

Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Viabilidade e desenvolvimento de células solares
de banda intermediária baseadas em GaAs com
pontos quânticos de submonocamada de
InAs/GaAs

Thales Borrely dos Santos



Orientador: Prof. Dr. Alain André Quivy

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física
como requisito parcial para a obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alain André Quivy (Universidade de São Paulo)
Prof. Dr. Gustavo Dalpian (Universidade Federal do ABC)
Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques (Universidade Estadual de Campinas)
Prof. Dr. Daniel Neves Micha (L'Institut Photovoltaïque d'Île-de-France)
Profa. Dra. Izete Zanescio (Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul)

São Paulo
2023

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

Santos, Thales Borrely dos

Viabilidade e desenvolvimento de células solares de banda intermediária baseadas em GaAs com pontos quânticos de submonocamada de InAs/GaAs. São Paulo, 2023.

Tese (Doutorado) - 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. Células solares; 2. Nanopartículas; 3. Epitaxia por feixe molecular.

USP/IF/SBI-031/2023

University of São Paulo
Physics Institute

Viability and development of GaAs intermediate
band solar cells containing InAs/GaAs
submonolayer quantum dots

Thales Borrely dos Santos

Supervisor: Prof. Dr. Alain André Quivy

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

Examining Committee:

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

Prof. Dr. Gustavo Dalpian (Federal University of ABC)

Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques (State University of Campinas)

Prof. Dr. Daniel Neves Micha (L'Institut Photovoltaïque d'Île-de-France)

Profa. Dra. Izete Zanescio (Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul)

São Paulo
2023

Agradecimentos

A parte mais difícil de um trabalho como este sempre é encontrar palavras de agradecimento que façam jus a todos que contribuíram para viabilizá-lo.

Agradeço aos brasileiros que financiaram esta pesquisa através das agências de fomento. O presente trabalho foi realizado com apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil — processos 309837/2021-9 e 157446/2017-4. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradeço a todos os trabalhadores do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, do Departamento de Física e do Departamento de Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade de Michigan por fornecer as condições para que eu pudesse desenvolver minha pesquisa.

Agradeço ao Prof. Danilo Mustafa pelo uso do simulador solar; ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia, a Davi Camargo, ao Prof. Carlos Bufon, a Mariane Pereira, e ao Dr. Marcelo Piton pela fabricação dos revestimentos antirreflexo; ao Laboratório de Cristais Iônicos Filmes Finos e Datação, ao Prof. José Chubaci e à Dra. Roseli Genari pelas medidas de reflectância; ao Laboratório de Plasmas e Processos e ao Prof. André Chaves pelas caracterizações por elipsometria espectroscópica; ao Michigan Center for Materials Characterization pelas medidas de tomografia por sonda atômica; ao Laboratório de Filmes Finos, à Profa. Maria Cecília Salvadori e à Dra. Fernanda Teixeira pelas medidas de elipsometria monocromática.

Agradeço a todos os amigos da Universidade de Michigan em Ann Arbor que me fizeram sentir muito bem-vindo durante meu intercâmbio. São eles: Hongling Lu, Jared Mitchell, Tao-Yu Huang, Joshua Cooper, Abby Liu, Hailey Lovelace, Yu-Chen Yang, Erdem Ozdemir e Zhirong Zhang. Agradeço à Profa. Rachel Goldman pela oportunidade de trabalhar em seu grupo. Essa experiência foi de suma importância para minha carreira.

Agradeço aos amigos do Laboratório de Novos Materiais Semicondutores que cerraram fileiras comigo na batalha diária que é a pesquisa acadêmica. São eles: Ahmad Alzeidan, Marcelo de Lima, Tiago de Cantalice, Victor Curbelo, Lucas Teixeira de Souza, Paulo Fernandes, Douglas Carlos, Leonardo Vetritti, Dr. Sérgio Urahata e Geraldo Chagas. A Profa. Euzi Fernandes da Silva por sempre estar disponível todas as vezes que lhe pedi ajuda. Um agradecimento especial ao meu orientador e amigo Prof. Alain Quivy pela dedicação e atenciosa orientação no decorrer de todos esses anos. Esforçarei-me para propagar seus ensinamentos.

A todos os amigos que fiz no IFUSP nesse longo caminho até o fim do doutorado. Não me atreverei a tentar listá-los, pois vocês são tantos que eu certamente cometeria a injustiça de esquecer alguns de vocês.

Agradeço à minha família, que esteve presente em todos os momentos. Em especial, agradeço aos meus pais, Sueli Ivone Borrely e Arnaldo Natal dos Santos, que sempre me apoiaram incondicionalmente e não pouparam esforços para me dar a melhor educação possível.

Por último e mais importante, agradeço a Diana Taschetto, que invariavelmente esteve presente, do primeiro ao último dia deste doutoramento, compartilhando cada momento de alegria, tristeza e frustração que fazem parte deste processo. Seu companheirismo fez de mim minha melhor versão.

Thales Borrely

São Paulo, Março de 2023

*The future cannot be predicted,
but futures can be invented.*

*Vencedor do Nobel de física de 1971,
Dennis Gabor, em *Inventing the Future*, 1963.*

Resumo

O objetivo deste trabalho é avaliar a viabilidade de células solares de banda intermediária baseadas em GaAs e crescidas por epitaxia por feixe molecular utilizando pontos quânticos de submonocamada compostos de InAs/GaAs para produzir as bandas intermediárias. O trabalho é dividido em duas partes. Na primeira, tendo em vista que células solares epitaxiais de materiais III-V são uma tecnologia rara no país e que a fotovoltaica é uma linha de pesquisa nova em nosso laboratório, buscamos desenvolver células solares convencionais de GaAs. Para tanto, fizemos análises teóricas através de simulações computacionais com os softwares SCAPS e OpenFilters e as combinamos com análises experimentais de curvas corrente-tensão, espectrofotometria (reflectância) e elipsometria espectroscópica. Com isso, fomos capazes produzir uma célula solar com eficiência de 17,2 % atuando a 298 K sob iluminação AM1,5G. Apresentamos em detalhes o desenvolvimento de um revestimento antirreflexo de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que permitiu ao nosso dispositivo mais eficiente alcançar uma densidade de corrente de curto-circuito de $23,6 \text{ mA/cm}^2$. Na segunda parte, discutimos o funcionamento de células solares com pontos quânticos. Averiguamos que pontos quânticos de submonocamada composto de InAs/GaAs levam a células solares mais eficientes do que aquelas equipadas com pontos quânticos de Stranski-Krastanov, pois estes últimos causam uma degradação da tensão de circuito-aberto bem maior do que os primeiros. Apesar disso, a utilização dos pontos quânticos de submonocamada não resulta em aumento de eficiência relativamente a um dispositivo convencional. Através de cálculos de Schrödinger-Poisson em aproximação de massa efetiva com o software NextNano, concluímos que isso provavelmente se deve ao fato de que os pontos quânticos de submonocamada não conseguem confinar elétrons tridimensionalmente como exigido pelo modelo de célula solar de banda intermediária. Os resultados dos cálculos sugerem que as nanoestruturas precisam ser maiores e conter mais In para permitir tal confinamento. Por fim, através da técnica de tomografia por sonda atômica, identificamos algumas condições de crescimento que levam ao aumento da concentração de In nas nanoestruturas relativamente aos pontos quânticos que utilizamos em nossos dispositivos. Tais condições poderão ser exploradas em trabalhos futuros para tentar produzir células solares que atendam aos pressupostos do modelo de banda intermediária.

Palavras-chave: ponto quântico de submonocamada; célula solar de banda intermediária; InAs; GaAs; epitaxia por feixe molecular; tomografia por sonda atômica.

Abstract

Our objective is to assess the viability of GaAs-based intermediate band solar cells grown by molecular beam epitaxy using InAs/GaAs submonolayer quantum dots to create intermediate bands. This work is divided into two parts. In the first one, given that epitaxial III-V solar cells are a scarce technology in Brazil and that the photovoltaics research program is new in our research group, we developed conventional GaAs solar cells. We combined theoretical analyses using SCAPS and OpenFilters software with experimental analyses using current-voltage method, spectrophotometry (reflectance) and spectroscopic ellipsometry. This allowed us to produce a device with 17.2 % efficiency operating under 298 K and AM1.5G illumination. We discussed in detail the design of a $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ antireflective coating that led our best device to achieve a short-circuit current density of 23,6 mA/cm². In the second part, we discussed the workings of quantum dot solar cells. We observed that InAs/GaAs submonolayer quantum dots led to more efficient solar cells relative to those having Stranski-Krastanov quantum dots, as the latter cause a much higher open-circuit voltage degradation than the former. However, the submonolayer quantum dots did not lead to devices more efficient than conventional ones. Through Schrödinger-Poisson calculations in the effective-mass approximation with NextNano software, we concluded that this shortfall is probably due to the submonolayer quantum dots not being able to confine electrons in three dimensions as required by the intermediate band solar cell model. The calculations indicate that the nanostructures need to be larger and have a higher In concentration to allow such electron confinement. Lastly, using atom probe tomography, we identified growth conditions that lead to a higher In concentration in submonolayer quantum dots relative to the ones we applied to our devices. Such growth conditions might be explored in the future to achieve true intermediate band solar cells.

Keywords: submonolayer quantum dot; intermediate band solar cell; InAs; GaAs; molecular beam epitaxy; atom probe tomography.

Lista de ilustrações

Figura 1	– Espaço de produtos, uma ilustração do comércio mundial. O arranjo dos produtos através da noção de conectividade resulta em uma figura de centro-periferia na qual o centro é ocupado por produtos complexos com alta conectividade e a periferia é formada por produtos de pouca sofisticação e baixa conectividade. As cores representam as classes de produtos.	32
Figura 2	– Evolução temporal (2000-2020) do subespaço de produtos chinês. A cesta de exportações chinesa aumenta em volume e diversificação neste período. O aumento da diversificação ocorre adicionando ao subespaço novos produtos que têm proximidade com produtos já exportados pelo país, isto é, através da expansão de aglomerados. As linhas tracejadas pretas indicam alguns aglomerados que se expandiram nestas duas décadas.	33
Figura 3	– (a) Subespaço de produtos brasileiro em 1995 e 2020 mostrando uma involução da capacidade produtiva. As linhas tracejadas pretas mostram alguns aglomerados que regrediram no período. A linha tracejada vermelha identifica a região do espaço de produtos relacionada ao tema deste trabalho, os dispositivos semicondutores. Ela é totalmente cinza, ou seja, não faz parte do subespaço brasileiro. (b) Ampliação da região-tema indicando os tipos de produtos próximos aos dispositivos semicondutores.	35
Figura 4	– Esquema da célula de Fritts feito em 1919 por Thomas W. Benson [31]. (a) Seção transversal. (b) Vista superior.	37
Figura 5	– Evolução do custo deflacionado por watt dos módulos fotovoltaicos entre 1976 a 2019 [49, 50].	40
Figura 6	– Quantidade de energia elétrica produzida no mundo em TWh — (a) por fonte e (b) somente solar — e em percentual — (c) por fonte e (d) somente solar [8].	41
Figura 7	– Quantidade de energia elétrica produzida no Brasil em TWh (a) por fonte em função do tempo, (b) somente solar em função do tempo, e (c) percentual em 2021 [8].	44
Figura 8	– Comparação entre o número de patentes registradas no Brasil, na Europa e nos Estados Unidos entre 2004 e 2014 [87].	45
Figura 9	– Esquema da formação da estrutura de bandas decorrente da aproximação entre os átomos. Adaptado de [88].	48

Figura 10 – Ilustração de um rede cristalina de Si com um átomos dopante de P. Um dos elétrons de valência do P é liberto pela energia térmica deixando para trás um núcleo com carga total positiva.	49
Figura 11 – Distribuição de Fermi (equação 2.30) para diferentes temperaturas mostrando que os níveis tendem a ficar ocupados para energias menores que o nível de Fermi e desocupados para energias maiores. O nível de Fermi indica um estado com exatamente 50% de probabilidade de ocupação. Em temperaturas maiores, a probabilidade de ocupação aumenta para energias mais altas devido à disponibilidade de energia térmica.	55
Figura 12 – Diagrama de bandas da junção PN (a) antes de os semicondutores entrarem em contato, (b) após o contato e equilíbrio térmico no escuro, (c) e com a adição de iluminação.	57
Figura 13 – Densidade de portadores em função da posição. Por simplicidade, assumimos uma distribuição de carga uniforme na zona de depleção e nula fora dela.	59
Figura 14 – Esboço da curva característica da junção PN iluminada como deduzida na equação 2.62 e pela convenção que a desloca para o primeiro quadrante (equação 2.63).	62
Figura 15 – (a) Ilustração da recombinação Auger. A energia emitida na aniquilação de um par elétron-buraco é transmitida para um outro portador (elétron ou buraco) e, em seguida, perdida em forma de calor para a rede cristalina. (b) Esquema da recombinação SRH. Estados dentro da BP servem como um canal de recombinação não radiativa. Primeiro, um elétron é capturado pelo nível dentro da BP ao emitir energia em forma de calor. Em seguida, o mesmo ocorre com um buraco, aniquilando um par elétron-buraco. A superfície do material possui uma enorme quantidade de estados dentro da BP resultante das ligações pendentes e, conseqüentemente, uma alta taxa de recombinação SRH.	65
Figura 16 – (a) Esquema da radiação incidente refletindo múltiplas vezes em uma superfície texturizada. (b) O revestimento antirreflexo (RAR) faz com que a radiação seja refletida por múltiplas interfaces diferentes. Dependendo das espessuras e dos índices de refração das camadas que compõem o RAR a interferência entre as múltiplas reflexões pode resultar em uma drástica diminuição da reflexão total.	68

- Figura 17 – (a) O contato superior não pode ser grande demais para não causar sombreamento excessivo, nem pequeno demais para não permitir boa condutividade. Ademais, o contato deve estar espalhado na superfície para que os portadores foto gerados não tenham que viajar grandes distâncias laterais até alcançar a interface metal-semicondutor. Disso resulta essa geometria de contatos típica em forma de H. (b) Em células grossas, o contato pode ser enterrado para diminuir o sombreamento na superfície sem que haja um aumento de perdas resistivas. 69
- Figura 18 – Ilustração da estrutura de bandas de uma interface metal-semicondutor, sendo a função trabalho do metal maior que a função trabalho do semicondutor. (a) Sistema antes de ser colocado em contato. (b) Sistema colocado em contato. Os níveis de Fermi se alinham, causando o surgimento de uma barreira de potencial que impede a passagem de elétrons e permite a de buracos. (c) Se a dopagem for suficientemente alta, a barreira de potencial será tão estreita que os elétrons poderão tunelar do semicondutor para o metal. 71
- Figura 19 – As células solares podem ser representadas por um circuito equivalente formado inicialmente por uma fonte de corrente em paralelo com um diodo. Perdas resistivas podem ser representadas com a adição de um resistor em série. Perdas por corrente de fuga podem ser representadas com a adição de um resistor em paralelo. Os terminais onde recai a tensão V indicam o circuito externo que a célula solar alimenta. 73
- Figura 20 – Curva característica e curva de potência de uma célula solar. A potência fornecida pela célula depende da tensão nos seus terminais. O ponto de potência máxima requer um compromisso entre a corrente e a tensão fornecidas. 74
- Figura 21 – Ilustração gráfica do fator de preenchimento FF . O retângulo hachurado é o denominador de FF . O retângulo verde claro é o numerador. Quanto mais arredonda é a curva — ou, equivalentemente, quanto menos retangular ela for — menor é a razão entre o retângulo verde claro e o retângulo hachurado. 75
- Figura 22 – Curvas corrente-tensão de uma célula sem e com resistências ideais. A resistência em série diminui a inclinação da curva próximo a $V = V_{OC}$. A resistência em paralelo aumenta a inclinação da curva próximo a $V = 0$. É possível mostrar que R_S é o contrário do inverso da derivada em $V = V_{OC}$, e que R_P é o contrário do inverso da derivada em $V = 0$. Com as perdas nas resistências, a curva fica com um aspecto arredondado, isto é, há uma diminuição do fator de preenchimento FF 76

Figura 23 – Limite de Shockley-Queisser calculado com o espectro padrão AM1,5G (ver seção 3.3) a 25° C. As coordenadas do ponto de máximo são $\varepsilon_{m\acute{a}x} = 1.4$ eV e $\eta_{m\acute{a}x} = 33$ %. Dados retirados de [107].	79
Figura 24 – Ilustração da geração de pares elétron-buraco em duas etapas via níveis localizados na banda proibida. Esse processo de geração de energia proposto por Wolf é conhecido por <i>efeito fotovoltaico de impureza</i>	80
Figura 25 – Diagrama de banda idealizado da célula solar de banda intermediária. O sistema possui três quasíniveis de Fermi separados. A parte hachurada da banda intermediária indica que ela está semiocupada por elétrons. Essa semiocupação é necessária em dispositivos reais para que uma transição intermediária não seja favorecida em detrimento da outra.	82
Figura 26 – Modos de crescimento. (a) Frank-van der Merwe, também conhecido como <i>camada por camada</i> . (b) Volmer-Weber, onde ilhas tridimensionais se formam desde o início da deposição. (c) Stranski-Krastanov, modo que se inicia camada por camada e, posteriormente, devido ao acúmulo de energia elástica, leva à formação de ilhas tridimensionais.	84
Figura 27 – Diagrama de banda de um PQSK de InAs cercado por GaAs. Devido ao tamanho nanométrico do PQSK, os estados dentro dele são discretos, analogamente a um elétron dentro de um poço de potencial finito. Devido à maior massa efetiva dos buracos, a diferença entre as energias de seus estados é menor em comparação aos elétrons. A presença de <i>wetting layer</i> produz estados rasos que facilitam a troca de portadores entre o InAs e o GaAs.	85
Figura 28 – Idealização do crescimento de pontos quânticos de submonocamada de InAs/GaAs. O tempo transcorre de baixo para cima. As linhas pontilhadas azuis no último quadro indicam alguns dos PQSMCs. De acordo com a nomenclatura que criamos, neste exemplo os PQSMCs são chamados de $3 \times [\text{InAs}(0,5)/\text{GaAs}(1,5)]$	87
Figura 29 – Esquema do sistema RHEED. O ângulo de incidência θ é tipicamente 1-3°. Esquema adaptado de [135].	89
Figura 30 – Ilustração da calibração da taxa de crescimento através do sistema RHEED. O tempo de crescimento transcorre de cima para baixo. t é a espessura total depositada em unidades de monocamadas. A coluna da esquerda mostra a superfície da amostra. A coluna central ilustra o espalhamento/difração do feixe de elétrons. A coluna da esquerda mostra a intensidade do feixe especular observado no anteparo. Imagem adaptada de [136].	91

Figura 31 – Intensidade do ponto especular detectada no anteparo de fósforo do sistema RHEED em função do tempo. A intensidade das oscilações decai a cada monocamada depositada devido ao aumento gradual da rugosidade da frente de crescimento. Esquema adaptado de [135]. . . .	92
Figura 32 – Esquema de uma RS $X(hkl)(2\times 2)$ vista de cima. Os círculos laranjas representam átomos da superfície. Os pretos, átomos do bulk. A borda preta ao redor dos círculos laranjas indicam que os átomos da superfície estão verticalmente alinhados com os átomos subjacentes do bulk. . . .	93
Figura 33 – Diagrama de fase da RS do GaAs crescido sobre GaAs(001). As linhas pretas representam a transição entre as diferentes RS reportadas em [138]. As linhas pontilhadas indicam transições entre subfases da RS 2×4 também reportados em [138]. A linha vermelha indica a transição (2×4) - $c(4\times 4)$ medida em nosso MBE com um fluxo de As_2 (em vez do As_4 usado em [138]).	94
Figura 34 – Imagem de microscopia óptica de uma das células solares produzidas neste trabalho. A região cinza delimita a área do dispositivo. A mudança dos tons de cinza é um artefato decorrente da imagem ser formada por duas capturas diferentes combinadas. As partes amarelas são os contatos. Os dois fios pretos no <i>busbar</i> servem para conectar a célula a um chip carrier para medidas de eficiência quântica.	97
Figura 35 – Representação do sistema óptico do simulador solar modelo <i>Sun 3000</i> da marca <i>Abet Technologies</i> de classe AAA feita pelo próprio fabricante [142].	98
Figura 36 – Ilustração do ciclo de 4 etapas da deposição de Al_2O_3 por ALD. . . .	100
Figura 37 – Arranjo genérico de um sistema de elipsometria. Imagem adaptada de [147].	101
Figura 38 – Ilustração do arranjo experimental para medidas de eficiência quântica externa que montamos no LNMS.	103
Figura 39 – Representação fora de escala da microscopia iônica por campo (FIM). A curvatura da amostra resulta em trajetórias divergentes que amplificam a imagem no anteparo. Imagem adaptada de [155].	107
Figura 40 – Representação simplificada da espectrometria de massa por tempo de voo (ToF-MS) [156].	107
Figura 41 – Esquema do arranjo de um sistema APT. Imagem adaptada de [157]. .	108
Figura 42 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da preparação das amostras para a caracterização por APT. Os retângulos amarelos marcam a onde ocorrerá o próximo corte com o FIB.	109
Figura 43 – Exemplo de espectro de razão massa-carga.	110
Figura 44 – Índice de refração complexo do GaAs, obtido por elipsometria espectroscópica, e do Ta_2O_5 , retirado de [170].	113

Figura 45 – Reflectância do GaAs sem revestimento e do GaAs com RAR de Ta ₂ O ₅ de 65 nm de espessura. Ambos foram calculados com o software OpenFilters assumindo incidência normal e radiação não polarizada.	113
Figura 46 – Reflectância do GaAs com incidência a 45° e polarização s. A curva experimental foi obtida por espectrofotometria e a teórica com o software OpenFilters.	114
Figura 47 – Simulação da curva característica da junção P-sobre-N sem RAR e com RAR de Ta ₂ O ₅ de 65 nm.	115
Figura 48 – Eficiência e densidade de corrente de curto-circuito da junção P-sobre-N em função da espessura do RAR de Ta ₂ O ₅	115
Figura 49 – Curvas características simuladas de uma junção P-sobre-N e N-sobre-P.	116
Figura 50 – Densidade de corrente de recombinação total em função da tensão (a) de uma junção P-sobre-N e (b) de uma junção N-sobre-P. O esquema de curva com barras permite visualizar as componentes da corrente de recombinação para cada valor de tensão. Vê-se que há uma grande perda radiativa em (a). Com a inversão da junção em (b), a recombinação total diminui e passa a ser predominantemente de superfície.	117
Figura 51 – (a) Densidade de corrente de recombinação de superfície em função da velocidade de recombinação de superfície em uma junção N-sobre-P em condição de curto-circuito ($V = 0$). (b) Curvas corrente-tensão da junção N-sobre-P com janela de Al _{0,82} Ga _{0,18} As e BSF de GaAs, somente com a janela, e sem ambas.	117
Figura 52 – (a) Eficiência e densidade de corrente de curto-circuito em função da espessura da base de uma estrutura N sobre P. (b) Geração e integral da geração em função da profundidade em um dispositivo com base de até 5,0 μm de espessura.	119
Figura 53 – (a) Tensão de potência máxima, (b) densidade de corrente de potência máxima, e (c) eficiência em função da concentração de dopantes no emissor (tipo N) e na base (tipo P). Nestes cálculos, a mobilidade foi considerada constante, isto é, independente da dopagem.	120
Figura 54 – Corrente de recombinação (a) radiativa e (b) SRH em condição de potência máxima em função da concentração de dopantes no emissor (tipo N) e na base (tipo P). Nestes cálculos, a mobilidade foi considerada constante, isto é, independente da dopagem.	121
Figura 55 – Fator de ocupação e recombinação SRH em função da profundidade, assumindo $N_A = N_D = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Devido à alta concentração de dopantes, o fator de ocupação só deixa de ser muito alto ou muito baixo na zona de depleção. Consequentemente, a recombinação SRH só é relevante na zona de depleção.	122

Figura 56 – Mobilidade em função da concentração de dopantes para portadores majoritários [168] e minoritários [167].	122
Figura 57 – (a) Tensão de potência máxima, (b) densidade de corrente de potência máxima, e (c) eficiência em função da concentração de dopantes no emissor (tipo N) e na base (tipo P). Nestes cálculos, a variação de mobilidade dos portadores majoritários e minoritários com a dopagem foi levada em conta.	123
Figura 58 – Curvas de corrente-tensão com cada uma das adições e modificações que fizemos ao longo desta seção cumulativamente.	125
Figura 59 – Componentes da corrente de recombinação da célula solar “otimizada” — junção N-sobre-P com $2,2 \mu\text{m}$ de base, dopagem de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ no emissor e na base, janela de $\text{Al}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{As}$ e BSF de GaAs com concentração de dopante de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, e RAR de Ta_2O_5 de 65 nm de espessura — operando em potência máxima.	126
Figura 60 – Campo elétrico de uma junção PN e de uma junção PIN com mesma espessura total ($2 \mu\text{m}$).	127
Figura 61 – Estrutura de camadas das quatro células solares de junção PIN estudadas nesta seção. (a) Células solares PIN-Ref e PIN-I ⁺ que diferem apenas pela espessura da camada intrínseca. (b) Amostras PIN-Al30 e PIN-Al82 que diferem apenas pela fração de Al na camada janela de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (respectivamente $x = 0,30$ e $x = 0,82$	127
Figura 62 – Curva característica da PIN-Ref e simulações. A simulação I considera os dados da tabela 4 e a exata estrutura da figura 61. A simulação II supõe uma densidade maior de defeitos ($1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Na simulação III, além da maior densidade de defeitos, a camada de contato superior foi removida.	128
Figura 63 – Curva caracterísitca da PIN-Ref antes e depois da remoção da camada de contato. A simulação IV é igual à simulação III, mas com a adição da resistência em série ($R_S = 4,0 \Omega \text{ cm}^2$) e em paralelo ($R_P = 2,0 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$).	129
Figura 64 – Curvas características das quatro células solares de junção PIN fabricadas em nosso laboratório.	131
Figura 65 – Índice de refração real n e coeficiente de extinção k do Al_2O_3 e do TiO_2 medidos por elipsometria espectroscópica.	132
Figura 66 – Comparação entre reflectâncias experimentais e teóricas obtidas com ângulo de incidência de 45° e polarização s. Ambas as amostras foram depositadas sobre substrato de GaAs(001). Os filmes de Al_2O_3 e TiO_2 têm 101nm e 33nm , respectivamente.	133

