi da banda de condução. Ao realizar o contato de um semicondutor do tipo p com o mesmo material semicondutor dopado do tipo n, forma-se uma junção pn.

A estrutura básica de uma célula solar consiste em uma junção pn devidamente processada, com os contatos elétricos em regiões específicas da estrutura. Devido à diferença de concentração de cargas entre os dois lados da junção, elétrons da região n (portadores majoritários na região n), onde estão em excesso, difundem para a região p onde estão em falta. Da mesma forma, buracos da região p (portadores majoritários na região p) difundem para a região n, deixando para trás os átomos aceitadores e doadores não compensados. Estas impurezas ionizadas criam uma região de campo elétrico no meio da junção, chamada de região de depleção (pois nela não existe mais o excesso inicial de cargas). Este campo elétrico aponta da região n para a região p, aumenta à medida que a difusão dos portadores de carga ocorre, e acaba freando este processo de difusão à medida que ele aumenta, visto que o campo atua em sentido contrário à corrente de difusão. Portanto, em algum momento, a difusão para e o sistema entra em equilíbrio, como ilustra a Fig. 3.1. Neste trabalho, as células solares crescidas são feitas de GaAs, no qual a dopagem do tipo p foi realizada pela adição de átomos de carbono e a dopagem tipo n foi realizada pela adição de átomos de silício.

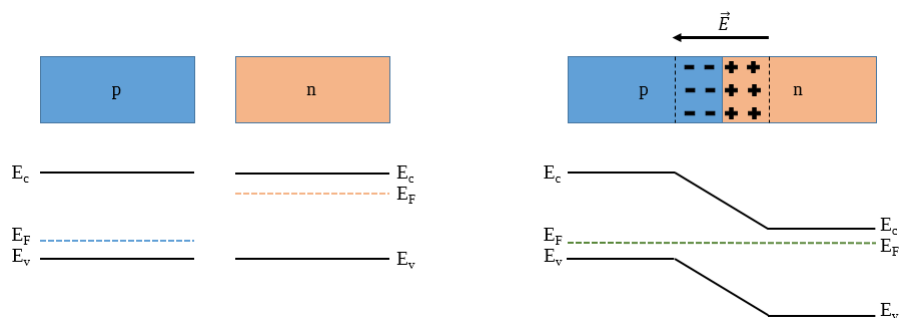


Figura 3.1: a) Diagramas de bandas de semicondutores dopados do tipo p e n quando estão separados. b) Junção pn em equilíbrio quando os materiais estão em contato.

Devido à existência do campo elétrico interno, quando novos buracos atingem a região de

depleção, eles serão atraídos para a região p, enquanto que os novos elétrons serão atraídos para a região n, criando a chamada corrente de deriva, como ilustra a Fig. 3.2. Se conectarmos fios nos terminais das regiões p e n, podemos aplicar uma diferença de potencial através da junção, de modo que teremos três configurações possíveis: sem polarização, polarização reversa e polarização direta. O termo polarização se refere à diferença de potencial externa aplicada através da junção. No caso em que não há diferença de potencial externa, o nível de Fermi deve ser constante ao longo da junção, de modo que as bandas devem se deformar para que ocorra a mudança nas posições relativas ao nível de Fermi das bandas de condução e valência nas regiões p e n (Fig. 3.1). Esta deformação nas bandas cria uma barreira de potencial que limita a corrente de difusão, mantendo o equilíbrio na junção, de modo que a corrente de deriva se iguale à corrente de difusão.

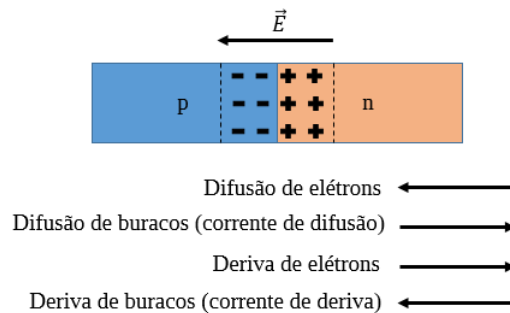


Figura 3.2: Sentido das correntes de difusão e de deriva dos portadores de carga na junção pn. Convencionalmente, o sentido das correntes é determinada pelas cargas positivas (buracos).

Na polarização reversa, aplica-se a diferença de potencial para que haja um aumento na barreira de potencial. Para isso, devemos conectar o terminal positivo na região n e o terminal negativo na região p, como ilustra a Fig. 3.3. Deste modo, os portadores majoritários são atraídos para os terminais da mesma região, aumentando a região de depleção e diminuindo significativamente a corrente de difusão. Logo, a corrente resultante que circula na junção pn sob polarização reversa é determinada pelos portadores minoritários que constituem a corrente de deriva. No entanto, o número de portadores minoritários que atingem a região de depleção não depende do tamanho da barreira (que é proporcional à diferença de potencial aplicada na junção). Como resultado, a corrente resultante rapidamente atinge um valor máximo devido à limitação da geração térmica dos portadores minoritários. Esta corrente máxima é chamada de corrente de saturação reversa.

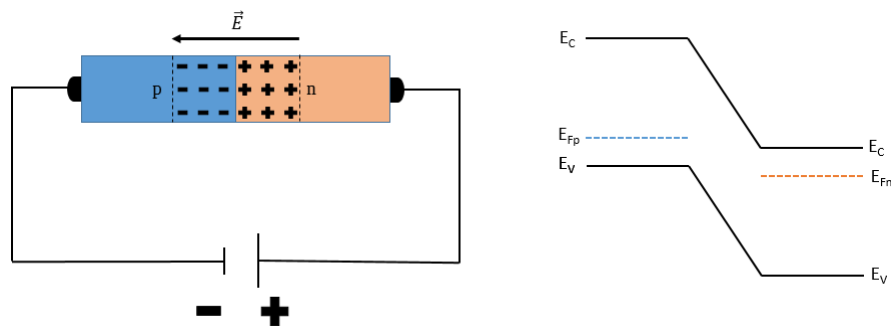


Figura 3.3: Ilustração de uma junção pn sob polarização reversa.

Na polarização direta, aplica-se a diferença de potencial para que haja uma diminuição na barreira de potencial. Logo, devemos conectar o terminal positivo na região p e o terminal negativo na região n, como ilustra a Fig. 3.4. Deste modo, os portadores majoritários são atraídos para os terminais da região oposta, diminuindo a região de depleção e aumentando significativamente a corrente de difusão. À medida que a polarização direta aumenta de magnitude, a região de depleção diminui, resultando em um aumento exponencial da corrente de difusão.

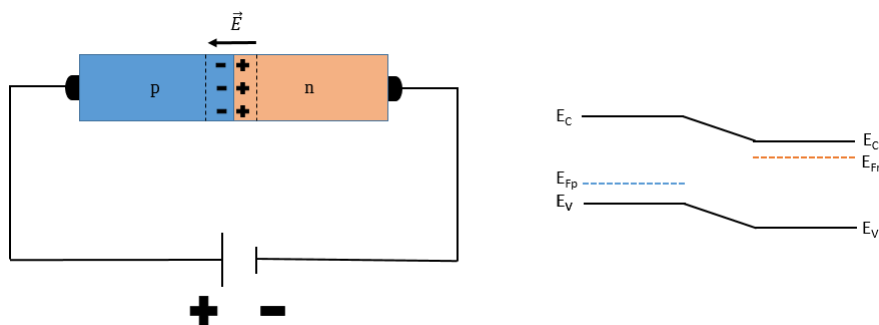


Figura 3.4: Ilustração de uma junção pn sob polarização direta.

Pode-se deduzir que a corrente que circula na junção pn quando é polarizada é dada pela equação abaixo, denominada de equação de Shockley,

$$I = I_S(e^{eV/nk_B T} - 1),$$

onde n (fator de idealidade) mede o quanto a junção pn segue a equação de Shockley devido aos mecanismos de recombinação dos portadores. Podemos notar que, se aplicarmos uma diferença de potencial negativa (polarização reversa), a corrente decresce exponencialmente. À medida que a diferença de potencial diminui, a corrente satura em $-I_S$. Se aplicarmos uma diferença de potencial positiva (polarização direta), a corrente cresce exponencialmente. A curva $I \times V$ de uma junção pn está ilustrada na Fig. 3.5. Esta é a característica típica de um diodo, isto é, existe um sentido preferencial para a corrente que passa pela junção. A corrente em polarização reversa atinge um valor mínimo constante, que é a corrente de saturação, enquanto a corrente em polarização direta cresce exponencialmente com o aumento da diferença de potencial.

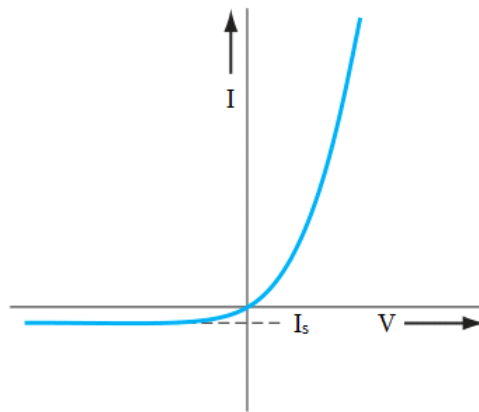


Figura 3.5: Curva $I \times V$ de uma junção pn [57].

Ao iluminarmos uma junção pn, os fótons incidentes que possuem uma energia maior que o *bandgap* do material são absorvidos, gerando pares elétrons-buracos que são separados ao atingirem a região de depleção. Os buracos são atraídos para a região p enquanto os elétrons são atraídos para a região n devido ao campo elétrico interno. Se conectarmos as extremidades da junção pn a um circuito externo, haverá o surgimento de uma corrente que aponta da região n para a região p (contrária à corrente de difusão) chamada de corrente de iluminação. Portanto, a corrente que circula na junção pn iluminada é dada pela equação abaixo,

$$I = I_S(e^{eV/nk_B T} - 1) - I_L,$$

onde I_L é a corrente de iluminação e possui um sinal negativo, pois aponta no sentido contrário à corrente de difusão.

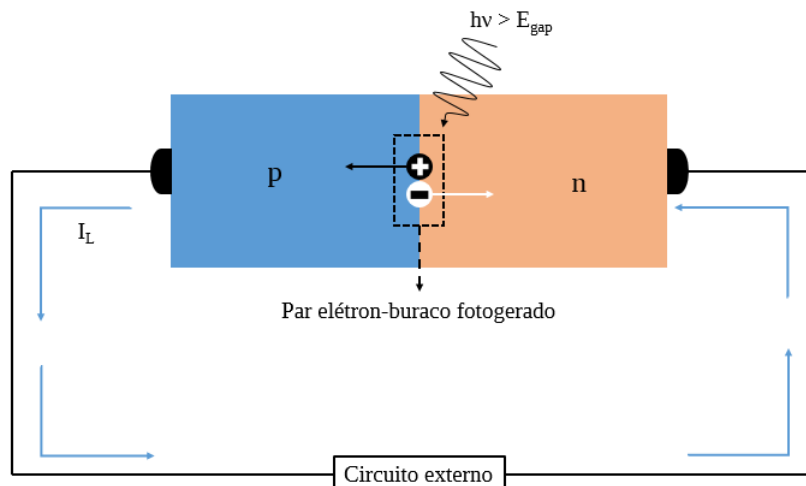


Figura 3.6: Ilustração de uma junção pn iluminada.

Podemos pensar no funcionamento de uma célula solar da seguinte maneira: sem iluminação, os elétrons e buracos que compõem a corrente de deriva da junção pn são limitados pela geração térmica de portadores minoritários (corrente de saturação reversa). Ao iluminar-

mos a junção pn, a corrente de deriva aumenta, devido aos pares elétrons-buracos fotogerados, e continua sendo maior que a corrente de difusão até que se aplique uma polarização direta suficientemente alta para aumentar a corrente de difusão. Na Fig. 3.7 temos as curvas $I \times V$ das junções pn com e sem iluminação. Nota-se que, no quarto quadrante da junção pn iluminada, uma diferença de potencial positiva gera uma corrente negativa (corrente de deriva maior que a corrente de difusão); neste caso, o dispositivo fornece energia a um circuito externo (assim como numa bateria). Já no terceiro quadrante, a energia é fornecida ao dispositivo devido a um circuito externo e, neste caso, temos um fotodiodo. Como a corrente de iluminação é responsável por fornecer energia ao circuito externo, convencionou-se considerar I_L positivo e, neste caso, a corrente que passa pela junção pn iluminada pode ser escrita como

$$I = I_L - I_S(e^{eV/nk_B T} - 1),$$

espelhando a curva $I \times V$ em relação ao eixo V , como ilustra a Fig. 3.8.

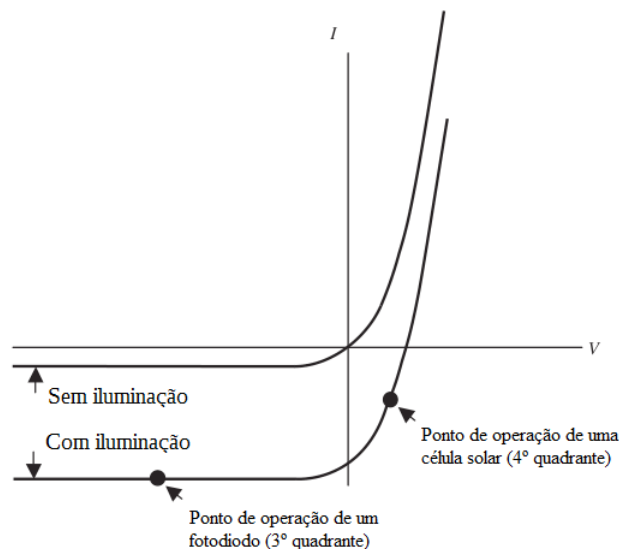


Figura 3.7: Curvas $I \times V$ da junção pn com e sem iluminação [58].

Existem dois casos limites de interesse. Na condição de curto-circuito, que ocorre quando $V = 0$, a corrente correspondente é chamada de corrente de curto-circuito, de modo que $I = I_{SC} = I_L$. O segundo caso limite é a condição de circuito aberto, que ocorre quando $I = 0$. Neste caso, a tensão produzida é chamada de tensão de circuito aberto V_{OC} . A corrente de curto-circuito é a corrente máxima que pode circular na célula solar e depende da capacidade do dispositivo de absorver fótons e do tempo de vida dos portadores. A tensão de circuito aberto é a diferença de potencial máxima disponível na célula solar, e ocorre quando a corrente fotogerada se iguala à corrente de difusão (corrente resultante nula).

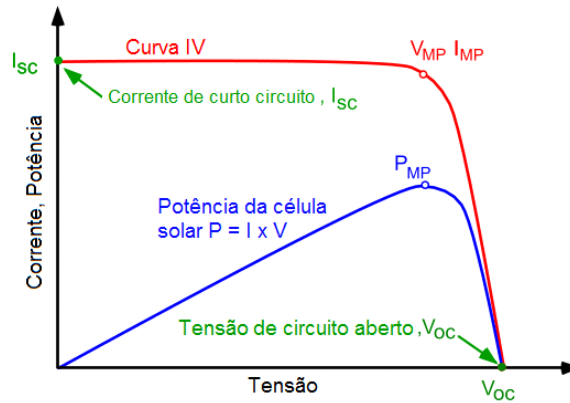


Figura 3.8: Curvas $I \times V$ e $P \times V$ de uma célula solar [59].

A potência máxima fornecida pela célula solar ocorre quando o produto IV é máximo. Denominando os valores associados de corrente e tensão de I_{MP} e V_{MP} , eles delimitam a maior área retangular possível abaixo do gráfico $I \times V$, que também fornece a potência máxima. Um outro parâmetro importante que pode ser extraído da curva $I \times V$ é o fator de forma (*fill factor*, FF), que representa a proporção da área do retângulo compreendido por I_{MP} e V_{MP} e a área do retângulo compreendido por I_{SC} e V_{OC} ,

$$FF = \frac{P_{MP}}{V_{OC} \times I_{SC}} = \frac{V_{MP} \times I_{MP}}{V_{OC} \times I_{SC}}.$$

O parâmetro mais utilizado para comparar a performance entre diferentes células solares é a eficiência de conversão. Ela é definida a partir da razão da potência máxima gerada pela célula solar e a potência da radiação incidente,

$$\eta = \frac{P_{MP}}{P_{IN}} = \frac{V_{OC} I_{SC} FF}{P_{IN}},$$

onde P_{IN} é a potência da radiação incidente.

Nas células solares reais, sempre existirá perdas de potência devido às resistências parasitas. Neste contexto, podemos representar uma célula solar por um circuito equivalente onde as resistências parasitas são expressas por resistências em série e em paralelo à junção pn, onde ela é representada por um diodo ideal, como ilustra a Fig. 3.9.

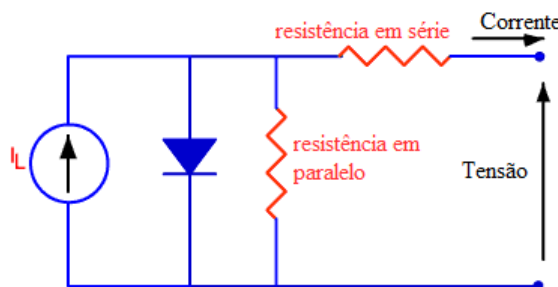


Figura 3.9: Representação das resistências parasitas em uma célula solar [59].

A resistência em série está associada à resistência interna e aos contatos metálicos da célula solar. A resistência em paralelo, também chamada de resistência *shunt*, se refere aos mecanismos de fuga de corrente, reduzindo a corrente resultante que passa na célula solar. O principal impacto das resistências parasitas é a redução do fator de forma e a alteração da forma das curvas $I \times V$. A resistência em série não afeta a tensão de circuito aberto, pois, neste ponto, a corrente que passa pelo circuito se anula. Contudo, os pontos próximos ao ponto de circuito aberto são fortemente afetados pela resistência em série, de modo que seu efeito pode ser identificado através da inclinação (geralmente menos abrupta) da curva $I \times V$ no ponto de circuito aberto ($I = 0$). Por outro lado, a resistência em paralelo é responsável por fornecer caminhos alternativos para a corrente, diminuindo a corrente que passa pela célula solar. Seu efeito pode ser identificado através da inclinação da curva $I \times V$ no ponto de curto circuito ($V = 0$) que acaba aumentando, como ilustra a Fig. 3.10.

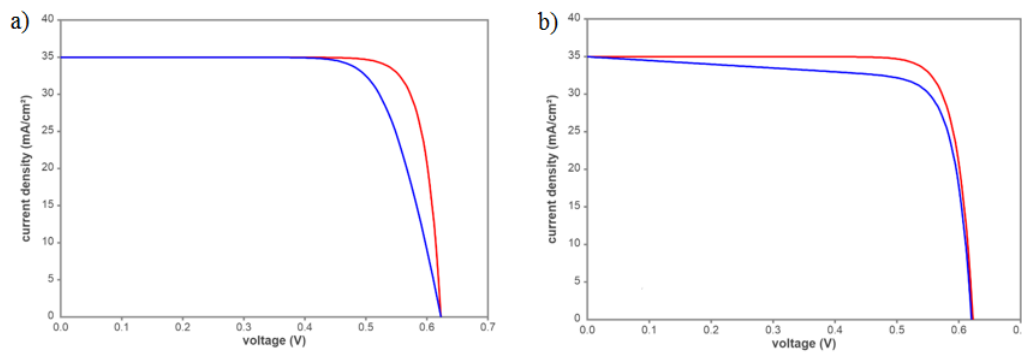


Figura 3.10: Efeito da a) resistência em série e b) da resistência em paralelo na curva $I \times V$ da célula solar [59]. As curvas em azul mostram o efeito das resistências parasitas (R_{serie} muito grande em (a) e R_{shunt} muito pequeno em (b)).

3.2 Células solares de banda intermediária

Uma célula solar de junção simples só possibilita a absorção da radiação cuja energia é maior que o *bandgap* do semicondutor, sendo que a radiação com energia menor a atravessa sem ser absorvida. As células solares de banda intermediária são caracterizadas pela existência de estados de energia dentro da banda proibida; desta maneira, o dispositivo pode absorver fótons com energia menor que o *bandgap* do semicondutor que compõe a célula solar, como ilustra a Fig. 3.11. Teoricamente, a eficiência das células solares deste tipo pode atingir 49.4% , considerando um espectro AM1.5G com apenas uma banda intermediária [60, 61]. As transições eletrônicas adicionais através da banda intermediária proporcionam um aumento da fotocorrente em relação às células solares convencionais. Contudo, para que o aumento da fotocorrente não seja compensado pela diminuição na tensão de circuito aberto, é necessário que a banda intermediária esteja completamente isolada das demais e não deve estar conectada aos contatos metálicos.

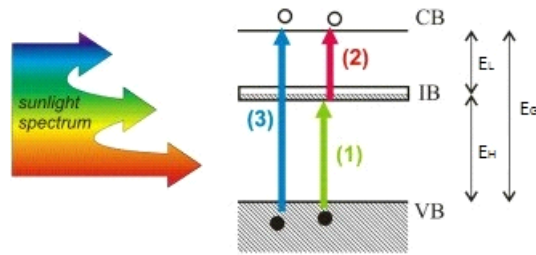


Figura 3.11: Diagrama de bandas com as três transições ópticas possíveis em uma célula solar de banda intermediária. VB, IB e CB correspondem às bandas de valência, intermediária e de condução, respectivamente. [62].

Quando um semicondutor é iluminado, ocorre a formação de pares elétrons-buracos que perturbam o sistema. Fora do equilíbrio, os elétrons e buracos não podem ser descritos por um único nível de Fermi devido à diferença nos tempos de recombinação e termalização. Neste caso, as bandas de valência e condução possuem distribuições individuais, descritas pela distribuição de Fermi-Dirac, assim como níveis de Fermi individuais, chamados neste caso de quasíniveis de Fermi. Ao iluminarmos uma junção pn, os quasíniveis de Fermi das bandas de valência e condução se separam, induzindo corrente ao longo da junção. Neste contexto, a introdução de uma banda intermediária cria um novo quasínível de Fermi. A diferença entre os quasíniveis de Fermi das bandas de valência e condução representam a diferença de energia entre as regiões de contato, ou seja, esta diferença está intimamente relacionada com a tensão de circuito aberto da célula solar, como ilustra a Fig. 3.12.

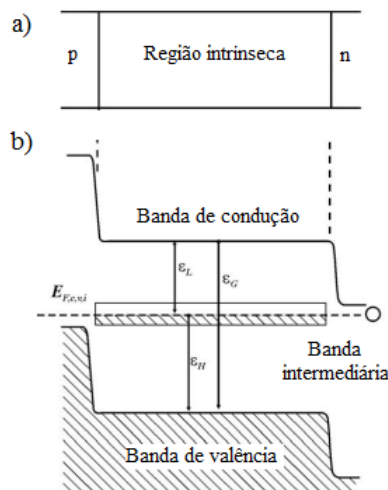


Figura 3.12: a) Representação esquemática da estrutura de uma célula solar de banda intermediária. b) Estrutura de bandas desta célula solar. Os pontos quânticos são inseridos na região intrínseca [63].

Os pontos quânticos de InAs podem ser utilizados para criar uma banda intermediária nas células solares de GaAs devido à densidade de estados discretos destas nanoestruturas. No entanto, o principal problema é que os quasíniveis de Fermi das bandas de condução e intermediária não se separam completamente à temperatura ambiente. De fato, os elétrons podem

3.3 Estrutura das células solares

Por mais que a estrutura fundamental da célula solar seja uma junção pn, isto não significa que seja a estrutura ideal. Para aumentarmos a performance das células solares, são necessárias camadas adicionais para maximizar a absorção de luz, minimizar os mecanismos de recombinação e reduzir a resistência de contato entre a célula solar e o circuito externo. Para aumentar a absorção da luz, a reflexão pela superfície do dispositivo precisa ser minimizada para aproveitar melhor a radiação incidente. Com esta finalidade, utiliza-se as camadas anti-reflexo (*anti-reflective coating*, ARC) no topo das células solares. As ARCs geralmente são formadas por finas camadas de óxidos que possuem um índice de refração entre o do semicondutor e o do ar. A espessura dessas camadas precisa ser otimizada para que haja interferência destrutiva na luz refletida. Outra maneira de aumentar a absorção da luz é reduzir a área do contato superior da célula solar para que haja menos sombra. No entanto, deve existir um compromisso entre a área iluminada e a área metalizada, pois uma menor área de contato também aumenta a resistência em série.

Para minimizar os mecanismos de recombinação não radiativos nas duas interfaces do dispositivo, normalmente utiliza-se camadas de campo retrodifusor frontal e traseira. Estas camadas possuem uma dopagem maior que a própria junção pn, e sua principal função é repelir os portadores minoritários para longe dos contatos. A camada do topo deve deixar passar a radiação incidente para que ela possa ser absorvida na região ativa da célula solar e, por esta razão, é também chamada de janela. Ela geralmente é constituída por um material que possui um gap alto (geralmente AlGaAs no caso de nossas células) para que deixe passar a maior parte da radiação de interesse.

A resistência de contato entre a célula solar e o circuito externo pode ser minimizada através da otimização do padrão do contato superior da célula solar. Deve haver um balanço entre as perdas resistivas associadas ao tamanho ou espaçamento das partes metalizadas e a reflexão causada pelo metal depositado. O padrão usual do contato superior consiste em um retângulo maior, denominados de “*busbar*”, conectado a retângulos finos, denominados de “*fingers*”, que levam a corrente para o *busbar*, onde é feita a conexão elétrica com o circuito externo.

Uma célula solar é formada essencialmente por materiais semicondutores. No entanto, para conectá-la a um circuito externo, é necessário conectar fios metálicos em regiões específicas da estrutura. O principal problema no contato metal-semicondutor é a presença da barreira Schottky, que surge naturalmente devido à presença do *bandgap* no semicondutor e à diferença dos níveis de Fermi do metal e do semicondutor, impedindo o fluxo de elétrons e buracos do semicondutor para o metal. Devido à barreira Schottky, o contato metal-semicondutor também é chamado de contato retificador, pois possui o comportamento de um diodo (diodo de barreira Schottky). Idealmente, a célula solar deve ser conectada ao mundo externo através de contatos ôhmicos, nos quais a corrente depende linearmente da diferença de potencial aplicada e a resistência é a menor possível. Uma maneira de se obter um contato ôhmico entre um metal e um

semicondutor é através da alta dopagem do semicondutor na região de contato. Assim, a largura da barreira Schottky diminui consideravelmente, permitindo que os portadores a atravessem por tunelamento, efeito conhecido como emissão de campo. Os metais a serem depositados sobre as regiões de contato devem possuir baixa resistividade, ser estáveis e resistentes à oxidação, ter boa aderência com pouca tensão para evitar deslocamentos, e possuir uma boa definição na interface para evitar curtos-circuitos no dispositivo. Para satisfazer a maior parte destas condições, costuma-se depositar ligas metálicas específicas para se ter um bom contato ôhmico. Para o GaAs do tipo n, a liga metálica mais utilizada é feita de níquel, germânio e ouro (Ni / Ge / Au) [67]. Nesta liga, o Ge é utilizado para aumentar a dopagem do GaAs, enquanto o Ni melhora a aderência dos outros filmes e cria uma barreira física que limita a difusão de ouro (Au spiking) para dentro da estrutura. Observa-se que a utilização do tratamento térmico rápido (*Rapid Thermal Annealing*, RTA) é essencial para que a resistividade da liga diminua e tenha um comportamento ôhmico. No caso do GaAs tipo p, a liga metálica utilizada neste trabalho foi feita de titânio, platina e ouro (Ti / Pt / Au).

A estrutura da célula solar de referência utilizada neste projeto consiste em uma junção p-i-n, onde existe uma camada de GaAs intrínseca (isto é, sem dopagem) entre as duas regiões dopadas. A presença desta camada intrínseca é necessária para poder incluir posteriormente vários tipos de nanoestruturas (como pontos quânticos) no meio da junção. A Fig. 3.14 ilustra a estrutura da célula solar de referência, onde todas as camadas foram crescidas por MBE. Vale lembrar que as camadas dopadas com carbono são do tipo p enquanto as dopadas com silício são do tipo n.

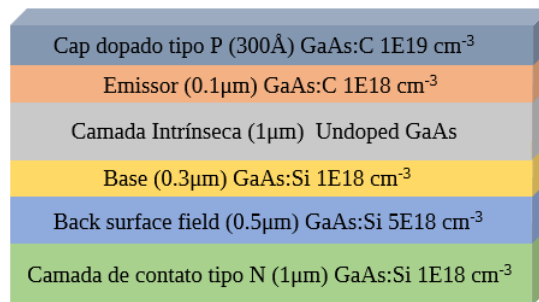


Figura 3.14: Estrutura da célula solar de referência utilizada neste projeto.

Emissor e base são termos utilizados para ilustrar as funções das camadas p e n. O emissor deve ser fino o suficiente para que a luz seja absorvida próxima à região de depleção, enquanto a base deve ser espessa o suficiente para absorver boa parte da luz que atravessa o emissor. A conexão da célula solar com um circuito externo é feita através de uma fina camada (*cap*) altamente dopada do tipo p para o contato superior e de uma camada mais grossa dopada do tipo n para o contato inferior. A camada de campo retrodifusor traseira (*back surface field*) possui uma dopagem maior que a base e a camada de contato inferior para afastar os portadores minoritários (buracos) da camada de contato tipo n. A alta dopagem ($1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) da fina camada superficial é necessária para deixar o contato superior (tipo p) ôhmico.

3.4 Processamento de células solares

O processamento de uma célula solar consiste em definir o seu tamanho físico e metalizar o contato superior (tipo p) e inferior (tipo n) nas regiões específicas da estrutura com as ligas metálicas adequadas. A Fig. 3.15 ilustra a estrutura final da célula solar de referência após o processamento.

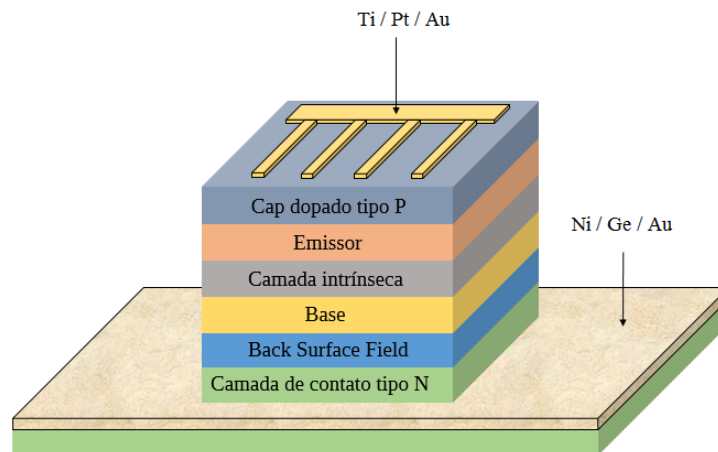


Figura 3.15: Estrutura da célula solar de referência após o processamento.

O principal método utilizado para se transferir um padrão para a amostra é através da fotolitografia. Nesta técnica, o padrão desejado na amostra é resultado da interação entre uma resina fotossensível chamada de fotorresiste e a radiação UV. A radiação, gerada por uma lâmpada de mercúrio, passa através de uma máscara, e ilumina o fotorresiste em regiões específicas para que o padrão presente na máscara seja transferido para a amostra. Existem dois tipos de fotolitografia, a positiva e a negativa. Na fotolitografia positiva, o fotorresiste submetido à radiação UV se torna **mais solúvel** e é removido da amostra na fase de revelação, fazendo assim uma cópia fiel do padrão da máscara na camada de fotorresiste. Na fotolitografia negativa, o fotorresiste submetido à radiação UV se torna **menos solúvel** e não é removido da amostra, fazendo assim uma imagem complementar do padrão da máscara, como ilustra a Fig. 3.16.

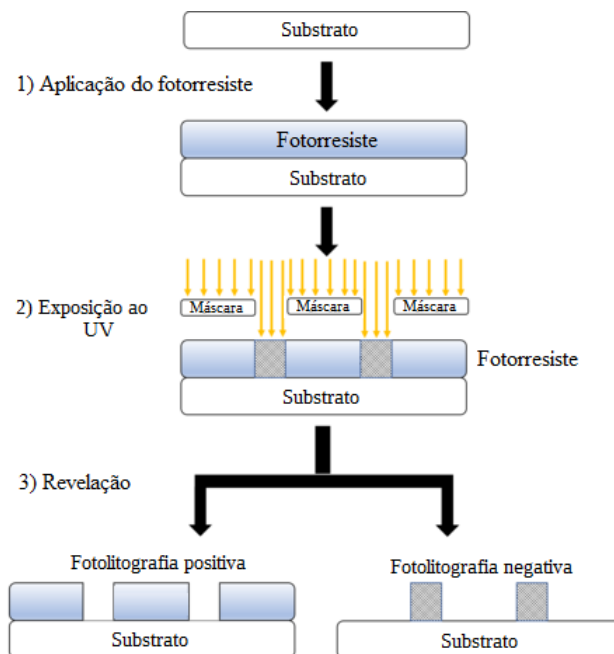


Figura 3.16: Diferenças entre a fotolitografia positiva e negativa, evidenciando a forma como o padrão da máscara é transferido para a amostra [68].

O fotorresiste é uma resina geralmente formada por polímeros. No fotorresiste positivo, há longas cadeias poliméricas, insolúveis no revelador, que transformam-se em cadeias menores, mais solúveis, quando expostas ao UV. No fotorresiste negativo, as cadeias poliméricas são mais curtas e mais solúveis, e se juntam para formar cadeias maiores e menos solúveis (*cross-linking*) ao serem expostas ao UV. Existem fotorresistes especiais que podem ser utilizados para realizar os dois tipos de fotolitografia através de um processo chamado de inversão de imagem, no qual um fotorresiste positivo se torna negativo. A inversão de imagem é realizada através de uma cura (*reverse bake*) após a primeira exposição. Desta maneira, as regiões que foram expostas na primeira exposição se tornam insolúveis (por *cross-linking*) durante a cura de inversão. Para aumentar ainda mais o contraste, submete-se toda a amostra ao UV (sem máscara, num procedimento chamado “*flood*”), de modo que as regiões não expostas na primeira vez se tornem muito mais solúveis.

O perfil das paredes do fotorresiste após a revelação também é influenciado pelo tipo de fotorresiste utilizado. De modo geral, existem três tipos de perfis, ilustrados na Fig. 3.17. O perfil *undercut* é o mais utilizado para transferir um padrão metálico (durante a etapa de metalização) para a amostra, pois facilita o *lift-off* (processo no qual há a remoção do fotorresiste coberto pelo metal depositado nas regiões indesejadas) e é obtido utilizando-se a fotolitografia negativa. O perfil *overcut* é normalmente obtido pela fotolitografia positiva e é geralmente usado para a corrosão química.

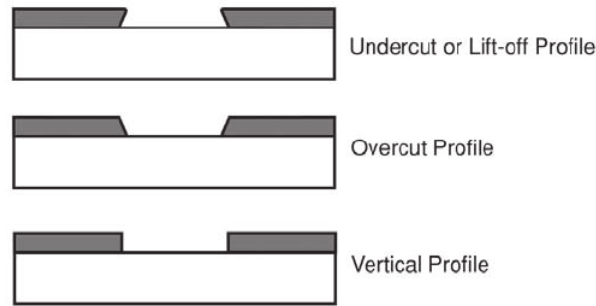


Figura 3.17: Os três diferentes perfis das paredes do fotorresiste [69].

A seguir, serão discutidas as principais etapas realizadas durante o processamento das nossas células solares.

1 - A primeira etapa do processamento consiste em espalhar o fotorresiste sobre a amostra através de um *spinner*, no qual a amostra é rotacionada a 4000 rpm por 40 s. A espessura do fotorresiste após este processo é de aproximadamente $1.4 \mu\text{m}$ (usando o AZ5214E), como ilustra a Fig. 3.18.

2 - Após o cobrimento da amostra com fotorresiste, realiza-se a primeira cura, chamada de *soft bake*. Esta cura é realizada colocando-se a amostra sobre uma placa aquecedora a 90°C por 4 min para que o solvente evapore do fotorresiste e o deixe mais firme para entrar em contato com a máscara.

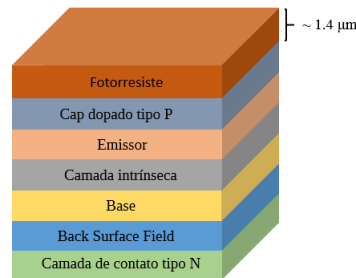


Figura 3.18: Ilustração da célula solar após o cobrimento com fotorresiste.

3 - A próxima etapa consiste em transferir o padrão dos contatos superiores através de uma alinhadora de máscaras. Como discutido anteriormente, a fotolitografia negativa é a mais adequada para realizar a metalização; conseqüentemente, devemos realizar uma inversão de imagem para obtermos um perfil *undercut* para facilitar o *lift-off*. Como faremos uma fotolitografia negativa, as regiões do contato superior (*busbars* e *fingers*) não devem ser expostas ao UV (de modo que não haverá fotorresiste nestas regiões). Portanto, a máscara utilizada deve ser opaca ao UV nos *busbars* e *fingers*, como mostra a Fig. 3.19. A Fig. 3.20 ilustra a primeira exposição ao UV para realizar a inversão de imagem (note que as regiões de contato não são expostas ao UV).

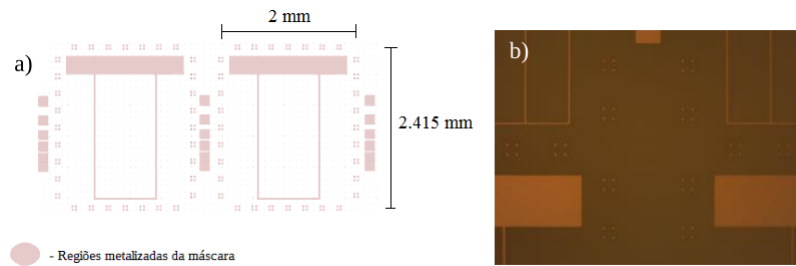


Figura 3.19: a) Ilustração do padrão da máscara utilizada para realizar os contatos superiores. b) Imagem da máscara no microscópio; a região mais clara está metalizada com óxido de ferro, que é semitransparente no visível mas é opaco ao UV.

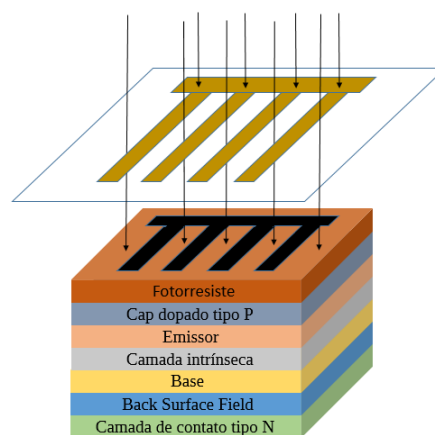


Figura 3.20: Ilustração da primeira exposição para realizar os contatos superiores; a região mais escura do fotorresiste não foi exposto ao UV.

4 - Após esta primeira exposição de 3.2 s (a intensidade da radiação UV é de 14.8 mW/cm^2 , Fig. 3.20), realizou-se o *reverse bake* (para que a região exposta sofra o *cross-linking* e se torne insolúvel) utilizando a placa aquecedora a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 min e 45 s.

5 - Após o *reverse bake*, realizamos o *flood*, onde retiramos a máscara da alinhadora e expomos totalmente a amostra ao UV por 13.4 s. Desta maneira, a região inicialmente protegida pela máscara se torna solúvel no revelador.

6 - Após o *flood*, mergulhou-se a amostra no revelador AZ400K por cerca de 12 a 14 s, a enxaguamos em água DI e a secamos com N_2 . A Fig. 3.21 ilustra a amostra após a revelação dos contatos superiores (com perfil *undercut* no fotorresiste).

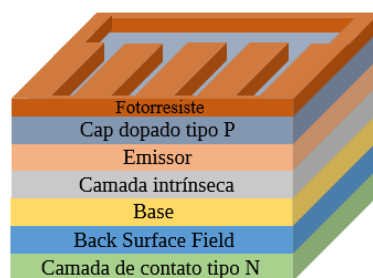


Figura 3.21: Ilustração da amostra após a revelação dos contatos superiores. Utilizou-se a inversão de imagem (*reverse bake + flood*) para transferir este padrão para a amostra.

7 - Após a revelação, mergulhamos a amostra em uma solução de HF : H₂O com proporção de 1 : 10 por 5 s para a remoção dos óxidos presentes na superfície. Após o enxague em água e secagem com N₂, levamos a amostra diretamente para o *e-beam* (evaporadora de metais por feixe de elétrons) para depositar a sequência de metais Ti / Pt / Au (20 / 100 / 200 nm).

8 - Após a deposição da liga metálica do contato superior, mergulhamos a amostra em acetona para realizar o *lift-off*. A Fig. 3.22 ilustra a amostra após a metalização e o *lift-off*.

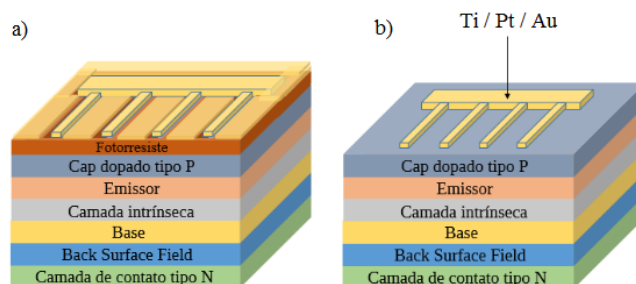


Figura 3.22: Ilustração da amostra a) após a metalização e b) após o *lift-off*.

9 - O próximo passo é definir as mesas (tamanho físico das células solares) e realizar a corrosão para separar os dispositivos fisicamente; para isso, devemos proteger com fotorresiste o contato superior que já foi metalizado. Nesta etapa, realizamos uma fotolitografia positiva, de modo que a região da máscara que protege os contatos e define a geometria das mesas deve estar metalizada (a região que protege os contatos não deve ser exposta ao UV). Para espalhar o fotorresiste, seguimos os passos 1 e 2 novamente (4000 rpm por 40 s e *soft bake*) e em seguida colocamos a máscara da Fig. 3.23 na alinhadora para definir as mesas. Nesta etapa, os contatos já presentes na amostra e o padrão das mesas presente na máscara devem estar perfeitamente alinhados para que todos os contatos de todas as mesas estejam protegidos. Isso é feito com precisão com o auxílio das marcas de alinhamento.