Figura 67 – Simulação da densidade de corrente de curto-circuito da PIN-Ref em função da espessura dos revestimentos antirreflexo de camada única (Al_2O_3 ou TiO_2).	134
Figura 68 – Simulação da densidade de corrente de curto-circuito da PIN-Ref em função das espessuras das camadas de um revestimento antirreflexo de camada dupla (Al_2O_3 sobre TiO_2).	134
Figura 69 – Curvas de corrente-tensão de dispositivos iguais à PIN-Ref após a deposição de RARs.	135
Figura 70 – Índice de refração complexo do $\text{Al}_{0,82}\text{Ga}_{0,18}\text{As}$ medido por elipsometria.	136
Figura 71 – Reflectâncias experimental e simulada de uma amostra de GaAs coberta por uma camada de 50 nm de $\text{Al}_{0,82}\text{Ga}_{0,18}\text{As}$ seguida de 30 nm de Al_2O_3 .	136
Figura 72 – Reflectâncias experimentais de RARs de camada única (Al_2O_3 ou TiO_2) sobre uma amostra de GaAs/ $\text{Al}_{0,82}\text{Ga}_{0,18}\text{As}$ com estrutura superficial parecida com a PIN-Al82.	137
Figura 73 – Reflectâncias experimentais de RARs de camada dupla (Al_2O_3 sobre TiO_2) sobre uma amostra de GaAs/ $\text{Al}_{0,82}\text{Ga}_{0,18}\text{As}$ com estrutura superficial parecida com a PIN-Al82.	138
Figura 74 – Reflectâncias teóricas de uma amostra de 30 nm de Al_2O_3 sobre GaAs com incidência de 0° e 5° . A diferença entre as curvas é menor que 0,2 pontos percentuais.	138
Figura 75 – Absorbância de 65 nm de TiO_2 calculada a partir das constantes ópticas da figura 65.	140
Figura 76 – Eficiência quântica interna da PIN-Al82 calculada com o SCAPS assumindo reflectância nula.	140
Figura 77 – Dois métodos de análise para otimizar a espessura das camadas antirreflexo a partir das reflectâncias experimentais. (a) Reflectâncias integradas. (b) Densidades de corrente de curto-circuito calculadas a partir das reflectâncias, do espectro solar e da eficiência quântica interna.	141
Figura 78 – Curvas corrente-tensão da PIN-Al82 e de uma célula idêntica possuindo de um RAR de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com espessura de 40/90 nm.	142
Figura 79 – Imagens de XSTM (estados preenchidos) de PQSMCs de $6 \times [\text{InAs}(0,5)/\text{GaAs}(2,5)]$ crescidos sobre a RS (2×4) (embaixo) e $c(4 \times 4)$ (em cima). Esses resultados foram publicados e discutidos por nosso grupo em [178].	146
Figura 80 – Esquema da estrutura de camadas dos quatro tipos de células solares que diferem entre si apenas pela camada intrínseca. (a) Estrutura completa da CS Ref; (b) região intrínseca da CS SK; (c) camada intrínseca dos dois tipos de células com PQSMCs — a diferença entre elas é a RS do GaAs(001) imediatamente antes da deposição dos PQSMCs ((2×4) ou $c(4 \times 4)$).	147

Figura 81 – Curvas corrente-tensão do melhor dispositivo de cada tipo obtidas com iluminação AM1,5G e temperatura de 298 K.	148
Figura 82 – Corrente de escuro do melhor dispositivo de cada tipo a 298 K.	149
Figura 83 – Histogramas de tensão de circuito aberto de todas as células solares separadas por tipo de dispositivo.	151
Figura 84 – Eficiência quântica externa do melhor dispositivo de cada tipo.	152
Figura 85 – Fotoluminescência a 10 K de amostras contendo PQs crescidos nas mesmas condições daqueles usados nas células solares.	152
Figura 86 – Intensidade de PL dos dois tipos de PQSMCs em função da temperatura.	153
Figura 87 – (a) Modelo de PQSMC utilizado nas simulações de Schrödinger-Poisson com aproximação de massa efetiva, consistindo em um aglomerado (PQ) de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ dentro de um poço quântico de $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ (com $x > y$), ambos dentro de uma matriz de GaAs. (b) Diagrama de banda do modelo de PQSMC. A energia de confinamento no PQ, E_{QD} , é a diferença entre a energia do estado fundamental do elétron, E_0 , e a fundo da BC do poço quântico. Portanto, se o elétron estiver confinado no poço quântico, $E_{QD} < 0$ meV.	155
Figura 88 – E_{QD} em função do conteúdo de In no ponto quântico e no poço quântico sem considerar a tensão da rede cristalina. As cores azul-verde representam o confinamento dentro do PQ ($E_{QD} \leq 0$) e as cores vermelho-preto indicam confinamento no poço quântico ($E_{QD} > 0$).	156
Figura 89 – E_{QD} em função do conteúdo de In no ponto quântico e no poço quântico, considerando a tensão da rede cristalina. O confinamento no ponto quântico ($E_{QD} \leq 0$) não é possível nos intervalos analisados.	157
Figura 90 – E_{QD} em função do diâmetro (tamanho no plano xy) e da altura (tamanho na direção z) do aglomerado de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ inserido em um poço quântico de $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$, com $x = 0,50$, $y = 0,05$ e $L_{QW} = H_{QD}$. As cores azul-verde representam o confinamento dentro do PQ ($E_{QD} \leq 0$) e as cores vermelho-preto indicam confinamento no poço quântico ($E_{QD} > 0$).	158
Figura 91 – Parte da reconstrução de uma amostra composta por camadas nanoestruturadas de InAs/GaAs separadas por camadas de GaAs. Os átomos de In estão ressaltados para facilitar a visualização das camadas nanoestruturadas.	160
Figura 92 – Distribuição radial dos dados de APT das amostras de PQSMCs e do QW.	161
Figura 93 – Funções de correlação calculadas a partir dos dados da figura 92.	163

Figura 94 – Curvas de nível da concentração de Ga construída a partir de uma fatia de 2 nm da camada de GaAs que separa as nanoestruturas de InAs/GaAs. Em (a), os voxels têm tamanho lateral de 1,5 nm, em (b), 2,5 nm.	164
Figura 95 – Curvas de nível da concentração de In nas camadas (a) PQ-(2×4) e (b) PQ-(2×4)-PT ⁺ com iguais escalas de cor.	165
Figura 96 – Curvas de nível da concentração de In nas camadas (a) PQ-(c4×4)-0,5/2,5, (b) PQ-(c4×4)-0,3/0,7 e (c) PQ-(c4×4)-0,5/1,5. As escalas de cor não são iguais.	165
Figura 97 – Curvas de nível da concentração de In nas camadas (a) PQ-SK e (b) QW. As escalas de cor não são iguais.	166
Figura 98 – Isosuperfícies de 6,5 % (esquerda) e 8,0 % (direita) das amostras PQ-(2×4) (em cima) e PQ-(2×4)-PT ⁺ (embaixo).	167
Figura 99 – Isosuperfícies das camadas PQ-c(4×4)-0,5/2,5 — (a) 8,0 % e (b) 10,5 % — PQ-c(4×4)-0,5/1,5 — (c) 10,5 % e (d) 13,0 % — e PQ-c(4×4)-0,3/0,7 — (e) 10,5 % e (f) 12,5 %.	167

Lista de tabelas

Tabela 1	– Posição dos primeiros, dos últimos e do Brasil no ranking do índice de complexidade econômica nos anos de 2000 e 2020.	31
Tabela 2	– Valores aproximados dos parâmetros de crescimento dos materiais e nanoestruturas utilizados nas células solares deste trabalho.	94
Tabela 3	– Critérios de classificação de simuladores solares estabelecidos pelo <i>American National Standards Institute</i> na norma IEC 60904-9 Ed. 2.0 [140].	97
Tabela 4	– Propriedades do GaAs utilizadas como entradas nas simulações com o software SCAPS.	112
Tabela 5	– Propriedades do $\text{Al}_{0,82}\text{Ga}_{0,18}\text{As}$ utilizadas como entradas para simular a janela no software SCAPS.	118
Tabela 6	– Evolução das figuras de mérito para cada modificação feita na estrutura inicial — uma simples junção P-sobre-N de GaAs.	125
Tabela 7	– Figuras de mérito das curvas características das células de junção PIN.	131
Tabela 8	– Figuras de mérito das curvas características de dispositivos iguais à PIN-Ref após a deposição de RARs. A espessura dos RARs está representada por t e Δj_{SC} representa o aumento de densidade de corrente de curto-circuito em relação à PIN-Ref.	134
Tabela 9	– Média e incerteza das figuras de mérito de todas as células solares e figuras de mérito do melhor dispositivo de cada tipo. N é o número de dispositivo analisados.	150
Tabela 10	– Diâmetro (D), altura (H), densidade de área (ρ), concentração de In nos aglomerados (C_{PQ}) e no background (C_{BG}) obtidos através do algoritmo de identificação de aglomerados aplicado nas camadas de PQSMCs. Os desvios padrões estão entre parênteses.	168

Lista de abreviaturas e siglas

ALD	Atomic layer deposition
BC	Banda de condução
BI	Banda intermediária
BP	Banda proibida
BV	Banda de valência
CSBI	Célula solar de banda intermediária
EQE	Eficiência quântica externa
ICE	Índice de complexidade econômica
MBE	Epitaxia por feixe molecular
MC	Monocamada
PQ	Ponto quântico
PQSK	Ponto quântico de Stranski-Krastanov
PQSMC	Ponto quântico de submonocamada
QW	Poço quântico
RAR	Revestimento antirreflexo
RS	Reconstrução de superfície
SRH	Shockley-Read-Hall
XSTM	Microscopia de varredura por tunelamento em seção transversal

Sumário

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	Objetivos e estrutura da tese	25
1.2	Motivações	27
1.2.1	Aquecimento global	27
1.2.2	A riqueza das nações e a defasagem tecnológica nacional	29
1.3	História das células solares	36
1.3.1	Do nascimento com o selênio ao consumo de massa com o silício	36
1.3.2	As células solares no Brasil	40
2	FUNDAMENTOS	47
2.1	Junção PN	47
2.1.1	Semicondutores e dopagem	47
2.1.2	Geração, recombinação e tempo de vida	49
2.1.3	Transporte: correntes de deriva e difusão	52
2.1.4	Estatística de Fermi-Dirac, nível de Fermi e quasinível de Fermi	54
2.1.5	O potencial elétrico e a zona de depleção	56
2.1.6	A curva característica de corrente-tensão	59
2.2	Células solares reais	62
2.2.1	Recombinações não radiativas	63
2.2.2	Recombinação de superfície e seletividade de contatos	66
2.2.3	Reflexão de superfície e sombreamento	67
2.2.4	Resistências e circuito equivalente	69
2.2.5	Figuras de mérito	73
2.3	Limite de Shockley-Queisser	76
2.4	O modelo de célula solar de banda intermediária	79
2.5	Pontos quânticos de Stranski-Krastanov de InAs	83
2.6	Pontos quânticos de submonocamada de InAs/GaAs	86
3	MATERIAIS E MÉTODOS	89
3.1	Epitaxia por feixe molecular	89
3.2	Processamento	95
3.3	Simulador Solar	96
3.4	Deposição por camada atômica	98
3.5	Caracterização de revestimentos antirreflexo: elipsometria e espectroscopia UV-Vis-NIR	100
3.6	Fotoluminescência	102

3.7	Eficiência quântica externa	102
3.8	Simulações de células solares: SCAPS	102
3.9	Simulações ópticas: OpenFilters	103
3.10	Simulações de estados confinados: NextNano	105
3.11	Tomografia por sonda atômica	105
4	CÉLULAS SOLARES DE JUNÇÃO SIMPLES	111
4.1	Simulação de uma junção simples de GaAs	111
4.1.1	Reflectância	111
4.1.2	Ordem da junção	114
4.1.3	Recombinação de superfície	116
4.1.4	Espessura	118
4.1.5	Dopagem	119
4.1.6	Conclusão	123
4.2	Células solares reais de junção PIN de GaAs/$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	124
4.2.1	Junção PIN	126
4.2.2	Espessura e resistências	130
4.2.3	Janela	130
4.2.4	Revestimento antirreflexo	132
4.2.5	Conclusão	142
5	CÉLULAS SOLARES DE BANDA INTERMEDIÁRIA	145
5.1	Células solares de GaAs com pontos quânticos de InAs/GaAs	145
5.1.1	Materiais e métodos	146
5.1.2	Resultados experimentais	148
5.1.3	Resultados das simulações e discussão	153
5.1.4	Conclusão	159
5.2	Tomografia por sonda atômica de PQSMCs de InAs/GaAs	159
5.2.1	Distribuição radial e função de correlação	160
5.2.2	Curvas de nível	162
5.2.3	Isosuperfícies e identificação de aglomerados	166
5.2.4	Conclusão	168
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	171
7	PUBLICAÇÕES	173
7.1	Artigos	173
7.2	Apresentações em congressos	174
	REFERÊNCIAS	175

1 Introdução

1.1 Objetivos e estrutura da tese

A partir dos anos 1960, muitas pesquisas sobre maneiras de contornar os mecanismos de perda que limitam a eficiência das células solares de junção simples emergiram. Um desses mecanismos é a *transmitância* (semi transparência) que decorre da existência de uma banda de energia proibida nos semicondutores que compõem as células solares. Um dos modelos concebidos para lidar com a perda por transmissão é a *célula solar de banda intermediária* (CSBI). Resumidamente, o modelo de CSBI pressupõe a presença, dentro do dispositivo, de nanoestruturas ou impurezas que criam uma banda (ou níveis) de energia entre as bandas de valência e condução. Assim, pares elétron-buraco podem ser criados através da absorção de dois fótons com energias ε_1 e ε_2 menores que a energia da banda proibida ε_G do material que compõe a célula solar — onde $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \geq \varepsilon_G$ — diminuindo sua transmitância.

Neste contexto, o *objetivo geral desta tese é avaliar a possibilidade de células solares baseadas em GaAs com pontos quânticos de submonocamada (PQSMCs) de InAs/GaAs crescidos pela técnica de epitaxia por feixe molecular (do inglês, molecular beam epitaxy, MBE) serem de fato células solares de banda intermediária, isto é, atenderem aos pressupostos do modelo de CSBI.*

Tendo em mente que até mesmo as células solares epitaxiais de junção simples não são uma tecnologia dominada nacionalmente, ao perseguir o objetivo geral, não nos limitamos a investigar as especificidades das CSBIs, mas também buscamos dominar o design e a fabricação das células solares baseadas em GaAs. Assim, os objetivos específicos deste trabalho são:

- Otimizar espessuras e dopagens das camadas de célula solares de junção simples de GaAs.
- Quantificar o efeito de camadas janela de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sobre células solares de GaAs.
- Desenvolver revestimentos antirreflexo (RARs) de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para células solares de GaAs com e sem janela de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.
- Produzir células solares com PQSMCs de InAs/GaAs capazes de absorver fótons com energia menor que a banda proibida do GaAs.
- Comparar as células solares de PQSMCs de InAs/GaAs com a tecnologia concorrente, isto é, as células que se utilizam de pontos quânticos de Stranski-Krastanov (PQSK).

- Investigar se os PQSMC de InAs/GaAs são capazes de produzir a separação dos quasiníveis de Fermi entre a banda intermediária e a banda de condução das células solares.

Para cobrir todos esses objetivos apropriadamente, esta tese tem a seguinte estrutura:

- 1. Introdução.** Discute as principais motivações para o trabalho e realiza um levantamento histórico. Ambas, motivação e história, são abordadas de uma perspectiva internacional e outra nacional.
- 2. Fundamentos.** Apresenta todo o substrato teórico sobre o qual o trabalho é construído. Trata da modelagem das células solares convencionais e CSBIs, dos princípios da caracterização de células solares e dos fundamentos da produção dos pontos quânticos de InAs/GaAs.
- 3. Materiais e métodos.** Descreve todas as técnicas experimentais e computacionais utilizadas no trabalho. Maior detalhamento foi dado às técnicas que julgamos menos conhecidas, tal como a tomografia por sonda atômica (em inglês, *atom probe tomography*, APT).
- 4. Células solares de junção simples.** Contém análise, resultados, discussões e conclusões de um estudo sobre células solares de junção simples baseadas em GaAs dividido em duas seções. A primeira é um estudo teórico feito através de simulações computacionais. A segunda é um estudo experimental em que desenvolvemos uma célula solar real de GaAs/Al_xGa_{1-x}As com RAR de TiO₂/Al₂O₃.
- 5. Células solares de banda intermediária.** Apresenta análise, resultados, discussões e conclusões de um estudo, dividido em duas seções, sobre a utilização de pontos quânticos de InAs/GaAs em células solares de GaAs. Na primeira seção, tratamos do desempenho desses dispositivos munidos de nanoestruturas através de comparações com um dispositivo de junção simples e de cálculos das energias dos estados ligados nos PQSMCs. Na segunda seção, através da técnica de APT, investigamos a possibilidade de certas condições de crescimento levarem a PQSMCs com propriedades mais adequadas para a aplicação em células solares.
- 6. Considerações finais.** Apresenta uma visão geral das conclusões e perspectivas para o futuro da pesquisa.

1.2 Motivações

1.2.1 Aquecimento global

As células solares transformam a energia da radiação solar em energia elétrica através do *efeito fotovoltaico*. Esse processo de transformação é essencialmente limpo, isto é, não decorre da produção de energia solar fotovoltaica emissão de substâncias tóxicas e de poluentes em quaisquer estados físicos. Hoje, na terceira década do século XXI, em um contexto onde o aquecimento global tornou-se uma grande arena de debate político, são óbvios os benefícios de fontes da energia limpa e renovável. Apesar disso, a relevância do tema exige que tais benefícios sejam aqui apropriadamente apresentados.

As três fontes de energia mais utilizadas no mundo são, respectivamente: combustíveis fósseis, hidrelétricas e o combustível nuclear. Este último possui a vantagem, assim como a energia solar, de não emitir gases poluentes e de efeito estufa. Seus principais pontos fracos residem no debate público acerca de sua utilização e em questões de natureza geopolítica. Fatos históricos, como a famosa explosão em Chernobyl [1], o acidente radiológico de Goiânia [2] e o desastre em Fukushima [3], causam aversão na opinião pública à proliferação de instalações nucleares. A lembrança das bombas de Hiroshima e Nagasaki somada a um ambiente geopolítico sobre o qual ainda paira o medo do terrorismo também são fatores de influência nesse debate. Em 2018, por exemplo, o mundo assistiu ao acirramento de tensões entre Estados Unidos e Irã quando o governo americano, então encabeçado pelo presidente Donald J. Trump, anunciou um rompimento unilateral do Plano de Ação Conjunto Global — acordo internacional entre o P5+1 (grupo formado por Alemanha e pelos 5 membros permanentes do Conselho de Segurança das Nações Unidas, a saber, China, Estados Unidos, Rússia, França e Reino Unido) e Irã, que permitia a este a utilização e o desenvolvimento tecnológico da energia nuclear sob condições de inspeção internacional e minimização de estoques e subprodutos nucleares com potencial para produção de armamentos [4]. Mais recentemente, em 2022, uma crise nuclear eclodiu no contexto da Guerra Russo-Ucraniana quando a usina nuclear de Zaporíjia, maior usina nuclear europeia, e instalações próximas sofreram danos por ataques de artilharia pesada [5], reavivando temores de um acidente nuclear de escala intercontinental similar ao de Chernobyl. Essas situações intensificam a radiofobia na opinião pública, levando-a a posicionar-se contrariamente à utilização da energia nuclear, até mesmo por motivos menos tecnicamente relevantes, tais como a geração de lixo radioativo — ainda que alguns resíduos radioativos provenientes da produção de energia nuclear possam ter meias-vidas até mesmo da ordem de milhões de anos [6], o desafio tecnológico para lidar com eles foi superado ao longo do século XX.

A energia hidrelétrica também é limpa e seu impacto ambiental é limitado às proximidades das usinas [7]. O debate público sobre sua utilização costuma se restringir ao

remanejamento de populações ribeirinhas e aos danos ecológicos locais. Neste sentido, a aversão da opinião pública ao seu uso é menos vigorosa, mas isso não é suficiente para que ela seja amplamente empregada, pois sofre de limitações geofísicas. A construção de usinas hidrelétricas convencionais requer grandes volumes de água, cuja disponibilidade é restrita a poucas partes do planeta. Consequentemente, apenas cerca de 7% da matriz energética mundial é atualmente hidrelétrica [8]. Ademais, a produção de energia hidrelétrica é insuficiente para suprir toda a demanda mesmo em países com vasto potencial hídrico, como é o caso do Brasil, onde o percentual hidrelétrico da matriz energética é de 28% [8]. Há ainda o agravante de esta fonte de energia estar sujeita a oscilações no índice pluviométrico, como aquela que resultou em uma crise hídrica no estado de São Paulo entre os anos de 2014 e 2016, ocasião em que houve necessidade de cobrir o déficit de oferta de energia hidrelétrica com energia termoelétrica [9], extremamente poluente e mais cara.

Os combustíveis fósseis, utilizados pela humanidade desde a Antiguidade, ganharam relevância como fonte de energia, primeiramente na forma de carvão, a partir da Revolução Industrial e do advento da máquina a vapor no final do século XVIII. Na segunda metade do século XIX, o desenvolvimento do querosene, do motor de combustão interna e do automóvel, iniciaram a disseminação do uso do petróleo. Na década de 1960, o petróleo tomou do carvão a posição de fonte energética mais utilizada no mundo, status que perdura até hoje [8]. As disputas por fontes de energia decorrentes das Grandes Guerras Mundiais do século XX exacerbaram sua importância. Esses mesmos conflitos bélicos aceleraram o desenvolvimento da metalurgia necessária para a construção dos gasodutos modernos, viabilizando a distribuição de gás natural em larga escala. Assim, no período pós-Segunda Guerra, o gás natural começou a tornar-se um elemento cotidiano e essencial e, desde a década de 1970, sua utilização se expande em detrimento do petróleo e do carvão devido à sua menor taxa de emissão de gases do efeito estufa [8].

Não por acaso, é nesse mesmo período que a teoria das mudanças climáticas causadas pelo homem através do aquecimento global começa a ganhar espaço na academia e mídia. Hoje, há consenso acadêmico virtualmente pleno a seu respeito. As disputas sobre sua validade estão nos âmbitos social e político. Em síntese, essa teoria afirma que o clima terrestre está sendo modificado através da emissão antropogênica de grandes volumes de gases do efeito estufa, majoritariamente óxido nitroso (N_2O), metano (CH_4) e, principalmente, gás carbônico (CO_2). Compreendido em meados do século XIX, o efeito estufa é o fenômeno decorrente do fato de os gases atmosféricos serem predominantemente transparentes às radiações visível e ultravioleta emitidas pelo Sol, mas absorverem a radiação infravermelha emitida pela Terra. Isso desloca o equilíbrio termodinâmico da Terra, causando um aumento de sua temperatura para que a radiação por ela emitida se iguale à radiação absorvida [10]. Até a Primeira Revolução Industrial no século XVIII, o efeito estufa era um fenômeno estritamente natural e determinante para viabilizar a vida na Terra como a conhecemos — a temperatura do planeta seria cerca de 33 °C menor na

ausência de atmosfera [11]. Desde então, o efeito estufa passou a ter uma contribuição antropogênica resultante da massiva emissão de gases do efeito estufa pela humanidade.

Em seu sexto e mais recente relatório de avaliação [12], o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas — órgão da Organização das Nações Unidas responsável por produzir, compilar e publicar dados científicos sobre mudanças climáticas com o propósito de dar diretrizes às políticas públicas e aos governos das nações — projeta cinco cenários de mudanças climáticas até o ano de 2100. Somente o cenário mais otimista, no qual a emissão líquida (emissão menos captura) de CO_2 decresce monotonicamente até se tornar negativa em aproximadamente 2055, prevê um aumento médio da temperatura global menor que $1,5\text{ }^\circ\text{C}$ (intervalo altamente provável entre $1,0$ e $1,8\text{ }^\circ\text{C}$ com valor esperado de $1,4\text{ }^\circ\text{C}$) relativamente ao período pré-industrial até 2100. No cenário intermediário, no qual a emissão de CO_2 só começa a diminuir relativamente à atual a partir de 2060, o aumento esperado até 2100 é de $2,7\text{ }^\circ\text{C}$ (intervalo altamente provável entre $2,1$ e $3,5\text{ }^\circ\text{C}$). No cenário mais pessimista, no qual a emissão de CO_2 triplica até 2070, o aumento de temperatura esperado até 2100 é de $4,4\text{ }^\circ\text{C}$ (intervalo altamente provável entre $3,3$ e $5,7\text{ }^\circ\text{C}$). Ainda que aceitemos a hipótese de que o cenário mais pessimista será provavelmente evitado — as atuais políticas de redução de emissão de gases do efeito estufa parecem ser compatíveis com o cenário intermediário [13] — um aumento acima de $2\text{ }^\circ\text{C}$, como o previsto no cenário intermediário, deve resultar em mudanças climáticas — aumento da frequência de eventos extremos (furacões, enchentes, secas, ondas de calor, etc.), disrupções de ecossistemas, redução na produção de alimentos e na disponibilidade de água potável, aumento do nível do mar, entre outras — muito mais severas e difundidas relativamente ao aumento de $1,4\text{ }^\circ\text{C}$ previsto no cenário mais otimista. Dois dos principais gases do efeito estufa, o CO_2 e o CH_4 , são os subprodutos predominantes da queima de combustíveis fósseis. Portanto, a mitigação das mudanças climáticas é impossível sem a substituição dessa fonte de energia — ela ainda constitui mais de 80% da matriz energética segundo dados de 2021 [8] — por fontes de energia limpa. Disso resulta a maior motivação para pesquisas sobre novas tecnologias de produção de energia solar fotovoltaica como esta.

1.2.2 A riqueza das nações e a defasagem tecnológica nacional

A questão do aquecimento global é um grande motivador para pesquisas sobre novas tecnologias fotovoltaicas, tal como a célula solar de banda intermediária (CSBI). Esta tese, contudo, não se limita a pesquisar a CSBI. Boa parte dos resultados aqui apresentados trata do desenvolvimento de células solares de junção única de $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, uma tecnologia bem conhecida e amplamente discutida na literatura. Nesta seção, defenderei, a partir de argumentos de teor socioeconômico, que pesquisas sobre tecnologias já dominadas pela humanidade podem parecer inócuas em certos contextos sociais, mas são desejáveis e necessárias em outros, como é o caso desta tese.

A rápida obsolescência tecnológica é um fato da vida contemporânea. É fácil pensar em um grande número de exemplos: o disco de vinil foi trocado pela fita cassete, extinta pelo disco compacto, substituído pelo streaming; câmeras fotográficas de placas de vidro foram substituídas pelas câmeras com filme fotográfico, trocadas pelas câmeras instantâneas (polaroids), extintas pelas câmeras digitais; os telégrafos perderam espaço para o telefone, trocados pelos celulares, removidos do mercado pelos smartphones, etc. Esse processo de *criação destrutiva* — conceito que condensa a noção de obsolescência causada pelo surgimento de novas tecnologias, geralmente associado ao economista Joseph Schumpeter [14], mas que pode ser rastreado até a Antiguidade através do hinduísmo [15] — que todos experimentamos recorrentemente nos permite intuir a existência de uma forte conexão entre estruturas econômicas e detenção de conhecimento.

Mais recentemente, um longo projeto de pesquisa na Universidade de Harvard iniciado em meados dos anos 2000 [16] e liderado por Ricardo Hausmann trouxe um novo aparato teórico e um robusto arcabouço empírico para entender essa relação. Tal projeto culminou, em 2013, no Atlas da Complexidade Econômica [17], uma ferramenta online e gratuita de visualização de dados sobre o comércio internacional que permite a acadêmicos, empreendedores e estrategistas políticos destrinchar a estrutura econômica dos países. Em síntese, o Atlas da Complexidade Econômica utiliza ferramentas simples de álgebra linear para definir uma série de parâmetros econômicos a partir dos dados de exportação e importação das nações. Dois parâmetros fundamentais definidos por Hidalgo e Hausman para entender as estruturas econômicas das nações são a *diversidade* e a *ubiquidade* [18]— neste contexto, ubiquidade assemelha-se ao antônimo de raridade. Diversidade representa quantos tipos de produtos diferentes uma nação exporta. Ubiquidade mede quantos países podem exportar um certo tipo de produto e, portanto, uma baixa ubiquidade indica que o produto é raro no sentido de que poucos países são capazes de produzi-lo. A partir desses dois conceitos é possível definir um índice de complexidade econômica, ICE, uma espécie de hibridização entre diversidade e ubiquidade. Um alto ICE indica que o país tem, ao mesmo tempo, uma cesta de exportações de alta diversidade e baixa ubiquidade (rara).