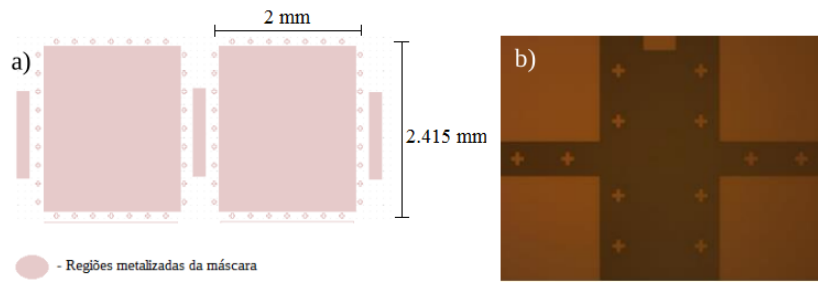


Figura 3.23: a) Ilustração do padrão da máscara utilizada para definir as mesas. b) Imagem da máscara no microscópio; a região mais clara está metalizada e é opaca ao UV. As pequenas cruzes são as marcas de alinhamento que possibilitam o posicionamento preciso da máscara acima dos contatos depositados anteriormente sobre a amostra.

10 - Após o alinhamento, realizamos uma exposição de 7s e revelamos a amostra (Figs. 3.24 e 3.25).

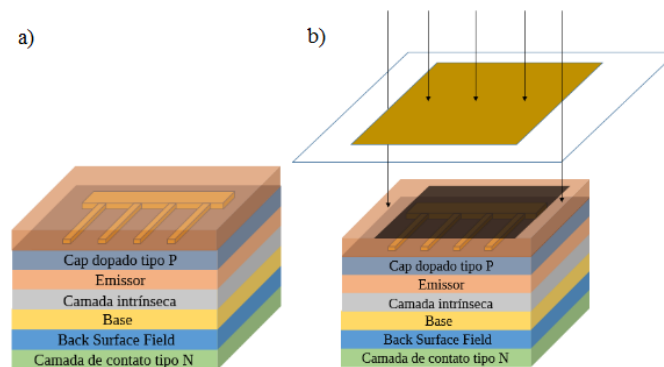


Figura 3.24: a) Ilustração do espalhamento do fotorresiste. b) Exposição para definir as mesas e realizar a corrosão posteriormente.

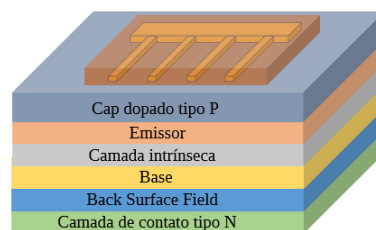


Figura 3.25: Ilustração das regiões cobertas com fotorresiste, após a revelação, onde serão formadas as mesas na fase de corrosão.

11 - Após transferirmos na amostra o padrão das mesas com o fotorresiste, devemos realizar uma outra cura chamada de *hard bake* para que o fotorresiste sofra um *cross-linking* mais intenso. O *hard bake* é realizado a 120 °C por 20 min; desta maneira, o fotorresiste que permaneceu na superfície se torna mais resistente e reagirá menos com a solução ácida que será utilizada para realizar a corrosão.

12 - A solução utilizada para realizar a corrosão consiste em $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ na proporção 1 : 8 : 40 e possui uma taxa de corrosão de aproximadamente $1.2 \mu\text{m}/\text{min}$. A corrosão pode ser monitorada através de um perfilômetro e deve ser realizada aproximadamente até o meio da região do contato inferior. A Fig. 3.26 ilustra a amostra após a corrosão.

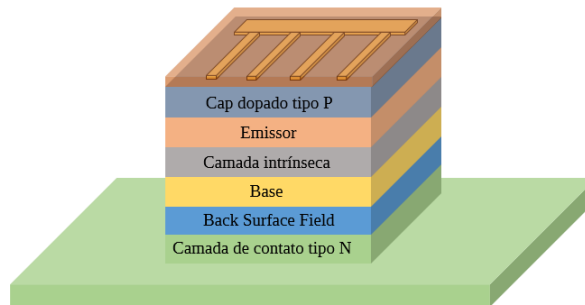


Figura 3.26: Ilustração das mesas definidas após a corrosão.

13 - Após a corrosão, mergulhamos a amostra em HF novamente por 5 s para remover os óxidos e em seguida levamos a amostra ao *e-beam* para depositar a liga de Ni / Ge / Au (25 / 55 / 150 nm). A Fig. 3.27 ilustra a amostra após a metalização dos contatos inferiores e o *lift-off* em acetona. O novo filme metálico permaneceu apenas na região exposta da camada de contato do tipo n, e formará assim o contato elétrico inferior comum a todos os dispositivos.

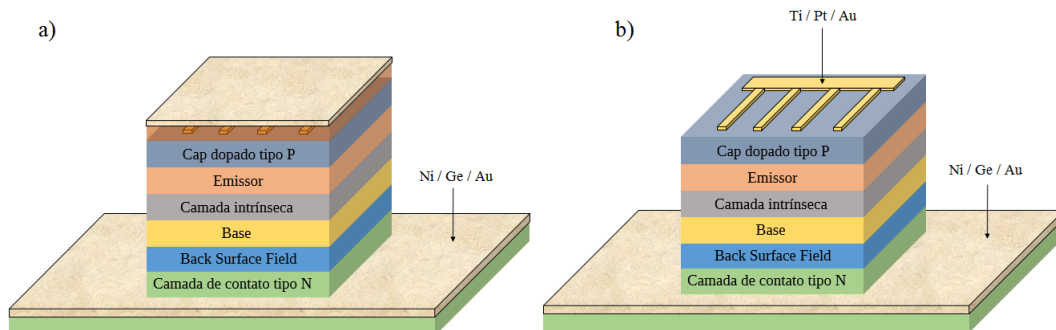


Figura 3.27: Ilustração da amostra a) após a deposição de Ni / Ge / Au e b) após o *lift-off*.

14 - Como discutido anteriormente, o contato de Ni / Ge / Au precisa de um tratamento térmico para que haja um bom contato ôhmico. Para isso, a amostra é aquecida a uma taxa de $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$ até $520 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 30 s. Em seguida a amostra é resfriada até a temperatura ambiente em aproximadamente 3 min. Após o RTA, a célula solar está devidamente processada e pronta para ser medida no simulador solar. Como o equipamento possui 2 posicionadores de precisão com finas agulhas metálicas para realizar os contatos elétricos nas duas regiões metalizadas das células processadas (Fig. 2.5), não há necessidade de fazer micro soldas. Caso um outro tipo de medida seja necessário (eficiência quântica externa, por exemplo), o dispositivo pode ser colado num *chip carrier* comercial e as conexões elétricas são realizadas com finos fios de ouro usando uma micro soldadora (*wire bonder*).

Capítulo 4

Resultados e discussões

Neste capítulo, os resultados sobre o crescimento de GaAs por MEE, o cobrimento dos QDs de InAs com GaAs crescido por MEE, e as células solares com QDs de InAs crescidas utilizando a técnica MEE serão apresentados e discutidos. Ao longo deste projeto, diversas amostras, que estão agrupadas em conjuntos, foram crescidas para analisar diferentes aspectos do crescimento por MEE. A tabela 4.11, apresentada no final deste capítulo, contém um resumo de todos os conjuntos crescidos neste projeto, as principais motivações para o crescimento deles e as conclusões obtidas a partir dos resultados.

4.1 Preparação das amostras

Todas as amostras deste trabalho foram crescidas sobre substratos de GaAs(001). Para evitar que o substrato interfira na estrutura que se deseja analisar, é necessário prepará-lo de forma adequada. Como discutido na seção 1.1.1, em nosso sistema MBE, o substrato passa por dois processos de desgaseificação (eliminação de impurezas através de um aquecimento) antes de ser inserido na câmara de crescimento. Na câmara de entrada, o substrato é aquecido a 200 °C por aproximadamente 1 h antes de ser transferido para a câmara intermediária, onde é aquecido a 350 °C por aproximadamente 30 min antes de ser transferido para a câmara de crescimento.

Os substratos de GaAs *epiready* (prontos para epitaxia) são sempre acompanhados por uma camada fina de óxido para passivar a superfície e minimizar sua contaminação. Porém, quando os substratos são armazenados durante anos, essa camada fica mais grossa e inhomogênea, e, com o tempo, pode começar a ser contaminada também. Para que o crescimento ocorra com a menor quantidade de defeitos possível, esta camada de óxido deve ser removida antes de iniciar o crescimento. A remoção da camada de óxido nativo pode ser realizada dentro da câmara de crescimento em altas temperaturas (>550 °C) e sob um alto fluxo de As. Este processo pode ser acompanhado pela evolução do padrão RHEED, conforme reportado na Fig. 4.1. Nota-se que a camada de óxido produz um padrão difuso (já que ela é amorfa), e que, após a sua remoção, o padrão observado é o de uma superfície cristalina rugosa (com pontos), uma vez que o substrato usado foi armazenado por um longo período e essa rugosidade leva a uma difração 3D do feixe de elétrons.

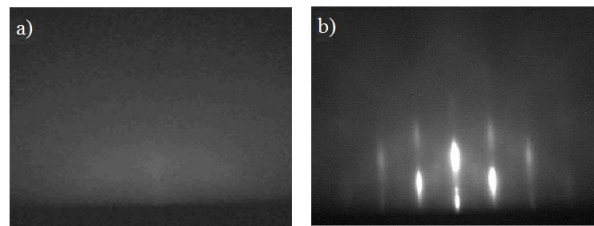


Figura 4.1: Padrão do RHEED do substrato a) oxidado e b) após a desoxidação.

Quando a camada de óxido é desadsorvida térmicamente, parte do GaAs da superfície do substrato é removida simultaneamente, provocando a formação de buracos que podem chegar a 20 nm de profundidade, dependendo do tempo de armazenamento e da penetração do óxido no substrato. Portanto, antes de iniciar o crescimento dos dispositivos e das estruturas desejadas, é necessário depositar uma camada de GaAs (*buffer*) para alisar a superfície após a remoção do óxido, como indica a Fig. 4.2. Essa camada é depositada em condições habituais pela técnica MBE (a 570 °C sob um alto fluxo de As, equivalente a 2.2 MC/s). As células solares foram crescidas sobre 1/4 de substratos de 3", mas para o processamento, foram clivadas em pedaços de aproximadamente 19 mm × 19 mm para acomodar as 36 células solares de 4.8 mm². As amostras a serem analisadas por AFM ou PL foram crescidas em pequenos pedaços de aproximadamente 1 cm × 1 cm.

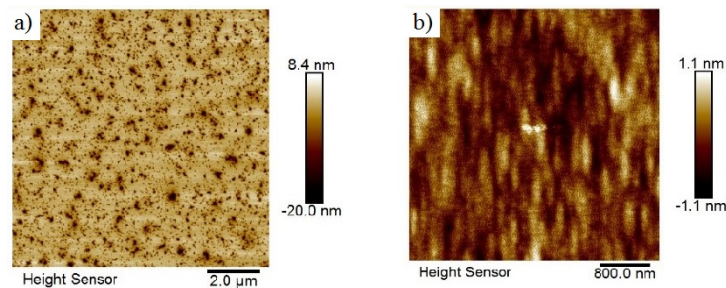


Figura 4.2: Imagens de AFM do substrato a) após a desoxidação e b) após o crescimento de 2500 Å de GaAs (*buffer*).

4.2 Crescimento de GaAs por MEE

Como discutido na seção 1.2, o crescimento de GaAs por MEE é realizado a partir da deposição alternada de Ga e As. Por mais que, na teoria, esta técnica possa parecer simples, na prática, o crescimento de superfícies lisas de GaAs por MEE é influenciado por diversos fatores. Observa-se, por exemplo, que sempre existe uma quantidade residual de As que é incorporada na amostra durante a deposição da camada de Ga, mesmo com o obturador de As fechado, devido ao fato de que a pressão de vapor do arsênio é muito alta e que esse elemento constitui a maior parte do gás residual na câmara. Além disso, identificamos também que os diferentes tipos de reconstruções de superfície do GaAs e pequenos desvios na quantidade certa de cada

elemento depositado individualmente influenciam diretamente na topografia e qualidade final da superfície.

O método utilizado para calibrar a taxa de incorporação de Ga consiste em depositar o Ga simultaneamente com um excesso de As, como é feito normalmente na técnica MBE. Desta maneira, cada oscilação da intensidade do feixe especular do padrão RHEED indica o crescimento de uma monocamada de GaAs e, portanto, de uma monocamada de Ga (Fig. 1.19), uma vez que, nestas condições, o crescimento é controlado pela chegada dos elementos da família III. Para calibrar a taxa de chegada de As, o crescimento deve ser realizado com excesso de Ga na superfície, de modo que as oscilações do padrão RHEED sejam induzidas pela incorporação do As. O método que utilizamos para calibrar a taxa de incorporação de As consiste em depositar cerca de 10 monocamadas de Ga com o obturador de As fechado e, em seguida, interromper o fluxo de Ga e abrir o obturador de As, de modo que as oscilações que ocorrem após a deposição de As correspondem à taxa de incorporação de As (e portanto, à formação de monocamadas de GaAs), como ilustra a Fig. 4.3.

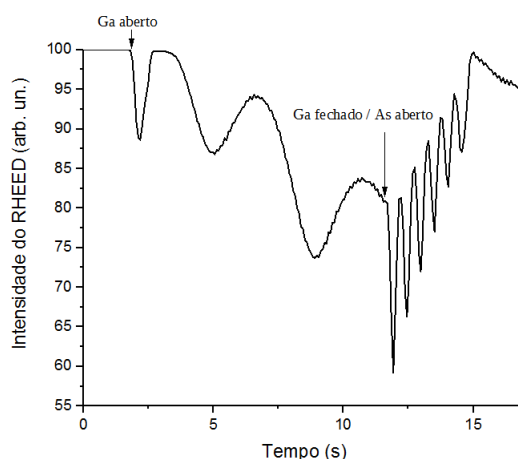


Figura 4.3: Oscilações do RHEED induzidas pela chegada de As na superfície. Cada oscilação corresponde ao crescimento de 1 monocamada de GaAs (e portanto, à deposição de uma monocamada de As).

Observa-se que há oscilações de dois tipos: com baixa frequência (com o obturador de Ga aberto) e com alta frequência (com o obturador de Ga fechado). As oscilações de alta frequência são provocadas pela chegada do As proveniente do *cracker* que reage diretamente com o Ga presente na superfície. O número de oscilações dividido pelo tempo respectivo fornecerá a taxa de deposição de As produzida pelo *cracker*. As oscilações de baixa frequência observadas durante a deposição de Ga com o obturador de As fechado indicam que há uma pressão residual de moléculas de As na câmara que são incorporadas na amostra durante a deposição de Ga (mesmo com o obturador de As fechado). Para confirmar a existência desta pressão residual, verificamos de maneira mais precisa, as oscilações induzidas pelo As residual depositando aproximadamente 4 monocamadas de Ga e monitorando a intensidade do feixe especular do RHEED com o obturador de As fechado o tempo todo, como mostrado na Fig. 4.4, que exhibe exatamente 4 oscilações de baixa frequência. A taxa de incorporação de As residual é aproximadamente

12% da taxa com o obturador aberto, ou seja, para uma taxa de 1 MC/s de As, temos uma taxa de aproximadamente 0.12 MC/s para o As residual, de forma que devemos levá-la em conta para termos um crescimento estequiométrico durante a deposição por MEE. A presença desta pressão residual nos obriga a utilizar baixos fluxos diretos de As para minimizar a incorporação simultânea de As (oriundo do gás residual) durante a deposição do Ga (que deveria ocorrer sem As para manter uma alta mobilidade dos átomos na superfície). Caso contrário, estaríamos realizando uma deposição por MBE com baixas taxas de crescimento, pois teríamos a incorporação de As durante a deposição de Ga, isto é, formação de GaAs por deposição simultânea dos dois elementos.

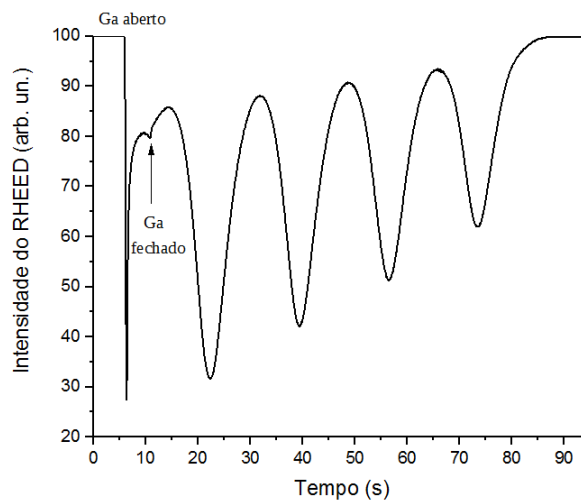


Figura 4.4: Oscilações do RHEED após a deposição de aproximadamente 4 MCs de Ga com o obturador de As fechado (oscilações induzidas pelo As residual na câmara).

Para minimizar a incorporação de As durante a deposição de Ga, o ideal seria que a taxa de incorporação do As residual fosse muito menor que a taxa de deposição de Ga. Considerando V_{Ga} e V_{As} as taxas de deposição do Ga e do As (proveniente diretamente das células), respectivamente, e t_{Ga} o tempo durante o qual o obturador de Ga fica aberto para depositar a quantidade de Ga desejada, a condição

$$V_{Ga} \cdot t_{Ga} > 0.12 V_{As} \cdot t_{Ga}$$

deve ser satisfeita, ou seja, a taxa de incorporação do As residual deve ser menor (quanto menor melhor) que a taxa de incorporação do Ga. Caso contrário, toda a camada de Ga depositada reage com o As residual e estaríamos realizando a deposição simultânea de Ga e As (isto é, um crescimento MBE), mesmo com o obturador de As fechado. Considerando a existência do As residual, é impossível realizar o crescimento num regime MEE ideal no qual a deposição é realizada de maneira totalmente alternada (já que, durante a deposição de Ga, uma parte do Ga reage com o As residual), de tal modo que a razão entre $0.12 V_{As}$ e V_{Ga} representa a porcentagem da camada total de GaAs crescida de maneira simultânea (MBE). Devido ao

coeficiente de colagem unitário do Ga, o eventual excesso de Ga depositado sobre a amostra se acumula sobre a superfície na forma de pequenas gotas de Ga líquido, gerando defeitos estruturais posteriormente quando a amostra for exposta ao fluxo de As. O As, por sua vez, possui um coeficiente de colagem nulo (exceto em temperaturas muito baixas), a menos que a superfície esteja coberta por Ga, de modo que um pequeno excesso de As é muito menos prejudicial que um excesso de Ga.

Como ponto de partida para nosso estudo, definimos $V_{Ga} = V_{As} = 0.5$ MC/s, de modo que aproximadamente 12% da camada de GaAs é crescida pela deposição simultânea de As residual e Ga durante os ciclos de MEE. O crescimento de GaAs por MEE foi realizado a partir da repetição do ciclo descrito a seguir. Após a deposição do Ga com o obturador de As fechado, abrimos o obturador de As (e fechamos o obturador do Ga) para depositar a camada de As, e após a deposição de As, interrompemos o crescimento por 3s (fechando todos os obturadores) para que a superfície se estabilize. A quantidade total de Ga depositado neste ciclo corresponde a $V_{Ga} \cdot t_{Ga}$, e a quantidade total de As depositado é dada por

$$0.12 V_{As} \cdot t_{Ga} + V_{As} \cdot t_{As} + 3 \cdot 0.12 V_{As},$$

onde t_{As} é o tempo durante o qual o obturador de As permanece aberto. Considerando $V_{Ga} = V_{As} = 0.5$ MC/s, temos que aproximadamente 12% do Ga reage com o As residual durante a deposição de Ga, e 0.18 MC de As residual é incorporado durante a interrupção de crescimento. Se depositarmos 1 MC de Ga por ciclo (abrindo o obturador de Ga durante 2 s), haverá 0.3 MC de As incorporado com o obturador de As fechado (durante a deposição de Ga e a interrupção de crescimento de 3 s). Nestas condições, se t_{As} corresponder à deposição de mais de 0.7 MC de As, haverá As suficiente para reagir com todo o Ga depositado. Contudo, em geral, depositamos um pouco mais de As para evitar que haja um excesso de Ga devido a eventuais imprecisões e variações no fluxo de As durante os ciclos de MEE.

Outra propriedade essencial para o crescimento de GaAs são as reconstruções de superfície observadas durante a deposição de Ga e As. Para identificá-las, realizamos o seguinte experimento: partimos de uma superfície rica em As $c(4 \times 4)$ a 450 °C, fechamos o obturador de As e então depositamos aproximadamente 2 monocamadas de Ga. Realizamos o experimento com o feixe de elétrons nas direções [110] e [-110], e as reconstruções observadas foram as $c(4 \times 4) \rightarrow (2 \times 4) \rightarrow (3 \times 1) \rightarrow (4 \times 6)$, a primeira sendo a mais rica em As e a última a mais rica em Ga, como ilustra a Fig. 4.5. A partir da análise do padrão RHEED, também pudemos estimar a quantidade de Ga necessária para que ocorram as transições entre cada reconstrução de superfície, como reportado na tabela 4.1. Vale ressaltar que estas quantidades variam sensivelmente com a pressão residual de As.

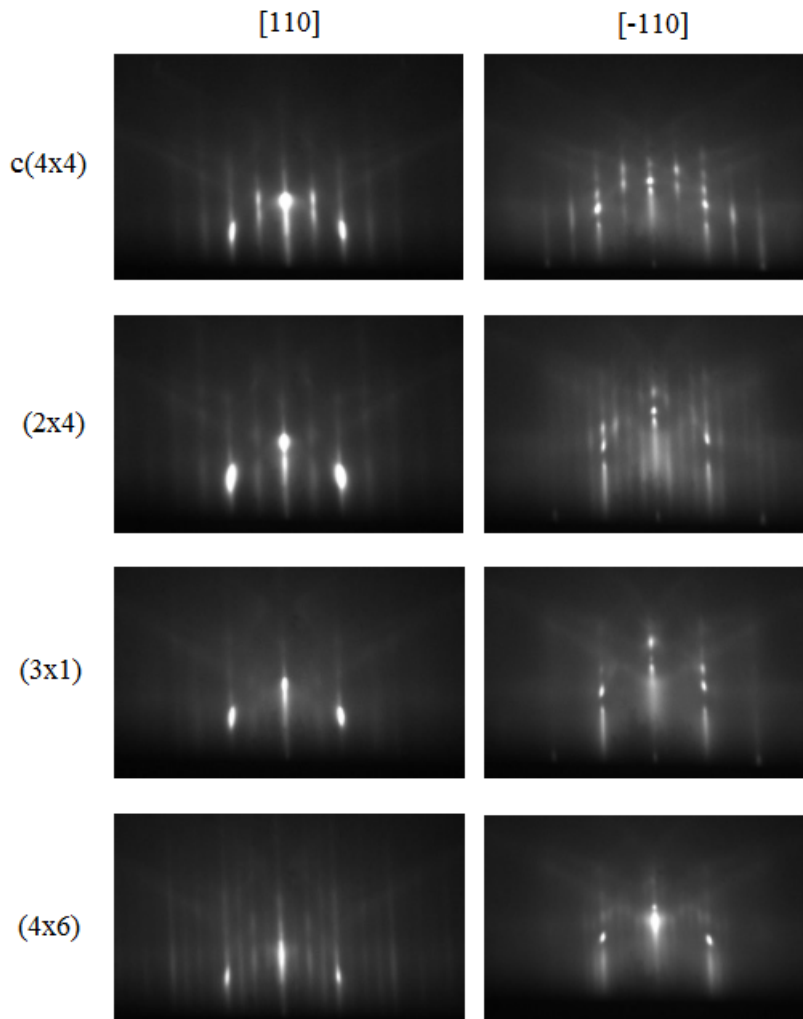


Figura 4.5: Padrões RHEED das reconstruções de superfície observadas a 450 °C quando o feixe de elétrons aponta ao longo das 2 direções ortogonais [110] e [-110] durante a deposição contínua de Ga (o obturador de As ficou fechado). As duas de cima possuem uma superfície mais rica em As, enquanto as duas de baixo são mais ricas em Ga.

Transição	Quantidade de Ga depositada (monocamadas)
$c(4 \times 4) \rightarrow (2 \times 4)$	0.75
$(2 \times 4) \rightarrow (3 \times 1)$	0.35
$(3 \times 1) \rightarrow (4 \times 6)$	0.3

Tabela 4.1: Quantidade aproximada de Ga necessária para que ocorram as transições entre as reconstruções de superfície mencionadas.

4.2.1 Crescimento de GaAs a 400°C

Com o objetivo de analisar a morfologia das camadas de GaAs depositadas por MEE em baixas temperaturas, foram crescidas 6 amostras possuindo um *buffer* de GaAs depositado por MBE em alta temperatura (570 °C), seguido por 100 Å de GaAs crescidos por MEE a 400 °C com diferentes quantidades de Ga e As por ciclo. As condições de crescimento estão indicadas na tabela 4.2.

	Amostras	Técnica de crescimento	Material depositado por ciclo	Temperatura	Taxa de deposição do Ga (MC/s)	Taxa de deposição do As (MC/s)
Conjunto A	#4148	MEE	0.75As / 0.75Ga (48 ciclos)	400 °C	0.5	0.5
	#4149	MEE	1.2As / 1Ga (36 ciclos)	400 °C	0.5	0.5
	#4150	MEE	1As / 1.2Ga (30 ciclos)	400 °C	0.5	0.5
	#4151	MEE	1As / 1Ga (36 ciclos)	400 °C	0.5	0.5
	#4154	MEE	0.5As / 0.5Ga (72 ciclos)	400 °C	0.5	0.5
	#4155	MEE	0.6As / 0.6Ga (60 ciclos)	400 °C	0.5	0.5

Tabela 4.2: Condições de crescimento dos 100 Å de GaAs crescidos a 400 °C nas amostras do conjunto A. Note que a quantidade de material depositado por ciclo foi o único parâmetro variado em cada amostra.

Cada amostra possui uma quantidade diferente de material depositado por ciclo; por isso, o número de ciclos não foi o mesmo em todas as amostras. A notação nAs/mGa indica que depositamos n monocamadas de As e m monocamadas de Ga por ciclo. Cada ciclo de MEE com 1As/1Ga depositados corresponde a 1 monocamada completa de GaAs (2.82 Å). Portanto, para crescer 100 Å de GaAs, devemos repetir este ciclo 36 vezes, de modo que a quantidade de ciclos em cada amostra foi adaptada para corresponder à deposição de 100 Å de GaAs. As taxas de As e Ga utilizadas foram aproximadamente 0.5 MC/s. Os ciclos foram realizados partindo da deposição de Ga, seguida pela deposição de As e uma espera de 3 s. Nestas condições, a pressão residual de As teve uma taxa de deposição de aproximadamente 0.06 MC/s, de modo que o As incorporado durante a pausa de crescimento foi de aproximadamente 0.18 MC. Considerando esta quantidade de As residual incorporado durante a interrupção, depositamos 0.10 MC de As a menos que a quantidade indicada na tabela 4.2 em todas as amostras (não usamos o valor de 0.18 MC de As para evitar que eventuais variações na taxa de deposição de As conduzissem a um crescimento rico em Ga), exceto na #4149, cujo principal objetivo foi observar o efeito do excesso de As no crescimento de GaAs por MEE. O *buffer* de GaAs foi crescido a 570 °C por MBE, e, após seu crescimento, a amostra foi resfriada até 400 °C com o obturador de As fechado para manter a reconstrução de superfície (2×4) e evitar um excesso de As (que pode ser adsorvido em baixas temperaturas). Vale ressaltar que o resfriamento da amostra até

400 °C com um fluxo de As leva à reconstrução de superfície $c(4 \times 4)$, que possui mais de uma monocamada de As em sua superfície. Para obter-se a reconstrução (2×4) a 400 °C, é necessário resfriar a amostra com o obturador de As fechado, ou depositar cerca de 0.75 MC de Ga sobre a reconstrução de superfície $c(4 \times 4)$ (Tabela 4.1).

Como discutido na seção 1.2, a superfície passa por diversas reconstruções de superfície durante os ciclos de MEE. Em todas as amostras, a reconstrução de superfície observada antes de iniciar o crescimento por MEE foi a (2×4) . Nas amostras #4148, #4149 e #4151, a periodicidade do RHEED na direção $[110]$ oscilou entre $2 \times$, $3 \times$ e $4 \times$ durante os ciclos de MEE. Na amostra #4150, a periodicidade $2 \times$ não foi observada, pois o crescimento foi realizado com uma quantidade maior de Ga por ciclo, e, neste caso, a periodicidade do padrão RHEED na direção $[110]$ oscilou entre $3 \times$ e $4 \times$. Nas amostras #4154 e #4155, a periodicidade $4 \times$ não foi observada devido à quantidade reduzida de Ga por ciclo, nestas amostras, a periodicidade oscilou entre $2 \times$ e $3 \times$ durante o crescimento por MEE. As imagens de AFM da Fig. 4.6 correspondem às amostras nas quais a reconstrução de superfície (4×6) foi observada.

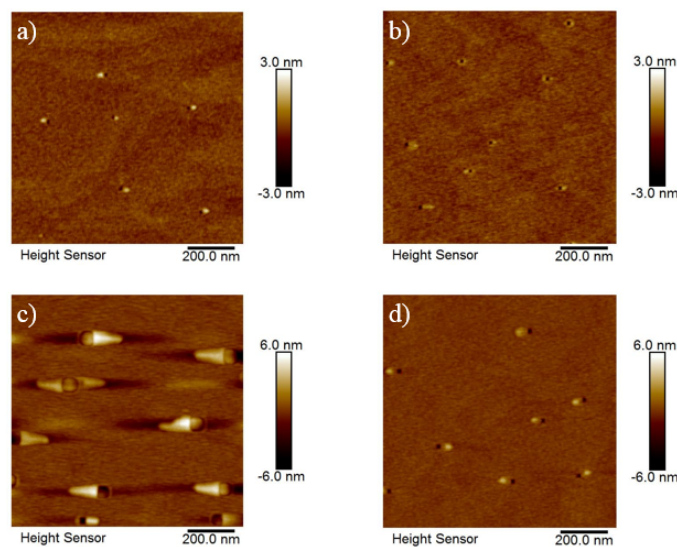


Figura 4.6: Imagens de AFM de $1 \times 1 \mu m^2$ das amostras a) #4148, b) #4149, c) #4150 e d) #4151.

Pela imagem de AFM da amostra #4150, observa-se que o excesso de Ga cria defeitos estruturais com altura de aproximadamente 6 nm na superfície do GaAs. Na amostra #4151, nota-se que a deposição por MEE usualmente implementada com 1As/1Ga por ciclo [9, 35] possui pequenas ilhas de aproximadamente 2 nm de altura e 45 nm de diâmetro, que são acompanhadas por buracos de aproximadamente 6 nm de profundidade. Comparando este resultado com o da #4149, vemos que o excesso de As cria protuberâncias menores, possuindo buracos no centro delas com apenas 2.5 nm de profundidade. Olhando para as amostras #4148 e #4151, verifica-se que a redução da quantidade de Ga depositada por ciclo diminui o tamanho destas ilhas que, aparentemente, estão relacionadas com a formação de gotas de Ga. De fato, o excesso de Ga (isto é, a quantidade de Ga que não reagiu com o As até o início do ciclo seguinte) se acumula em forma de gotas, que por sua vez, podem criar buracos na superfície da amostra por causa do

efeito conhecido como *meltback etching* [70]. Existem diversos estudos na literatura que relatam este comportamento das gotas de Ga, também conhecido como *nanodrill* [71], ilustrado na Fig. 4.7. Esta propriedade das gotas de Ga é extensivamente utilizada no modo de crescimento conhecido como *local droplet etching epitaxy* para formar pontos quânticos e anéis quânticos (*quantum rings*) de GaAs [72]. Neste modo de crescimento, as gotas de Ga são utilizadas para criar, de maneira controlada, pequenos buracos na superfície do AlGaAs que, posteriormente, são preenchidos por GaAs. As principais vantagens dos QDs de GaAs obtidos neste modo de crescimento são o controle da espessura da *wetting layer* e a ausência de tensão, já que o GaAs e o AlGaAs possuem parâmetros de rede similares.

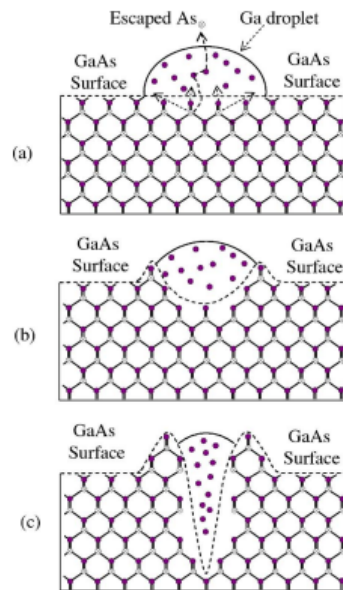


Figura 4.7: O excesso de Ga se acumula na superfície na forma de pequenas gotas de Ga, fazendo com que o GaAs do substrato em baixo destas gotas seja dissolvido em átomos de Ga, que se juntam à gota de Ga, e átomos de As, que podem eventualmente escapar para o ambiente de ultra-alto vácuo da câmara de crescimento após atravessarem a gota, como ilustrado em a). Conforme o As do substrato continua sendo removido, a gota de Ga continua corroendo o substrato, formando pequenos buracos na superfície; simultaneamente, parte do Ga da gota se liga com os átomos de As para formar GaAs na borda destas gotas, como ilustrado em b) e c) [71].

Em diversos estudos de MEE, é relatado o crescimento de camadas lisas de GaAs através da formação e consumo das gotas de Ga durante os ciclos [9, 44]. No entanto, as imagens de AFM discutidas acima mostram que a formação das gotas de Ga tende a criar pequenos buracos e ilhas na superfície do GaAs, dificultando o crescimento de camadas atômicas lisas. Na literatura, diversos estudos anteriores indicam que estas gotas de Ga surgem após a observação das reconstruções de superfícies ricas em Ga (4×6) e (4×2) [39, 41, 45, 73], que estão relacionadas com a periodicidade $4 \times$ na direção $[110]$ do sistema RHEED. Portanto, se o crescimento por MEE ocorrer com uma quantidade reduzida de Ga por ciclo, de tal modo que a periodicidade $4 \times$ não seja observada, deveria ser possível evitar o surgimento das gotas de Ga e os defeitos estruturais gerados por elas. As imagens de AFM das amostras #4154 e

#4155 (Fig. 4.8) confirmam esta hipótese; estas amostras foram crescidas de tal modo que a periodicidade $4\times$ não seja observada, utilizando uma menor quantidade de Ga por ciclo (0.5 e 0.6 MC, respectivamente).

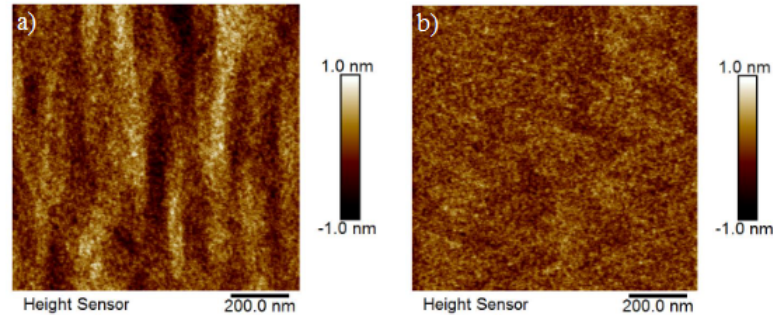


Figura 4.8: Imagens de AFM de $1\times 1 \mu m^2$ das amostras a) #4154 e b) #4155. Não há observação de defeitos em razão da menor quantidade de Ga depositada por ciclo MEE (0.5 e 0.6 MC, respectivamente).

A partir destes resultados, podemos constatar que a presença da periodicidade $4\times$ na direção [110], associada à reconstrução (4×6) a $400^\circ C$, está relacionada com o surgimento de gotas de Ga. Portanto, para que a superfície do GaAs crescido por MEE seja atômica e lisa, é preciso depositar uma quantidade reduzida de Ga por ciclo para evitar o surgimento da reconstrução de superfície (4×6).

4.2.2 Crescimento de GaAs a $570^\circ C$

O crescimento de GaAs por MBE normalmente é realizado a aproximadamente $570^\circ C$. As amostras do conjunto B, indicadas na Tabela 4.3, foram crescidas para analisar o GaAs crescido por MEE nesta temperatura em diferentes condições de crescimento.

	Amostras	Técnica de crescimento	Material depositado por ciclo	Temperatura	Taxa de deposição do Ga (MC/s)	Taxa de deposição do As (MC/s)
Conjunto B	#4160	MEE	1As / 1Ga (36 ciclos)	$570^\circ C$	1	2.2
	#4189	MEE	0.6As / 0.6Ga (60 ciclos)	$570^\circ C$	0.5	1
	#4210	MEE	2.2As / 1Ga (36 ciclos)	$570^\circ C$	0.5	2.2
	#4211	MEE	2.2As / 0.6Ga (60 ciclos)	$570^\circ C$	0.5	2.2
	#4212	MEE	2.2As / 0.5Ga (72 ciclos)	$570^\circ C$	0.5	2.2

Tabela 4.3: Condições de crescimento dos 100 \AA de GaAs crescidos por MEE a $570^\circ C$ nas amostras do conjunto B.

Nas amostras #4160, #4189 e #4210, a periodicidade do sistema RHEED na direção [110] oscilou entre $2\times$, $3\times$ e $4\times$ durante os ciclos de MEE. Nas amostras #4211 e #4212 a periodicidade

dade oscilou entre $2\times$ e $3\times$ durante os ciclos de MEE, assim como nas duas últimas amostras do conjunto A. A Fig. 4.9 mostra a superfície da amostra #4160, que foi crescida com as mesmas quantidades de As e Ga que a amostra #4151 do conjunto A anterior. Nota-se que a profundidade dos buracos aumenta bastante em altas temperaturas e, neste caso, alcança em média 15 nm (maior que a espessura da camada de 10 nm crescida por MEE). Devido ao aumento da mobilidade superficial das espécies adsorvidas nesta temperatura, espera-se que a densidade das gotas de Ga diminua e que o tamanho delas aumente (e, conseqüentemente, a profundidade dos buracos gerados pelas gotas). Este efeito é amplificado pelo fato de que, nesta temperatura, os átomos da As são diretamente evaporados da última camada cristalina formada, o que aumenta a quantidade de Ga disponível para formar as gotas. A Fig. 4.10 apresenta a imagem de AFM da amostra #4189 que, assim como na #4160, apresentou a periodicidade $4\times$ no RHEED. Apesar da deposição ocorrer com uma quantidade reduzida de material (0.6 MC de Ga por ciclo), os defeitos foram novamente observados, contudo, com uma profundidade menor (em torno de 6 nm). Vale ressaltar que, na amostra #4155 do conjunto A, a quantidade de material depositado foi a mesma que na #4189, mas não foram observados buracos ou gotas de Ga nela. Isto se deve ao fato de que a evaporação de As deve ser considerada em altas temperaturas, assim como a pressão residual de As, visto que estes parâmetros influenciam diretamente as transições entre as reconstruções de superfície.

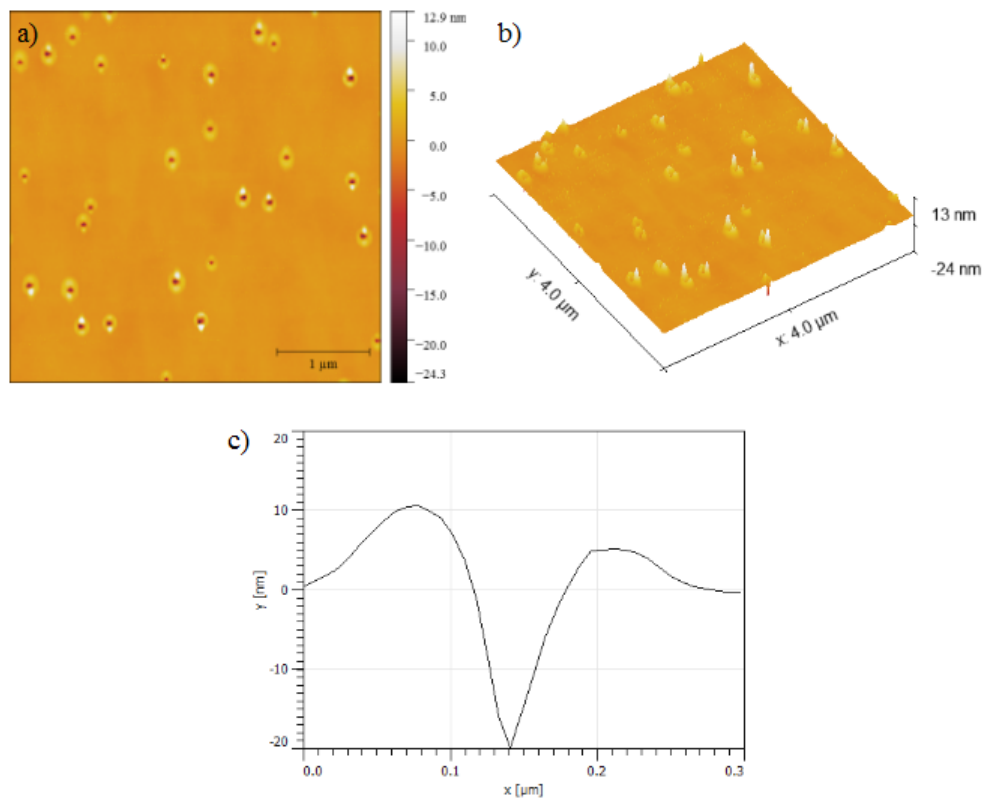


Figura 4.9: a) Imagem de AFM de $4\times 4 \mu m^2$ da superfície da amostra #4160 crescida a $570^\circ C$ por MEE com 1As/1Ga por ciclo. b) Representação 3D da superfície. c) Seção transversal das estruturas observadas na superfície.

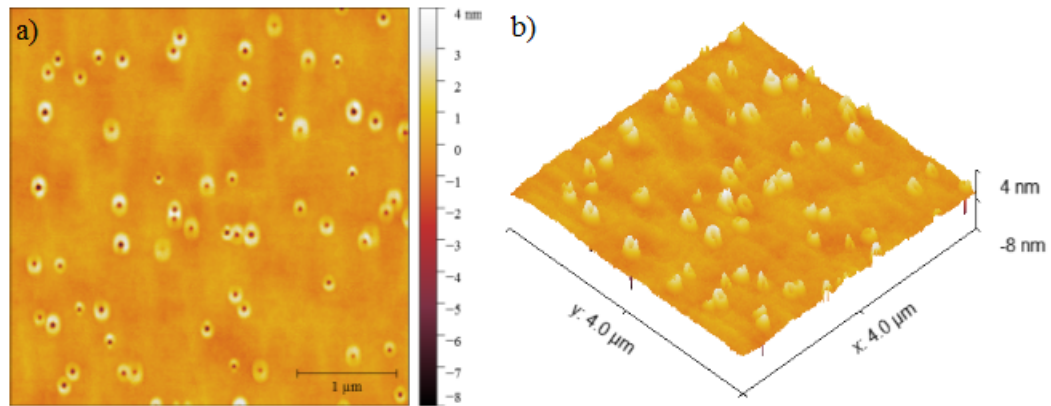


Figura 4.10: a) Imagem de AFM de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ da amostra #4189. b) Representação 3D da superfície.