Os detalhes das definições matemáticas desses índices não são aqui relevantes, mas é preciso ressaltar que o fato de o ICE ser definido matematicamente através de ferramentas de álgebra linear remove a necessidade de avaliações subjetivas sobre a complexidade dos produtos que compõem o índice. A grande repercussão dentro e fora da academia das ideias propostas no Atlas da Complexidade Econômica se deve, entre outros motivos, à alta correlação que o ICE tem com o tamanho das economias (medida em termos de produto interno bruto, PIB) e, sobretudo, porque o ICE se mostrou bem-sucedido em prever o crescimento das economias. A tabela 1 mostra parte do ranking de ICE. O topo da tabela é ocupado apenas por países desenvolvidos, o fundo, por países subdesenvolvidos. O Brasil ocupa uma posição intermediária no ranking, bem distante das economias desenvolvidas, e destaca-se por ser um dos países com maior queda no ICE nas últimas décadas.

Tabela 1 – Posição dos primeiros, dos últimos e do Brasil no ranking do índice de complexidade econômica nos anos de 2000 e 2020.

2000		2020			
Posição	País	ICE	Posição	País	ICE
1	Japão	2,82	1	Japão	2,27
2	Alemanha	2,38	2	Suíça	2,14
3	Suíça	2,27	3	Alemanha	1,96
26	Brasil	0,85	60	Brasil	0,03
130	Congo	-1,71	130	Gabão	-1,83
131	Angola	-1,91	131	Guiné	-1,91
132	Nigéria	-2,19	132	Libéria	-2,24

Uma ferramenta muito conveniente para visualizar os dados do Atlas da Complexidade Econômica é o espaço de produtos [19]. O espaço de produtos organiza tipos de bens produzidos pelos países de acordo com sua *proximidade*, onde a proximidade entre os produtos A e B é definida como a probabilidade de um país exportar A dado que ele exporta B (e vice-versa). Por exemplo, muitos países que exportam uva também exportam vinho, logo a proximidade entre uva e vinho é alta. Por outro lado, a proximidade entre soja e dispositivos semicondutores é baixa, pois exportadores do primeiro não costumam exportar o segundo. O espaço de produtos pode ser plotado através de círculos coloridos representando os tipos de produtos, onde a cor representa a classe do produto (minerais, metais, maquinário, etc.) e o tamanho ilustra o volume exportado em dólares. A distância entre os setores indica a proximidade. Curiosamente, esse procedimento de organização leva a um arranjo (figura 1) composto por aglomerados centrais formados por produtos mais complexos cercado por uma periferia de produtos dispersos de baixa complexidade [17]. Esse cenário indica que produtos mais sofisticados têm uma alta conectividade (proximidade com diversos produtos), enquanto produtos menos sofisticados têm baixa conectividade.

Dentro do espaço de produtos podemos definir um subespaço de produtos, onde os círculos coloridos representam a cesta de exportações de um país/região e os círculos cinzas representam os elementos do espaço de produtos que não fazem parte do subespaço em questão. A figura 2 mostra a evolução temporal de 2000 a 2020 do subespaço de produtos da China [20], um dos países com maior crescimento econômico no período em questão. Essa sequência temporal ilustra que o crescimento econômico se dá não somente pelo aumento do volume de exportações (tamanho dos círculos), mas também através do aumento da diversificação das exportações (aumento na quantidade de círculos coloridos). Mais do que isso, o aumento da diversificação ocorre geralmente na vizinhança de produtos que o país é capaz de produzir, isto é, através da expansão de alguns aglomerados (linhas pretas tracejadas). Por exemplo, o aumento da diversificação chinesa pode ser visto no aumento de círculos roxos (químicos) no canto superior esquerdo ou no aumento de círculos azul-claros (eletrônicos) e azul-escuros (maquinário) no canto inferior esquerdo do

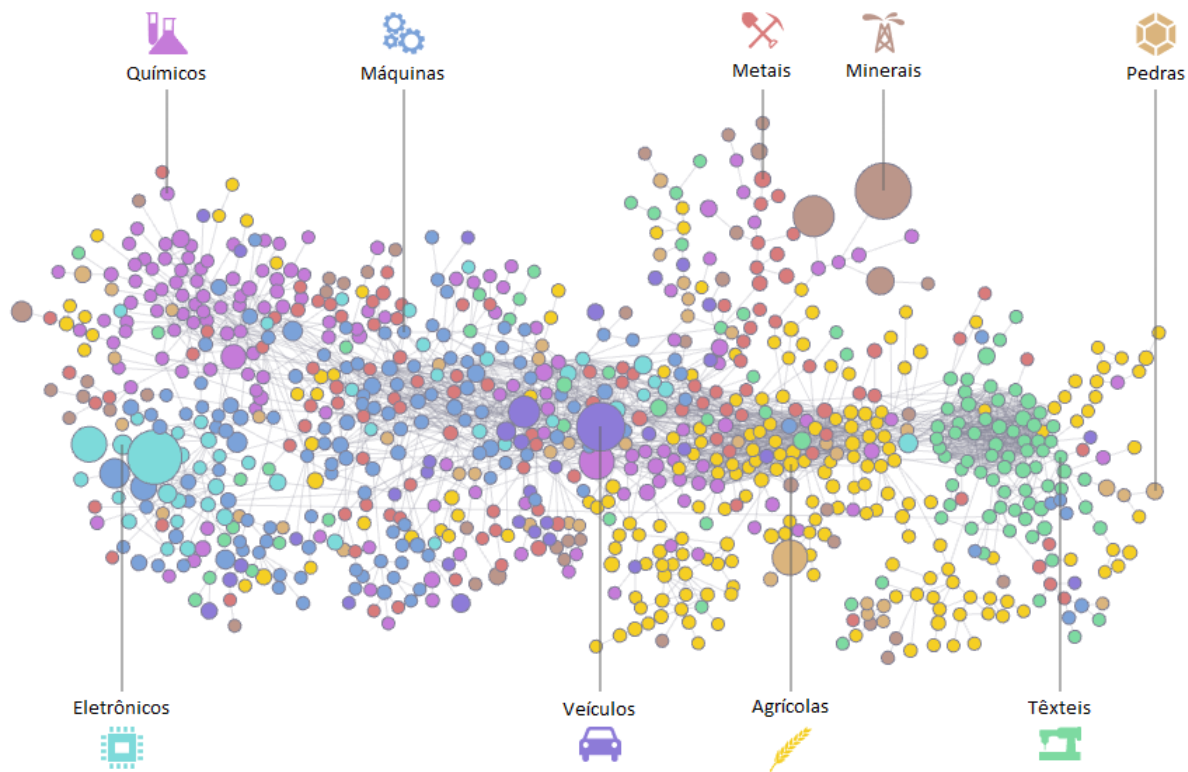


Figura 1 – Espaço de produtos, uma ilustração do comércio mundial. O arranjo dos produtos através da noção de conectividade resulta em uma figura de centro-periferia na qual o centro é ocupado por produtos complexos com alta conectividade e a periferia é formada por produtos de pouca sofisticação e baixa conectividade. As cores representam as classes de produtos.

subespaço de produtos chinês.

Resumindo, vimos três importantes pontos que o Atlas da Complexidade Econômica nos aponta: (1) a complexidade econômica (medida em termos do ICE) é um excelente indicativo do tamanho das economias; (2) produtos complexos são altamente conectados, produtos simples, não; (3) uma economia tende a crescer expandindo a produção através da conectividade entre os produtos. Esses três fatos são consistentes com a ideia simples de que o conhecimento técnico (em inglês, *know-how*) pode ser entendido como a capacidade tácita de produção. Toda produção exige conhecimento embalado (máquinas, software, etc.), conhecimento codificado (fórmulas, manuais, receitas, etc.) e, sobretudo, conhecimento técnico (geralmente coletivo). Produtos mais complexos, que demandam mais conhecimento técnico coletivo, geralmente são mais valiosos. Disso se segue (1). Existem intersecções entre os conhecimentos técnicos necessários para fazer diferentes produtos, e essa intersecção tende a aumentar a proximidade entre eles. Logo, produtos de baixa sofisticação, que demandam menos conhecimento técnico, costumam ter menor proximidade com outros produtos, o que explica (2). Por fim, é mais fácil um país passar a produzir um novo bem quando o conhecimento técnico contido nele tem grande intersecção com o conhecimento técnico contido em produtos que o país já produz, o que leva a (3).

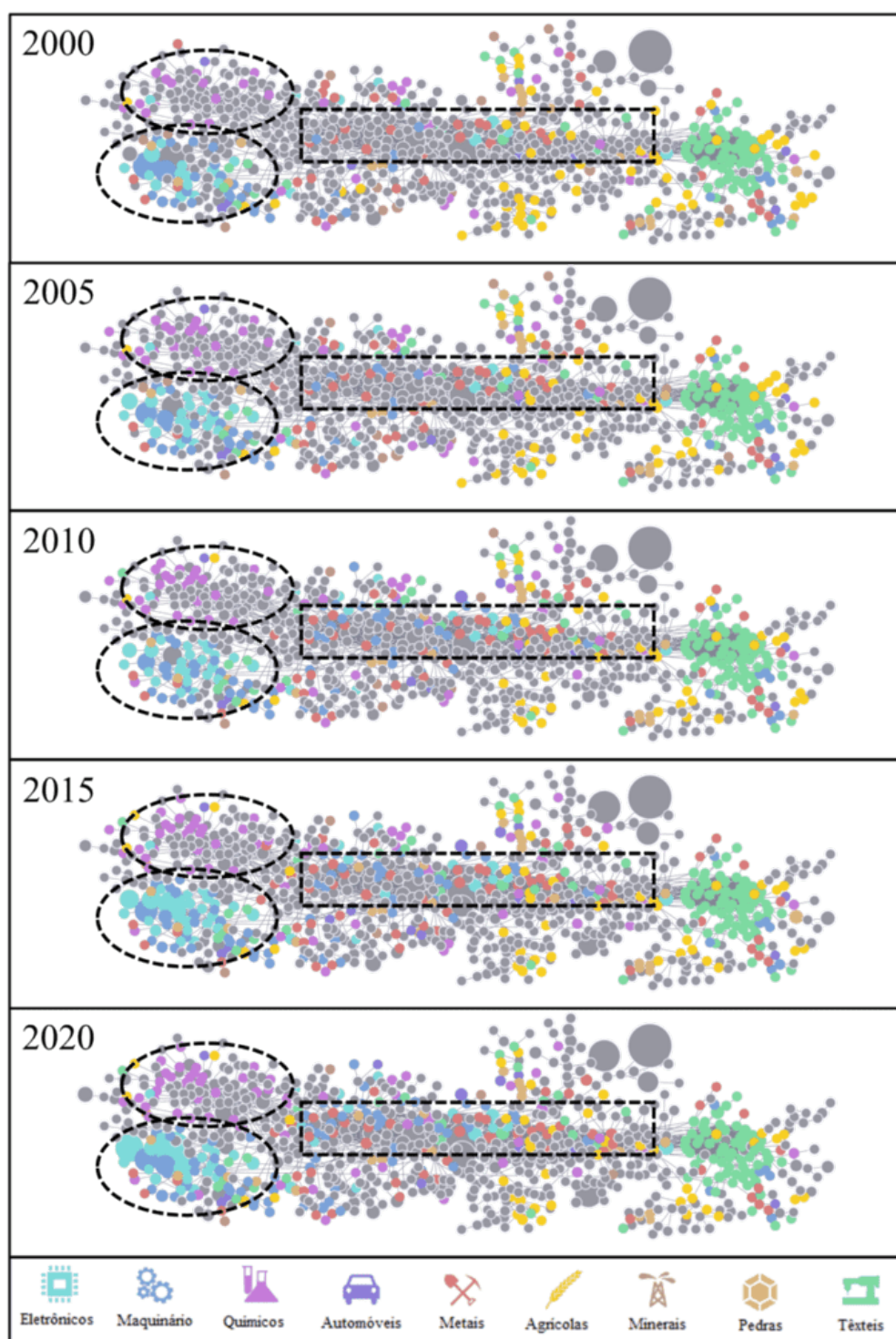


Figura 2 – Evolução temporal (2000-2020) do subespaço de produtos chinês. A cesta de exportações chinesa aumenta em volume e diversificação neste período. O aumento da diversificação ocorre adicionando ao subespaço novos produtos que têm proximidade com produtos já exportados pelo país, isto é, através da expansão de aglomerados. As linhas tracejadas pretas indicam alguns aglomerados que se expandiram nestas duas décadas.

Em síntese, o espaço de produtos é, não exclusivamente, mas em certa medida, também uma imagem da detenção de conhecimento técnico. Logo, ele afeta e é afetado pelo trabalho científico. Se uma pesquisa científica relacionada a um tipo de produto X do espaço de produtos for feita em um local/tempo em que X e sua vizinhança (não) são produzidos, então é provável que essa pesquisa encontrará um ambiente (des)favorável para seu desenvolvimento, isto é, (não) haverá fácil acesso a informações, debates científicos, equipamentos, técnicas e capital humano para realizar a pesquisa.

A figura 3a mostra o subespaço de produtos brasileiro em 1995 e 2020 [21]. Neste período, alguns aglomerados se desfizeram (linhas tracejadas pretas), indicando uma involução de capacidade produtiva. Comparado ao subespaço chinês, o brasileiro apresenta círculos predominantemente periféricos, amarelos e em menor número. Em outras palavras, a cesta de exportações brasileira é composta por produtos de baixa sofisticação, pouco conectados e predominantemente agrícolas. O retângulo tracejado azul identifica a região do espaço de produtos onde se localizam os produtos-tema deste trabalho, os dispositivos semicondutores, e os tipos de produtos a eles conectados (figura 3b). A região é totalmente cinza, isto é, nenhum desses tipos de produto é parte do subespaço de produtos brasileiro, indicando uma escassez de conhecimento técnico e um ambiente desfavorável para a pesquisa.

Esse cenário adverso se fez presente ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Sistemas de epitaxia, especialmente de epitaxia por feixe molecular, são extremamente raros no Brasil. Não há encontros regulares sobre epitaxia na América Latina. Isso também vale para as células solares, em especial para aquelas crescidas epitaxialmente. A Associação Brasileira de Energia Solar organiza o Congresso Brasileiro de Energia Solar bianualmente, mas trabalhos sobre a física e o desenvolvimento de células são praticamente inexistentes nele, sendo que a maioria trata da instalação e utilização de painéis fotovoltaicos ou assuntos similares [22]. Técnicas de caracterização de composição e morfologia em escala nanométrica — tais como microscopia de varredura por tunelamento em seção transversal (XSTM) ou tomografia por sonda atômica (APT), essenciais para o estudo de dispositivos semicondutores nanoestruturados como aqueles estudados nesta tese — são raras ou inexistentes. Até mesmo sistemas menos sofisticados para caracterização de células solares — por exemplo, equipamentos para medidas de eficiência quântica — são difíceis de encontrar no Brasil.

Se, por um lado, esse problema de escassez, naturalmente, limita as pesquisas, por outro, ele as motiva. Se a detenção do conhecimento técnico é de fato uma condição necessária para atingir o desenvolvimento econômico, então projetos de pesquisa como este — que buscam desenvolver tecnologia em um país que passa por um acelerado processo de diminuição da complexidade econômica — são a última linha de defesa contra o subdesenvolvimento. Eles cumprem os papéis de introduzir assuntos internacionalmente

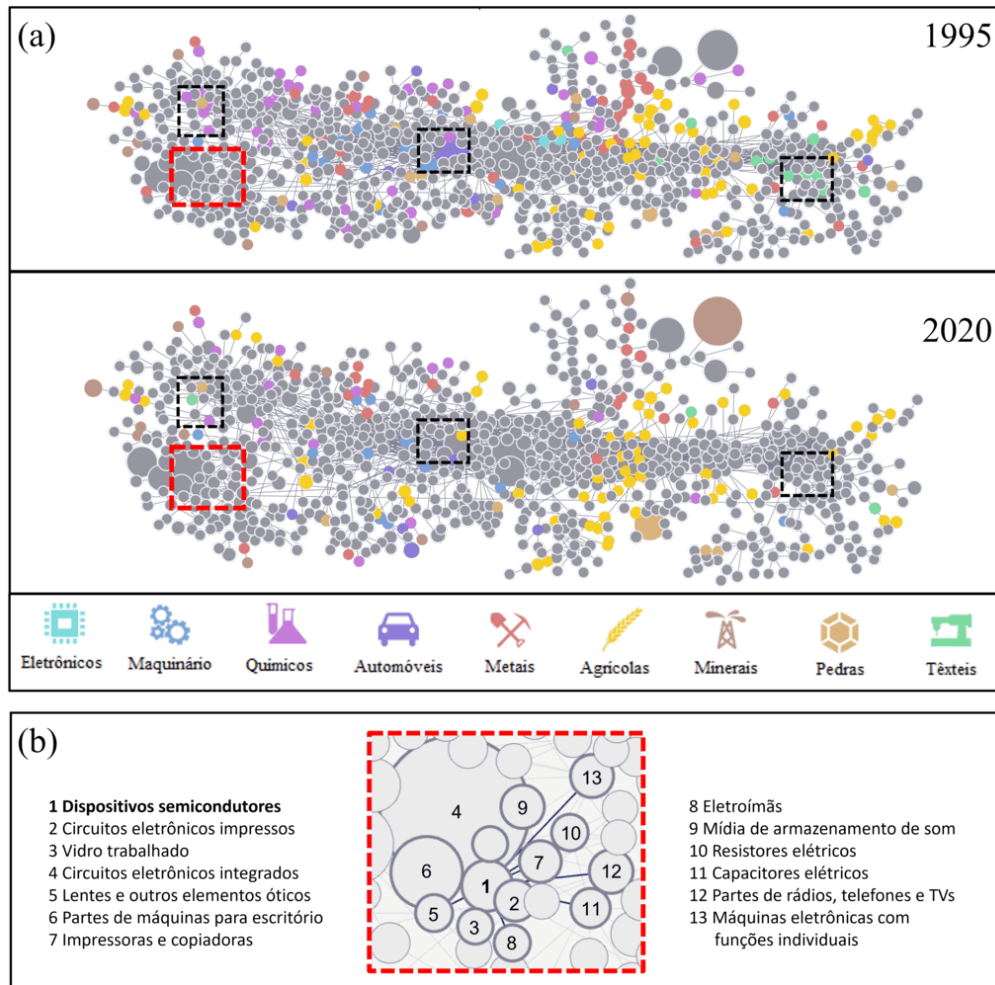


Figura 3 – (a) Subespaço de produtos brasileiro em 1995 e 2020 mostrando uma involução da capacidade produtiva. As linhas tracejadas pretas mostram alguns aglomerados que regrediram no período. A linha tracejada vermelha identifica a região do espaço de produtos relacionada ao tema deste trabalho, os dispositivos semicondutores. Ela é totalmente cinza, ou seja, não faz parte do subespaço brasileiro. (b) Ampliação da região-tema indicando os tipos de produtos próximos aos dispositivos semicondutores.

relevantes na comunidade científica nacional, alimentar campos de conhecimento localmente incipientes, e tentar manter vivo o domínio científico nacional sobre áreas de pesquisa que passam por deterioração. Por exemplo, esta tese encaixa-se neste três papéis quando discute a tomografia por sonda atômica, a epitaxia por feixe molecular, e os fundamentos da física das células solares, respectivamente.

Este trabalho é concretamente moldado pela percepção de estar inserido no contexto de escassez acima descrito. Esta postura se reflete no levantamento histórico feito a seguir na introdução, nas informações selecionadas para compor o capítulo 2 sobre fundamentos, no detalhamento com que algumas técnicas são apresentadas no capítulo 3 e, sobretudo, na decisão de tratar não apenas das células solares de ponto quântico — assunto de fronteira tecnológica em âmbito internacional — mas também do desenvolvimento de células solares

epitaxiais de junção única de GaAs/Al_xGa_{1-x}As, tecnologia amplamente conhecida na literatura, mas pouquíssimo estudada no Brasil.

1.3 História das células solares

1.3.1 Do nascimento com o selênio ao consumo de massa com o silício

Tecnologias que se valem da energia solar não são exclusividades da era pós-industrial. Na Grécia Antiga, por exemplo, a escassez de combustíveis para manter as casas aquecidas durante o inverno era compensada por engenhosas arquiteturas solares [23]. Casas eram construídas com fachadas voltadas para o hemisfério sul, i.e., defronte ao Sol. Os pórticos das construções eram altos o suficiente para permitir a entrada da radiação solar no inverno — quando as temperaturas são baixas e a trajetória solar é próxima ao horizonte — mas suficientemente baixos para bloqueá-la no verão — quando as temperaturas são elevadas e o Sol está bem mais alto em relação ao horizonte. Há, inclusive, relatos de cidades gregas antigas inteiramente projetadas para permitir às casas essa orientação norte-sul [23].

Entretanto, o uso fotovoltaico da energia solar é bem mais recente e, a exemplo de muitas descobertas científicas, começa acidentalmente. Em 1839, enquanto estudava células galvânicas, Edmond Becquerel percebeu “a produção de uma corrente elétrica quando duas placas de platina ou ouro imersas em solução ácida, neutra ou alcalina são expostas de maneira desigual à radiação solar” [24]. Em 1873, a fotocondutividade é reportada pela primeira vez em um artigo de Willoughby Smith, que descreve a diminuição da resistência de barras de selênio cristalino na presença de luz [25, 26]. Em 1876, William G. Adams e Richard E. Day, “através da gentileza do Sr. Willoughby Smith”, conseguem acessar as mesmas barras de selênio e provar que elas não apenas aumentam de condutividade quando expostas à luz, mas também produzem corrente elétrica sem a aplicação externa de uma diferença de potencial [27]. Adams e Day foram cuidadosos em controlar a temperatura das amostras, demonstrando que a corrente observada não resultava do calor, mas da exposição à luz. Ainda que estivessem alheios a isso, tecnicamente, pode-se dizer que seu trabalho foi o primeiro a reportar uma célula solar de estado sólido em funcionamento. Em 1883, Charles E. Fritts descreve a primeira tentativa de fabricar um aparato fotovoltaico “prático”, que pudesse ser “facilmente manejado”, para “pesquisas científicas e uso técnico” [28]. Suas melhores células eram compostas por selênio ensanduichado entre um eletrodo de ouro e outro de latão (figura 4). Apesar de seus dispositivos terem eficiência de conversão menor que 1% [29], Fritts foi o primeiro a demonstrar interesse pela otimização e aplicação das células solares — Fritts comparou a performance de dispositivos com contatos de diferentes metais utilizando como parâmetro a “sensibilidade à luz”, isto é, quanto a resistência diminuía na presença de luz. Formidavelmente, algumas das características das células

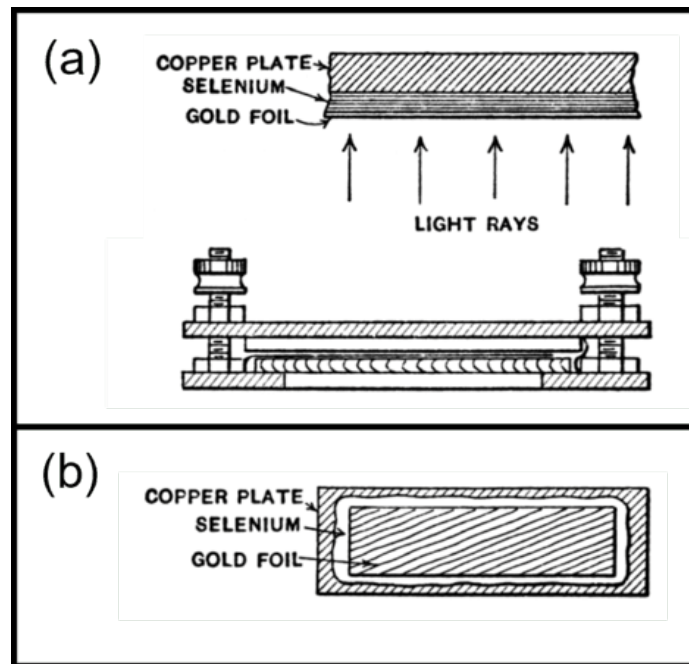


Figura 4 – Esquema da célula de Fritts feito em 1919 por Thomas W. Benson [31]. (a) Seção transversal. (b) Vista superior.

solares que ele julgou relevantes em seu trabalho são consideradas importantes na indústria de fotovoltaicos até os dias hoje, a saber, a pureza e qualidade do cristal que compõe o dispositivo, sua geometria (ângulo de incidência da luz), e custo [28]. Há, inclusive, relatos de que Fritts utilizou suas células para fazer o primeiro módulo fotovoltaico da história, e instalou-o no telhado de um prédio na cidade de Nova Iorque, Estados Unidos [30].

Tendo em vista a notória abundância de energia solar incidindo sobre a Terra diariamente — a potência solar total que atinge a Terra é 173.000 TW [32], enquanto o consumo atual de energia elétrica pela humanidade equivale a cerca de 0,04% deste valor, apenas 76 TW [8] — é de se imaginar que essas descobertas sobre o uso do selênio tenham atraído a atenção da academia e da sociedade em geral rapidamente. Contudo, apesar de algumas notáveis exceções, isso não ocorreu. Uma dessas exceções foi o famoso industrial e inventor alemão Werner von Siemens¹, que recebeu as células de selênio diretamente de Fritts, com quem mantinha correspondência [33]. Em 1885, von Siemens utilizou os dispositivos para fazer seus próprios experimentos e notou que um deles produzia uma diferença de potencial quando iluminado. A importância deste evento não passou despercebida por ele [33]:

“A existência de uma única placa de selênio com as propriedades descritas é um fato de máxima importância científica, pois aqui nós nos encontramos pela primeira vez com um caso de conversão direta da energia da luz em energia

¹ Este é o fundador da multinacional alemã Siemens AG originalmente conhecido por Ernst Werner Siemens. Tornou-se Werner von Siemens após receber um título de nobreza em 1888.

elétrica.” (von Siemens, 1885).

Não obstante o peso da declaração de uma figura tão influente, as células solares não ganharam tração até a segunda metade do século XX por algumas razões. Primeiro, porque elas pareciam uma impossibilidade técnica. A física quântica, teoria que descreve a interação entre radiação e matéria, essencial para a compreensão atual das células solares, nasceu apenas cerca de duas décadas depois da declaração de von Siemens, com os trabalhos de Planck em 1900 [34] e Einstein em 1905 [35]. É difícil conceber o funcionamento de um dispositivo que transforme radiação em trabalho útil na ausência do conceito de estado quântico. Em 1890, George Minchin — como von Siemens, um dos raros defensores das células de selênio — relatou que a possibilidade de uma máquina transformar a radiação solar diretamente em eletricidade era vista com ceticismo [36]. Segundo Minchin, à época, sem a moderna física de estado sólido, havia a percepção de que a transformação da energia do Sol em trabalho útil passava necessariamente pela produção de calor, como ocorre nas máquinas térmicas. Segundo, estimava-se que a irradiância solar na superfície terrestre era ordens de grandeza mais baixa do que ela realmente é — novamente, a equação da radiação de corpo negro de Planck, que permite boas estimativas da irradiância solar, data de 1900 [34] — e não seria suficiente para atender às demandas da humanidade [36]. Terceiro, economicamente, as células solares pareciam desnecessárias. A primeira usina termoeletrica de carvão, a Edison Electric Light Station, acabara de ser construída em Londres pela empresa de Thomas Edison, a Edison Electric Light Company, em 1882 [37]. A tecnologia para a produção de energia elétrica a partir de combustíveis fósseis avançava a passos largos. Quarto, não havia a urgência ambiental para a substituição dos combustíveis fósseis, ainda que já houvesse alguma preocupação com a poluição do ar resultante da sua queima [38] e que o efeito estufa não antropogênico já fosse compreendido [39]. Em síntese, a conveniência dos combustíveis fósseis somada à falta de um substrato teórico para o desenvolvimento da tecnologia fotovoltaica projetaram um futuro pouco promissor para as células solares, levando-as a receber pouca atenção por mais de meio século.