Para investigar se o surgimento dos buracos pode ser evitado mesmo na presença da periodicidade $4\times$, as amostras #4210, #4211 e #4212 foram crescidas com altas taxas de deposição de As. Dentre estas amostras, apenas a #4210 apresentou a periodicidade $4\times$ durante o crescimento por MEE. Pela Fig. 4.11a, observa-se, portanto, que mesmo quando a periodicidade $4\times$ é observada no RHEED, é possível evitar o surgimento dos buracos na superfície se houver um excesso As nos ciclos de MEE.

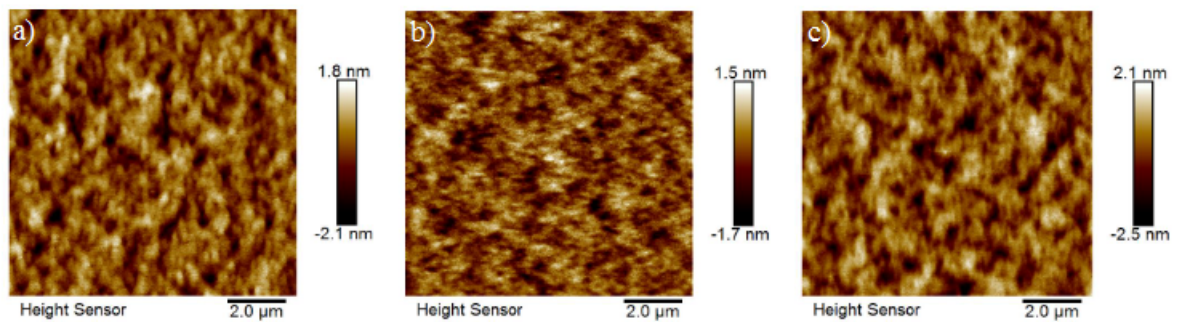


Figura 4.11: Imagens de AFM $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ das amostras a) #4210, b) #4211 e c) #4212.

A partir da análise das amostras do conjunto B, constata-se que a superfície do GaAs crescida por MEE a 570°C , assim como a 400°C nas amostras do conjunto A, é acompanhada por buracos (e ilhas) quando o padrão $4\times$ é observado. Pela análise da amostra #4210, também podemos notar que é possível eliminar as gotas de Ga e os defeitos da superfície do GaAs crescido por MEE quando o padrão $4\times$ é observado se houver um excesso de As nos ciclos de MEE.

4.3 Caracterização das amostras com pontos quânticos de InAs

As propriedades ópticas e morfológicas dos QDs dependem diretamente das condições de crescimento destas nanoestruturas e da camada que as cobre (*cap layer*). Diversos fenômenos,

como a evaporação, segregação e interdifusão de In ocorrem durante o cobrimento destas estruturas. Estes fenômenos modificam a morfologia, tamanho e composição final dos QDs, alterando significativamente os níveis de energia deles. A partir da Fig. 4.12, é possível observar o efeito da temperatura de crescimento do *cap layer* na morfologia, tamanho e composição dos QDs. De modo geral, quanto maior a temperatura de crescimento do *cap layer*, maior é a evaporação, segregação e interdifusão de In.

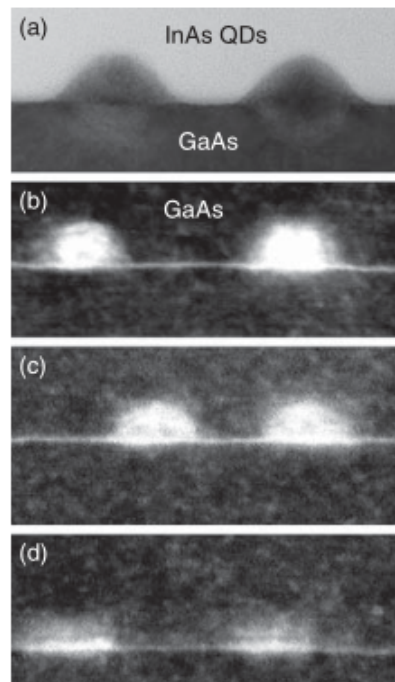


Figura 4.12: Imagens de STEM (*Scanning Tunneling Electron Microscopy*) da seção transversal de amostras contendo QDs de InAs a) sem *cap layer*, e com *cap layer* de GaAs crescido a b) 400 °C, c) 450 °C e d) 500 °C [74].

Após serem formados, os QDs tendem a relaxar em seu topo, causando um acúmulo de tensão nas bordas das ilhas. Durante o cobrimento, o GaAs comprime ainda mais a base das ilhas, aumentando a tensão e a energia elástica acumulada. A partir de um certo ponto, é energeticamente favorável para os átomos de In saírem das ilhas, causando eventualmente o colapso de alguns pontos quânticos, como ilustra a Fig. 4.13. Esta difusão de In induzida pela tensão pode ser minimizada pelo crescimento do *cap layer* em baixas temperaturas, pois a evaporação e segregação dos átomos de In assim como a interdifusão e mobilidade das espécies diminuem. Por outro lado, o crescimento em baixas temperaturas também induz defeitos estruturais pontuais na camada de GaAs crescida, tais como anti-sítios, lacunas e defeitos intersticiais. Uma outra possibilidade é cobrir as ilhas com InGaAs para reduzir a diferença do parâmetro de rede entre os QDs e o *cap layer* e, desta maneira, reduzir a tensão e energia elástica acumulada no sistema.

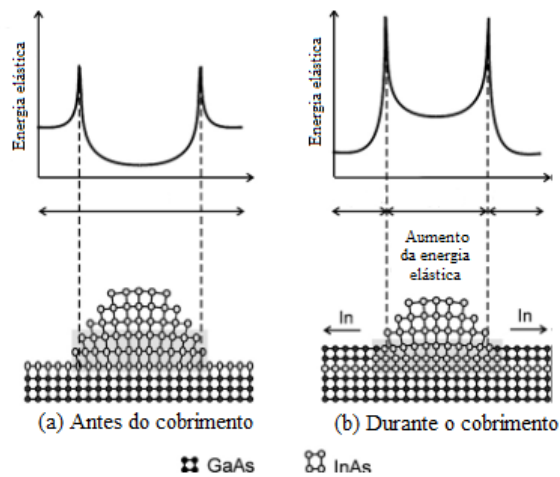


Figura 4.13: Energia elástica acumulada em um ponto quântico antes e durante o cobrimento [4].

Um problema muito importante relacionado com o sistema InAs/GaAs é a segregação dos átomos de In. Resumidamente, após a deposição de InAs sobre o GaAs, observa-se que grande parte do In depositado não incorpora diretamente, e permanece adsorvido na superfície. Estes átomos de In são incorporados progressivamente durante o cobrimento da camada de InAs pelo GaAs e modificam consideravelmente a composição das camadas iniciais (Fig. 4.14), dificultando a formação de interfaces abruptas de InAs/GaAs. A segregação de In pode ser minimizada pela redução da temperatura de crescimento do *cap layer*, pelo aumento da pressão de As e pelo aumento da taxa de crescimento do *cap layer* [75].

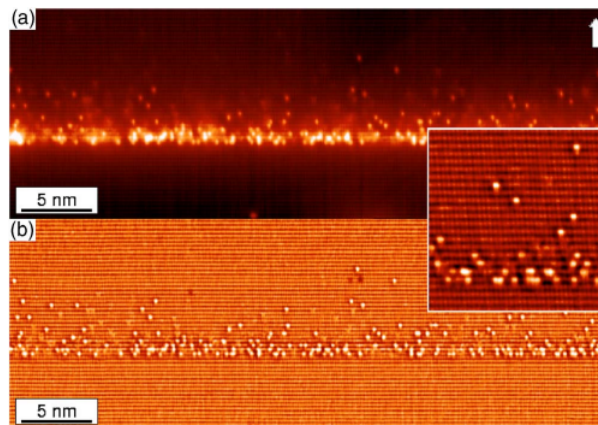


Figura 4.14: Imagem de STM em seção transversal da *wetting layer* de uma amostra contendo 2 MCs de InAs cobertas por GaAs. a) Dados originais. b) Mesma imagem após ser tratada para evidenciar os átomos individuais de In (pontos claros). A pequena imagem à direita é uma ampliação da imagem em b). Pode-se observar que muitos átomos de In são encontrados nas camadas seguintes de GaAs em razão da presença do forte efeito de segregação [76].

Outro fenômeno que influencia diretamente a qualidade dos pontos quânticos são as condições pós-crescimento a que estas estruturas são submetidas. Os QDs podem se dissolver na presença de uma baixa pressão de As ou serem evaporados em altas temperaturas [77].

A dissolução dos QDs é visível no padrão de difração do RHEED da Fig. 4.15, onde pode-se ver o padrão habitual de pontos logo após a deposição de 2.2 MCs de InAs, relacionado com a presença dos QDs (Fig. 4.15a). Porém, após reduzir o fluxo de As por um fator 5, o mesmo padrão muda radicalmente para um padrão de linhas com ponto especular brilhante (sem a deposição de qualquer material), típico de uma superfície lisa de GaAs, confirmando que todos os QDs foram dissolvidos (Fig. 4.15b). Contudo, se, na sequência, a pressão de As for novamente aumentada no seu valor original, o padrão volta a ser parecido com o da Fig. 4.15a, sugerindo que os QDs são formados novamente. Isso confirma que, na presença do baixo fluxo de As, os QDs são dissolvidos, mas os átomos de In continuam adsorvidos na superfície (eles não foram evaporados), esperando um alto do fluxo de As para serem novamente incorporados no cristal e formarem os QDs.

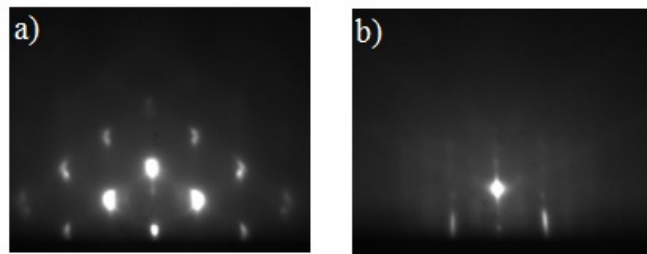


Figura 4.15: Padrão do RHEED a) logo após a formação dos QDs de InAs em condições normais (fluxo de As de 2.2 MC/s) e b) após 3 minutos com um baixo fluxo de As a 515 °C (0.5 MC/s).

A interdifusão, segregação e evaporação de In no processo de formação dos QDs alteram significativamente a concentração de In nestas estruturas, modificando também a energia elástica acumulada no sistema. De modo geral, os valores das energias de confinamento nos QDs de InAs diminuem quando o tamanho dos QDs e a quantidade de In neles aumentam, e quando a tensão (gerada pela diferença do parâmetro de rede entre os QDs e a camada de cobertura) diminui. Desta maneira, as consequências da segregação e interdifusão de In podem ser identificadas através do deslocamento dos espectros de PL. Além disso, a partir da análise da intensidade dos espectros, podemos inferir a qualidade da amostra, já que uma alta intensidade de PL pode estar associada (entre outras coisas) a uma boa qualidade cristalina e, portanto, à presença de poucos centros de recombinação não radiativa (defeitos).

Para investigar a influência das condições de crescimento do *cap layer* frio de GaAs (fina camada de 100 Å de GaAs crescida imediatamente acima dos QDs) por MEE sobre o espectro de PL dos QDs de InAs, as amostras do conjunto C, com a estrutura ilustrada na Fig. 4.16, foram crescidas. Nestas amostras, a camada de QDs de todas as amostras foi depositada nas mesmas condições (2.2 MCs de InAs crescidas a 515 °C sob um alto fluxo de As), sendo que a única diferença entre elas está relacionada com as condições de crescimento do *cap layer* frio, como indica a tabela 4.4.

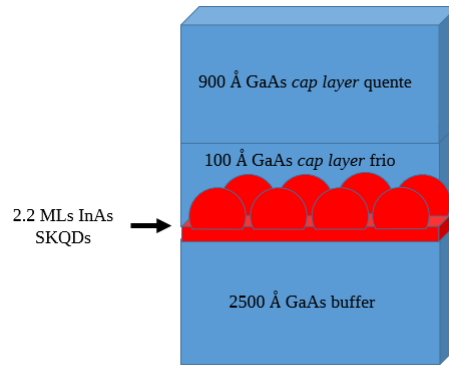


Figura 4.16: Estrutura das amostras do conjunto C contendo QDs de InAs a serem analisadas por fotoluminescência.

	Amostras	Técnica de crescimento	Material depositado por ciclo	Temperatura	Taxa de deposição do Ga (MC/s)	Taxa de deposição do As (MC/s)
Conjunto C	#4098	MBE	-	515 °C	1	2.2
	#4099	MEE	2As / 1Ga (36 ciclos)	515 °C	1	1
	#4100	MEE	1As / 1Ga (36 ciclos)	515 °C	1	0.5
	#4101	MEE	1As / 1Ga (36 ciclos)	450 °C	1	0.5
	#4102	MEE	2As / 1Ga (36 ciclos)	450 °C	1	1

Tabela 4.4: Condições de crescimento dos 100 Å de GaAs do *cap layer* frio das amostras com QDs de InAs do conjunto C.

A amostra #4098 é a amostra de referência com o *cap layer* frio crescido por MBE a 515°C, como é feito geralmente. As amostras #4099 e #4102 foram crescidas com excesso de As nos ciclos de MEE, enquanto as amostras #4100 e #4101 foram crescidas de forma estequiométrica (mesma quantidade de Ga e As no ciclo).

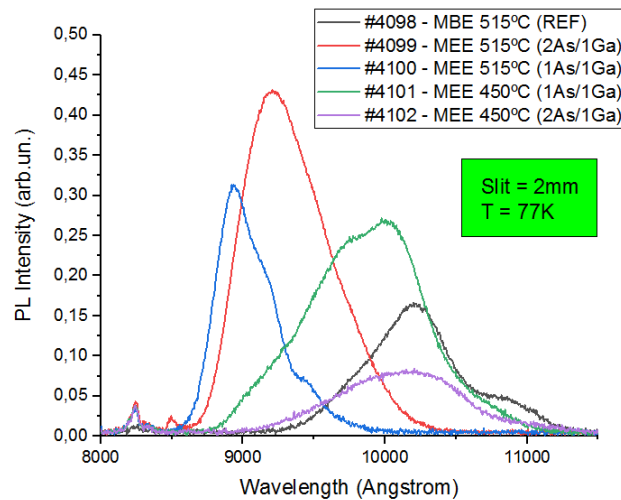


Figura 4.17: Espectro de fotoluminescência das amostras #4098 - #4102.

Comparando as 2 amostras com o *cap layer* frio crescido por MEE a 515 °C (#4099 e #4100) com a amostra de referência crescida por MBE (#4098), vemos que os 2 espectros de MEE foram deslocados para comprimentos de onda menores. Isso poderia ter 2 origens: uma diminuição do tamanho dos QDs ou uma diminuição do conteúdo de In, isto é, um aumento do gap (ou os dois efeitos juntos). Como o crescimento por MEE aumenta a mobilidade superficial das espécies adsorvidas, provavelmente isso aumente também a segregação de In (o que aumentaria o gap do material dos QDs), assim como a dissolução dos QDs durante o cobrimento (o que diminuiria o tamanho deles). A amostra #4099 com excesso de As (2 MCs de As por ciclo) foi a que apresentou o espectro mais intenso. Este resultado provavelmente está relacionado com a evaporação não desprezível do As da superfície (devido à temperatura), o que faz com que se precise de um fluxo maior para termos uma camada completa de As na superfície (sem formação de gotas de Ga). Vale reparar que todos os espectros com o *cap layer* frio crescido por MEE são mais intensos que o crescido por MBE, o que evidencia a provável diminuição na densidade de defeitos nas amostras com o *cap layer* frio crescido por MEE.

Quando o *cap layer* frio é crescido por MEE a 450 °C (#4101 e #4102), os 2 espectros se deslocam para altos comprimentos de onda em relação às duas amostras anteriores cujo *cap layer* frio foi crescido numa temperatura mais alta. Este resultado pode ser causado pela baixa temperatura de crescimento do *cap layer* frio, que limita a segregação e deixa mais In nos QDs, o que acaba diminuindo o gap do material. A dissolução das ilhas também fica mais difícil, já que é um processo ativado termicamente. A intensidade dos espectros de PL das amostras com o *cap layer* frio crescido a 450 °C é menor que as amostras com MEE a 515 °C, provavelmente por já ter mais defeitos. Aqui, ao contrário do que aconteceu para 515 °C, a amostra com a quantidade maior de As apresentou uma PL com menor intensidade. A 450 °C, a perda de As na superfície (provocada pela temperatura) é muito menor que a 515 °C, o que faz com que o excesso de As adsorvido na superfície não seja eliminado tão facilmente, induzindo defeitos de antisítio de As.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir destes resultados, constata-se que o crescimento do *cap layer* frio de GaAs por MEE em baixas temperaturas (~ 450 °C) deve ser realizado de forma estequiométrica, enquanto que em altas temperaturas (~ 515 °C), o crescimento deve ser realizado com excesso de As nos ciclos de MEE para compensar o As eventualmente evaporado.

Para investigar os efeitos da temperatura de crescimento do *cap layer* frio e da baixa pressão de As (necessária para realizar a deposição por MEE em condições mais próximas da situação ideal, isto é, minimizando a incorporação simultânea do As durante o ciclo do Ga) no espectro de PL e na morfologia dos QDs de InAs, as amostras do conjunto D, com a estrutura ilustrada na Fig. 4.18, foram crescidas. Todas as camadas das amostras deste conjunto, com exceção do *cap layer* frio (cujas condições de crescimento estão indicadas na tabela 4.5), foram crescidas nas mesmas condições.

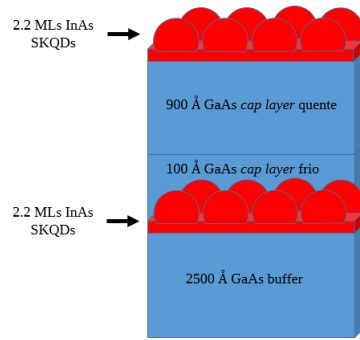


Figura 4.18: Estrutura das amostras com QDs de InAs do conjunto D a serem analisadas por PL e AFM.

	Amostras	Técnica de crescimento	Material depositado por ciclo	Temperatura	Taxa de deposição do Ga (MC/s)	Taxa de deposição do As (MC/s)
Conjunto D	#4180	MEE	0.6As / 0.6Ga (60 ciclos)	500 °C	0.5	0.5
	#4181	MEE	0.6As / 0.6Ga (60 ciclos)	490 °C	0.5	0.5
	#4182	MEE	0.6As / 0.6Ga (60 ciclos)	470 °C	0.5	0.5
	#4183	MEE	0.6As / 0.6Ga (60 ciclos)	450 °C	0.5	0.5
	#4184	MBE	-	515 °C	0.5	2.2
	#4125	MBE	-	515°C	1	2.2

Tabela 4.5: Condições de crescimento dos 100 Å de GaAs do *cap layer* frio das amostras com QDs de InAs do conjunto D.

Vimos na Fig. 4.15 que, na presença de um baixo fluxo de As, os QDs de InAs podem ser totalmente dissolvidos se eles forem submetidos a estas condições por um certo tempo (minutos). Portanto, o ideal seria manter um alto fluxo de As durante a deposição do *cap layer* frio.

Porém, como discutido na seção 4.2, a presença da pressão residual de As na câmara, mesmo com o obturador de As fechado, nos obriga a utilizar baixos fluxos de As para que possamos nos aproximar ao máximo do regime MEE ideal. Como compromisso entre essas duas exigências, para nosso estudo de MEE, utilizamos uma taxa de crescimento de 0.5 MC/s para o Ga e As durante o crescimento do *cap layer* frio. Para este conjunto D de amostra, usamos ciclos de 0.6As/0.6Ga, pois o GaAs crescido nestas condições não desenvolve gotas de Ga na superfície do filme nem defeitos estruturais de grande tamanho.

A dissolução dos QDs de InAs em temperaturas mais baixas não costuma acontecer (na presença de um baixo fluxo de As), sugerindo que se trata também de um fenômeno ativado termicamente. Portanto, para a taxa de deposição de As adotada aqui (0.5 MC/s), deve haver uma temperatura abaixo da qual este processo se torna desprezível. Após o crescimento da camada de QDs da superfície das amostras do conjunto D, reduzimos a temperatura da amostra para certos valores, e então submetemos os QDs ao fluxo escolhido de 0.5 MC/s durante 3 min. Após este tempo, a temperatura da amostra foi reduzida rapidamente e a amostra foi removida do sistema MBE para que sua superfície fosse analisada por AFM. Para que as propriedades ópticas dos QDs formados desta maneira também possam ser medidas, as mesmas camadas de QDs foram anteriormente cobertas, na mesma amostra, por 100 Å de GaAs depositados por MEE na mesma temperatura mas nas condições detalhadas na tabela 4.5, seguidos por mais 900 Å de GaAs depositados por MBE a 570 °C. Desta maneira, numa mesma amostra, pudemos realizar medidas de PL na camada inferior e medidas de AFM na camada superficial, o que possibilita relacionar as propriedades ópticas e morfológicas das nanoestruturas em função da temperatura do substrato e da pressão de As. Na amostra #4184, mantivemos a mesma pressão de As (aproximadamente 2.2 MC/s) utilizada para crescer os QDs e esperamos cerca de 3 minutos antes de crescer o *cap layer* frio por MBE a 515 °C. A amostra #4125 foi crescida anteriormente, em condições similares às da #4184 mas usando uma taxa de deposição duas vezes mais rápida para o *cap layer* frio (1 MC/s).