O primeiro grande passo para alterar esse cenário ocorre em 1940 quando Russell S. Ohl descobre a junção PN de silício e nota que, quando exposta à luz, ela é capaz de produzir diferenças de potencial 10 vezes maiores do que aquelas obtidas com selênio [40]. No ano seguinte, isso leva o Bell Telephone Laboratories, também conhecido como Bell Labs, instituição onde Ohl trabalhava, a patentear um “dispositivo elétrico sensível à luz” [41]. Tendo em vista que o mercado de fotovoltaicos ainda é dominado por junções simples de silício, pode-se dizer que essa é a primeira patente da célula solar moderna. Em 1954, trabalhando em colaboração, Daryl Chapin, Calvin Fuller e Gerald Pearson utilizam o método da difusão² com boro para produzir uma camada tipo P próxima à

² O método da difusão consiste em colocar um dopante sobre um semicondutor e aquecer o sistema para que o primeiro seja difundido no segundo.

superfície da um substrato de silício tipo N [30]. Eles perceberam que esse procedimento resultava em bons contatos elétricos e em uma junção P-N localizada bem próxima à superfície do substrato — o que era tido como essencial para o bom funcionamento do dispositivo, pois eles sabiam que a penetração da parcela útil do espectro solar no Si é rasa [42]. Ademais, eles notaram que suas células solares perdiam eficiência devido à reflectividade da superfície do silício e utilizaram revestimentos antirreflexo rudimentares de plástico transparente para mitigar essa perda [30]. Com isso, alcançaram células solares com 6% de eficiência [42], expandindo as possibilidades de aplicação dos dispositivos e causando uma revolução na percepção pública a seu respeito [43]. Mais alguns avanços nos anos seguintes — tais como o desenvolvimento da passivação de superfície por oxidação térmica [44] e o uso de contatos com geometria de grade [45] — permitiram produzir células de Si com eficiência bem acima de 10% já no início dos anos 1960 [46].

Aqui vale a observação de que praticamente todo esse desenvolvimento da célula solar de silício moderna foi feito dentro do Bell Labs, mesma instituição onde foram concebidas várias outras tecnologias de semicondutores em meados do século XX, tal como o transistor [47]. Esse fato é um bom exemplo de como o conhecimento técnico tende a evoluir a partir da proximidade entre diferentes tecnologias, como colocado na seção anterior.

Apesar da rápida evolução, o custo-benefício da tecnologia fotovoltaica ainda era muito alto para que ela competisse com os combustíveis fósseis como fonte de energia para consumo em massa. Por exemplo, em 1956, Chapin estimou que o custo para suprir o consumo elétrico de uma casa exclusivamente com painéis fotovoltaicos era próximo a US\$1,5 milhões [30]. Contudo, a evolução dos módulos de silício foi suficiente para que eles encontrassem aplicações em locais afastados da rede elétrica, isto é, em regiões terrestres ermas, em alto-mar e especialmente no espaço [30]. Em 1958, o lançamento do satélite americano Vanguard 1, o primeiro a ser alimentado por painéis fotovoltaicos, foi um marco na corrida espacial entre União Soviética e Estados Unidos [48]. Através da energia solar, o satélite transmitiu sinal por mais de seis anos [48] — os satélites anteriores transmitiam sinal por poucas semanas, até suas baterias se esgotarem.

O consumo da energia solar fotovoltaica em larga escala começou a tornar-se uma realidade a partir do final dos anos 1980, impulsionado pela crescente preocupação com o aquecimento global e viabilizado pela drástica melhora de custo-benefício. Essa melhora se deveu muito mais a uma diminuição de custo do que ao aumento de eficiência. O custo dos painéis fotovoltaicos foi de 106 US\$/W em 1976 para menos de 0,40 US\$/W em 2019, uma queda maior que 99% (figura 5). Por outro lado, a eficiência dos melhores painéis de silício encontrados hoje no mercado é apenas cerca de 50% maior do que os dispositivos produzidos no começo dos anos 1960. Com a melhora do custo por watt, a produção

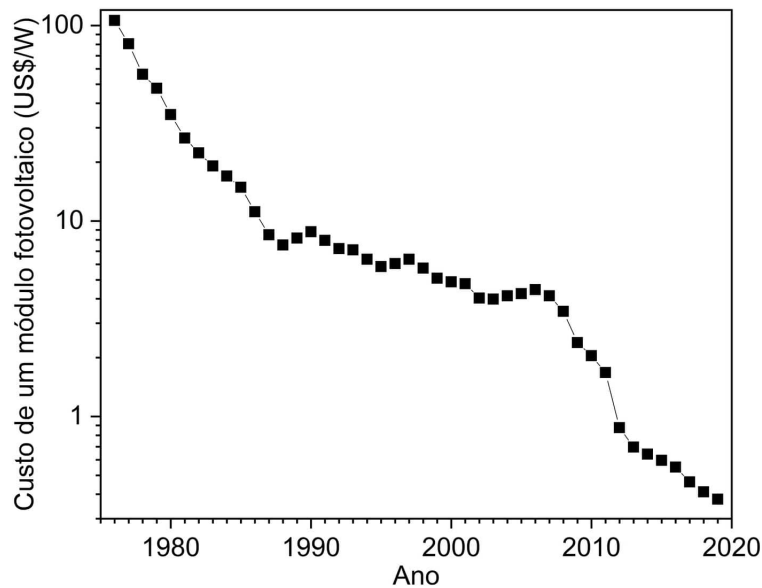


Figura 5 – Evolução do custo deflacionado por watt dos módulos fotovoltaicos entre 1976 a 2019 [49, 50].

global de energia elétrica fotovoltaica pôde saltar de meros 10 GWh³ em 1985 para 4 TWh em 2005 e 1000 TWh em 2021, um crescimento exponencial (figuras 6a e 6b). Em termos relativos, essa produção foi de menos de 0,01% da matriz de eletricidade global em 1985 para 0,02% em 2005 e 3,68% em 2021 (figuras 6c e 6d). Salvo uma nova disrupção tecnológica, tudo indica que a energia solar fotovoltaica seguirá como uma das fontes de energia que mais crescem no mundo.

1.3.2 As células solares no Brasil

Dois trabalhos encabeçados por Neelkanth G. Dhere, um de 1989 [51] e outro de 2005 [52], resumem um pouco da história da energia solar no Brasil. Dhere separa a história da energia solar no Brasil em cinco períodos marcados por fluxos intermitentes de financiamento, o que impediu o país de desenvolver plenamente seu potencial de domínio sobre a tecnologia fotovoltaica.

Em meados dos anos 1950, pouco depois do anúncio da célula de Chapin, Fuller e Pearson, tem início a pesquisa em energia solar no Instituto Nacional de Tecnologia (INT), no Rio de Janeiro, e no Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (originalmente Centro Técnico de Aeronáutica, CTA), em São José dos Campos. O escopo inicial de pesquisa foi amplo. Trataram-se de temas como painéis fotovoltaicos, fornos solares, coletores solares, entre outros [52]. 1958 é o ano do 1º Simpósio Brasileiro de Energia Solar, organizado pelo INT e pelo Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA). Em 1963, contudo, a percepção de que a energia solar não seria capaz de competir com os combustíveis fósseis

³ O watt-hora (símbolo Wh) é uma unidade de medida de energia definida como a energia consumida/produzida por uma potência de 1 W atuando por 1 hora. Portanto, 1 Wh equivale a 3,6 kJ.

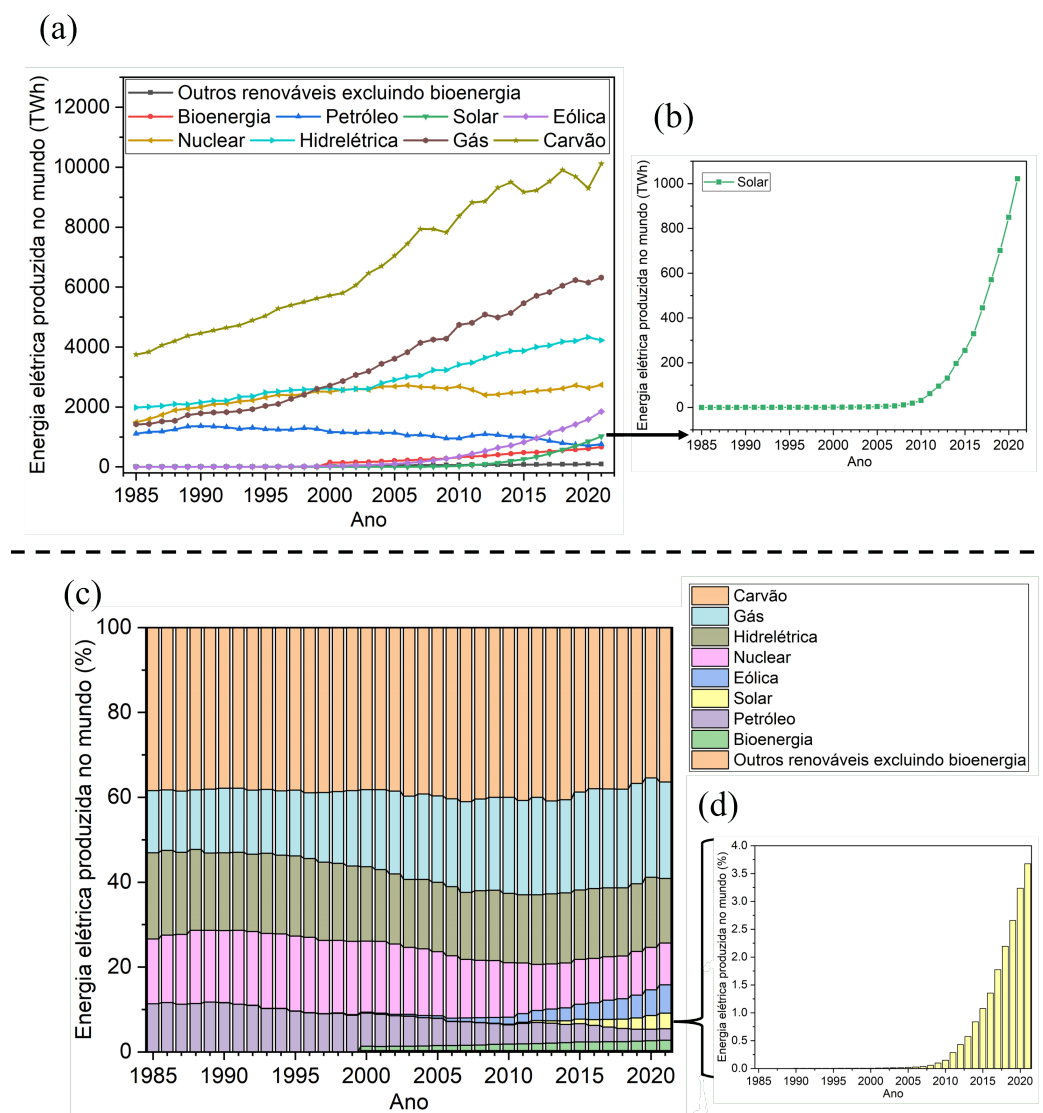


Figura 6 – Quantidade de energia elétrica produzida no mundo em TWh — (a) por fonte e (b) somente solar — e em percentual — (c) por fonte e (d) somente solar [8].

encerrou o financiamento dessas pesquisas. No segundo período, de 1963 a 1972, houve pouca atividade acadêmica, com foco em energia solar térmica.

Em 1973, eclode a primeira crise do petróleo [53] — quando a Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP) anuncia um embargo a diversas nações que apoiavam Israel na Guerra do Yom Kippur. O preço do petróleo bruto sobe mais de 300% em aproximadamente um ano e se mantém alto durante toda a década de 1970. Em 1979, no desenrolar da Revolução Iraniana, ocorre a segunda crise do petróleo, e o preço da commodity dispara outra vez, chegando, em 1980, a valer mais de 10 vezes o que valia antes da primeira crise [53]. A percepção sobre a competitividade dos combustíveis fósseis, naturalmente, altera-se rapidamente. O fomento à pesquisa em energia fotovoltaica ressurgiu [51], marcando o que talvez possamos chamar de período áureo da física das células solares no Brasil. Diferentemente do primeiro período, que foi marcado pela pesquisa

básica, este se denota pela aplicação. Não por acaso, a Associação Brasileira de Energia Solar (ABENS) é criada em 1978 e passa a realizar bienalmente as Reuniões de Trabalho da ABENS [54].

Neste período, vários grupos de pesquisa passaram a dominar os processos de fabricação das células solares, incluindo a produção dos materiais semicondutores que as compõem. Alguns dos grupos citados nominalmente por Dhere são [51]:

- A partir de 1971, o Laboratório de Microeletrônica e Células Solares do Instituto Militar de Engenharia (IME) do Rio de Janeiro começa a estudar materiais semicondutores. Ao longo da década de 1970, pesquisou filmes finos de CdTe, CdS, CdSe, InP e SnO₂ [55–57]. Em 1981, iniciou estudos de células solares de filmes finos de CdS-Cu₂S. Após constatar que estes materiais sofriam de forte degradação, mudou o foco para CdS-CuInSe₂ [58]. Começou a publicar sobre células solares de CdTe no anos 2000. Mais recentemente, passou a trabalhar com outros materiais fotovoltaicos, tais como CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ [59], perovskitas [60] e filmes finos orgânicos [61].
- A partir de 1974, o Laboratório de Microeletrônica da Universidade de São Paulo (LME-USP) trabalhou no desenvolvimento de células solares de silício monocristalino, policristalino e amorfo hidrogenado [62, 63]. No LME foram desenvolvidos camadas antirreflexo, texturização, processos de fabricação de contatos, técnicas de dopagem, e até mesmo o método de Czochralski para a produção de silício monocristalino [64, 65].
- A partir de 1980, o Laboratório de Conversão Fotovoltaica do Instituto de Física da Universidade de Campinas (UNICAMP) estudou a deposição por plasma de a-Si:H, a-SiN:H, a-SiC:H, a-GeN:H e a-GeSn:H, assim como de SnO₂ pela técnica de pirólise por pulverização [66–69]. Produziu também células de silício monocristalino com revestimento antirreflexo de SnO₂ e SiO_x [70]. Hoje, sucessores do grupo trabalham com perovskitas [71].
- No fim dos anos 1980, o Laboratório de Materiais e Sensores do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em parceria com o LME-USP, inicia estudos sobre células solares de Si monocristalino para abastecer o primeiro satélite brasileiro, lançado em 1993. Desenvolveu [72] e aplicou [73, 74] um método para monitorar a performance das células solares em órbita.

Esse processo de desenvolvimento de um ecossistema favorável para a tecnologia fotovoltaica produziu uma massa crítica de recursos humanos que, em 1980, culminou na criação de uma empresa brasileira de módulos fotovoltaicos de silício monocristalino, a Heliodinâmica, fundada pelo empreendedor Bruno Topel [51]. Inicialmente, a companhia montava os painéis a partir de materiais importados. Contudo, uma carta de 1982 de Topel

a Mário Schenberg ⁴ mostra que a Heliodinâmica rapidamente verticalizou sua produção, e que “iniciou, pioneiramente em todo o Hemisfério Sul, a produção industrial de lâminas de silício monocristalino (...) para a fabricação de células fotovoltaicas (solares)” [76].

Na carta, Topel expressa sua vontade de contribuir, através da Heliodinâmica, para a independência do país no setor de energia — a crise energética já se prolongava por quase uma década. Entretanto, isso não foi possível. Depois de alcançar seu pico em 1980, ano de fundação da Heliodinâmica, o preço do petróleo foi aos poucos se normalizando [53]. Concomitantemente, desfez-se o interesse nacional pela tecnologia fotovoltaica, e o financiamento das pesquisas arrefeceu. Em meados da década de 1980, os grupos de pesquisa em células solares reorientaram suas pesquisas para outros tópicos em busca de financiamento [52]. Sem a massa crítica necessária para sua manutenção, a ABENS entrou em hibernação [54]. A Heliodinâmica participou de alguns projetos — por exemplo, de fornecimento de energia elétrica a comunidades rurais isoladas — mas sem um plano nacional que mantivesse níveis praticáveis de demanda, aos poucos ela reduziu sua operação até paralisá-las completamente [77, 78].

Esse hiato da tecnologia fotovoltaica, iniciado em meados dos anos 1980, durou cerca de uma década. Um pouco de atividade reaparece a partir de 1994 com o Programa de Desenvolvimento Energético dos Estados e Municípios (PRODEEM), cujo objetivo era fornecer energia elétrica para regiões isoladas e não conectadas à rede elétrica convencional [52, 79]. Surgem grupos de pesquisas estudando a implementação de painéis fotovoltaicos [79]. Nos anos 2000, a energia fotovoltaica começa a se tornar definitivamente competitiva em relação aos combustíveis fósseis, e esses novos grupos de pesquisa se fortalecem com o retorno do fomento. No Brasil, são instituídas normas técnicas para os sistemas fotovoltaicos e suas instalações [79]. O Programa Luz para Todos (LPT), criado em 2004 e com vigência prevista até 2026, impulsiona o uso da energia fotovoltaica para suprir regiões rurais [79, 80]. Com isso, ainda em 2004, setores da academia, empresariado e poder público organizam o I Simpósio Nacional de Energia Solar Fotovoltaica. Esse evento serviu de motivação para a reativação da ABENS em 2005, que passou a organizar o Congresso Brasileiro de Energia Solar a partir de 2007 [54]. A produção de energia elétrica fotovoltaica expande-se e torna-se parte relevante da matriz elétrica brasileira após 2015 (figura 7a) — um atraso de uma década em relação ao mundo (figura 6).

Hoje, a tecnologia solar fotovoltaica no Brasil tem um volume sem precedentes em termos das produções energética, industrial e acadêmica: em 2021, 2,5% da energia elétrica produzida no Brasil foi solar (figura 7c); em 2022, o país alcançou uma capacidade instalada de produção de energia solar fotovoltaica de 23,9 GW, fazendo desta a segunda maior fonte de energia elétrica do país, a frente da eólica e atrás apenas da hidrelétrica [81];

⁴ Mario Schenberg (1914-1990) foi um importante cientista e político brasileiro. Era professor do IFUSP quando foi aposentado compulsoriamente pela ditadura militar em 1968. Pôde receber a carta de Topel em 1982, pois regressou ao quadro do IFUSP em 1979 durante a reabertura política do país [75].

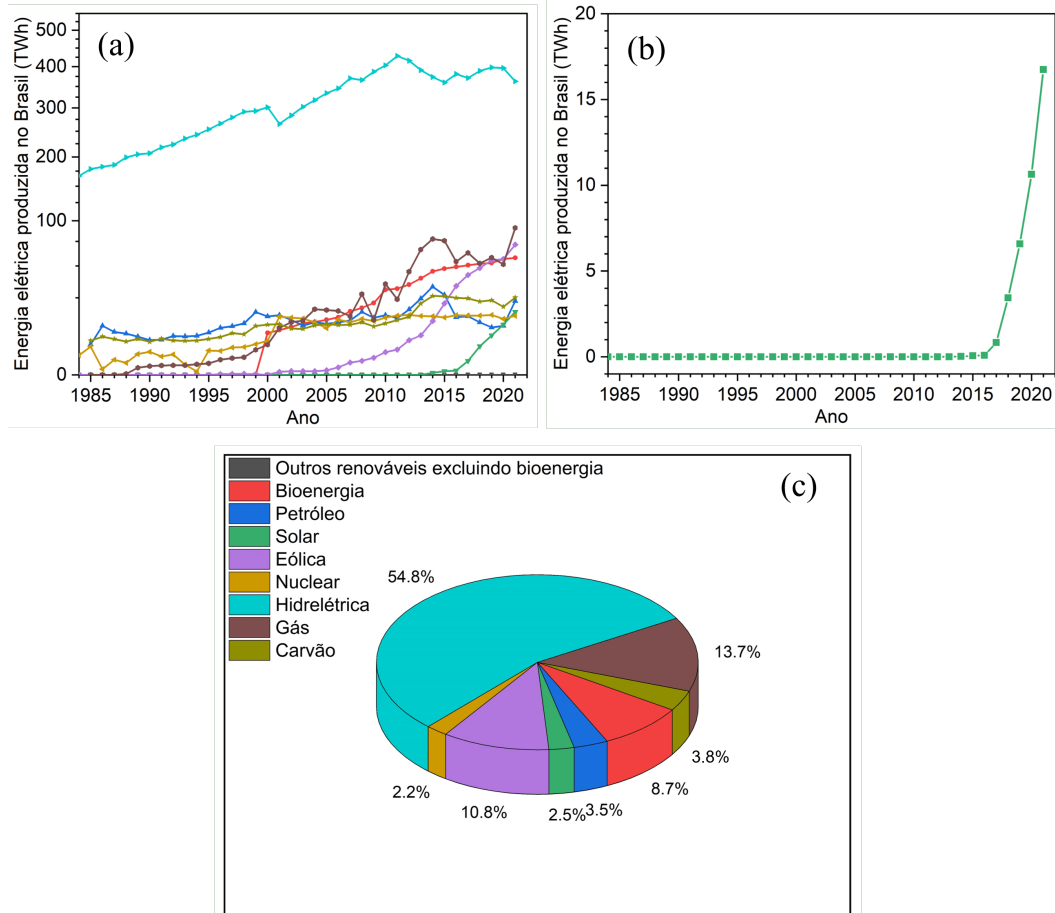


Figura 7 – Quantidade de energia elétrica produzida no Brasil em TWh (a) por fonte em função do tempo, (b) somente solar em função do tempo, e (c) percentual em 2021 [8].

ao menos nove fábricas de painéis fotovoltaicos atuavam no país em 2018 [79]; centenas de trabalhos têm sido publicados bienalmente nos anais do CBENS [22]. Esse volume, contudo, distingue-se qualitativamente daquele produzido nos anos 1970-1980. Lá, havia um foco no núcleo, na parte mais sofisticada da tecnologia fotovoltaica, isto é, nas células solares e sua física. Agora, o foco restringe-se ao uso da tecnologia fotovoltaica. Todas as fábricas que atuam no Brasil apenas montam os painéis a partir de insumos importados [79]. No CBENS, são raríssimos os trabalhos que tratam do desenvolvimento e da fabricação de células solares [22]. O número de patentes brasileiras na área de energia solar fotovoltaica é ínfimo (figura 8). Alguns grupos nacionais que fogem à regra e trabalham hoje com a física de células solares são:

- O Laboratório de Semicondutores (LabSem) da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ), que trabalha com células epitaxiais III-V crescidas por *metal organic chemical vapor deposition* (MOCVD) [82, 83].
- O Grupo de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE) da Universidade Federal do Paraná (UFPR), que atua em células solares orgânicas [84].

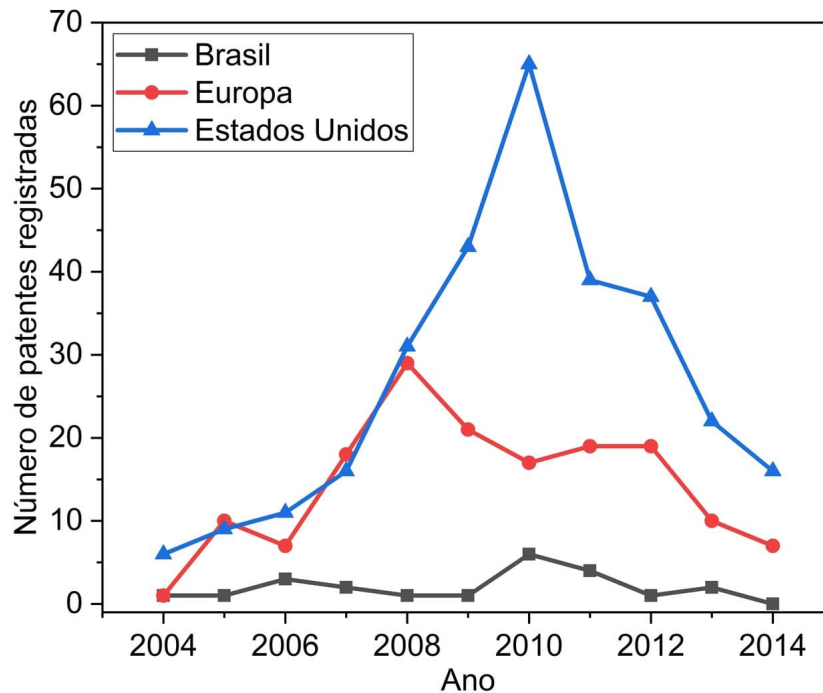


Figura 8 – Comparação entre o número de patentes registradas no Brasil, na Europa e nos Estados Unidos entre 2004 e 2014 [87].

- O Núcleo de Tecnologia em Energia Solar (NT-SOLAR) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC-RS), que trabalha com células solares de silício monocristalino [85].
- O Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP), onde se desenvolveu esta tese, que estuda células solares epitaxiais III-V crescidas pela técnica de epitaxia por feixe molecular.
- Recentemente, com a popularização das células solares de perovskitas, e devido ao fato de que a produção desses dispositivos requer uma estrutura menos complexa do que as células solares de Si e as epitaxiais, houve um crescimento relativamente rápido no número de grupos de pesquisa trabalhando com este tipo de dispositivo no Brasil. Podemos citar entre eles: o Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar (LNES) da UNICAMP [86]; o Polo Group da Universidade Federal do ABC (UFABC); e o Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais, sediado na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Em resumo, a história das células solares no Brasil nos conta que o país iniciou seu desenvolvimento cedo ($\approx 1955-1962$) e, após alguma regressão ($\approx 1963-1972$), esteve perto da fronteira tecnológica ($\approx 1973-1985$). Em seguida, interrompeu esse avanço ($\approx 1986-1994$), mas, no fim das contas, quando a energia solar fotovoltaica se tornou um imperativo da economia mundial, foi obrigado a retomá-lo — primeiramente para cobrir lacunas da rede elétrica convencional ($\approx 1995-2015$) e, em seguida, para o consumo em massa

(\approx 2015-presente). Essa retomada, contudo, ocorre distante da vanguarda tecnológica. Em retrospectiva, ainda que possamos comemorar o atual crescimento da energia solar fotovoltaica no país, os fluxos intermitentes de financiamento e falta de planejamento estratégico produziram efeitos deletérios sobre o domínio tecnológico nacional que não puderam ser apagados. Em matéria jornalística de 2014 [78], ao ser questionado se tinha arrependimento por ter esgotado seu patrimônio pessoal tentando erguer a Heliodinâmica, Topel deu uma resposta que representa bem a história de esvaziamento dos esforços nacionais feitos até o fim das crises petrolíferas. “Perderia tudo de novo, porque tenho convicção de que estava fazendo a coisa certa”.

2 Fundamentos

2.1 Junção PN

A maioria das células solares é essencialmente uma junção PN com algumas modificações — incluindo a mais bem-sucedida comercialmente, a de silício monocristalino. Portanto, basta compreender a física dessas junções para entender o funcionamento básico desses dispositivos. O objetivo desta seção é apresentar uma dedução da expressão matemática da curva característica de corrente-voltagem de uma junção PN exposta à radiação eletromagnética em termos das propriedades dos materiais que a compõem — isso nos permitirá compreender como as características dos materiais semicondutores se relacionam com o design e a performance das células solares. No texto a seguir, buscamos balancear autossuficiência e excesso de informação para que um leitor não versado na física do estado sólido possa ter um visão geral do caminho que leva à descrição teórica das células solares sem se desorientar nos pormenores matemáticos e nas muitas possíveis ramificações das etapas que percorreremos até chegar na curva característica.