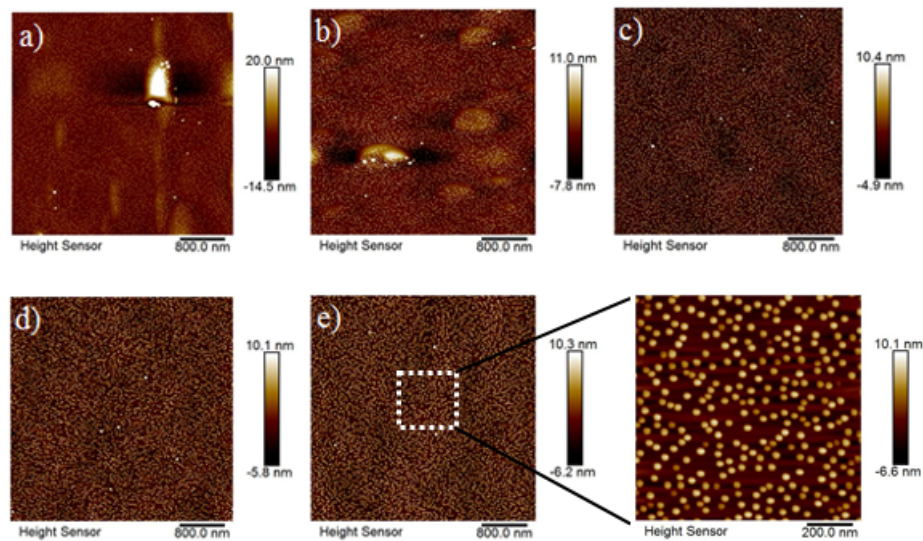


Figura 4.19: Imagens de AFM de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ das amostras a) #4180, b) #4181, c) #4182, d) #4183 e e) #4184 do conjunto D.

A Fig. 4.19 revela que, nas amostras #4180 e #4181, além dos QDs presentes na superfície toda, existem grandes estruturas que parecem resultar da acumulação de uma grande quantidade de InAs. O surgimento destas estruturas se deve muito provavelmente à dissolução de alguns QDs cujo material foi incorporado em outros QDs para formar ilhas maiores que acabaram relaxando e crescendo de maneira desordenada. Ao diminuirmos a temperatura à qual os QDs são submetidos na presença da baixa pressão de As nas amostras #4182 e #4183, nota-se que estes aglomerados desaparecem, confirmando que o processo de dissolução das ilhas diminui à medida que a temperatura é reduzida. Os QDs da amostra #4184 foram submetidos durante 3 minutos à mesma alta pressão de As a $515 \text{ }^\circ\text{C}$ que aquela usada para obter os QDs, o que faz com que, neste caso, não há o surgimento desses grandes aglomerados de InAs. Portanto, o surgimento destas estruturas depende da temperatura e pressão de As na qual os QDs são submetidos após a sua formação. É necessário manter uma alta pressão de As ou uma baixa temperatura para que os QDs não se dissolvam. Parece que, para o fluxo de As escolhido (0.5 MC/s), uma temperatura de $470 \text{ }^\circ\text{C}$ seja suficiente para evitar a introdução de uma alta densidade de defeitos.

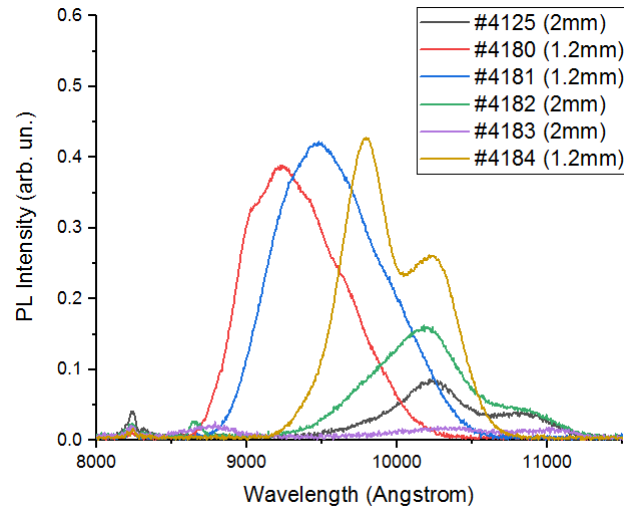


Figura 4.20: Espectros de PL das amostras #4180 - #4184 e da amostra de referência #4125 do conjunto D. A abertura da fenda do monocromador utilizada em cada amostra está descrita entre parênteses para estimar a intensidade relativa dos espectros.

Em relação aos resultados de PL, foi necessário utilizar aberturas diferentes nas fendas do monocromador para observar o pico de emissão de todas as amostras de maneira adequada. Geralmente, as amostras de QDs possuem um espectro largo e relativamente fraco a 77 K com nosso laser de 100 mW; por este motivo, costumamos usar fendas de 2 mm no monocromador. Todavia, com algumas das condições usadas aqui (MEE e mais alta temperatura de crescimento), o sinal aumentou bastante e saturou o detector, o que nos levou a diminuir as fendas para reduzir o sinal de entrada. A redução da fenda de 2 mm para 1.2 mm reduziu o sinal por um fator 2.5, aproximadamente. Podemos observar que as amostras #4180 e #4181, nas quais o *cap layer* frio foi crescido a 500 °C e 490 °C, respectivamente, emitem em um comprimento de onda muito menor que a de referência (#4125) e possuem um espectro mais intenso. Já as amostras #4182 e #4183, nas quais o *cap layer* frio foi crescido a 470 °C e 450 °C, respectivamente, emitem no mesmo comprimento de onda que a amostra de referência e possuem um espectro mais fraco que as duas amostras anteriores. Ou seja, o espectro das amostras se desloca para comprimentos de onda maiores de acordo com a diminuição da temperatura de crescimento do *cap layer* frio por MEE e a intensidade diminui. Isto parece estar relacionado com um aumento da quantidade de In nos QDs com a diminuição da temperatura (devido à redução da segregação), assim como eventualmente um leve aumento do tamanho dos QDs (relacionado com a maior dissolução deles em altas temperaturas), enquanto que a diminuição da intensidade do espectro de emissão indica um aumento da quantidade de defeitos. Como a taxa de Ga usada nos ciclos de MEE foi da ordem de 0.5 MC/s, e que a da amostra de referência crescida por MBE (#4125) era de 1 MC/s, verificamos se isso poderia ter alguma influência. Portanto, crescemos outra amostra por MBE com a metade da taxa de deposição de Ga. A amostra #4184 teve o *cap layer* frio crescido por MBE a 515 °C com uma taxa de deposição de Ga de 0.5 MC/s. A intensidade do sinal de PL desta amostra é muito maior que a da amostra de referência #4125,

que foi crescida nas mesmas condições que a #4184, com a única diferença sendo a taxa de deposição de Ga utilizada para crescer o *cap layer* frio. Nota-se também que o espectro da #4184 é levemente deslocado para comprimentos de onda menores, indicando uma diminuição no conteúdo de In nos QDs. Ao diminuirmos a taxa de crescimento, aumentamos a mobilidade dos átomos superficiais, aumentando a segregação de In [75] mas também a qualidade cristalina das camadas epitaxiais.

Pelos resultados de PL e AFM, conclui-se que 470 °C é a temperatura máxima em que podemos crescer o *cap layer* frio por MEE a uma baixa pressão de As (aproximadamente 0.5 MC/s). Acima desta temperatura, os QDs se dissolvem parcialmente e emitem em comprimentos de onda menores. Também observamos que o sinal de PL é muito mais intenso se utilizarmos uma taxa de deposição de 0.5 MC/s para crescer o *cap layer* frio dos QDs por MBE. Esta opção de crescimento parece interessante, uma vez que o crescimento é fácil e rápido, que não há riscos de formar gotas de Ga, e que o deslocamento do espectro para menores comprimentos de onda é bem menor que por MEE. Todavia, como a amostra #4184 foi crescida em mais alta temperatura que as outras, precisa-se investigar esse fator (o que será feito mais adiante).

As amostras do conjunto E foram crescidas para investigar a influência das gotas de Ga que surgem durante o crescimento de GaAs por MEE nas propriedades ópticas dos QDs e, desta maneira, encontrar as melhores condições de crescimento do *cap layer* frio por MEE a 470 °C. Neste conjunto, 3 amostras com apenas 100 Å de GaAs foram crescidas a 470 °C (temperatura limite encontrada no conjunto D) com diferentes condições de crescimento para formar propositalmente gotas e buracos em algumas delas, e não em outras. Como discutido na seção 4.2, o crescimento de GaAs por MEE pode apresentar buracos na superfície quando a periodicidade $4\times$ é observada. Para investigar a influência destes defeitos na intensidade de PL dos QDs, foram crescidas outras 3 amostras com QDs cobertos por um *cap layer* frio de GaAs crescido nas condições das 3 amostras anteriores (seguido pelo *cap layer* quente habitual). As 3 primeiras amostras foram analisadas por AFM (para confirmar a presença ou não dos buracos) e as 3 últimas por PL para avaliar a influência desses defeitos nas propriedades ópticas.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conjunto E	Amostras	Técnica de crescimento	Material depositado por ciclo	Temperatura	Taxa de deposição do Ga (MC/s)	Taxa de deposição do As (MC/s)
	#4192	MEE	1As / 1Ga (36 ciclos)	470 °C	0.5	0.5
	#4193	MEE	0.75As / 0.75Ga (48 ciclos)	470 °C	0.5	0.5
	#4194	MEE	0.6As / 0.6Ga (60 ciclos)	470 °C	0.5	0.5
	#4182 (*)	MEE	0.6As / 0.6Ga (60 ciclos)	470 °C	0.5	0.5
	#4196 (*)	MEE	0.75As / 0.75Ga (48 ciclos)	470 °C	0.5	0.5
	#4197 (*)	MEE	1As / 1Ga (36 ciclos)	470 °C	0.5	0.5

Tabela 4.6: Amostras do conjunto E crescidas para otimizar o crescimento do *cap layer* frio de GaAs a 470 °C por MEE (3 primeiras amostras) e para investigar a influência das gotas de Ga nas propriedades ópticas dos QDs (3 últimas amostras). As amostras com a marca (*) são amostras com QDs, e os valores da tabela indicam as condições de crescimento do *cap layer* frio. As amostras sem esta marca são compostas por apenas 100 Å de GaAs para serem analisadas por AFM.

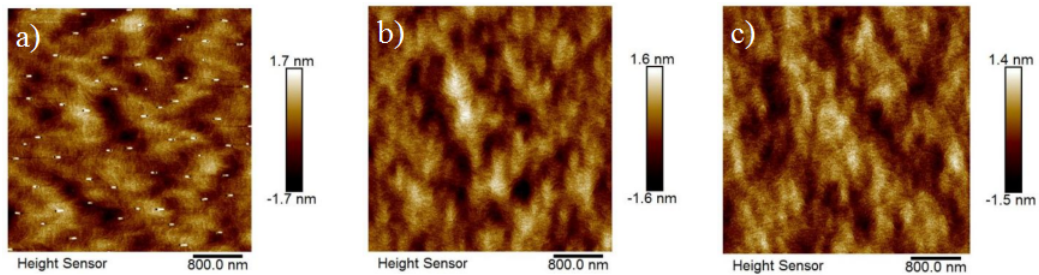


Figura 4.21: Imagens de AFM de $4 \times 4 \mu m^2$ das amostras a) #4192, b) #4193 e c) #4194.

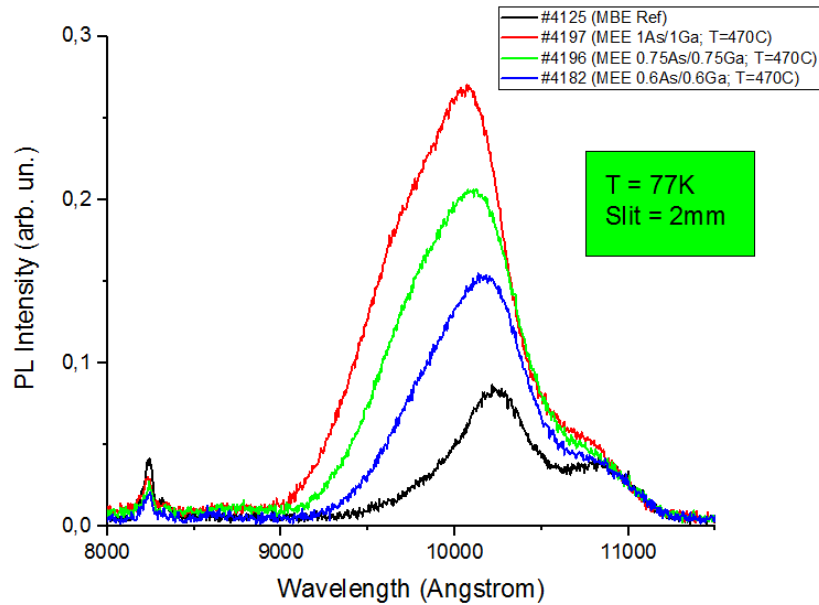


Figura 4.22: Espectros de PL das amostras da tabela 4.6 contendo QDs de InAs cobertos por um *cap layer* frio crescido por MBE a 470 °C com diferentes quantidades de Ga e As depositados por ciclo.

A partir dos resultados de AFM da Fig. 4.21, observa-se que apenas a camada de GaAs crescida com 1As/1Ga por ciclo apresenta ilhas e buracos criados pelas gotas de Ga geradas durante os ciclos de MEE. No entanto, nota-se pelo resultado de PL da Fig 4.22, que esta configuração apresenta o espectro mais intenso e que, sistematicamente, a intensidade dos picos vai diminuindo e seus máximos se deslocando na direção dos comprimentos de onda maiores à medida que a quantidade de material depositada por ciclo é reduzida. Portanto, aparentemente, a presença dos defeitos gerados durante a deposição da camada por MEE não interfere na qualidade óptica dos QDs, e parece que as duas características mencionadas acima estão relacionadas com a quantidade de ciclos realizados em cada amostra, uma vez que a deposição de uma menor quantidade de Ga por ciclo requer um maior número de ciclos para alcançar uma mesma espessura total de material (100 Å). Pode ser que a interrupção de 3 s realizada no fim de cada deposição de As acabe incorporando um leve excesso de As por ciclo, e como a fração de camada depositada é cada vez menor, o número de ciclos deve aumentar, de modo que a incorporação resultante deste excesso de As leva a um aumento progressivo de defeitos, diminuindo a intensidade do espectro. O leve *redshift* quando se reduz a quantidade de Ga por ciclo pode ser consequência da maior influência do As residual na câmara, que acaba diminuindo levemente a segregação dos átomos de In.

Finalmente, para podermos avaliar corretamente o excelente desempenho da amostra #4184 do conjunto D, crescemos mais um conjunto de amostras contendo QDs cobertos por MEE na mesma temperatura que os QDs. De fato, até agora, focamos nossos esforços em reduzir a temperatura do *cap layer* frio para limitar a segregação, sem prejudicar demasiadamente a qualidade cristalina das camadas e suas propriedades ópticas. Todavia, quando o *cap layer* frio é crescido por MBE, costuma-se usar a mesma temperatura que a dos QDs (515 °C), como foi

o caso nas amostras #4125 e #4184. Portanto, para comparar o desempenho da amostra #4184 com o de amostras obtidas por MEE, crescemos o conjunto E onde o ciclo MEE foi depositado a 515 °C variando diversos parâmetros de crescimento, como indica a tabela 4.7, para também otimizar o crescimento do *cap layer* frio nesta temperatura.

	Amostras	Técnica de crescimento	Material depositado por ciclo	Temperatura	Taxa de deposição do Ga (MC/s)	Taxa de deposição do As (MC/s)
Conjunto F	#4201	MEE	1As / 1Ga (36 ciclos)	515 °C	0.5	1
	#4202	MEE	1As / 1Ga (36 ciclos)	515 °C	0.5	1.6
	#4203	MEE	1As / 1Ga (36 ciclos)	515 °C	0.5	2.2
	#4204	MEE	1As / 1Ga (36 ciclos)	515 °C	1	2.2

Tabela 4.7: Amostras do conjunto F contendo QDs de InAs para otimizar o crescimento do *cap layer* frio de GaAs a 515 °C por MEE. Elas foram medidas por PL e comparadas às duas amostras de referência #4125 e #4184 crescidas por MBE na mesma temperatura.

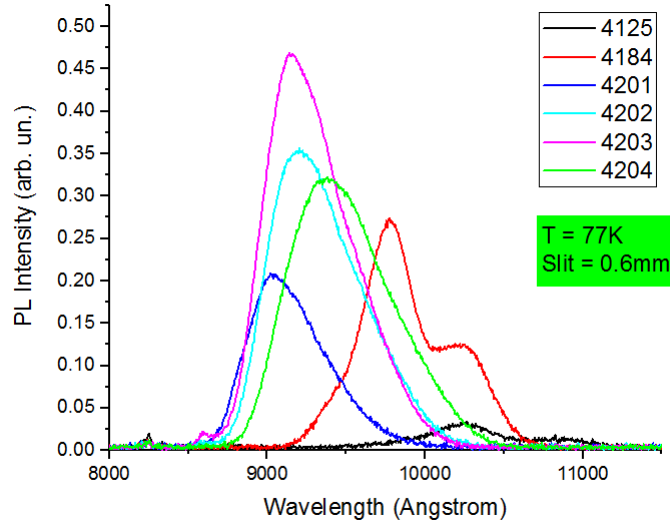


Figura 4.23: Espectros de PL das amostras #4201 - #4204 do conjunto F. As amostras #4125 e #4184 foram crescidas por MBE (conjunto D) e servem de referência para este estudo.

Neste conjunto, implementamos o resultado do conjunto E de que a configuração 1As/1Ga fornece o espectro de PL mais intenso, por mais que no AFM esta configuração possua gotas de Ga. Vale lembrar que as amostras #4125 e #4184 tiveram o *cap layer* frio de GaAs crescido por MBE a 515 °C com uma taxa de crescimento de 1 MC/s e 0.5 MC/s, respectivamente. Como observado no conjunto A, a evaporação de As deve ser considerada em altas temperaturas, para evitar a formação de gotas de Ga e, eventualmente, a evaporação de In e a dissolução parcial dos

QDs. Comparando as amostras #4201, #4202 e #4203, onde apenas o fluxo de As foi variado, nota-se que o aumento da pressão de As aumenta a intensidade do espectro de PL, além de deslocar levemente o espectro para comprimentos de onda maiores, o que é consistente com uma redução da segregação, aumento do conteúdo em In dos QDs, e um maior controle da dissolução deles. A partir da análise dos espectros das amostras #4203 e #4204, podemos notar que o aumento da taxa de crescimento do Ga durante a deposição por MEE possui o mesmo efeito que para a deposição por MBE, isto é, a intensidade do espectro diminui, e ele se desloca para comprimentos de onda maiores devido à redução da segregação de In. Portanto, apesar da amostra #4184 crescida por MBE ter excelentes propriedades ópticas, a amostra #4203 crescida por MEE é, em alguns pontos, superior.

A partir da análise de todas as amostras crescidas neste capítulo, pode-se concluir que, em baixas temperaturas, é necessário evitar um excesso de As; já em altas temperaturas, é importante que haja um excesso de As para evitar a formação de gotas de Ga, a evaporação de In e a dissolução dos QDs de InAs. Apesar da amostra #4192 com o *cap layer* frio de GaAs crescida com 1As/1Ga por ciclo do conjunto E ter apresentado pequenas gotas de Ga e buracos, foram os parâmetros dela que providenciaram a melhor cobertura para os QDs de InAs por MEE. De fato, a amostra #4197, que teve o *cap layer* frio crescida a 470 °C por MEE (conjunto E) e a amostra #4203 com esta mesma camada crescida 515 °C (conjunto F), obtiveram os espectros de PL mais intensos em suas respectivas temperaturas. As condições de crescimento do *cap layer* frio por MEE destas duas amostras foram utilizadas para crescer células solares contendo QDs de InAs e comparar a performance desses dispositivos com outras células solares crescidas totalmente por MBE, conforme será visto na próxima seção.

4.4 Células solares com pontos quânticos de InAs

A estrutura das células solares com pontos quânticos de InAs fabricadas neste projeto consiste em uma junção p-i-n (junção pn com uma camada intrínseca de 1 μm de GaAs no meio), com as camadas de QDs localizadas na região intrínseca, conforme ilustrado na Fig. 4.24. A única diferença entre cada célula solar está nas condições de crescimento dos 100 Å de GaAs cobrindo diretamente os QDs que foram sempre formados a 515 °C. Todas as outras camadas da estrutura foram depositadas a 570 °C. No total, foram crescidas 4 células solares, indicadas na tabela 4.8. Uma quinta célula, crescida anteriormente, foi usada como referência, por não conter QDs na região intrínseca do dispositivo (Fig. 3.14).

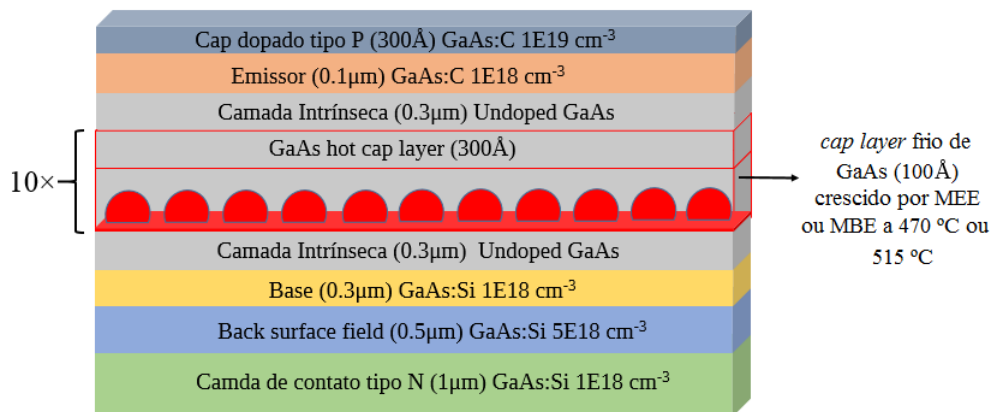
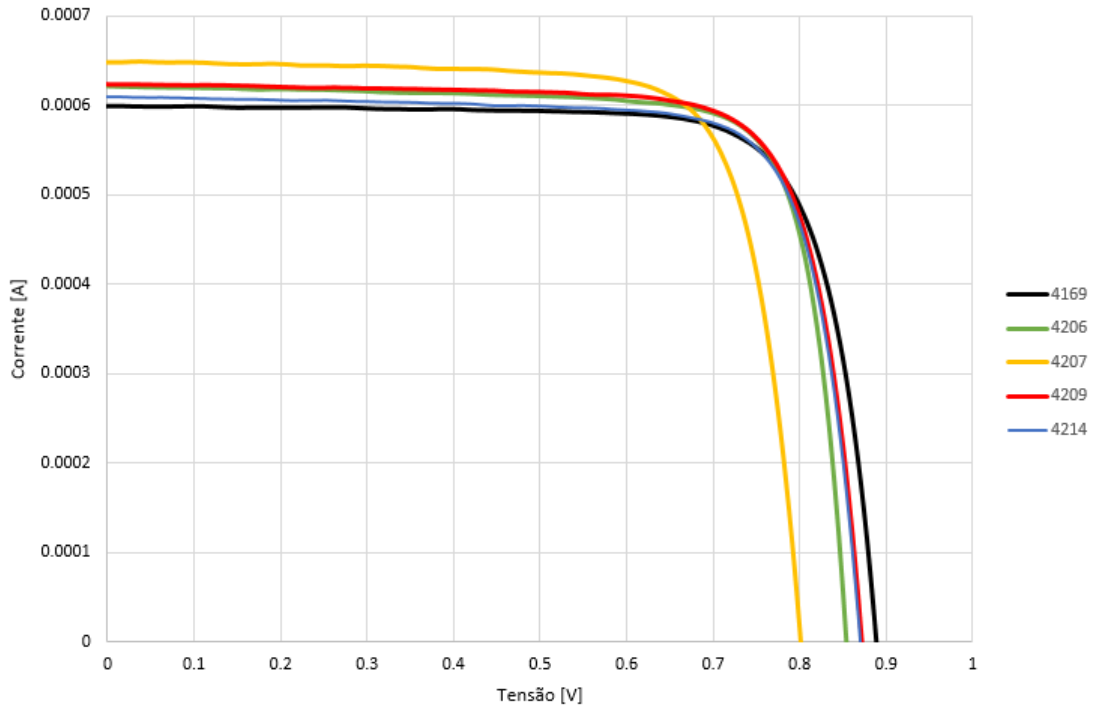


Figura 4.24: Estrutura das células solares com QDs utilizadas neste projeto. Os QDs de InAs foram depositados a 515 °C, enquanto que todas as outras camadas (exceto o *cap layer* frio) foram crescidas a 570 °C.

	Amostras	Técnica de crescimento	Material depositado por ciclo	Temperatura	Taxa de deposição do Ga (MC/s)	Taxa de deposição do As (MC/s)
Conjunto G	#4169 (*)	MBE	-	570 °C	1	2.2
	#4206	MEE	1As / 1Ga (36 ciclos)	470 °C	0.5	0.5
	#4207	MBE	-	470 °C	0.5	2.2
	#4209	MEE	1As / 1Ga (36 ciclos)	515 °C	0.5	2.2
	#4214	MBE	-	515 °C	0.5	2.2

Tabela 4.8: Condições de crescimento do *cap layer* frio depositado sobre os QDs de InAs da estrutura das células solares ilustrada na Fig. 4.24. A célula solar #4169 não possui QDs; sua estrutura está ilustrada na Fig. 3.14. Este dispositivo teve todas as suas camadas crescidas a 570 °C sob um alto fluxo de As por MBE.

As células solares foram medidas em um simulador solar, cujo funcionamento foi brevemente descrito na seção 2. Em cada amostra, foram processadas 36 células solares possuindo uma área de cerca de 4.83 mm². Contudo, nem todas estas células foram analisadas, pois algumas estavam defeituosas devido ao pequeno tamanho da amostra, à falhas no processamento ou inhomogeneidades durante o crescimento.


 Figura 4.25: Curvas $I \times V$ da melhor célula solar de cada amostra medidas no simulador solar.

Amostras	4169 (Ref)	4206	4207	4209	4214
Jsc [mA/cm^2]	12.41	12.85	13.42	12.90	12.62
Isc [mA]	0.599	0.620	0.649	0.623	0.610
Voc [mV]	887.53	854.12	800.96	870.79	869.70
FF [%]	77.84	79.71	77.14	77.95	78.33
η [%]	8.58	8.75	8.29	8.76	8.60

Tabela 4.9: Parâmetros das melhores células solares apresentadas na Fig. 4.25.

A Fig. 4.25 mostra a melhor célula solar de cada uma das 5 amostras, isto é, aquela que apresentou a maior eficiência de conversão η . Vamos inicialmente analisar esses dados qualitativamente para extrair as principais informações das células com e sem QDs, comparando também aquelas cujo *cap layer* frio foi depositado por MEE e MBE em temperaturas diferentes. Depois, levaremos em conta o grande número de células de cada tipo que foi medido para refinar a análise. Isto é necessário, pois, quando se compara apenas a melhor célula de cada tipo, pode-se às vezes chegar a resultados equivocados, que podem ser evitados considerando a análise estatística de um grande número de dispositivos de cada amostra.

Da Fig. 4.25, já podemos tirar algumas conclusões básicas. Com o auxílio da tabela 4.9, que mostra os principais parâmetros destas melhores células, podemos ver que a célula #4207, cujo *cap layer* frio foi crescido a 470 °C por MBE, possui o pior (menor) valor de V_{OC} , como

esperado, mas também, surpreendentemente, o melhor (maior) valor de J_{SC} . O baixo valor de V_{OC} (ponto da curva $I \times V$ onde $I = 0$) está diretamente ligado ao crescimento do *cap* frio de GaAs a 470 °C, pois esta temperatura está muito longe da ideal (570 °C), o que faz com que haja muitos defeitos estruturais na própria camada epitaxial de GaAs. Além disso, existe também a dificuldade suplementar para cobrir as ilhas 3D de InAs possuindo um parâmetro de rede maior que o do GaAs, o que gera da mesma forma defeitos na interface da camada de GaAs com os QDs. A presença de todos esses defeitos introduz níveis de energia dentro do gap que contribuem para diminuir o valor de V_{OC} [64]. O aumento de J_{SC} (ponto da curva $I \times V$ onde $V = 0$) em relação à amostra de referência #4169 é, de fato, surpreendente, pois, geralmente, quando existem mais defeitos na amostra, é comum que J_{SC} seja menor, uma vez que esses defeitos capturam portadores que deixam de participar da corrente fluindo na junção pn. Portanto, parece que os pontos quânticos cobertos nesta temperatura são capazes de absorver de maneira eficiente a radiação abaixo do gap do GaAs, e que este aumento é suficiente para compensar a redução esperada pela presença do maior número de defeitos, levando até mesmo a um aumento líquido do valor de J_{SC} em relação ao caso da célula de referência #4169 que não contém QDs. Porém, a tabela 4.9 mostra que, apesar disso, este aumento de J_{SC} não consegue compensar a queda do V_{OC} , o que resulta numa eficiência de conversão η mais baixa que no dispositivo de referência, como geralmente reportado na literatura [64]. Na verdade, o valor é o mais baixo de todo o conjunto, conforme era esperado.

Quando esta célula solar é comparada com a da amostra #4206, cujo *cap layer* frio foi crescido na mesma temperatura, mas por MEE, podemos constatar os benefícios da técnica MEE. A situação é semelhante à do caso anterior, mas os valores de J_{SC} e V_{OC} são mais próximos dos valores da célula de referência. O valor do V_{OC} é mais alto que na amostra #4207 crescida por MBE, pois a técnica MEE é conhecida por providenciar camadas epitaxiais de melhor qualidade cristalina que as obtidas por MBE na mesma temperatura, isto é, possuindo menos defeitos estruturais. O menor valor de J_{SC} na amostra #4206 em relação à #4207 está provavelmente relacionado com o *redshift* já observado nos espectros de PL de conjuntos anteriores, que sugere que a segregação dos átomos de In pode ser maior em camadas crescidas por MEE. Neste caso, os QDs possuem menos In e seus níveis de energia sobem, diminuindo a eficiência esperada de uma célula de banda intermediária deste tipo que necessitaria que os níveis de energia dos QDs de InAs fossem mais baixos. De fato, pode-se demonstrar que a maior eficiência de uma célula solar de banda intermediária é obtida quando a banda intermediária está separada da banda de condução ou de valência por cerca de 1/3 do valor do gap do material hospedeiro [78]. É longe de ser o caso aqui, uma vez que a energia do estado fundamental dos elétrons em QDs de InAs é geralmente 250 a 300 meV abaixo do fundo da banda de condução do GaAs (cujo gap a 300 K é 1.42 eV) [64]. Apesar de J_{SC} na amostra #4206 ser inferior em relação ao dispositivo #4207 obtido por MBE, a diferença é que esse aumento de J_{SC} consegue compensar a pequena queda de V_{OC} observada e leva a uma eficiência de conversão que é maior que a da célula de referência, como indicado na tabela 4.9. Isso confirma a validade do conceito de célula solar

de banda intermediária baseada em pontos quânticos, já que a introdução dos QDs no meio da junção pn possibilita a absorção de parte da radiação possuindo energia menor que a do gap do material hospedeiro, propiciando um dispositivo mais eficiente que a célula de referência sem QDs. Este tipo de resultado já foi reportado algumas vezes [79], mas ainda é muito raro e será analisado novamente abaixo levando em conta a análise estatística de um maior número de dispositivos da mesma amostra.

Para os dois dispositivos (#4209 e #4214) contendo QDs, cujo *cap layer* frio foi depositado em mais alta temperatura (515 °C), as diferenças entre as duas técnicas são menos acentuadas, visto que, nesta temperatura, a camada de GaAs é de qualidade relativamente boa nos dois casos, com sempre uma pequena vantagem para a técnica MEE. Por isso, as duas curvas das amostras #4209 e #4214 são semelhantes e parecem cada vez mais com a curva da amostra #4169 de referência (sem QDs). A principal diferença entre as duas é uma pequena vantagem no valor de J_{SC} para a amostra #4209 que fez com que a eficiência de conversão dela fosse maior que a da amostra crescida por MBE. Porém, desta vez, as duas possuem uma eficiência maior que a da célula de referência.

Quando a variação dos principais parâmetros (como J_{SC} , V_{OC} e η) dos dispositivos fica pequena, precisa-se tomar cuidado na comparação das melhores curvas de cada amostra, pois poderíamos estar comparando curvas não representativas do conjunto inteiro de medidas em cada amostra. Neste caso, uma análise estatística com um maior número de células para cada amostra pode ser útil. A máscara usada para processar as amostras deste trabalho possui 36 células de cerca de 4.8 mm² de superfície dispostas numa matriz 6×6. Todavia, dependendo do tamanho da amostra (que pode sacrificar as células das bordas da máscara se a amostra for pequena) e da qualidade do processamento (cuidados do usuário, defeitos na amostra ou na máscara), o número de dispositivos de boa qualidade pode ser bem inferior (geralmente entre 10 e 20). As Figs. 4.26 a 4.28 apresentam os histogramas dos valores de η , V_{OC} e J_{SC} medidos em todas as células processadas, e a tabela 4.10 resume os valores médios dos principais parâmetros do conjunto inteiro de medidas, juntos com suas incertezas. Existem várias maneiras de tratar todos os dados medidos; porém, como o maior interesse desse tipo de estudo é geralmente descobrir quais são os dispositivos possuindo a maior eficiência de conversão, faz mais sentido considerar inicialmente aquele parâmetro. Portanto, o primeiro passo é montar um histograma dos valores de η e levar em conta na análise estatística posterior apenas os dispositivos que estão incluídos na gaussiana com até 3 vezes o desvio padrão da distribuição. Assim, as células solares com eficiência baixa serão descartadas por terem apresentado claramente algum tipo de problema na fase de crescimento, processamento ou até de medida. Uma vez que as células de interesse foram selecionadas, então podemos levar em conta os outros parâmetros delas, fazer os histogramas e calcular média, desvio padrão e incerteza. Desta maneira, consideramos apenas os dispositivos relevantes que possuem parâmetros de boa qualidade, e eliminamos aqueles que poderiam eventualmente ter alguns parâmetros bons, mas outros ruins, o que prejudicaria a estatística.

Antes de analisarmos os novos parâmetros médios das células e suas incertezas indicados na tabela 4.10, vale a pena fazer alguns comentários a respeito dos histogramas em si e como eles levaram aos valores da tabela. A Fig. 4.26 ilustra os valores medidos de η assim como a curva gaussiana ajustada para todas as células de todas as amostras. Alguns valores muito baixos de η não constam nos gráficos devido à escala horizontal adotada. Todas as células incluídas nas gaussianas foram selecionadas, e são apenas dessas que os outros parâmetros foram tratados estatisticamente para formar a tabela 4.10. Na Fig. 4.27, pode parecer estranho que o histograma de V_{OC} para a célula de referência #4169 seja muito mais estreito que para as outras células. Isso é esperado, pois a tensão de circuito aberto depende principalmente do gap do material da junção pn e da qualidade cristalina do material, e não da intensidade da corrente passando no dispositivo que depende fortemente dos processos físicos internos e de fatores externos como o processamento. Por exemplo, se o contato superior tem uma trilha cortada ou se sujeiras estão cobrindo a superfície da célula, a corrente será muito influenciada, mas o valor de V_{OC} permanecerá inalterado. Como a camada intrínseca de 1 μm de GaAs (que não possui QDs) desta amostra foi inteiramente crescida a 570 °C, ela é homogênea e possui muito menos defeitos estruturais que as outras amostras que contêm QDs de InAs cobertos em baixas temperaturas. Por isso, espera-se que a distribuição dos valores de V_{OC} seja estreita na amostra de referência. Porém, quando QDs são inseridos na região intrínseca, a largura da distribuição aumenta consideravelmente em razão da própria distribuição de tamanho dos QDs, que possuem níveis de energia diferentes, e da formação de defeitos que introduzem também níveis dentro do gap do material. Esses novos níveis de energia acabam gerando valores diferentes de V_{OC} e alargando a distribuição. Porém, quando se olha as incertezas de V_{OC} na tabela 4.10, elas não parecem refletir as larguras das distribuições, principalmente a da amostra de referência #4169 que é muito pequena na Fig. 4.27, mas parecida com as outras na tabela 4.10. Isso vem do fato que a gaussiana sobreposta ao histograma diz respeito apenas aos melhores dados do V_{OC} de cada amostra, enquanto que as incertezas de V_{OC} na tabela 4.10 são calculadas a partir dos dados dos dispositivos que tiveram a melhor eficiência, e que não são necessariamente os mesmos que aqueles representados na gaussiana. Por exemplo, um dispositivo com um V_{OC} um pouco mais baixo (isto é, fora da gaussiana, do lado esquerdo) pode ter um J_{SC} alto e assim possuir uma alta eficiência. Isso aumentará o desvio padrão dos valores de V_{OC} realmente utilizados e resultará numa maior incerteza, como aconteceu para a amostra #4169.

Olhando para a tabela 4.10, constatamos que algumas tendências da tabela 4.9, obtida apenas com as melhores células de cada tipo, são confirmadas, mas outras não. Anteriormente, todas as células possuíam uma eficiência maior que a da referência, exceto aquela crescida por MBE a 470 °C (#4207). Após fazer o tratamento estatístico dos dados, apenas as duas células crescidas por MEE (#4206 e #4209) possuem melhor eficiência, e, na verdade, quando a incerteza das médias é levada em conta, percebe-se que essa diferença não é estatisticamente relevante e que os três dispositivos possuem o mesmo desempenho. Conseqüentemente, podemos dizer que a técnica MEE é superior à técnica MBE para este tipo de aplicação, mas as

células de banda intermediária com QDs de InAs continuam sem superar as células de junção simples (sem QDs), como geralmente reportado na literatura. Os poucos relatos de sucesso reportados na literatura neste tipo dispositivos ocorreram justamente quando os autores compararam apenas as melhores células (como feito inicialmente aqui) ou quando a qualidade da célula de referência era duvidosa.

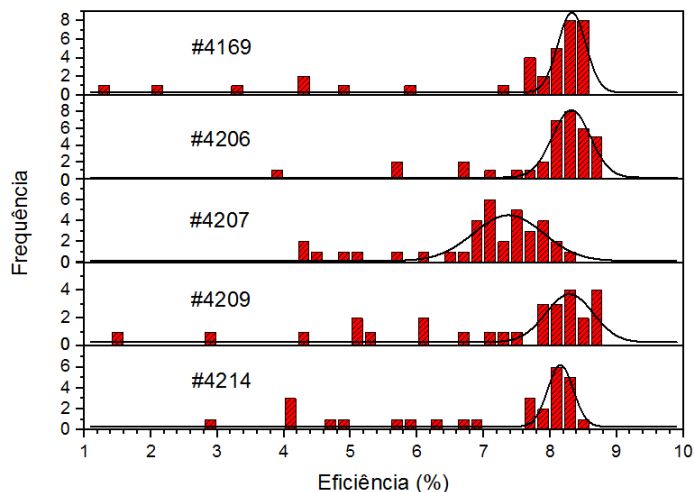


Figura 4.26: Histograma da eficiência de conversão de todas as células solares medidas para cada amostra.

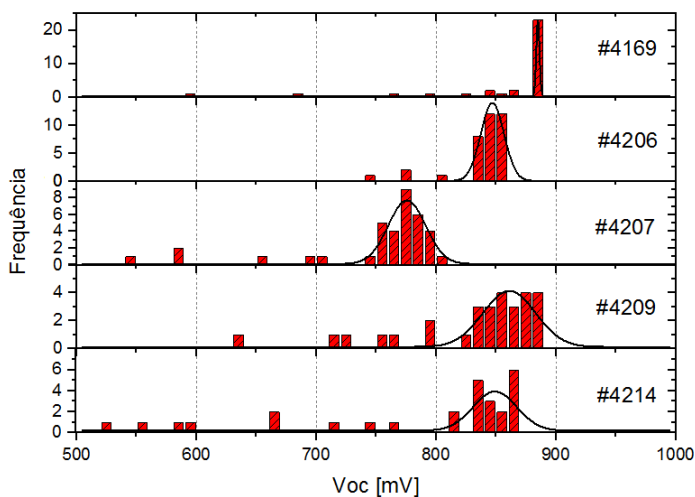


Figura 4.27: Histograma da tensão de circuito aberto de todas as células solares medidas para cada amostra.

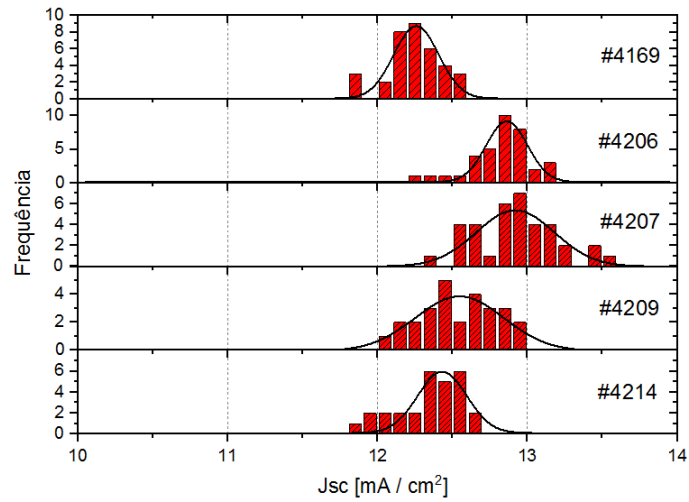


Figura 4.28: Histograma da densidade de corrente de curto-circuito de todas as células solares medidas para cada amostra.

Amostras	4169 (Ref)	4206	4207	4209	4214
Jsc [mA/cm ²]	12.29 (± 0.04)	12.87 (± 0.03)	12.86 (± 0.05)	12.65 (± 0.05)	12.34 (± 0.07)
Isc [mA]	0.594 (± 0.002)	0.622 (± 0.002)	0.621 (± 0.003)	0.611 (± 0.002)	0.596 (± 0.003)
Voc [mV]	884.97 (± 1.40)	846.00 (± 1.59)	775.87 (± 2.50)	863.23 (± 4.71)	850.93 (± 3.27)
FF [%]	76.49 (± 0.31)	76.95 (± 0.32)	74.63 (± 0.43)	76.36 (± 0.57)	77.89 (± 0.28)
η [%]	8.32 (± 0.04)	8.38 (± 0.04)	7.45 (± 0.08)	8.34 (± 0.08)	8.18 (± 0.05)

Tabela 4.10: Média dos parâmetros de todas as células solares medidas para cada amostra. Consideramos apenas os dispositivos que obtiveram boas eficiências de conversão em cada amostra.