2.1.1 Semicondutores e dopagem

Elétrons em um átomo isolado ocupam orbitais atômicos com energias discretas. Quando dois átomos se aproximam suficientemente, seus orbitais atômicos mais externos começam a se sobrepor e hibridizar, dando origem a novos orbitais, chamados de *orbitais moleculares*, com energias próprias e diferentes da energia dos orbitais atômicos que os originaram. Por exemplo, se um conjunto de N átomos com um dado orbital s possui grandes distâncias interatômicas, esse conjunto terá N orbitais s com a mesma exata energia. Contudo, se a distância interatômica for suficientemente reduzida, esses orbitais se dividirão em N novos orbitais, cada um com energia própria ligeiramente diferentes das demais. Portanto, em um sólido, onde N é muito grande e os átomos estão bastante próximos (distâncias interatômicas da ordem de 10^{-10} m), os orbitais atômicos mais externos dão origem a um número tão grande de orbitais moleculares com energias próprias que, na prática, esse conjunto pode ser tomado como um contínuo de energia, geralmente chamado de *banda de energia* (figura 9). Diferentes orbitais atômicos dão origem a diferentes bandas de energia que não necessariamente se sobrepõem. A banda de maior energia que está totalmente ocupada por elétrons é chamada de *banda de valência* (BV). A banda de menor energia que está totalmente desocupada é chamada de *banda de condução* (BC). A diferença entre o mínimo da BC ε_C e o máximo da BV ε_V é denominada *banda proibida* (BP). Na temperatura do zero absoluto, BV e BC não podem conduzir eletricidade, pois na primeira não há orbitais livres através dos quais os elétrons podem se movimentar, e na segunda não

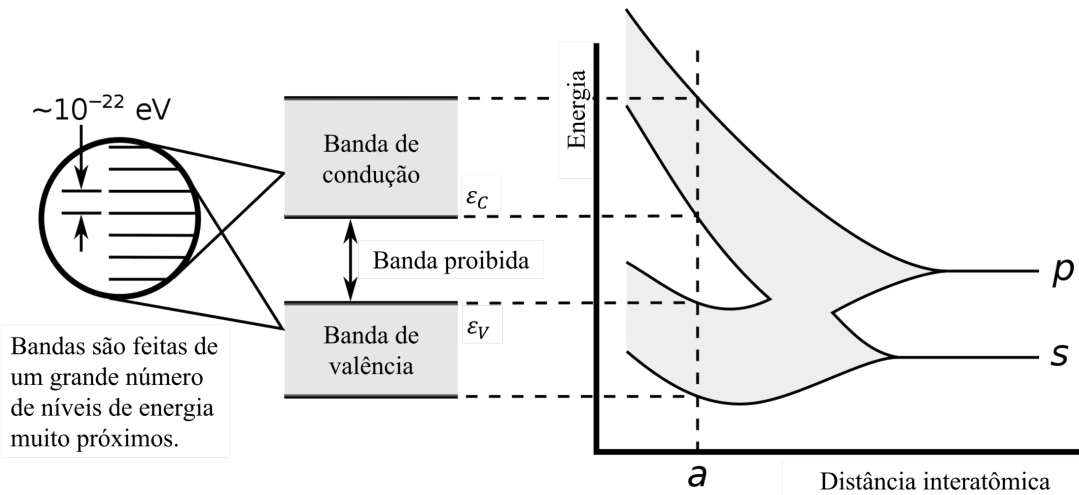


Figura 9 – Esquema da formação da estrutura de bandas decorrente da aproximação entre os átomos. Adaptado de [88].

há elétrons. Para que o material possa conduzir corrente, algum mecanismo deve remover elétrons da BV e/ou adicionar elétrons à BC¹. Semicondutores são materiais com BP de $\approx 1\text{-}2$ eV, valores menores que a energia contida nos fótons da luz visível. Em temperatura ambiente, a energia térmica é suficiente para fazer alguns elétrons superarem a BP, criando uma densidade intrínseca n_e de elétrons livres² na BC e n_h de níveis desocupados na BV. Note que a excitação de um elétron para a BC requer a produção de um nível desocupado na BV. Portanto, $n_e = n_h = n_i$ e

$$n_e n_h = n_i^2, \quad (2.1)$$

onde n_i representa uma densidade de portadores intrínseca. Veremos a seguir que a equação 2.1, que é essencialmente uma lei de ação de massas, é uma relação fundamental importante que utilizaremos recorrentemente.

A *dopagem* é um meio de tornar condutor um sólido semiconductor. Ela consiste em inserir substitucionalmente no semiconductor um pequeno número (tipicamente da ordem de partes por milhão) de átomos estranhos com número de valência diferente daquele dos átomos do semiconductor. Tomemos o caso do silício dopado com fósforo (figura 10). O fósforo tem 5 elétrons de valência, 1 a mais que o silício. Quando ocorre a substituição do Si em um ponto da rede cristalina, por haver somente 4 ligações disponíveis ao redor do fósforo, um de seus elétrons ficará praticamente livre, ligado ao núcleo somente pela interação de Coulomb, cujo campo elétrico é fortemente blindado pela rede cristalina [89]. Logo, a ligação que prende esse elétron “excedente” é fraca, com energia de apenas $10^0\text{-}10^1$ meV. Esse valor é suficientemente pequeno para que o P seja termicamente ionizado em temperatura ambiente, liberando o elétron “excedente” na BC. Assim, levando em conta

¹ Alguns materiais, tais como os metais, são naturalmente condutores, pois neles a BP é nula ou desprezável.

² Por simplicidade, daqui em diante, a palavra *elétron* será usada para se referir a um elétron livre na BC.

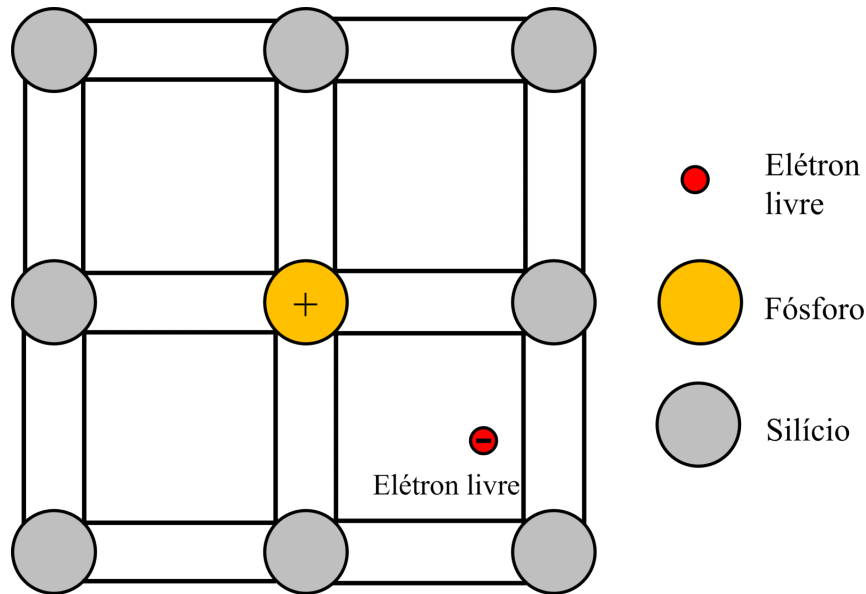


Figura 10 – Ilustração de um rede cristalina de Si com um átomos dopante de P. Um dos elétrons de valência do P é liberto pela energia térmica deixando para trás um núcleo com carga total positiva.

que a densidade de dopantes é em geral muitas ordens de grandeza maior que a densidade intrínseca de portadores n_i , o cristal terá $N_D \approx n_e$. Neste caso, dizemos que o P é um *doador* (que “doa” um elétron livre) e Si é um semiconductor *tipo N* (pois possui cargas Negativas livres).

Analogamente, se doparmos o Si com uma densidade N_A de átomos de B — cuja valência é 3, 1 a menos que o Si — criaremos uma densidade n_h de níveis desocupados na BV, onde $N_A \approx n_h$. Como a BV é constituída por um enorme número de elétrons e, eventualmente, alguns poucos níveis desocupados, é conveniente descrevê-la não pelos numerosos elétrons, mas sim pelos (menos numerosos) níveis desocupados, que podemos descrever matematicamente como quasipartículas positivas. Essas quasipartículas são chamadas de *buracos* ou *lacunas*. Assim, dizemos que o B é um *aceitador* (pois ele cria um nível desocupado que “aceita” elétrons) e o Si um semiconductor *tipo P* (pois possui cargas Positivas livres).

Elétrons e buracos são frequentemente chamados de *portadores*, porque eles são partículas livres que portam as cargas e as levam de um ponto a outro do material.

2.1.2 Geração, recombinação e tempo de vida

Uma das equações essenciais para entender os materiais semicondutores é a *equação de continuidade*

$$\frac{\partial n_k(x)}{\partial t} = G_k(x) - R_k(x) - \nabla \cdot \mathbf{j}_k(\mathbf{x}), \quad (2.2)$$

que expressa a ideia de que a taxa de variação $\partial n_k/\partial t$ da densidade n_k de partículas k localizadas em um dado volume ao redor de um ponto x é a composição de três termos, a saber, a taxa de partículas geradas, G , a taxa de partículas aniquiladas, R , e do fluxo saindo/chegando do/no volume através de uma corrente j de partículas.

A equação 2.2 serve, por exemplo, para descrever um estado estacionário — i.e., que não varia no tempo — em que um fluxo constante de fótons $j_{\gamma 0}$ incide sobre um semiconductor. Por simplificação, assumamos que a superfície do material transmite 100% da radiação e descartemos a geração de fótons pelo material ($G_\gamma = 0$),

$$\frac{\partial n_\gamma}{\partial t} = 0 = -R_\gamma - \nabla \cdot \mathbf{j}_\gamma(\mathbf{x}), \quad (2.3)$$

onde a derivada temporal da densidade de fótons é nula devido ao estado estacionário. Espera-se que a aniquilação (absorção) de fótons mantenha uma proporcionalidade com a densidade de fótons, portanto

$$\nabla \cdot \mathbf{j}_\gamma(\mathbf{x}) = \frac{dj_\gamma}{dx} = -R_\gamma = -\alpha j_\gamma. \quad (2.4)$$

Integrando, temos

$$j_\gamma(x) = j_{\gamma 0} \exp(-\alpha x), \quad (2.5)$$

uma lei que descreve a absorção de fótons pela matéria, onde α é uma propriedade denominada *coeficiente de absorção* que indica quão facilmente um material absorve a radiação eletromagnética. α é uma função do comprimento de onda e tem unidade de m^{-1} no sistema internacional.

Para ser absorvido em um semiconductor, um fóton precisa possuir energia suficiente para excitar um elétron da BV para a BC, processo chamado de *geração radiativa*. Da perspectiva do semiconductor, a aniquilação de fótons R_γ corresponde à geração de elétrons G_e e buracos G_h , isto é,

$$G_h = G_e = R_\gamma = \alpha j_\gamma(x). \quad (2.6)$$

Se a radiação incidente não for monocromática, então a geração total de portadores tem de ser calculada somando as contribuições de cada comprimento de onda,

$$G_e = G_h = R_\gamma = \int_0^\infty \alpha(\lambda) j_{\gamma 0} \exp[-\alpha(\lambda)x] d\lambda. \quad (2.7)$$

Quanto à recombinação de portadores R_e e R_h , assim como na absorção de fótons, a taxa com que elétrons e buracos se aniquilam deve manter uma proporção com a densidade de portadores, logo

$$R_e = R_h = B n_e n_h, \quad (2.8)$$

onde a constante de proporcionalidade B é o *coeficiente de recombinação radiativa*.

É importante ressaltar que, na presença de radiação, a geração radiativa causa um aumento na densidade de elétrons e buracos. Portanto, por 2.8, a recombinação também

aumenta. Como no equilíbrio termodinâmico $n_e n_h = n_i^2$, podemos escrever a taxa de recombinação no escuro R^0 como

$$R_e^0 = R_h^0 = B n_e^0 n_h^0 = B n_i^2, \quad (2.9)$$

onde o 0 sobrescrito indica o equilíbrio termodinâmico no escuro. Dividindo 2.8 por 2.9, relacionamos a recombinação durante a iluminação com a recombinação de equilíbrio no escuro,

$$R_{e,h} = R_{e,h}^0 \frac{n_e n_h}{n_i^2}. \quad (2.10)$$

O fenômeno de recombinação implica uma permanência limitada dos portadores nas bandas. Em outras palavras, é possível descrever a recombinação a partir do tempo médio que os portadores demoram para ser aniquilados. Para entender isso melhor, assumamos um semiconductor tipo P altamente dopado, exposto à radiação eletromagnética e em estado estacionário. Vamos descrever as taxas e as concentrações como seus valores no escuro (equilíbrio) mais uma perturbação causada pela radiação. No caso dos buracos, portadores majoritários, consideramos o aumento de sua concentração devido à radiação n_h^L desprezável — o L sobrescrito alude à presença de radiação (luz) externa — em relação à concentração de equilíbrio n_h^0 (*condição de injeção fraca*), isto é,

$$n_h = n_h^0 + n_h^L \approx n_h^0, \quad (2.11)$$

Neste caso, o aumento de recombinação se deve ao aumento da concentração de elétrons (portadores minoritários),

$$R = B n_e n_h \approx B (n_e^0 + n_e^L) n_h^0 = B n_e^0 n_h^0 + B n_e^L n_h^0 = R^0 + R^L, \quad (2.12)$$

onde $R^L = B n_h^0 n_e^L$ representa a recombinação do “excesso” de elétrons proveniente da geração radiativa. Agora, assumamos um semiconductor homogêneo e fechado ($\nabla \cdot \mathbf{j}_e(\mathbf{x}) = 0$) para escrever a equação de continuidade 2.2,

$$\frac{\partial (n_e^0 + n_e^L)}{\partial t} = (G_e^0 + G_e^L) - (R_e^0 + R_e^L), \quad (2.13)$$

No equilíbrio,

$$\frac{\partial n_e^0}{\partial t} = G_e^0 - R_e^0 = 0, \quad (2.14)$$

então 2.13 fica

$$\frac{\partial n_e^L}{\partial t} = G_e^L - R_e^L. \quad (2.15)$$

Imaginemos que a fonte de radiação é subitamente desligada ($G_e^L = 0$),

$$\frac{\partial n_e^L}{\partial t} = -R_e^L = -B n_h^0 n_e^L. \quad (2.16)$$

Integrando, chegamos na função horária da densidade de portadores após o desligamento da iluminação,

$$n_e^L(t) = n_e^L(0) \exp(-Bn_h^0 t) = n_e^L(0) \exp(-t/\tau_{e,rad}), \quad (2.17)$$

onde $\tau_{e,rad}$, definido como $1/(Bn_h^0)$, chama-se *tempo de vida radiativo de portadores minoritários* (elétrons neste caso), parâmetro que caracteriza quanto tempo em média os portadores minoritários sobrevivem em sua banda após serem gerados. Pela equação 2.16, podemos reescrever a recombinação de não equilíbrio a partir do tempo de vida,

$$R^L = \frac{n_e^L}{\tau_{e,rad}}. \quad (2.18)$$

O conceito de tempo de vida pode ser generalizado para todos os canais de recombinação/geração. Podemos imaginar que a recombinação total do “excesso” de portadores ΔR_{tot} ocorre por diferentes mecanismos atuando paralelamente, cada um caracterizado pelo seu próprio tempo de vida τ_i :

$$R_{tot} = \sum_i R_i = \frac{\Delta n_e}{\tau_{e,tot}} = \sum_i \frac{\Delta n_e}{\tau_i}, \quad (2.19)$$

onde o tempo de vida total

$$\frac{1}{\tau_{tot}} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad (2.20)$$

synetiza a atuação de todos os canais de recombinação/geração. A notação Δ , em vez de um L sobrescrito, indica um “excesso” de portadores geral que pode ser proveniente de quaisquer processos de geração ou injeção, não somente da absorção radiativa.

2.1.3 Transporte: correntes de deriva e difusão

As células solares transferem energia para um circuito externo através do fornecimento de elétrons e buracos que carregam energia livre. Para que esse fornecimento ocorra, é necessário que os portadores sejam transportados do ponto onde foram gerados até os contatos do dispositivo, fazendo do transporte um aspecto crítico. Há dois mecanismos relevantes que atuam para mover os portadores nas células solares.

O primeiro é de natureza química e se chama *difusão*. Para entendê-la, tomemos um recipiente dividido em dois compartimentos com concentrações diferentes de um gás em equilíbrio térmico. É intuitivo imaginar que, se a membrana que separa os compartimentos for removida, devido ao movimento aleatório das partículas, a probabilidade de uma partícula passar da região de maior concentração para a região de menor concentração é maior do que a probabilidade do inverso ocorrer. Conseqüentemente, cria-se um fluxo de partículas que aponta da alta concentração para a baixa concentração. Quanto maior a diferença entre as concentrações, maior o fluxo esperado. Aplicando essa lógica de maneira

contínua no espaço para os portadores, temos que a densidade de corrente elétrica mantém uma proporção com o gradiente da concentração,

$$\mathbf{j}_{\text{dif}} = e(D_e \nabla n_e - D_h \nabla n_h), \quad (2.21)$$

onde D é uma propriedade do semiconductor que representa a facilidade com que portadores se movem por difusão e é denominado *coeficiente de difusão*.

Devido ao seu tempo de vida finito, portadores minoritários não podem difundir infinitamente. Para avaliar a distância que eles podem percorrer por difusão, partamos de um semiconductor tipo P sendo continuamente injetado de elétrons em uma de suas extremidades. Em estado estacionário, a equação de continuidade 2.2 fica

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = G_e - R_e - \nabla \cdot \mathbf{j}_e = 0. \quad (2.22)$$

A injeção por um dos lados cria um gradiente de concentração e, portanto, uma corrente de difusão. Com 2.21,

$$\nabla \cdot \mathbf{j}_e = -D_e \frac{d^2 n_e}{dx^2}. \quad (2.23)$$

A geração se mantém a mesma do equilíbrio termodinâmico, mas a recombinação tem um incremento devido ao “excesso” de elétrons provenientes da injeção. Por 2.19,

$$G_e = G_e^0 = \frac{n_e^0}{\tau_e} \quad \text{e} \quad R_e = \frac{n_e(x)}{\tau_e} = \frac{n_e^0}{\tau_e} + \frac{\Delta n_e(x)}{\tau_e}. \quad (2.24)$$

Substituindo 2.23 e 2.24 em 2.22, temos

$$-\frac{\Delta n_e(x)}{\tau_e} + D_e \frac{d^2 \Delta n_e(x)}{dx^2} = 0, \quad (2.25)$$

uma equação diferencial de solução

$$\Delta n_e(x) = \Delta n_e(0) \exp\left(-\frac{x}{L_e}\right), \quad (2.26)$$

onde L chama-se *comprimento de difusão*, representa o comprimento médio percorrido pelos portadores minoritários através da difusão antes de recombinar, e é definido como

$$L = \sqrt{D\tau}. \quad (2.27)$$

O segundo mecanismo de transporte é de natureza elétrica e se chama *deriva*. Portadores têm carga não nula e, portanto, sofrem a ação da força elétrica na presença de uma diferença de potencial elétrico ou, equivalentemente, de um campo elétrico. A densidade de corrente resultante dessa ação chama-se *densidade de corrente de deriva*, é proporcional à diferença de potencial elétrico, e é uma soma das contribuições de elétrons e buracos, isto é,

$$\mathbf{j}_{\text{der}} = e(n_e \mu_e + n_h \mu_h) \mathbf{E} = -e(n_e \mu_e + n_h \mu_h) \nabla \varphi. \quad (2.28)$$

μ é a constante de proporcionalidade entre a velocidade média dos portadores e o campo elétrico que os move, e é conhecido por *mobilidade*.

O transporte é completamente descrito pela soma das correntes de deriva e difusão,

$$\mathbf{j} = e [(n_e \mu_e + n_h \mu_h) \mathbf{E} + (D_e \nabla n_e - D_h \nabla n_h)], \quad (2.29)$$

expressão conhecida como *equação de deriva-difusão*.

2.1.4 Estatística de Fermi-Dirac, nível de Fermi e quasinível de Fermi

Para calcularmos quanta energia pode ser extraída de uma célula solar, primeiro precisamos saber quanta energia os portadores carregam. Para tanto, precisamos conhecer a probabilidade, em equilíbrio termodinâmico, dos níveis de energia que compõem as bandas serem ocupados. A função que descreve essa probabilidade em função da energia deve atender ao princípio de exclusão de Pauli — que vale para todos os férmions, tal como o elétron — e ao princípio de minimização da energia livre. Essas condições são atendidas pela expressão

$$f_e(\varepsilon_e) = \frac{1}{\exp[(\varepsilon_e - \varepsilon_F)/kT] + 1}, \quad (2.30)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, e f_e é a probabilidade de ocupação de um nível com energia ε_e (figura 11). ε_F é a energia de um estado (real ou virtual) com probabilidade de ocupação de 50% e se chama *nível de Fermi*. O aspecto mais importante do *nível de Fermi* no contexto das células solares é que ele é o *potencial eletroquímico dos elétrons* [90].

Sabendo a probabilidade de ocupação dos níveis, podemos calcular a quantidade de portadores que ocupam as bandas. A quantidade dn_e de elétrons que ocupam um intervalo de energia $\varepsilon_e + d\varepsilon_e$ é a multiplicação da densidade de estados disponíveis $D_e(\varepsilon_e)$ no intervalo, da probabilidade de ocupação $f_e(\varepsilon_e)$ do intervalo, e do tamanho do intervalo, isto é,

$$dn_e(\varepsilon_e) = D_e(\varepsilon_e) f_e(\varepsilon_e) d\varepsilon_e. \quad (2.31)$$

A expressão para $D_e(\varepsilon_e)$,

$$D_e(\varepsilon_e) = 4\pi \left(\frac{2m_e^*}{h^2} \right)^{3/2} (\varepsilon_e - \varepsilon_C)^{1/2}, \quad (2.32)$$

onde h é a constante de Planck e m_e^* é a massa efetiva do elétron³, não será deduzida aqui.⁴ Integrando 2.31 de ε_C a infinito, temos a quantidade total de elétrons na BC,

$$n_e = N_C \exp\left(-\frac{\varepsilon_C - \varepsilon_F}{kT}\right), \quad (2.33)$$

³ A relação entre energia e momento p dos elétrons na BC pode ser bastante distinta da energia de um elétron livre. Contudo, é possível aproximar $\varepsilon_e \approx \varepsilon_C + p^2/2m_e^*$ de modo que m_e^* representa a massa que o elétron aparenta ter nas interações dentro da BC [91].

⁴ A densidade de estados pode ser deduzida utilizando a relação de incerteza para contar a quantidade de estados disponíveis no espaço de fase [91].

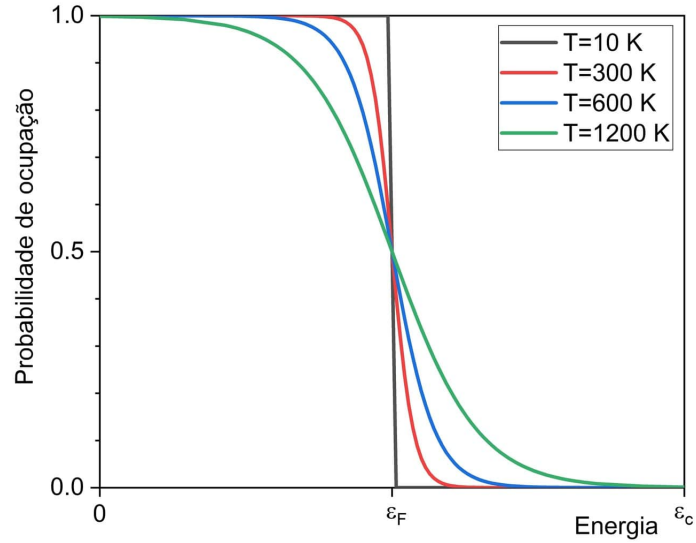


Figura 11 – Distribuição de Fermi (equação 2.30) para diferentes temperaturas mostrando que os níveis tendem a ficar ocupados para energias menores que o nível de Fermi e desocupados para energias maiores. O nível de Fermi indica um estado com exatamente 50% de probabilidade de ocupação. Em temperaturas maiores, a probabilidade de ocupação aumenta para energias mais altas devido à disponibilidade de energia térmica.

onde N_C , chamado de *densidade efetiva de estados da banda de condução*, é dado por

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (2.34)$$

A densidade de buracos na BV pode ser calculada de maneira análoga. Para tanto, a integral de 2.31 deve ser feita de menos infinito a ε_V trocando a probabilidade de ocupação f_e pela probabilidade de não ocupação ($1 - f_e$),

$$n_h = \int_{-\infty}^{\varepsilon_V} D_e(\varepsilon_e) [1 - f_e(\varepsilon_e)] d\varepsilon_e = N_V \exp\left(-\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_V}{kT}\right), \quad (2.35)$$

onde N_V , chamado de *densidade efetiva de estados da banda de valência*, é análogo a N_C e pode ser obtido trocando m_e^* por m_h^* na equação 2.34.

De acordo com as equações 2.33 e 2.35, o nível de Fermi indica qual é a densidade de portadores e, assumindo $n_e = N_D$ e $n_h = N_A$, a densidade de dopantes. Maior ε_F significa maior n_e e menor n_h , e vice-versa⁵. Contudo, quando uma célula solar é exposta à radiação, o processo de geração radiativa faz com que ambos n_e e n_h aumentem, o que é incompatível com as equações 2.33 e 2.35. Essa aparente contradição se deve ao fato de que a distribuição de Fermi — e, portanto, também 2.33 e 2.35 — só vale no equilíbrio termodinâmico, mas a exposição da célula solar à luz remove o dispositivo de tal equilíbrio.

⁵ Note que o produto $n_e n_h = N_C N_V \exp[-(\varepsilon_C - \varepsilon_V)/kT]$ não depende do nível de Fermi e, portanto, não depende da dopagem. Isso implica que a relação fundamental $n_e n_h = n_i^2$ não vale somente para os semicondutores intrínsecos, mas também para os dopados.

Uma estratégia simples e engenhosa para lidar com esse problema é tratar o equilíbrio termodinâmico das populações de elétrons e buracos separadamente. Quando um elétron/buraco é gerado, o tempo que ele demora para termalizar com a população de elétrons/buracos na BC/BV é da ordem de apenas 10^{-12} s, muitas ordens de grandeza menor que o tempo (de vida) que elétrons e buracos levam para recombinar. Deste modo, ainda que, como um conjunto, elétrons e buracos não estejam em equilíbrio termodinâmico, individualmente, a população de elétrons e a população de buracos estão e, portanto, ambas devem atender à distribuição de Fermi individualmente. Neste caso, cada população tem seu próprio nível característico, denominado *quasinível de Fermi*, e podemos reescrever 2.33 e 2.35 respectivamente como

$$n_e = N_C \exp\left(-\frac{\varepsilon_C - \varepsilon_{FC}}{kT}\right), \quad (2.36)$$

$$n_h = N_V \exp\left(-\frac{\varepsilon_{FV} - \varepsilon_V}{kT}\right), \quad (2.37)$$

onde ε_{FC} e ε_{FV} são as energias dos quasiníveis de Fermi da BC e da BV, respectivamente.

A partir de 2.36 e 2.37, podemos escrever a diferença entre os quasiníveis de Fermi em um ponto qualquer do semiconductor fora de equilíbrio termodinâmico:

$$\varepsilon_{FC} - \varepsilon_{FV} = kT \ln \frac{n_e n_h}{n_i^2}. \quad (2.38)$$

2.1.5 O potencial elétrico e a zona de depleção

No instante em que um semiconductor tipo N é colocado em contato com um tipo P, inicialmente há uma grande diferença de potencial químico entre os dois lados devido à diferença de concentração de portadores, mas não de potencial elétrico, pois ambos os lados são neutros (figura 12a). Essa diferença de potencial químico leva ao transporte de elétrons do lado N para o P e de buracos do P para o N através da corrente de difusão. Ao cruzar a interface, os portadores majoritários tornam-se minoritários e recombinam ao final de seu tempo de vida. Assim, próximo à interface, o lado N passa a ter um excesso de cargas positivas e o lado P de cargas negativas, causando o surgimento de uma diferença de potencial elétrico interna oposta à diferença de potencial químico. Por sua vez, a diferença de potencial elétrico leva ao movimento oposto dos portadores através da corrente de deriva. Esse processo se mantém até que a junção alcance uma condição de equilíbrio termodinâmico na qual as diferenças de potencial químico e elétrico se compensam e, portanto, as correntes de difusão e deriva têm mesma intensidade (figura 12b).

Podemos olhar a mesma situação pelo viés do nível de Fermi, já que ele representa o potencial eletroquímico, isto é, a combinação dos potenciais químico e elétrico. Antes de colocar os semicondutores em contato, as bandas de energia dos lados N e P estão alinhadas, mas o nível de Fermi do lado N é mais alto que o nível do lado P (equação

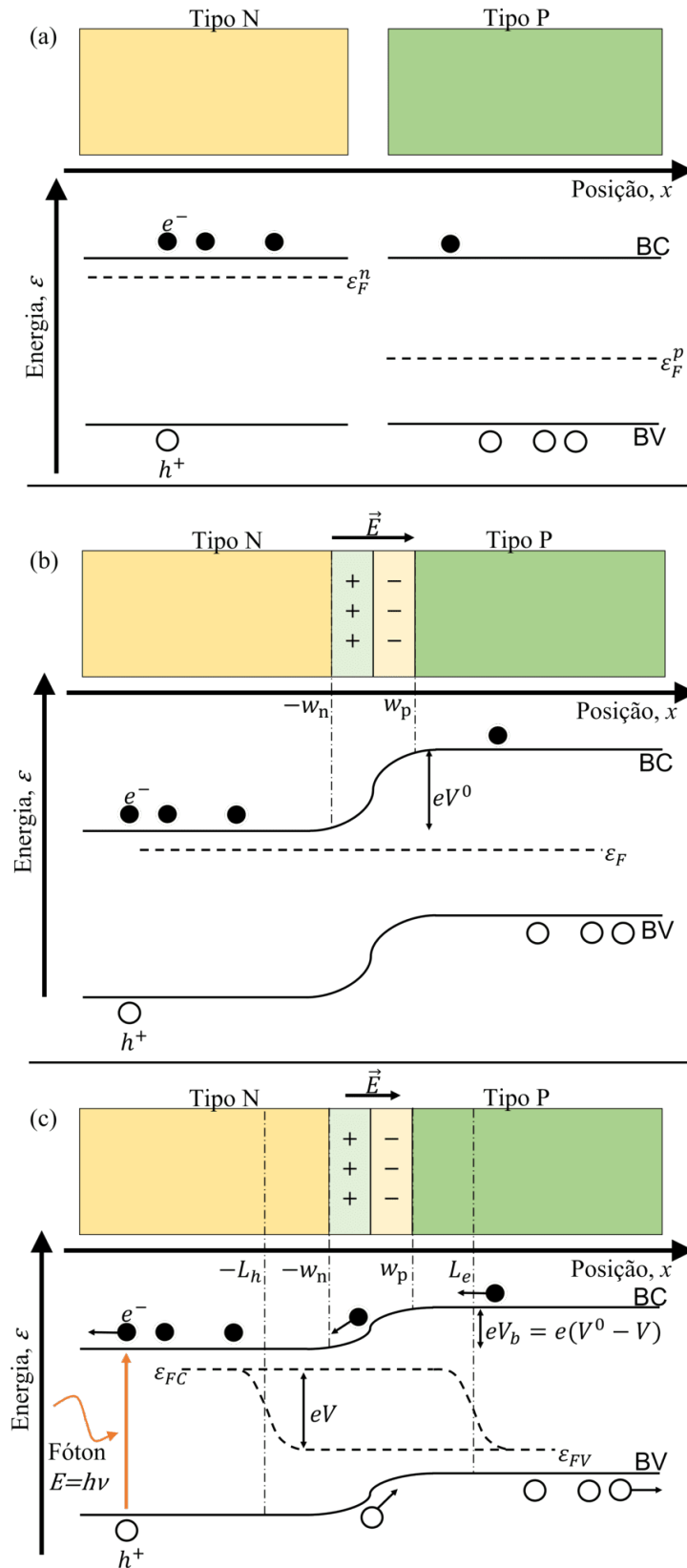


Figura 12 – Diagrama de bandas da junção PN (a) antes de os semicondutores entrarem em contato, (b) após o contato e equilíbrio térmico no escuro, (c) e com a adição de iluminação.

2.33), ou seja, existe uma diferença de potencial eletroquímico. Ao juntar os materiais, os portadores começam a fluir, e a diferença de potencial elétrico criada desloca as bandas de energia junto com os níveis de Fermi. O fluxo de portadores cessa assim que os níveis de Fermi se alinham, isto é, assim que desaparece a diferença de potencial eletroquímico (figura 12b). Isso significa que, quando o equilíbrio é alcançado, a diferença de potencial elétrico V^0 produzida na junção deve ser igual à diferença dos níveis de Fermi dos lados P e N quando estes estão isolados. Como E_f é dado por 2.33, $n_e^n \approx n_D$, $n_h^p \approx n_A$, e $n_e n_h = n_i^2$ — onde os sobrescritos representam os lados da junção — a diferença de potencial elétrico no equilíbrio termodinâmico fica

$$V^0 = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_D n_A}{n_i^2}. \quad (2.39)$$

Essa diferença de potencial elétrico (e seu respectivo campo elétrico) se estabelece na região da junção próxima à interface onde ficam as cargas positivas e negativas. A presença do campo elétrico varre todos os portadores para fora dessa região; por isso, ela é comumente chamada de *zona de depleção*. As demais regiões podem ser chamadas de *zonas quasineutras* por possuírem carga total praticamente nula. Para entender como se relacionam o tamanho da zona de depleção w e o potencial elétrico, assumamos uma junção em equilíbrio termodinâmico no escuro com lado N à esquerda e P à direita (figura 12b). A equação de Poisson relaciona w com o potencial elétrico φ através da distribuição de carga ρ ,

$$\nabla \cdot E = -\nabla^2 \varphi = \frac{\rho}{\epsilon}, \quad (2.40)$$

sendo ϵ a permissividade do material que compõe a junção. Para que essa equação diferencial tenha solução analítica, assumiremos que ρ é constante em ambos os lados da zona de depleção (figura 13),

$$\begin{aligned} \rho^n &\approx en_D & \text{para} & \quad -w_n < x \leq 0 \\ \rho^p &\approx -en_A & \text{para} & \quad 0 \leq x < w_p \end{aligned}, \quad (2.41)$$

onde w_n e w_p são as espessuras da zona de depleção dos lados N e P, respectivamente. A zona de depleção como um todo é neutra; então, a carga do lado N ($Q_n = \rho^n w_n$) deve ser igual à do lado P ($Q_p = -\rho^p w_p$) em módulo, logo

$$w_p = \frac{n_D}{n_A} w_n, \quad (2.42)$$

Portanto, a espessura total é

$$w = w_n + w_p = \left(1 + \frac{n_D}{n_A}\right) w_n. \quad (2.43)$$

Fora da zona de depleção, $\rho = 0$. Logo, por 2.40, o campo elétrico é nulo e o potencial é constante. Se chamarmos o potencial do lado N de φ^n e o potencial do lado P de φ^p ,

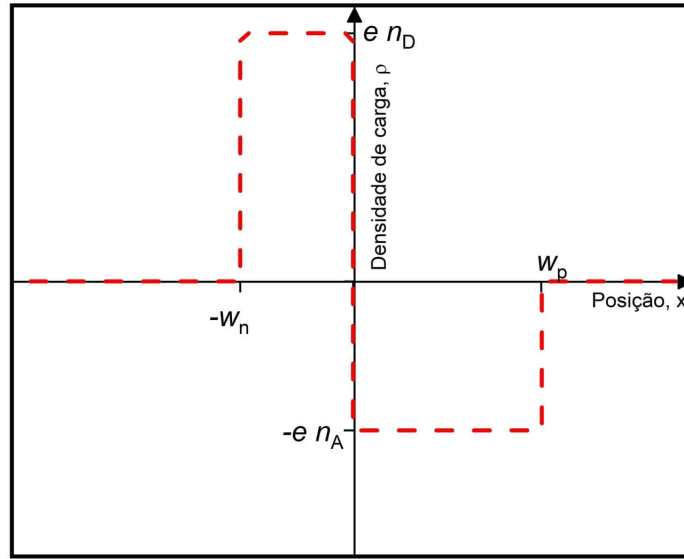


Figura 13 – Densidade de portadores em função da posição. Por simplicidade, assumimos uma distribuição de carga uniforme na zona de depleção e nula fora dela.

as condições de contorno da zona de depleção serão $\varphi(-w_n) = \varphi^n$ e $\varphi(w_p) = \varphi^p$. Assim, integrando 2.40 nos intervalos $(-w_n < x < 0)$ e $(0 < x < w_p)$ teremos, respectivamente,

$$\varphi_n(x) = -\frac{en_D}{2\epsilon} (x + w_n)^2 + \varphi^n, \quad (2.44)$$

$$\varphi_p(x) = \frac{en_A}{2\epsilon} (x - w_p)^2 + \varphi^p. \quad (2.45)$$

Por definição, a diferença de potencial elétrico é a diferença entre essas duas expressões,

$$V^0 = \varphi^n - \varphi^p = \frac{e}{2\epsilon} (n_D w_n^2 + n_A w_p^2), \quad (2.46)$$

e já está dado por 2.39. Por fim, com 2.42, 2.43 e 2.46, podemos escrever w em função da diferença de potencial,

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon V^0}{e} \frac{n_A + n_D}{n_A n_D}}. \quad (2.47)$$

Utilizando valores típicos de dopagem (10^{16} – 10^{19} cm^{-3}), permissividade elétrica relativa (10^1) e diferença de potencial (10^0 V) em 2.47, obtém-se uma espessura da ordem de apenas 10^{-1} μm , um valor bastante pequeno comparado à espessura das células solares de silício monocristalino (10^2 μm).

2.1.6 A curva característica de corrente–tensão

Imaginemos agora que o lado N seja iluminado, gerando mais portadores. O campo elétrico interno atua movendo os portadores minoritários para o outro lado da junção, aumentando a corrente de deriva e, portanto, criando uma corrente total não nula. Se a célula estiver conectada a um condutor perfeito — isto é, se estiver em curto-circuito —

não haverá nenhum acúmulo de carga e nem modificação no potencial elétrico. Contudo, se os portadores não conseguirem escoar rapidamente, haverá um acúmulo de elétrons no lado N e de buracos no lado P, aumentando a corrente de difusão. Por um lado, de acordo com 2.36 e 2.37, esse acúmulo resulta na separação dos quasíniveis de Fermi e, portanto, na geração de uma diferença de potencial eletroquímico. Por outro, as novas cargas negativas no lado N e positivas no P criam um campo elétrico na direção contrária ao campo inicial, diminuindo a diferença de potencial elétrico na mesma medida em que aumenta a diferença de potencial eletroquímico (figura 12c). Isso significa que a célula deve atender à condição

$$V^0 > \varepsilon_{FC} - \varepsilon_{FV}. \quad (2.48)$$

Caso contrário, a corrente de difusão compensará parcialmente a corrente de deriva, desperdiçando parte da energia que poderia ser extraída da célula.

Em média, para que um portador minoritário participe da corrente, ele deve ser gerado a uma distância da zona de depleção menor que seu comprimento de difusão L ; senão, seu tempo de vida será menor que o tempo que ele leva para encontrar o campo elétrico que o empurra para o outro lado da junção e, portanto, ele será extinto através da recombinação. Fora dessa região delimitada pelo comprimento de difusão, os portadores minoritários não sobrevivem, e a corrente é constituída por portadores majoritários. Assumindo que a espessura da zona de depleção seja desprezável⁶ comparada a L , basta somar as contribuições de um dos tipos de portadores na região $-L_h < x < L_e$ para a corrente total. Utilizando os buracos, temos

$$j = -e \int_{-L_h}^{L_e} \nabla \cdot \mathbf{j}_h dx. \quad (2.49)$$

Em estado estacionário, a densidade de portadores se mantém constante; logo, pela equação de continuidade,

$$\frac{\partial n_h}{\partial t} = G_h - R_h - \nabla \cdot \mathbf{j}_h = 0, \quad (2.50)$$

temos que

$$\nabla \cdot \mathbf{j}_h = G_h - R_h. \quad (2.51)$$

A geração total de buracos G_h pode ser dividida entre a contribuição de escuro G_h^0 e a contribuição pela iluminação G_h^L ,

$$G_h = G_h^0 + G_h^L. \quad (2.52)$$

Considerando apenas a recombinação radiativa, o termo R_h da equação de continuidade 2.50 é a equação 2.10, isto é,

$$R_h = R_h^0 \frac{n_e n_h}{n_i^2}.$$

⁶ L é da ordem de 10^1 - 10^2 μm , 2 a 3 ordens de grandeza maior que a espessura da zona de depleção.

Utilizando a relação 2.38 entre os quasíniveis de Fermi e a densidade de portadores, a recombinação fica

$$R_h = R_h^0 \exp\left(\frac{\varepsilon_{FC} - \varepsilon_{FV}}{kT}\right). \quad (2.53)$$

No equilíbrio, i.e., no escuro, geração e recombinação são iguais,

$$G_h^0 = R_h^0. \quad (2.54)$$

Com as equações 2.52–2.54, podemos reescrever a equação de continuidade 2.51,

$$\nabla \cdot \mathbf{j}_h = G_h^0 \left[1 - \exp\left(\frac{\varepsilon_{FC} - \varepsilon_{FV}}{kT}\right)\right] + G_h^L, \quad (2.55)$$

Agora, de acordo com 2.49, precisamos integrar para obter a corrente. Assim como os níveis de Fermi se alinham para redistribuir a energia livre na junção no escuro, os quasíniveis de Fermi do lado N e P na junção iluminada tendem a se alinhar — salvo o caso de haver uma resistência interna que impeça ou limite esse rearranjo da energia livre. Desse modo, o perfil dos quasíniveis de Fermi são aqueles dados na figura 12c, e a diferença de potencial eletroquímico $V = [(\varepsilon_{FC} - \varepsilon_{FV})/e]$ é constante na região delimitada pelos comprimentos de difusão, o que facilita muito a integral. Assim,

$$j(V) = eG_h^0 (L_e + L_h) \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1\right] - e \int_{-L_h}^{L_e} G_h^L dx. \quad (2.56)$$

O termo (integral) da direita é geralmente chamado de corrente de curto-circuito j_{SC} e representa a parcela da corrente total gerada pela iluminação. Note que j_{SC} é igual à corrente total quando $V = 0$, isto é,

$$j_{SC} := j(V = 0) = -e \int_{-L_h}^{L_e} G_h^L dx. \quad (2.57)$$

O integrando dessa expressão, a taxa de geração de buracos, é equivalente à recombinação de fótons que deduzimos em 2.7, portanto

$$j_{SC} = -e \int_{-L_h}^{L_e} \left[\int_0^\infty \alpha(\lambda) j_{\gamma 0} \exp[-\alpha(\lambda)x] d\lambda \right] dx. \quad (2.58)$$

Para simplificar ainda mais a expressão de j , podemos definir a corrente de saturação j_S como o módulo da corrente total da junção no escuro ($G_h^L = 0$) para $V \rightarrow -\infty$,

$$j_S = eG_h^0 (L_e + L_h). \quad (2.59)$$

Tendo em vista que a geração pode ocorrer por processos não-radiativos em células solares reais, em vez de escrever 2.59 a partir de G_h^0 , é conveniente reescrevê-la a partir do tempo de vida dos portadores, já que este é um parâmetro que embarca todos os processos que compõem a geração/recombinação real. Para tanto, utilizamos a equação 2.19 e, novamente, a igualdade entre geração e recombinação no equilíbrio,

$$R_{e,h}^0 = \sum_i R_i = \frac{n_e^p}{\tau_e} = \frac{n_h^n}{\tau_h} = G_{e,h}^0. \quad (2.60)$$

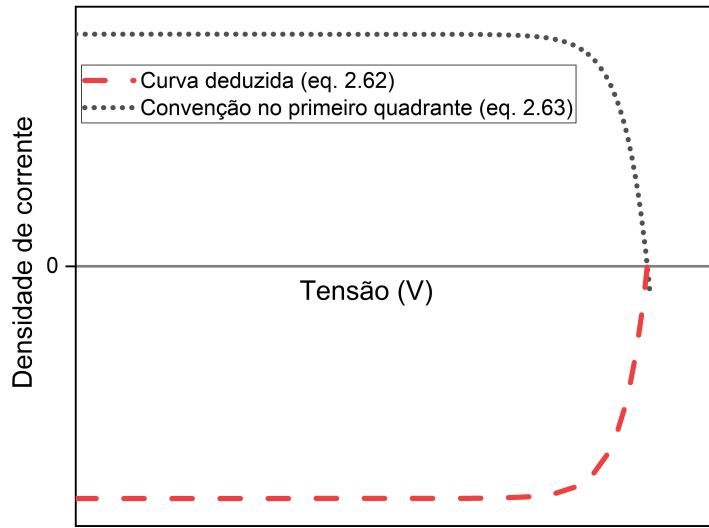


Figura 14 – Esboço da curva característica da junção PN iluminada como deduzida na equação 2.62 e pela convenção que a desloca para o primeiro quadrante (equação 2.63).

Lembrando que

$$\tau = \frac{L_e^2}{D},$$

$$n_{e,h}^{p,n} = \frac{n_i^2}{n_{A,D}},$$

a corrente de saturação fica

$$j_s = en_i^2 \left(\frac{D_e}{n_A L_e} + \frac{D_h}{n_D L_h} \right). \quad (2.61)$$

Finalmente, usando 2.58 e 2.61, podemos expressar a corrente produzida pela célula solar em função da tensão como

$$j(V) = j_s \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] + j_{SC}, \quad (2.62)$$

sendo todos os parâmetros da equação propriedades intrínsecas do material que compõe a junção PN ou da radiação eletromagnética que nela incide.

Como j_{SC} é negativo de acordo com sua definição 2.58, a curva característica fica no quarto quadrante do plano cartesiano. Por conveniência, podemos multiplicar $j(V)$ por -1 para deslocá-la para o primeiro quadrante (figura 14). Neste caso,

$$j(V) = j_{SC} - j_s \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right], \quad (2.63)$$

com j_{SC} positivo.

2.2 Células solares reais

A curva característica 2.63 é bastante útil como primeira aproximação para entender o funcionamento das junções PN iluminadas, porém não contempla muitas características

fundamentais das células solares reais que resultam em perda de performance. Nesta seção, discutiremos quais características são essas, quais estratégias podem ser utilizadas para mitigar tais perdas, e como elas influenciam na curva corrente-tensão.

2.2.1 Recombinações não radiativas

Em nossa dedução da curva de corrente-tensão da junção PN iluminada, assumimos apenas a recombinação radiativa e descartamos as não radiativas. Entretanto, todos os dispositivos reais têm, em alguma medida, recombinação Auger R_{Aug} e Shockley-Read-Hall (SRH) R_{SRH} .

A recombinação Auger [92,93] é um processo em que a energia emitida na recombinação de um elétron e um buraco é transmitida em forma de energia cinética para outro portador e, em seguida, perdida na forma de calor — ela pode ser entendida como o processo inverso da ionização por impacto (figura 15a). Como ela envolve dois elétrons e apenas um buraco, ou vice-versa, ela mantém uma relação quadrática com a densidade de um dos portadores e linear com a do outro. Assim, existem duas possibilidades de recombinação Auger,

$$R_{\text{Aug,e}} = C_{\text{Aug,e}} n_n^2 n_h, \quad (2.64)$$

$$R_{\text{Aug,h}} = C_{\text{Aug,h}} n_h^2 n_e, \quad (2.65)$$

que juntas dão a recombinação Auger total

$$R_{\text{Aug}} = n_e n_h (C_{\text{Aug,e}} n_e + C_{\text{Aug,h}} n_h), \quad (2.66)$$

onde C é uma constante de proporcionalidade chamada *coeficiente de recombinação Auger*.

Para mitigar a perda por recombinação Auger, a única possibilidade, de acordo com a equação 2.66, é reduzir a dopagem para reduzir a densidade de portadores. Porém, evidentemente, a dopagem é indispensável para gerar tensão nos terminais das células. Um compromisso pode ser encontrando dopando a célula apenas o suficiente para que ela atenda à condição 2.48. Concentrações de dopantes acima disso tendem a aumentar a recombinação Auger sem uma contraparte de incremento na tensão. Em materiais com banda proibida indireta — onde a transição de um elétron de uma banda a outra requer que ele mude de momento, como no Si — o processo de excitação/recombinação exige necessariamente o envolvimento de uma terceira partícula além do elétron e do fóton; por isso, a recombinação Auger tende a ser proporcionalmente maior. Nestes casos, evitar a dopagem excessiva é especialmente relevante.

A recombinação SRH [94] ocorre quando pares elétron-buraco são capturados por estados dentro da banda proibida trocando energia com a rede cristalina em forma

de fônons (figura 15b). No bulk do cristal, esses níveis dentro da banda proibida podem ser criados pela presença de impurezas ou defeitos. A taxa de captura dos elétrons $R_{SRH,e}$ pelos estados na BP depende essencialmente da probabilidade dos elétrons “colidirem” com a/o impureza/defeito. Um evento de captura ocorre toda vez que um dos n elétrons/cm³ com velocidade térmica v_e passa dentro da seção de choque σ_e de uma das n_t impurezas/cm³, desde que o nível dessa impureza esteja desocupado. Assim, $R_{SRH,e}$ é dado pela multiplicação de todos esses fatores:

$$R_{SRH,e} = \sigma_e v_e n_e n_t (1 - f_t), \quad (2.67)$$

sendo f_t e $(1 - f_t)$ respectivamente as probabilidades de ocupação e desocupação do nível da impureza. Analogamente, para buracos,

$$R_{SRH,h} = \sigma_h v_h n_h n_t f_t. \quad (2.68)$$

O processo inverso, isto é, a geração G_{SRH} pode ser escrita de maneira similar,

$$G_{SRH,e} = e_e n_t f_t, \quad (2.69)$$

$$G_{SRH,h} = e_h n_t (1 - f_t), \quad (2.70)$$

onde $e_{e,h}$ indica a probabilidade de emissão dos portadores.

O único parâmetro que não é explicitamente uma propriedade das impurezas/defeitos ou do material nessas equações de geração-recombinação SRH é a probabilidade de ocupação f_t . Portanto, para descrever R_{SRH} de modo geral para qualquer material, precisamos encontrar f_t em função dos demais parâmetros. Se o estado dentro da BP tem energia ε_t , sua probabilidade de ocupação *no equilíbrio termodinâmico* f_t^0 será dada pela distribuição de Fermi 2.30,

$$f_t^0 = \frac{1}{\exp[(\varepsilon_t - \varepsilon_F)/kT] + 1}. \quad (2.71)$$

Podemos igualar geração e recombinação no equilíbrio — isto é, ($R_{SRH,e} = G_{SRH,e}$) e ($R_{SRH,h} = G_{SRH,h}$) com $f_t = f_t^0$ — para relacionar as probabilidades de emissão e captura,

$$e_e = v_e \sigma_e n_{t,e}, \quad (2.72)$$

$$e_h = v_h \sigma_h n_{t,h}, \quad (2.73)$$

onde

$$n_{t,e} = N_C \exp\left(-\frac{\varepsilon_C - \varepsilon_t}{kT}\right), \quad (2.74)$$

$$n_{t,h} = N_V \exp\left(-\frac{\varepsilon_t - \varepsilon_V}{kT}\right). \quad (2.75)$$

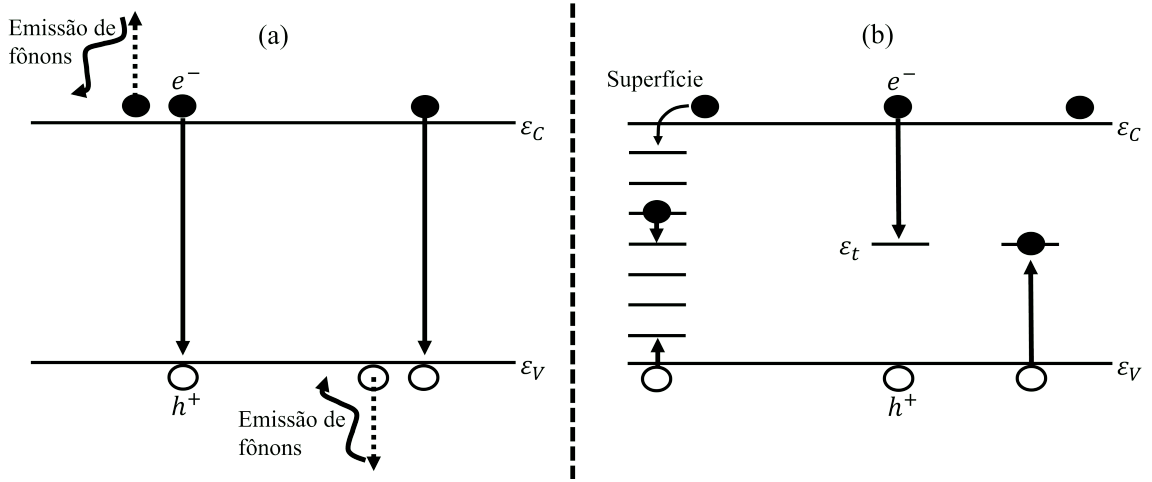


Figura 15 – (a) Ilustração da recombinação Auger. A energia emitida na aniquilação de um par elétron-buraco é transmitida para um outro portador (elétron ou buraco) e, em seguida, perdida em forma de calor para a rede cristalina. (b) Esquema da recombinação SRH. Estados dentro da BP servem como um canal de recombinação não radiativa. Primeiro, um elétron é capturado pelo nível dentro da BP ao emitir energia em forma de calor. Em seguida, o mesmo ocorre com um buraco, aniquilando um par elétron-buraco. A superfície do material possui uma enorme quantidade de estados dentro da BP resultante das ligações pendentes e, conseqüentemente, uma alta taxa de recombinação SRH.

Reescrevendo respectivamente 2.69 e 2.70 com 2.72 e 2.73,

$$R_{SRH,e} = G_{SRH,e} = v_e \sigma_e n_t N_C \exp\left(-\frac{\varepsilon_C - \varepsilon_t}{kT}\right) f_t, \quad (2.76)$$

$$R_{SRH,h} = G_{SRH,h} = v_h \sigma_h n_t N_V \exp\left(-\frac{\varepsilon_t - \varepsilon_V}{kT}\right) (1 - f_t), \quad (2.77)$$

Finalmente, fora do equilíbrio, mas em estado estacionário, a probabilidade de ocupação deve se manter constante. Isto significa que a taxa de captura líquida de elétrons ($R_{SRH,e} - G_{SRH,e}$) deve ser igual à taxa de captura líquida de buracos ($R_{SRH,h} - G_{SRH,h}$), o que nos permite alcançar nosso objetivo de calcular a probabilidade de ocupação fora de equilíbrio,

$$f_t = \frac{\sigma_e n_e + \sigma_h n_h}{\sigma_e (n_e + n_{t,e}) + \sigma_h (n_h + n_{t,h})}. \quad (2.78)$$

Com isso, e observando que $n_{t,e} n_{t,h} = n_i^2$, podemos expressar a recombinação SRH líquida em estado estacionário como

$$R_{SRH} = R_{SRH,e} - G_{SRH,e} = \frac{\sigma_e \sigma_h v_e n_t}{\sigma_e (n_e + n_{t,e}) + \sigma_h (n_h + n_{t,h})} (n_e n_h - n_i^2). \quad (2.79)$$

É conveniente reescrever a expressão definindo o tempo de vida SRH mínimo $\tau_0 = 1/(\sigma v n_t)$,

$$R_{SRH} = \frac{(n_e n_h - n_i^2)}{\tau_{n0} (n_e + n_{t,e}) + \tau_{h0} (n_h + n_{t,h})}. \quad (2.80)$$

O processo de aniquilação elétron-buraco através dos níveis na banda proibida ocorre em duas etapas: a captura do elétron seguida da captura do buraco (ou vice-versa). Consequentemente, R_{SRH} é limitado pelo mais lento dos dois processos. Pelas equações 2.67 e 2.68, isso significa que deve haver um balanço na ocupação do nível na BP para que a recombinação SRH ocorra, pois uma ocupação alta impede a captura de elétrons e uma ocupação baixa impede a captura de buracos. No limite em que o nível está plenamente ocupado ou plenamente desocupado, ele tenderá a atuar mais como um armadilha que retém um dos portadores do que como um centro de recombinação.