	Objetivos	Conclusão
A	Analisar por AFM a superfície do GaAs depositado a 400 °C pela técnica MEE com diferentes condições de crescimento.	A presença da reconstrução (4×6) nesta temperatura está relacionada com o surgimento de gotas de Ga na superfície do GaAs crescido por MEE. Para impedir o surgimento delas, é necessário depositar uma quantidade reduzida de Ga nos ciclos de MEE para evitar a reconstrução de superfície (4×6).
B	Analisar por AFM a superfície do GaAs depositado a 570 °C pela técnica MEE em diferentes condições de crescimento.	A presença da reconstrução (4×2) nesta temperatura está relacionada com o surgimento de gotas de Ga na superfície do GaAs crescido por MEE. Para impedir o surgimento delas, é necessário depositar uma quantidade reduzida de Ga nos ciclos de MEE para evitar a reconstrução de superfície (4×2) ou realizar o crescimento com excesso de As nos ciclos de MEE.
C	Investigar por PL a influência das condições de crescimento do <i>cap layer</i> frio de GaAs depositado por MEE sobre QDs de InAs.	Para obtermos uma alta intensidade de PL, o crescimento do <i>cap layer</i> frio de GaAs por MEE em altas temperaturas (~ 515 °C) deve ser realizado com excesso de As, enquanto que em baixas temperaturas (~ 450 °C), o crescimento deve ser realizado de forma estequiométrica (mesma quantidade de Ga e As por ciclo).
D	Investigar por PL e AFM a influência da temperatura de crescimento do <i>cap layer</i> frio de GaAs com baixa pressão de As na morfologia e qualidade óptica dos QDs de InAs.	Para uma taxa de deposição de As de 0.5 MC/s, identificamos que 470 °C é a temperatura máxima para crescer o <i>cap layer</i> frio de GaAs por MEE. Acima desta temperatura, os QDs se dissolvem parcialmente e emitem em comprimentos de onda menores. Também observamos que o sinal de PL é muito mais intenso se utilizarmos uma baixa taxa de deposição para crescer esta camada por MBE.
E	Encontrar as melhores condições para crescer o <i>cap layer</i> frio de GaAs por MEE a 470 °C.	A presença dos defeitos gerados durante a deposição do <i>cap layer</i> frio por MEE não interfere na qualidade óptica dos QDs. A intensidade de PL diminui com o aumento da quantidade de ciclos de MEE necessários para crescer o <i>cap layer</i> frio de GaAs.
F	Encontrar as melhores condições para crescer o <i>cap layer</i> frio de GaAs por MEE a 515 °C.	A 515°C, o crescimento por MEE do <i>cap layer</i> frio de GaAs deve ser realizado com um fluxo alto de As. Observamos que quanto maior o fluxo, mais intenso é o pico do espectro de PL dos QDs.
G	Comparar a performance de células solares com o <i>cap layer</i> frio crescido por MEE ou MBE a 470 ou 515 °C.	As células de banda intermediária com QDs de InAs cobertos por GaAs crescido pela técnica MEE obtiveram resultados melhores que aquelas com os QDs cobertos por GaAs crescido por MBE. Contudo, todas continuam sem superar as células de junção simples (sem QDs).

Tabela 4.11: Resumo de todos os conjuntos crescidos neste projeto.

Conclusões

Neste trabalho, exploramos a técnica MEE para otimizar o crescimento de finas camadas de GaAs em baixas temperaturas e utilizá-las na cobertura de QDs de InAs para tentar limitar o efeito de segregação dos átomos de In e dissolução dos QDs, que são processos ativados termicamente e provocam a fuga dos átomos de In dessas nanoestruturas. Como a técnica MEE é realizada pela deposição alternada das espécies que, supostamente, garante uma alta mobilidade superficial delas em baixas temperaturas, esperava-se que ela pudesse providenciar camadas de QDs cobertas por GaAs de melhor qualidade que pela técnica convencional de MBE. Em relação ao crescimento de GaAs por MEE, notamos que o aparecimento da periodicidade $4 \times$ na direção [110] no padrão de difração obtido pelo sistema RHEED durante a deposição de Ga, relacionada com as reconstruções de superfície (4×6) e (4×2), está associado com o surgimento de gotas de Ga na superfície que são capazes de gerar buracos e defeitos estruturais na camada epitaxial. As principais maneiras encontradas para evitar esses tipos de defeitos foram depositar uma quantidade reduzida de Ga e/ou depositar um excesso de As nos ciclos de MEE.

No sistema MBE do nosso grupo utilizado neste trabalho, identificamos a presença de uma pressão residual de As relativamente alta, mesmo com o obturador da célula de As fechado, de modo que foi necessário utilizar baixas pressões de As para que a deposição por MEE ainda pudesse ser realizada de maneira alternada em condições aceitáveis (mas longe do ideal). Contudo, para o cobrimento dos QDs de InAs, é necessário que haja uma alta pressão de As ou que a temperatura da amostra seja muito baixa para evitar a dissolução dos QDs, uma vez que a falta de As na superfície provoca uma dissociação do InAs. A partir de medidas de fotoluminescência, vimos que, para obter uma camada de GaAs de boa qualidade em baixas temperaturas (~ 450 °C), foi necessário que o crescimento ocorra sem excesso de As, uma vez que sua incorporação não é autolimitada como em altas temperaturas. Porém, para obter a mesma camada em altas temperaturas (~ 515 °C), uma alta pressão de As teve que ser usada para evitar a dissolução dos QDs de InAs.

Após uma análise criteriosa da influência dos principais parâmetros de crescimento, decidimos usar uma taxa de deposição de 0.5 MC/s para o Ga e As. Contudo, nestas condições específicas, identificamos que os QDs começavam a se dissolver (dissociação do InAs na presença da falta de As) em temperaturas superiores a 470 °C. Por isso, decidimos otimizar o crescimento do *cap layer* frio de GaAs por MEE nesta temperatura. Como o crescimento dos QDs de InAs e do *cap layer* frio depositado por MBE normalmente ocorre a 515 °C, também otimizamos o crescimento desta camada por MEE nesta temperatura mais alta para podermos comparar as duas técnicas posteriormente. Neste caso, quanto maior o fluxo de As durante os ciclos de MEE, mais intenso foi o espectro de fotoluminescência dos QDs.

Para comparar a influência das técnicas MBE e MEE na cobertura de QDs de InAs, crescemos 4 células solares possuindo QDs na região ativa dos dispositivos, isto é, na camada intrínseca da junção pin, e comparamos o desempenho delas com o de uma célula solar de

referência de GaAs sem QDs. Todas as células tinham exatamente a mesma estrutura, com a única diferença entre elas sendo a presença ou não de QDs e as condições de crescimento do *cap layer* frio de GaAs logo acima dos QDs. Verificamos que, qualquer que seja a temperatura de deposição do *cap layer*, o desempenho dos dispositivos obtidos por MEE foi sempre superior ao dos crescidos por MBE. A introdução dos QDs na região ativa levou a um aumento da corrente de curto-circuito na maioria dos dispositivos, o que confirmou a validade do conceito de célula solar de banda intermediária baseadas em QDs de InAs. Infelizmente, esse aumento não foi suficiente para compensar a redução da tensão de circuito aberto, o que fez com que a eficiência de conversão das células obtidas por MEE se igualasse a da célula de referência, mas não conseguisse superá-la, como esperado.

Publicações

Artigos

1. **V. M. O. Curbelo**, A. Alzeidan e A. A. Quivy, “Capping of InAs quantum dots by migration enhanced epitaxy”, IEEE Xplore 2022, Proceedings of the 36th Symposium on Microelectronics Technology (SBMICRO), 1-4, 2022. <https://doi.org/10.1109/SBMICRO55822.2022.9881016>
2. R. S. R. Gajjela, A. Alzeidan, **V. M. O. Curbelo**, A. A. Quivy e P. M. Koenraad, “Atomic-scale characterization of single and double layers of InAs and InAlAs Stranski-Krastanov quantum dots”, Phys. Rev. Materials 6, 114604 (2023). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.6.114604>

Participações em congressos

1. “Improvement of InAs quantum dots using migration enhanced epitaxy”, Pôster apresentado no Encontro de Outono da SBF, São Paulo - SP, 10 a 14 de abril de 2022.
2. “Capping of InAs quantum dots by migration enhanced epitaxy.”, Pôster apresentado no 36th Symposium on Microelectronics Technology da Sociedade Brasileira de Microeletrônica (SBMicro 2022), 22 a 26 de agosto de 2022, virtual.
3. “Migration enhanced epitaxy applied to the growth of low temperature InAs quantum dots.”, Pôster apresentado no 20th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics (BWSP 2022), 12 a 16 de setembro de 2022, São José dos Campos - SP.

Bibliografia

1. <https://www.nytimes.com/1982/06/01/science/atom-by-atom-physicists-create-matter-that-nature-has-never-known-before.html>.
2. Liu, H. *et al.* Quantum dot infrared photodetectors. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **17**, 631–633 (2003).
3. Gajjela, R. S. *et al.* Cross-sectional scanning tunneling microscopy of InAs/GaAs (001) submonolayer quantum dots. *Physical Review Materials* **4**, 114601 (2020).
4. Songmuang, R., Kiravittaya, S. & Schmidt, O. Shape evolution of InAs quantum dots during overgrowth. *Journal of Crystal Growth* **249**, 416–421 (2003).
5. Agnello, G. *et al.* Structural and optical effects of capping layer material and growth rate on the properties of self-assembled InAs quantum dot structures. *MRS Online Proceedings Library (OPL)* **829** (2004).
6. Riel, B. *et al.* InAs/GaAs (1 0 0) self-assembled quantum dots: arsenic pressure and capping effects. *Journal of crystal growth* **236**, 145–154 (2002).
7. Lian, G., Yuan, J., Brown, L., Kim, G. & Ritchie, D. Modification of InAs quantum dot structure by the growth of the capping layer. *Applied physics letters* **73**, 49–51 (1998).
8. González, D. *et al.* Evaluation of different capping strategies in the InAs/GaAs QD system: Composition, size and QD density features. *Applied Surface Science* **537**, 148062 (2021).
9. Horikoshi, Y. Migration-enhanced epitaxy of GaAs and AlGaAs. *Semiconductor science and technology* **8**, 1032 (1993).
10. Henini, M. *Molecular beam epitaxy: from research to mass production* (Newnes, 2012).
11. Asahi, H. & Horikoshi, Y. *Molecular Beam Epitaxy: Materials and applications for electronics and optoelectronics* (John Wiley & Sons, 2019).
12. Herman, M. A. & Sitter, H. *Molecular beam epitaxy: fundamentals and current status* (Springer Science & Business Media, 2012).
13. Orton, J. W. & Foxon, T. *Molecular beam epitaxy: a short history* (Oxford University Press, USA, 2015).
14. Claro, M. *Novas tecnologias para detecção infravermelha de alto desempenho* tese de dout. (Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2017).
15. <https://arunmicro.com/news/how-does-an-ion-gauge-work/>.
16. *Molecular Beam Epitaxy* (Varian thin film technology division, 3550 Bassett Street, Santa Clara, California).
17. *Components for MBE (1993 Product Guide)* (EPI Chorus Corporation, 1993).

18. Cho, A. Y. Film deposition by molecular-beam techniques. *Journal of Vacuum Science and Technology* **8**, S31–S38 (1971).
19. Ichimiya, A., Cohen, P. I. & Cohen, P. I. *Reflection high-energy electron diffraction* (Cambridge University Press, 2004).
20. Woodruff, D. P. *Modern techniques of surface science* (Cambridge university press, 2016).
21. Joyce, B. A. & Vvedensky, D. D. Self-organized growth on GaAs surfaces. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **46**, 127–176 (2004).
22. Claro, M. High-detectivity infrared photodetector based on InAs submonolayer quantum dots grown on GaAs (001) with a 2×4 surface reconstruction. *Journal of Applied Physics* **126**, 224506 (2019).
23. LaBella, V. P., Krause, M. R., Ding, Z. & Thibado, P. M. Arsenic-rich GaAs (0 0 1) surface structure. *Surface science reports* **60**, 1–53 (2005).
24. Neave, J., Joyce, B., Dobson, P. & Norton, N. Dynamics of film growth of GaAs by MBE from RHEED observations. *Applied Physics A* **31**, 1–8 (1983).
25. Hashizume, T., Xue, Q.-K., Ichimiya, A. & Sakurai, T. Determination of the surface structures of the GaAs (001)-(2 \times 4) As-rich phase. *Physical Review B* **51**, 4200 (1995).
26. Behrend, J., Wassermeier, M., Däweritz, L. & Ploog, K. Domain formation on the reconstructed GaAs (001) surface. *Surface science* **342**, 63–68 (1995).
27. Frigeri, P., Seravalli, L., Trevisi, G. & Franchi, S. Molecular beam epitaxy: an overview (2016).
28. Horikoshi, Y., Kawashima, M. & Yamaguchi, H. Low-temperature growth of GaAs and AlAs-GaAs quantum-well layers by modified molecular beam epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics* **25**, L868 (1986).
29. Nozawa, K. N. K. & Horikoshi, Y. H. Y. Low threading dislocation density GaAs on Si (100) with InGaAs/GaAs strained-layer superlattice grown by migration-enhanced epitaxy. *Japanese journal of applied physics* **30**, L668 (1991).
30. Horikoshi, Y., Kawashima, M. & Yamaguchi, H. Photoluminescence characteristics of AlGaAs-GaAs single quantum wells grown by migration-enhanced epitaxy at 300 C substrate temperature. *Applied physics letters* **50**, 1686–1687 (1987).
31. Ho, P. *et al.* Improved device performance by migration-enhanced epitaxy. *Journal of crystal growth* **111**, 233–238 (1991).
32. Campbell, J. C. & Madhukar, A. Quantum-dot infrared photodetectors. *Proceedings of the IEEE* **95**, 1815–1827 (2007).
33. Xie, Q., Madhukar, A., Chen, P. & Kobayashi, N. P. Vertically self-organized InAs quantum box islands on GaAs (100). *Physical review letters* **75**, 2542 (1995).

34. Xie, Q. *et al.* Realization of optically active strained InAs island quantum boxes on GaAs (100) via molecular beam epitaxy and the role of island induced strain fields. *Journal of crystal growth* **150**, 357–363 (1995).
35. Horikoshi, Y. & Kawashima, M. Growth mechanism of GaAs during migration-enhanced epitaxy at low growth temperatures. *Japanese journal of applied physics* **28**, 200 (1989).
36. Horikoshi, Y., Yamaguchi, H., Briones, F. & Kawashima, M. Growth process of III–V compound semiconductors by migration-enhanced epitaxy. *Journal of crystal growth* **105**, 326–338 (1990).
37. Ripalda, J., Bone, P., Howe, P. & Jones, T. Morphological anisotropy during migration enhanced epitaxy of GaAs (001). *Surface science* **540**, L593–L599 (2003).
38. Kley, A., Ruggerone, P. & Scheffler, M. Novel diffusion mechanism on the GaAs (001) surface: the role of adatom-dimer interaction. *Physical review letters* **79**, 5278 (1997).
39. Laruelle, F. & Bloch, J. Optimization of optical properties of GaAs/GaAlAs quantum wells grown by high temperature migration enhanced epitaxy. *Journal of crystal growth* **127**, 774–776 (1993).
40. Kaminska, M. & Weber, E. R. em *Semiconductors and semimetals* 59–89 (Elsevier, 1993).
41. Xue, Q. *et al.* Structures of the Ga-rich 4×2 and 4×6 reconstructions of the GaAs (001) surface. *Physical review letters* **74**, 3177 (1995).
42. Deparis, C. & Massies, J. Surface stoichiometry variation associated with GaAs (001) reconstruction transitions. *Journal of crystal growth* **108**, 157–172 (1991).
43. Ohtake, A. Surface reconstructions on GaAs (001). *Surface Science Reports* **63**, 295–327 (2008).
44. Yamada, K., Inoue, N., Osaka, J. & Wada, K. In situ observation of molecular beam epitaxy of GaAs and AlGaAs under deficient As₄ flux by scanning reflection electron microscopy. *Applied physics letters* **55**, 622–624 (1989).
45. Briones, F. & Horikoshi, Y. Application of reflectance difference spectroscopy (RDS) to migration-enhanced epitaxy (MEE) growth of GaAs. *Japanese journal of applied physics* **29**, 1014 (1990).
46. Lamas, T. E. *Epitaxia por feixe molecular de camadas dopadas do tipo p para a construção de dispositivos optoeletrônicos* tese de dout. (Universidade de São Paulo, 2004).
47. <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/microscopes/materials-afm/dimension-icon-afm.html>.
48. <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/microscopes/materials-afm/afm-modes/peakforce-tapping.html>.

49. <https://abet-technologies.com/solar-simulators/solar-simulator-elements/>.
50. Delmondes de Lima, M. *Fabricação de células solares de GaAs contendo pontos quânticos de InAs* diss. de maestr. (Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2019).
51. <https://www.absolar.org.br/mercado/infografico/>.
52. <https://www.absolar.org.br/noticia/a-hora-e-a-vez-da-energia-renovavel/>.
53. Placzek-Popko, E. Top PV market solar cells 2016. *Opto-Electronics Review* **25**, 55–64 (2017).
54. Rühle, S. Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells. *Solar energy* **130**, 139–147 (2016).
55. Tiedje, T., Yablonovitch, E., Cody, G. D. & Brooks, B. G. Limiting efficiency of silicon solar cells. *IEEE Transactions on electron devices* **31**, 711–716 (1984).
56. Andreani, L. C., Bozzola, A., Kowalczewski, P., Liscidini, M. & Redorici, L. Silicon solar cells: toward the efficiency limits. *Advances in Physics: X* **4**, 1548305 (2019).
57. Neamen, D. A. *Semiconductor Physics and Devices Basic Principles* (Tata McGraw Hill Publishing, 1992).
58. Kitai, A. *Principles of solar cells, LEDs and related devices: the role of the PN junction* (John Wiley & Sons, 2018).
59. <https://www.pveducation.org/>.
60. Bremner, S. P., Levy, M. Y. & Honsberg, C. B. Limiting efficiency of an intermediate band solar cell under a terrestrial spectrum. *Applied Physics Letters* **92**, 171110 (2008).
61. Strandberg, R. & Reenaas, T. W. Limiting efficiency of intermediate band solar cells with spectrally selective reflectors. *Applied Physics Letters* **97**, 031910 (2010).
62. E. Antolín A. Martí, A. L. em *Comprehensive Renewable Energy (Second Edition)* (ed. Letcher, T. M.) Second Edition, 599–626 (Elsevier, Oxford, 2022). ISBN: 978-0-12-819734-9.
63. Martí, A. *et al.* Novel semiconductor solar cell structures: The quantum dot intermediate band solar cell. *Thin solid films* **511**, 638–644 (2006).
64. Antolín, E. *et al.* Reducing carrier escape in the InAs/GaAs quantum dot intermediate band solar cell. *Journal of Applied Physics* **108**, 064513 (2010).
65. Ramiro, I. *et al.* InAs/AlGaAs quantum dot intermediate band solar cells with enlarged sub-bandgaps em 2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (2012), 000652–000656.

66. Ramiro, I. *et al.* Wide-bandgap InAs/InGaP quantum-dot intermediate band solar cells. *IEEE journal of photovoltaics* **5**, 840–845 (2015).
67. Baca, A., Ren, F., Zolper, J., Briggs, R. & Pearton, S. A survey of ohmic contacts to III-V compound semiconductors. *Thin Solid Films* **308**, 599–606 (1997).
68. https://en.wikipedia.org/wiki/File:Photoresist_of_Photolithography.png.
69. Zaouk, R., Park, B. Y. & Madou, M. J. Introduction to microfabrication techniques. *Microfluidic Techniques: Reviews and Protocols*, 5–15 (2006).
70. Kishino, K., Kinoshita, S., Konno, S. & Tako, T. Selective meltbacked substrate inner-stripe AlGaAs/GaAs lasers operated under room temperature CW condition. *Japanese journal of applied physics* **22**, L473 (1983).
71. Wang, Z. M., Liang, B., Sablon, K. & Salamo, G. Nanoholes fabricated by self-assembled gallium nanodril on GaAs (100). *Applied physics letters* **90**, 113120 (2007).
72. Somaschini, C., Bietti, S., Koguchi, N. & Sanguinetti, S. Fabrication of multiple concentric nanoring structures. *Nano letters* **9**, 3419–3424 (2009).
73. Bietti, S., Somaschini, C., Esposito, L., Fedorov, A. & Sanguinetti, S. Gallium surface diffusion on GaAs (001) surfaces measured by crystallization dynamics of Ga droplets. *Journal of Applied Physics* **116**, 114311 (2014).
74. Yamaguchi, K. Nanostructure Formation Process of MBE. *Molecular Beam Epitaxy: Materials and Applications for Electronics and Optoelectronics*, 57–72 (2019).
75. Martini, S. *et al.* Influence of indium segregation on the RHEED oscillations during the growth of InGaAs layers on a GaAs (0 0 1) surface. *Journal of crystal growth* **251**, 101–105 (2003).
76. Offermans, P., Koenraad, P., Nötzel, R., Wolter, J. & Pierz, K. Formation of InAs wetting layers studied by cross-sectional scanning tunneling microscopy. *Applied Physics Letters* **87**, 111903 (2005).
77. Heyn, C., Endler, D., Zhang, K. & Hansen, W. Formation and dissolution of InAs quantum dots on GaAs. *Journal of crystal growth* **210**, 421–428 (2000).
78. Nozawa, T. & Arakawa, Y. Detailed balance limit of the efficiency of multilevel intermediate band solar cells. *Applied Physics Letters* **98**, 171108 (2011).
79. Alnami, N. *et al.* InAs nanostructures for solar cell: improved efficiency by submonolayer quantum dot. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **224**, 111026 (2021).