Outro aspecto determinante na relevância da recombinação SRH é a energia do nível dentro da BP. É fácil ver nas equações 2.76 e 2.77 que, se ε_t está próxima de ε_C , a captura de buracos é lenta; se ε_t está próxima de ε_V , a captura de elétrons é lenta. Portanto, níveis na região central da banda proibida favorecem R_{SRH} .

Um designer pouco pode fazer para combater a recombinação SRH, pois ela é resultado do processo de fabricação, que inevitavelmente produz alguns defeitos/impurezas nos materiais. Por essa razão, o aumento de perda por recombinação SRH deve ser combatido, antes de tudo, no âmbito da fabricação do dispositivo. Se a presença de defeitos estiver localizada em partes específicas do dispositivo — por exemplo, ao redor de nanoestruturas — o aumento da dopagem naquela região pode servir para ocupar totalmente os níveis na BP, inibindo R_{SRH} . Nas situações em que as impurezas/defeitos dominam os demais canais de recombinação, a perda pode ser reduzida adequando a espessura da célula ao comprimento de difusão delimitado pela recombinação SRH.

2.2.2 Recombinação de superfície e seletividade de contatos

As superfícies das células solares possuem dois mecanismos que podem acarretar na aniquilação de portadores. O primeiro é a presença de ligações pendentes que decorrem da quebra de simetria do cristal, isto é, do fato de que os átomos presentes na superfície não possuem vizinhos suficientes com os quais ligar todos os seus elétrons de valência. Isso tende a criar numerosos estados na BP, permitindo a fácil recombinação entre elétrons e buracos (figura 15b). Uma solução para este problema é formar, na superfície do dispositivo, uma camada cuja estrutura atômica seja compatível com a estrutura cristalina da junção, de modo que as ligações pendentes da célula sejam supridas por ligações com os átomos da nova camada, fenômeno chamado de *passivação*. Naturalmente, esse revestimento deve ser transparente; caso contrário, o problema de perda de portadores fotogerados próximo à superfície não desaparecerá, mas passará a ocorrer na nova camada. Por ser transparente, esse revestimento costuma ser chamado de *janela*.

O segundo mecanismo é a ausência de seletividade intrínseca nos contatos. Nas células solares, a corrente tem um sentido bem estabelecido: os contatos devem coletar apenas os portadores majoritários, elétrons no lado N e buracos no lado P. Como os contatos

não são necessariamente seletivos, quando um par elétron-buraco é gerado próximo à superfície, o portador minoritário pode ser indesejadamente coletado, acarretando em desperdício de energia. Essa perda pode ser mitigada diminuindo a quantidade de portadores minoritários próximos à superfície. Para tanto, basta inserir uma camada fina tipo N altamente dopada (camada N^+) na extremidade do lado N e uma camada fina tipo P altamente dopada (camada P^+) na extremidade do lado P, pois a maior concentração de dopantes implica em menor densidade de portadores minoritários. Essas camadas N^+ e P^+ são geralmente chamadas de *camada de campo retrodifusor traseira/frontal* em alusão ao fato de que sua presença cria um campo elétrico nas interfaces N/N^+ e P/P^+ análogo àquele presente na zona de depleção da junção PN.

É importante observar que as camadas de campo retrodifusor não lidam apenas com a seletividade dos contatos, mas também mitigam a recombinação de superfície ao afastar os portadores minoritários. De fato, as janelas podem ser (e geralmente são) camadas de campo retrodifusor, bastando, para tanto, que sejam altamente dopadas.

2.2.3 Reflexão de superfície e sombreamento

As equações de Maxwell do eletromagnetismo impõem condições de contorno para os campos elétrico e magnético de uma onda que incide na interface entre dois meios [95]. Para que essas condições sejam satisfeitas, tal interface pode refletir uma parte da radiação incidente. O percentual de radiação refletida, a *reflectância*, depende dos índices de refração dos meios e do ângulo de incidência da radiação [95]. No caso particular da radiação solar incidindo sobre uma interface ar-semicondutor, a reflectância tende a ser da ordem de dezenas de pontos percentuais, uma perda muito significativa que afeta principalmente a corrente de curto-circuito das células solares — a reflectância diminui $j_{\gamma 0}$ na equação 2.58.

Uma alternativa simples para esse problema é criar microestruturas na superfície do dispositivo através de corrosão química, processo conhecido por *texturização* [96]. Como consequência, os raios incidentes sofrem múltiplos processos de reflexão em vez de um único, reduzindo a reflectância total (figura 16a). Naturalmente, essa técnica não é viável em células com espessura da ordem de microns.

Uma outra possibilidade, aplicável inclusive à células finas, é depositar filmes finos capazes de criar condições de interferência que desfavoreçam a reflexão. Se a célula tem um filme fino transparente em sua superfície, as condições de interface decorrentes das equações de Maxwell deverão ser aplicadas nas superfícies ar-filme e filme-célula. Neste caso, a reflectância total será um resultado da interferência destes múltiplos processos de reflexão-transmissão (figura 16b) e pode ser muito reduzida se a espessura e o índice de refração do filme forem apropriadamente escolhidos [97]. Por essa razão, esse tipo de filme é chamado de *revestimento antirreflexo* (RAR).

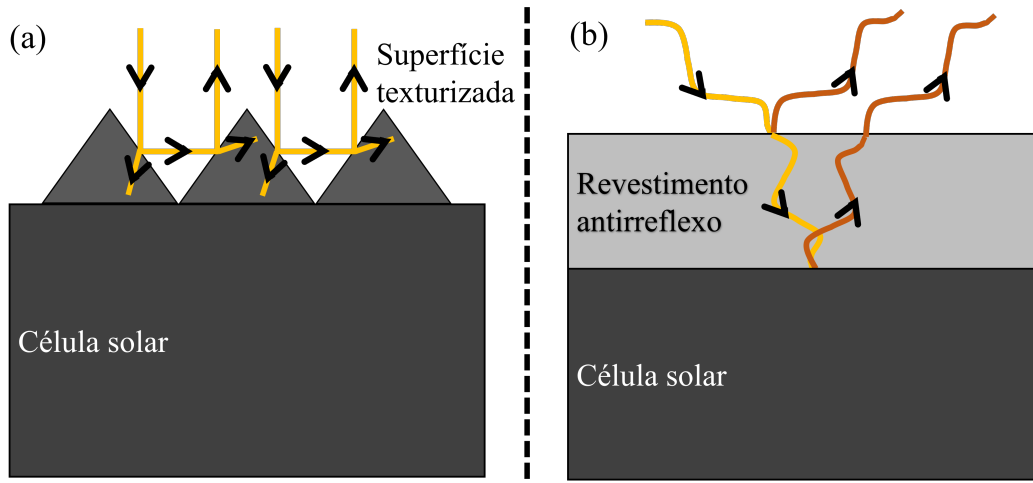


Figura 16 – (a) Esquema da radiação incidente refletindo múltiplas vezes em uma superfície texturizada. (b) O revestimento antirreflexo (RAR) faz com que a radiação seja refletida por múltiplas interfaces diferentes. Dependendo das espessuras e dos índices de refração das camadas que compõem o RAR a interferência entre as múltiplas reflexões pode resultar em uma drástica diminuição da reflexão total.

O tipo mais comum de RAR é conhecido como *quarto de onda*. Seu princípio de funcionamento consiste em fazer a espessura óptica do revestimento ser igual a exatamente um quarto do comprimento da onda λ_0 cuja reflexão se pretende minimizar. Deste modo, uma onda com incidência normal que atravesse a interface ar-filme e reflita na interface filme-célula terá percorrido exatamente meio comprimento de onda até regressar à interface ar-filme e, portanto, terá fase invertida em relação a uma onda refletida na interface ar-filme. Matematicamente, a condição de quarto de onda se expressa como

$$n_1 t = \frac{\lambda_0}{4}, \quad (2.81)$$

onde n_1 é o índice de refração do filme (RAR). É possível mostrar que, na condição de quarto de onda, a reflectância é exatamente nula se n_1 for a média geométrica entre o índice de refração n_0 do meio de incidência (ar) e do meio de transmissão n_2 (célula solar), isto é,

$$n_1 = \sqrt{n_0 n_2}. \quad (2.82)$$

Contudo, a reflexão será nula somente em λ_0 . Para que a reflectância seja baixa em uma larga região espectral, em vez de um único ponto, é necessário construir o RAR com múltiplas camadas.

A perda de radiação na superfície também ocorre devido aos contatos frontais, pois os metais têm transmitância praticamente nula na região espectral de interesse das células solares, especialmente no visível. Desse ponto de vista, a área superficial ocupada pelos contatos deve ser tão pequena quanto possível para reduzir o sombreamento sobre o dispositivo. Contudo, tendo em vista que a resistência é inversamente proporcional à

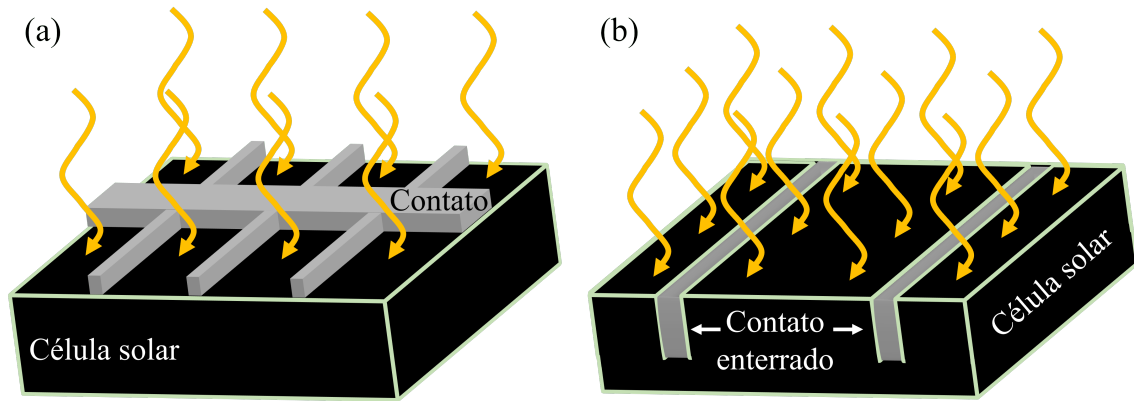


Figura 17 – (a) O contato superior não pode ser grande demais para não causar sombreamento excessivo, nem pequeno demais para não permitir boa condutividade. Ademais, o contato deve estar espalhado na superfície para que os portadores fotogerados não tenham que viajar grandes distâncias laterais até alcançar a interface metal-semicondutor. Disso resulta essa geometria de contatos típica em forma de H. (b) Em células grossas, o contato pode ser enterrado para diminuir o sombreamento na superfície sem que haja um aumento de perdas resistivas.

área dos contatos, esta precisa ser suficientemente grande para não atrapalhar a condução de eletricidade e causar perdas resistivas. Assim, um compromisso entre o sombreamento causado pelos contatos e sua condutividade deve ser encontrado (figura 17a). Em alguns casos, é possível se valer da estratégia engenhosa de produzir ranhuras na superfície da célula e posicionar os contatos dentro delas (figura 17b). Isso pode reduzir a área de sombreamento por um fator dez sem um aumento correspondente de resistência [98]. Evidentemente, esse tipo de estrutura, chamada de *contato enterrado*, não pode ser aplicada em células solares finas (espessura $\lesssim 100 \mu\text{m}$).

2.2.4 Resistências e circuito equivalente

Nas células solares, a interface entre os semicondutores e os contatos metálicos deve ter comportamento ôhmico, isto é, deve permitir a passagem livre dos portadores majoritários. Os fundamentos teóricos das junções semicondutor-metal são essencialmente os mesmos das junções entre semicondutores [99]. Quando um metal e um semicondutor são colocados em contato, seus níveis de Fermi se alinham através da passagem de portadores de um material para o outro. Se o metal tiver um nível de Fermi $\varepsilon_{F,m}$ mais alto que o do semicondutor $\varepsilon_{F,s}$, elétrons passarão do metal para o semicondutor, causando acúmulo de cargas negativas no semicondutor. No metal, devido à sua alta concentração de elétrons, a carga se acumula apenas na interface. Consequentemente, surge uma diferença de potencial elétrico que flexiona as bandas do semicondutor para baixo até que os níveis de Fermi se alinhem. Neste caso, os elétrons podem fluir livremente do semicondutor para o metal, fazendo deste um bom contato tipo N. Analogamente, se o metal tiver um nível de Fermi

$\varepsilon_{F,m}$ mais baixo que o do semicondutor $\varepsilon_{F,s}$, as imediações da interface no semicondutor terão um acúmulo de buracos e uma depleção de elétrons, as bandas do semicondutor serão flexionadas para cima, e o metal será um bom contato tipo P (figura 18a e 18b). Neste cenário, a barreira de potencial que os portadores encontram chama-se *barreira Schottky*.

A diferença entre a energia que o elétron tem ao se desprender do sólido (energia do vácuo) e a energia de Fermi é chamada de *função trabalho* W . Assim, a comparação $\varepsilon_{F,m} > \varepsilon_{F,s}$ é equivalente a $W_m < W_s$ e vice-versa. Portanto, podemos dizer que metais que atendem à condição $W_m < W_s$ tendem a fazer bons contatos tipo N e metais que atendem à condição $W_m > W_s$ tendem a fazer bons contatos tipo P. Esse esclarecimento é relevante, pois é praxe descrever os metais através da função trabalho, e não do nível de Fermi. Precisamos dizer que o verbo “tender” não foi usado por acaso. Em muitos casos reais, a flexão das bandas do semicondutor mostra-se pouco dependente das funções trabalho devido a presença de estados de superfície no semicondutor, que se tornam carregados quando os dois materiais são colocados em contatos. Esses estados de superfície em conjunto com o acúmulo de carga superficial no metal forma uma camada de dipolo — e, portanto, uma diferença de potencial — que os portadores precisam superar para atravessar a interface metal-semicondutor. Por isso, o desenvolvimento de contatos ôhmicos para dispositivos semicondutores tende a ser um processo bem mais complexo do que a simples escolha de metais com funções trabalho apropriadas. Frequentemente, tal desenvolvimento requer estudos empíricos de como a interface metal-semicondutor se comporta mediante a recozimentos rápidos a temperaturas de centenas de graus Celsius que causam a difusão do metal no semicondutor para suprimir as barreiras Schottky.

Ainda sobre a interface metal-semicondutor, há uma estratégia que permite utilizar metais com $W_m > W_s$ para fazer contatos tipo N e vice-versa. Para tanto, é necessário dopar o semicondutor fortemente próximo à superfície [100]. Neste caso, devido à alta densidade de portadores, a carga transmitida do semicondutor para o metal virá de uma região bem próxima à interface, fazendo com que a flexão das bandas seja muito mais intensa, isto é, ocorra em uma distância muito menor (figura 18c). Se essa distância for suficientemente curta, isto é, se a dopagem for suficiente alta, os elétrons conseguirão tunelar facilmente através da barreira de potencial elétrico, e o contato será eficiente em coletar portadores majoritários.

Independentemente da estratégia utilizada, os contatos nunca terão resistência desprezável devido à limitação de sua área imposta pelo sombreamento. Logo, uma descrição adequada das células solares requer um modelo que inclua as perdas resistivas. A equação 2.62 da curva característica da junção PN iluminada é idêntica à soma da curva característica de um diodo mais o termo j_{SC} , que representa a corrente gerada pela radiação solar. Isso não é surpreendente dado que uma junção PN no escuro é de fato um diodo. Assim, é intuitivo pensar na curva corrente-tensão da célula solar como sendo a

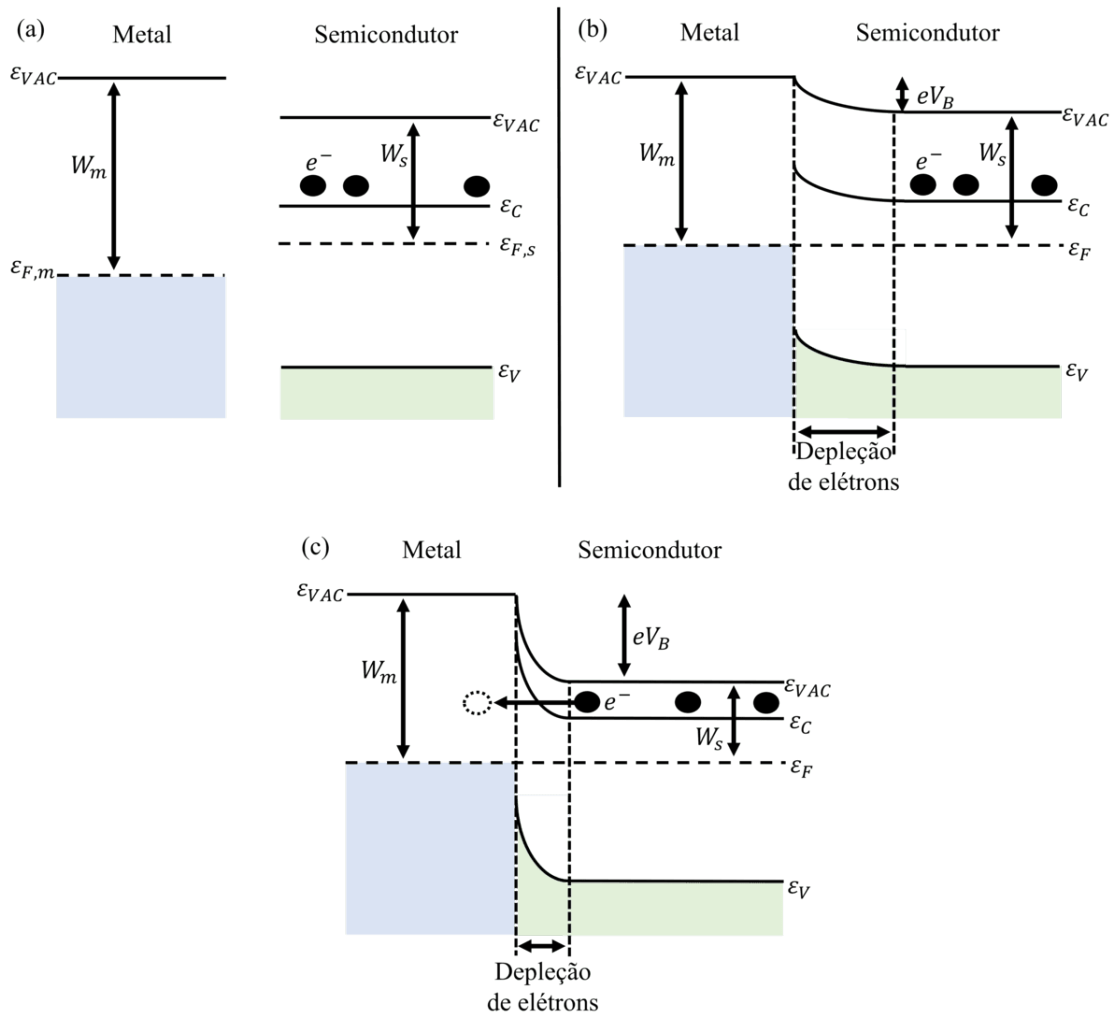


Figura 18 – Ilustração da estrutura de bandas de uma interface metal-semicondutor, sendo a função trabalho do metal maior que a função trabalho do semicondutor. (a) Sistema antes de ser colocado em contato. (b) Sistema colocado em contato. Os níveis de Fermi se alinham, causando o surgimento de uma barreira de potencial que impede a passagem de elétrons e permite a de buracos. (c) Se a dopagem for suficientemente alta, a barreira de potencial será tão estreita que os elétrons poderão tunelar do semicondutor para o metal.

curva de um circuito equivalente formado por um diodo em paralelo com uma fonte de corrente.

Dentro dessa representação, chamada de *modelo de diodo*, a resistência dos contatos pode ser adicionada ao circuito equivalente como um resistor em série com o diodo e a fonte de corrente. Neste caso, a tensão produzida pela célula é a tensão V que ela fornece ao circuito externo mais a tensão $V_R = jR_S$ consumida na resistência R_S . Assim, a equação de diodo com resistor em série fica

$$j(V) = j_{SC} - j_s \left[\exp \left(\frac{e(V + jR_S)}{kT} \right) - 1 \right]. \quad (2.83)$$

É importante notar que, para que a corrente dessa equação seja dada por unidade de área, isto é, para que j seja a densidade de corrente, a resistência deve ser dada em unidades de resistência vezes área. A unidade usual para j é mA/cm². Para R_S , é Ohm cm².

As células solares também podem desperdiçar energia através de mecanismos que permitam a fuga de corrente. Um exemplo disso são imperfeições de fabricação que criam um caminho para que a corrente passe pela superfície do dispositivo em vez de passar pelo circuito externo. No circuito equivalente, este tipo de perda pode ser representada adicionando um resistor de resistência R_P em paralelo com o diodo (figura 19). Neste caso, a corrente j que a célula fornece é a corrente que ela produz menos a corrente $j_P = (V - jR_S)/R_P$ que passa pelo resistor paralelo,

$$j(V) = j_L - j_s \left[\exp \left(\frac{e(V + jR_S)}{kT} \right) - 1 \right] - \frac{V + jR_S}{R_P}. \quad (2.84)$$

Como esperado, essa expressão se reduz à equação de diodo simples 2.63 no limite $R_S \rightarrow 0$ e $R_P \rightarrow \infty$. Devido à existência de R_S , a corrente gerada através da iluminação (equação 2.57) deixa de ser a máxima corrente que a célula pode fornecer, isto é, deixa de ser a corrente de curto-circuito. Por isso, a notação j_{SC} , onde o índice SC indicava curto-circuito (do inglês *short-circuit*), foi substituída por j_L , chamada de *corrente de iluminação*.

Um último detalhe importante, não contemplado em nenhuma das equações de diodo apresentadas, é o tipo de recombinação que ocorre no dispositivo. Na dedução da equação 2.62 de diodo iluminado, assumimos apenas a presença de recombinação radiativa limitada pela densidade de portadores minoritários. Contudo, nem sempre a densidade de portadores minoritários é o fator limitante, e outros canais de recombinação são em geral não desprezáveis. Uma maneira comum de incluir os demais canais de recombinação na equação do diodo é adicionar um *fator de idealidade* n na exponencial,

$$j(V) = j_L - j_s \left[\exp \left(\frac{e(V + jR_S)}{nkT} \right) - 1 \right] - \frac{V + jR_S}{R_P}, \quad (2.85)$$

já que essa exponencial provém do termo de recombinação da equação de continuidade, onde assumimos apenas recombinação radiativa dominada por portadores minoritários.

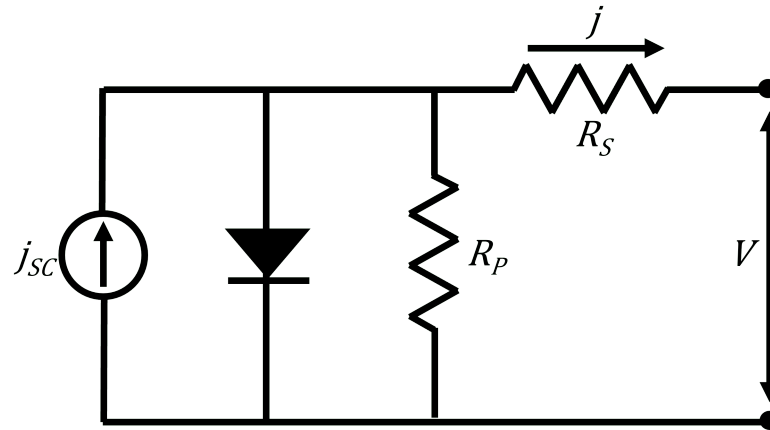


Figura 19 – As células solares podem ser representadas por um circuito equivalente formado inicialmente por uma fonte de corrente em paralelo com um diodo. Perdas resistivas podem ser representadas com a adição de um resistor em série. Perdas por corrente de fuga podem ser representadas com a adição de um resistor em paralelo. Os terminais onde recai a tensão V indicam o circuito externo que a célula solar alimenta.

Quando essa premissa é satisfatória, $n \sim 1$, mas se outros mecanismos de recombinação forem relevantes, então $n \approx 1$ [101]. Na prática, a inserção de n na equação pode ser insuficiente, pois a recombinação é frequentemente uma função complexa da densidade de portadores que pode variar com a tensão [102]. Neste caso, como n fica geralmente entre 1 e 2, uma opção é considerar que o diodo do circuito equivalente na figura 19 é na verdade composto por 2 diodos em paralelo, um com $n = 1$ e outro com $n = 2$, isto é

$$j(V) = j_L - j_{s1} \left[\exp\left(\frac{e(V + jR_S)}{kT}\right) - 1 \right] - j_{s2} \left[\exp\left(\frac{e(V + jR_S)}{2kT}\right) - 1 \right] - \frac{V + jR_S}{R_P}. \quad (2.86)$$

Essa equação é conhecida como *equação de diodo duplo*.

2.2.5 Figuras de mérito

A curva de corrente-tensão dada pela equação 2.84 está esboçada na figura 20. Cada um dos mecanismos de perda previamente discutidos nesta seção está relacionado com diferentes características dessa curva. Dentre essas características, a mais importante é a eficiência de conversão η , pois ela engloba todas as demais. A eficiência de conversão é, por definição, a razão entre a potência máxima $P_{\text{máx}}$ que se pode extrair da célula solar e a potência solar P_{in} nela incidente,

$$\eta = \frac{P_{\text{máx}}}{P_{\text{in}}}. \quad (2.87)$$

Sendo a potência elétrica $P = IV$, onde I é a corrente, a potência por unidade de área fornecida pela célula pode ser calculada multiplicando a curva característica pela tensão

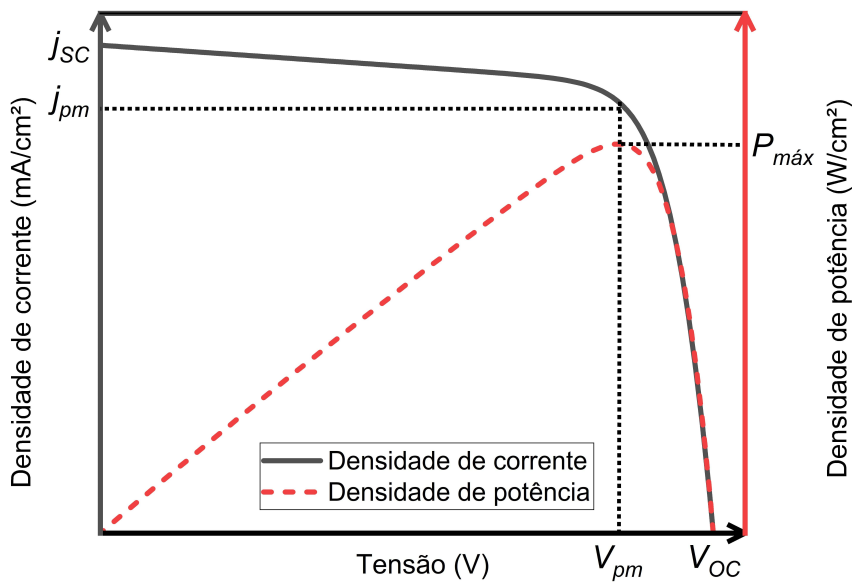


Figura 20 – Curva característica e curva de potência de uma célula solar. A potência fornecida pela célula depende da tensão nos seus terminais. O ponto de potência máxima requer um compromisso entre a corrente e a tensão fornecidas.

(figura 20). A máxima potência que o dispositivo pode fornecer se dá no ponto em que há um compromisso entre a corrente e a tensão fornecidas. É conveniente utilizar o ponto de potência máxima para definir o fator de preenchimento FF ,

$$FF = \frac{P_{\text{máx}}}{j_{\text{SC}}V_{\text{OC}}} = \frac{j_{\text{pm}}V_{\text{pm}}}{j_{\text{SC}}V_{\text{OC}}}, \quad (2.88)$$

onde j_{pm} e V_{pm} são a corrente e a tensão do ponto de potência máxima. j_{SC} , denominada *corrente de curto-circuito*, é a corrente em $V = 0$ e, portanto, é a maior corrente que a célula é capaz de produzir. V_{OC} , denominada *tensão de circuito-aberto*, é a tensão para $j = 0$ e, portanto, é a maior tensão que a célula é capaz de produzir. Graficamente (figura 21), o numerador de FF é a área do retângulo de lados j_{pm} e V_{pm} , e o denominador é a área do retângulo de lados j_{SC} e V_{OC} . Quanto mais j_{pm} e V_{pm} se distanciam, respectivamente, de j_{SC} e V_{OC} , menor o FF . Assim, o fator de preenchimento pode ser entendido como uma medida percentual de quão retangular é a curva característica.

A partir de FF , podemos reescrever η como

$$\eta = \frac{j_{\text{SC}}V_{\text{OC}}FF}{P_{\text{in}}}, \quad (2.89)$$

expressão mais conveniente que a equação 2.87, pois deixa explícita a dependência da eficiência de conversão com j_{SC} , V_{OC} e FF , parâmetros que, como veremos agora, servem de figuras de mérito para as células solares.

Se a resistência interna R_S for pequena, $j_{\text{SC}} \approx j_L$ — isto é, j_{SC} tem uma forte correlação positiva com a capacidade do dispositivo de converter fótons em corrente. Portanto, a densidade de corrente de curto-circuito depende dos mecanismos que alteram a

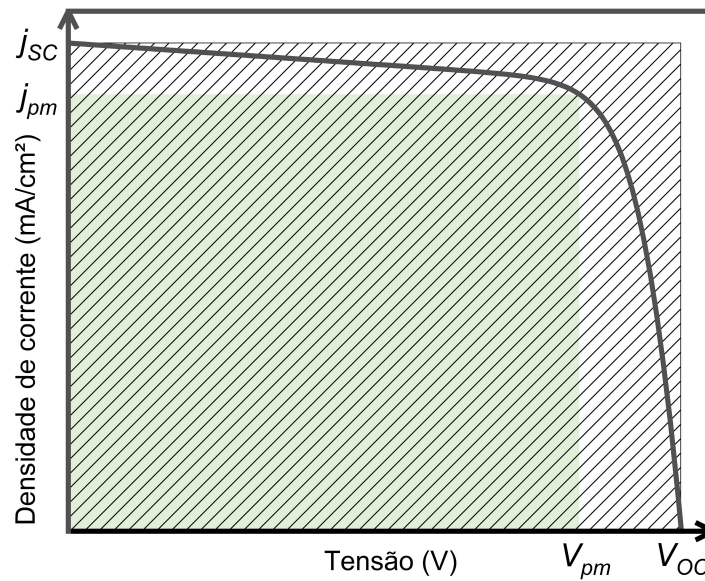


Figura 21 – Ilustração gráfica do fator de preenchimento FF . O retângulo hachurado é o denominador de FF . O retângulo verde claro é o numerador. Quanto mais arredonda é a curva — ou, equivalentemente, quanto menos retangular ela for — menor é a razão entre o retângulo verde claro e o retângulo hachurado.

absorção — sombreamento, texturização, RAR, etc. — e da probabilidade dos portadores gerados serem transportados até os contatos apropriados. Essa probabilidade de coleta se relaciona com as camadas de campo retrodifusor, a qualidade cristalina, a seletividade dos contatos, etc.

Se R_P for suficientemente grande, a tensão de circuito aberto pode ser escrita a partir da equação 2.84 como

$$V_{OC} \approx \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{j_L}{j_S} + 1 \right). \quad (2.90)$$

Salvo o caso de comparações entre dispositivos de natureza totalmente diferente, a corrente de iluminação j_L dificilmente varia de ordem de grandeza. Já a corrente de saturação j_S pode variar várias ordens de grandeza, pois, pela equação 2.61, depende do comprimento de difusão — parâmetro sensível associado à recombinação. Assim, V_{OC} está relacionado com a absorção, mas é, sobretudo, um bom indicador da intensidade da recombinação não radiativa, com a qual possui uma relação negativa — um aumento de recombinação acarreta em diminuição da V_{OC} .

A perda de corrente devido a R_S altera a inclinação da curva característica. Seu efeito é mais proeminente quando a célula produz pouca corrente, isto é, próximo a V_{OC} . A perda de tensão devido a R_P também altera a inclinação da curva característica, mas seu efeito é mais proeminente na região de baixa tensão, próximo a j_{SC} . Consequentemente, esses dois parâmetros influenciam na posição do ponto de máxima potência e, portanto, no valor de FF (figura 22). Deste modo, o fator de preenchimento é uma figura de mérito que

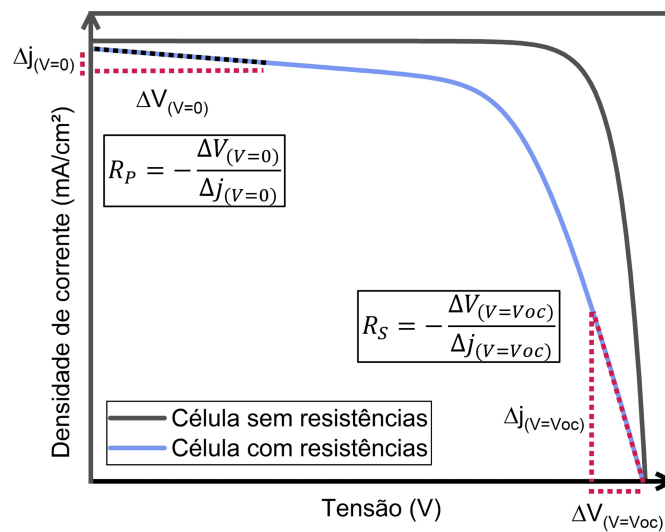


Figura 22 – Curvas corrente-tensão de uma célula sem e com resistências ideais. A resistência em série diminui a inclinação da curva próximo a $V = V_{OC}$. A resistência em paralelo aumenta a inclinação da curva próximo a $V = 0$. É possível mostrar que R_S é o contrário do inverso da derivada em $V = V_{OC}$, e que R_P é o contrário do inverso da derivada em $V = 0$. Com as perdas nas resistências, a curva fica com um aspecto arredondado, isto é, há uma diminuição do fator de preenchimento FF .

indica principalmente as perdas resistiva e de corrente de fuga. Ainda que a eficiência de conversão seja a figura de mérito de maior importância, vimos que os demais parâmetros da curva característica são essenciais para identificar as principais falhas de design e/ou fabricação do dispositivo, e o que fazer para saná-las.

2.3 Limite de Shockley-Queisser

Após o advento da célula de Chapin, Fuller e Pearson em 1954, o interesse pelas células solares cresceu rapidamente, impulsionando as pesquisas no assunto. Como consequência, a eficiência dos dispositivos mais do que dobrou ao fim da década de 1950 [45]. Naturalmente, esse aumento de performance em um curto intervalo de tempo suscitou questionamentos a respeito do quão longe poderia chegar a eficiência das células solares. As primeiras tentativas de encontrar-se um limite de eficiência para esses dispositivos matematicamente foram de natureza semi-empírica [45, 103, 104], tentando contabilizar todos os mecanismos de geração e perda de energia que atuam nas células solares reais — de maneira semelhante ao que fizemos na seção 2.1. Essas abordagens, contudo, não podem estabelecer um limite de fato superior, pois utilizam-se de parâmetros reais dos materiais tais como tempo de vida, coeficiente de difusão, etc.

Para lidar com esse entrave, em 1960, William Shockley e Hans J. Queisser calcularam um limite de eficiência verdadeiramente superior para células solares de junção

única utilizando o *princípio de balanço detalhado*. Esse limite é comumente conhecido por *limite de Shockley-Queisser* ou *limite de balanço detalhado* [105]. Em síntese, o princípio de balanço detalhado afirma que todos os processos elementares de um sistema dinâmico têm sua contraparte inversa e, no equilíbrio, as taxas dos processos direto e inverso são iguais [106].

A existência de processos inversos significa que, se a célula gera portadores através da absorção de radiação, ela necessariamente emite radiação através da recombinação dos portadores, portanto a recombinação radiativa jamais pode ser descartada. A igualdade entre processos diretos e reversos no equilíbrio implica algo que já mencionamos na seção 2.1; que a recombinação é igual à geração quando a célula solar está no escuro. Partindo dessa compreensão, Shockley e Queisser adotaram quatro premissas sobre as células solares que garantem um limite superior:

1. **Recombinação e geração apenas radiativas.** De acordo com a equação 2.20, quanto mais canais de aniquilação de portadores há na célula, maior a perda por recombinação (menor o tempo de vida). Assim, o limite de performance exige que só haja um tipo de recombinação e, pelo princípio de balanço detalhado, essa recombinação tem de ser radiativa.
2. **Reflectância nula.** Nenhum fóton é desperdiçado por reflexão na superfície do dispositivo.
3. **Absorção perfeita acima da banda proibida.** Os semicondutores que compõem a célula, evidentemente, não podem absorver fótons com energia menor que a banda proibida. Neste caso, um limite superior significa que todos os fótons com energia maior que a banda proibida são absorvidos.
4. **Condutividade perfeita.** Perdas resistivas são desprezáveis e a mobilidade é infinita.

Naturalmente, o limite a ser estabelecido não pode valer para qualquer tipo de dispositivo atuando em quaisquer condições de temperatura e iluminação. Por esse motivo, a versão do limite de Shockley-Queisser que apresentaremos supõe:

5. **Junção única.** A célula solar não tem múltiplas junções acopladas; logo, só possui uma banda proibida.
6. **Geometria plana.** O dispositivo é plano e fino, tem faces superior e inferior de área A e, portanto, área total $2A$. Isso significa que ele emite radiação por uma área que é o dobro daquela pela qual ele absorve radiação.
7. **Um par elétron-buraco por fóton.** A ionização por impacto — processo em que um portador é excitado pela colisão com outro portador — é desprezada.

- 8. Ausência de concentrador solar.** Nenhum dispositivo óptico é utilizado para amplificar a intensidade da radiação solar incidente na célula.
- 9. O Sol é um corpo negro a 6000 K.** O espectro de radiação incidindo na célula solar é determinado pela lei do corpo negro de Planck com $T = 6000$ K.
- 10. Banho térmico a 300 K.** A célula se mantém a 300 K enquanto opera.

A dedução do limite de Shockley-Queisser parte do mesmo ponto de onde começamos a dedução da curva característica da junção PN, isto é, a equação de continuidade em condição estacionária:

$$G_T - R_T = \frac{I}{e}, \quad (2.91)$$

onde G_T , R_T e I são a geração, a recombinação e a corrente totais no dispositivo. O limite de balanço detalhado diz que a recombinação é estritamente radiativa, dada pela equação 2.53,

$$R = R_0 \exp\left(\frac{V}{kT_c}\right), \quad (2.92)$$

onde T_c é temperatura da célula solar e R_0 é a recombinação de equilíbrio termodinâmico para essa temperatura. Pelo princípio de balanço detalhado, assumindo incidência normal, podemos calcular R_0 como a radiação que a célula absorve quando está em equilíbrio termodinâmico com um corpo negro a 300 K, valor dado pela integral da lei de Planck acima da banda proibida ε_G vezes a área total do dispositivo:

$$R_0 = 2A \frac{2\pi}{c^2} \int_{\varepsilon_G}^{\infty} \frac{\nu^2}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT_c}\right) - 1} d\nu, \quad (2.93)$$

onde c é a velocidade da luz e ν é a frequência do fóton.

Por causa do ângulo sólido entre o Sol e o dispositivo, apenas uma parcela f_w da radiação emitida pelo primeiro alcança o segundo. Essa parcela é a razão entre a área da superfície solar e da superfície da esfera determinada pela distância Sol-célula. Portanto,

$$f_w = \frac{4\pi R_{\text{Sol}}^2}{4\pi D_{\text{Terra-Sol}}^2} = \left(\frac{R_{\text{Sol}}}{D_{\text{Terra-Sol}}}\right)^2 = \left(\frac{6.96 \cdot 10^8 \text{ m}}{1.496 \cdot 10^{11} \text{ m}}\right)^2 = 2.16 \cdot 10^{-5}. \quad (2.94)$$

Além disso, durante sua operação, somente uma das faces da célula solar fica exposta ao Sol. Deste modo, a geração radiativa G pode ser escrita de maneira análoga a R_0 trocando $2A$ por A e adicionando o fator f_w ,

$$G = Af_w \frac{2\pi}{c^2} \int_{\varepsilon_G}^{\infty} \frac{\nu^2}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT_S}\right) - 1} d\nu, \quad (2.95)$$

onde T_S é a temperatura do Sol.

Utilizando 2.92, 2.93 e 2.95, temos

$$I = e \left[G - R_0 \exp\left(\frac{V}{kT_c}\right) \right]. \quad (2.96)$$

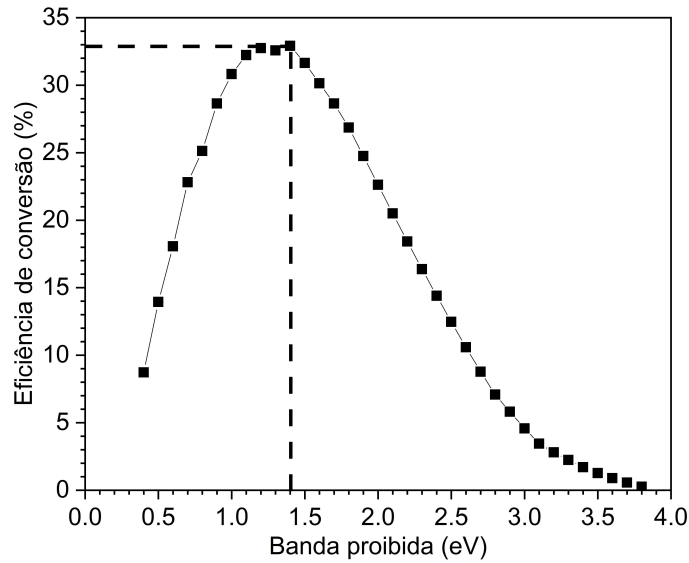


Figura 23 – Limite de Shockley-Queisser calculado com o espectro padrão AM1,5G (ver seção 3.3) a 25° C. As coordenadas do ponto de máximo são $\varepsilon_{m\acute{a}x} = 1.4$ eV e $\eta_{m\acute{a}x} = 33$ %. Dados retirados de [107].

Dado que a potência é $P = IV$, a potência máxima pode ser encontrada numericamente⁷ identificando o valor de tensão V_{mp} que maximiza P . Já definimos na seção anterior que a eficiência de conversão é $\eta = P(V_{mp})/P_{in}$. Devido aos limites das integrais 2.93 e 2.95, tanto G quanto R_0 são funções da banda proibida. Logo, a eficiência pode ser plotada como função de ε_G e podemos identificar o valor da banda proibida $\varepsilon_{m\acute{a}x}$ que fornece o limite de eficiência $\eta_{m\acute{a}x}$. Em seu artigo original [105], Shockley e Quisser relatam que $\varepsilon_{m\acute{a}x} = 1.1$ eV e $\eta_{m\acute{a}x} = 30$ %. Contudo, refazendo os cálculos numéricos mais precisamente com condições padronizadas de iluminação e temperatura [107] — espectro AM1.5G (ver seção 3.3) e temperatura ambiente de 25° C em vez de a lei de Planck com temperatura ambiente de 300 K — obtemos a curva $\eta(\varepsilon_G)$ na figura 23, onde $\varepsilon_{m\acute{a}x} = 1.4$ eV e $\eta_{m\acute{a}x} = 33$ %. Dado que a BP do GaAs é de 1,42 eV a 300 K, esse é um dos motivos pelos quais as células solares de GaAs detêm o recorde de eficiência (29,1 %) de células de junção única [108].

2.4 O modelo de célula solar de banda intermediária

Na dedução que fizemos do limite de balanço detalhado, todos os mecanismos de perda discutidos nas seções 2.1 e 2.2 foram desprezados com a exceção de dois, a saber: a termalização, implícita na equação 2.92, e a transparência, implícita nos limites de integração da equação 2.95. O limite de Shockley-Queisser na figura 2.96 pode ser entendido como um compromisso entre estas duas perdas. Se a BP é pequena, a célula absorve mais radiação, mas tem maior perda por termalização. Se a BP é grande, a célula

⁷ Fazê-lo analiticamente é bastante trabalhoso e não será necessário aqui.

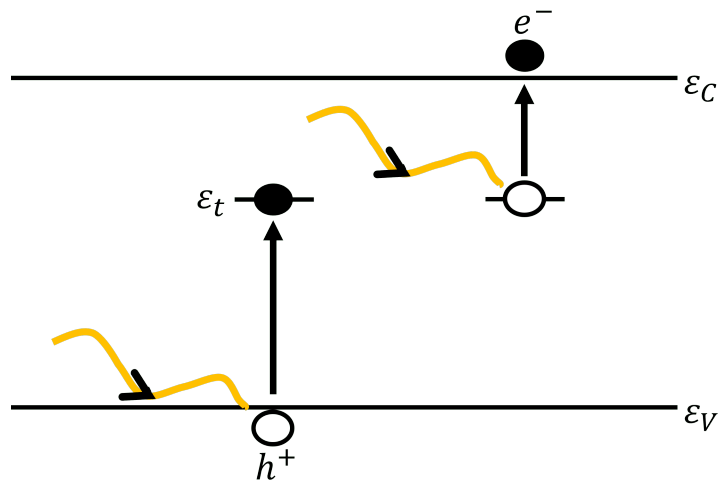


Figura 24 – Ilustração da geração de pares elétron-buraco em duas etapas via níveis localizados na banda proibida. Esse processo de geração de energia proposto por Wolf é conhecido por *efeito fotovoltaico de impureza*.

tem menos perda por termalização, mas é muito transparente.

A percepção de que esses dois mecanismos limitam a performance das células solares precede o limite de Shockley-Queisser. Em 1960, Wolf sugeriu que a criação de níveis de energia dentro da BP através da introdução de impurezas no dispositivo poderia viabilizar a absorção de fótons com energia menor que a da BP sem uma contraparte de perda por termalização [45]. Neste caso, pares elétron-buraco poderiam ser produzidos através de um processo de duas etapas. Na primeira, a absorção de um fóton produz um buraco ao promover um elétron da BV para o nível de impureza. Na segunda, a absorção de um segundo fóton gera um elétron livre ao promover um elétron do nível de impureza para a BC. Esse fenômeno é conhecido como *efeito fotovoltaico de impureza* (figura 24).

No mesmo artigo em que deduzem seu limite, Shockley e Queisser avaliam que a possibilidade da proposta de Wolf resultar em aumento de eficiência é improvável, pois o limite de eficiência requer recombinação plenamente radiativa, ao passo que a presença de níveis na BP aumenta a recombinação não radiativa SRH [105]. Esse embate passou a uma nova etapa décadas depois quando, em 1997, Luque e Martí aplicaram o princípio de balanço detalhado para uma célula solar contendo um nível ou banda de energia dentro da BP [109]. Esse dispositivo teórico ficou conhecido como *célula solar de banda intermediária* (CSBI). Como o limite de eficiência da CSBI também se baseia no princípio de balanço detalhado, todas as premissas adotadas por Shockley e Queisser foram mantidas por Luque e Martí, mas algumas adições foram necessárias:

1. Presença de uma banda/nível intermediária/o. O termo “intermediária” alude ao fato de que a banda está entre o máximo da BV e o mínimo da BC. Apesar de possuir o termo “banda” no nome, o modelo não pressupõe que esses estados na

BP formem de fato uma banda. Eles podem ser níveis discretos localizados, que não permitem transporte.

2. **Contatos não conectados à BI.** Portadores não podem ser coletados na BI. Elétrons e buracos devem ser excitados para a BC e BV, respectivamente, antes de serem coletados.
3. **Absorção seletiva.** A presença de BI divide a BP em duas partes, de modo que a energia da BP $\varepsilon_G = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$, onde ε_1 é a energia da menor subdivisão da BP — chamemos de BP1 — e ε_2 é a energia da maior subdivisão da BP — chamemos de BP2. A princípio, um fóton capaz de excitar um elétron através da BP também é capaz de excitar um elétron através da BP1 ou da BP2. No limite de eficiência, essa competição entre as diferentes absorções não pode existir; portanto, fótons que atendam à condição $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2$ só excitam elétrons através da BP1; fótons que atendam a $\varepsilon_2 < \varepsilon < \varepsilon_G$ só excitam elétrons através da BP2; fótons que atendam a $\varepsilon > \varepsilon_G$ só excitam elétrons através da BP.
4. **Geração/recombinação estritamente radiativas na BI.** Os buracos na BV e elétrons na BC só interagem com a BI radiativamente. Para que isso, ocorra deve haver uma densidade de estados nula entre as bandas. Essa premissa permite que um quasinível de Fermi $\varepsilon_{F,I}$ seja atribuído à BI. Conseqüentemente, a tensão produzida pela célula solar será dada por $V = (\varepsilon_{F,C} - \varepsilon_{F,I}) + (\varepsilon_{F,I} - \varepsilon_{F,V}) = (\varepsilon_{F,C} - \varepsilon_{F,V})$, como no limite de Shockley-Queisser. Note que isso não significa que uma CSBI deve ter a mesma V_{OC} que sua contraparte convencional, pois a inserção da BI no dispositivo tende a aumentar a recombinação — nem que seja apenas a radiativa — e, conseqüentemente, diminuir a diferença $(\varepsilon_{F,C} - \varepsilon_{F,V})$.

Com essas premissas, o procedimento para obter o limite de eficiência da CSBI é essencialmente o mesmo feito na seção anterior para o limite de Shockley-Queisser. As únicas diferenças na equação da corrente de elétrons,

$$G_T - R_T = \frac{I}{e}, \quad (2.97)$$

são os termos de geração e recombinação, que serão dados pela soma da contribuição BV-BC com a contribuição BI-BC, isto é,

$$G_T = G(\varepsilon_G, \infty) + G(\varepsilon_2, \varepsilon_G), \quad (2.98)$$

$$R_{T,0} = R_{T,0}(\varepsilon_G, \infty) + R_{T,0}(\varepsilon_2, \varepsilon_G), \quad (2.99)$$

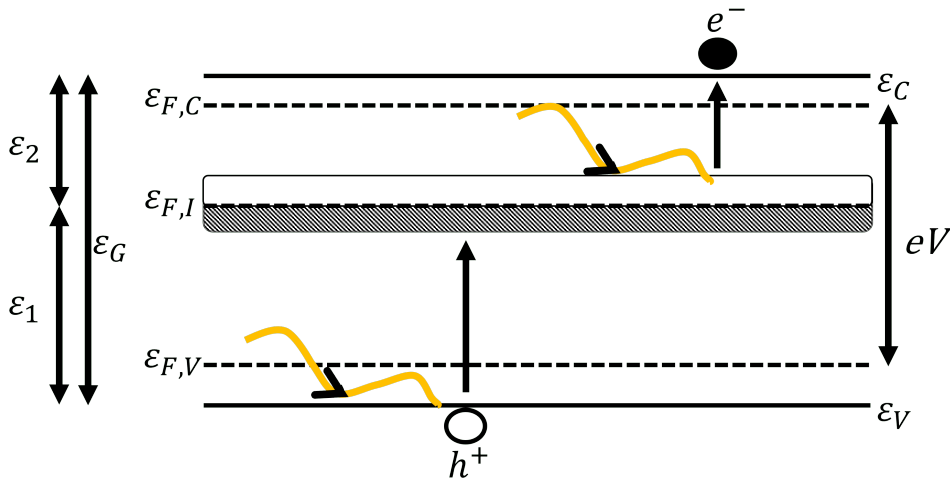


Figura 25 – Diagrama de banda idealizado da célula solar de banda intermediária. O sistema possui três quasíniveis de Fermi separados. A parte hachurada da banda intermediária indica que ela está semiocupada por elétrons. Essa semiocupação é necessária em dispositivos reais para que uma transição intermediária não seja favorecida em detrimento da outra.

onde os parâmetros entre parênteses indicam os limites das integrais 2.93 e 2.95⁸. Diferentemente do limite de Shockley-Queisser, agora a corrente — e, portanto, a potência e a eficiência — depende não somente da energia da BP, mas também da energia da BI. A maximização numérica da eficiência da CSBI a 300 K iluminada por um corpo negro a 6000 K resulta em um limite $\eta_{m\acute{a}x} = 46,8\%$ com energia de BP $\varepsilon_{G,m\acute{a}x} = 2,39$ eV e energia de BI $\varepsilon_{1,m\acute{a}x} = 1,48$ eV — equivalente a $\varepsilon_{2,m\acute{a}x} = 0,91$ eV [109]. O mesmo cálculo com espectro padrão AM1.5G no lugar da radiação de corpo negro resulta em $\eta_{m\acute{a}x} = 49,4\%$ para $\varepsilon_{G,m\acute{a}x} = 2,40$ eV com $\varepsilon_{1,m\acute{a}x} = 1,48$ eV e $\varepsilon_{2,m\acute{a}x} = 0,92$ eV [110].

Das quatro premissas adotadas no modelo de CSBI, as duas primeiras — a presença de BI e sua não conexão com os contatos — são relativamente simples de realizar. Bandas ou níveis intermediários podem ser criados com moléculas orgânicas [111], impurezas [112], nanoestruturas [113], ou através da separação de bandas em ligas altamente descasadas [114]. Para impedir que os contatos colem portadores na BI, basta que o mecanismo utilizado para produzir a BI não esteja próximo à superfície da célula solar.

A terceira premissa, a absorção seletiva, parece impossível de ser plenamente atendida, pois não há mecanismos conhecidos capazes de separar os fótons de diferentes energias para as diferentes transições. Se a BI está no meio da BP, as energias mínimas das duas transições intermediárias serão iguais — isto é, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ — e, portanto, a intersecção entre os coeficientes de absorção será muito grande. Conforme a BI se afasta do meio da BP, a diferença ($\varepsilon_1 - \varepsilon_2$) aumenta e a competição entre as transições diminui. Deste

⁸ O limite da CSBI é geralmente calculado assumindo um refletor perfeito na superfície traseira do dispositivo de modo que ele só emite radiação através de sua face frontal. Neste caso, o fator 2 na frente da integral 2.93 deve ser desconsiderado.

modo, a falta de seletividade na absorção pode ser mitigada, mas não extinta. Contudo, isso não é um problema crítico. A intersecção entre as absorções afasta a eficiência real do limite teórico, mas não proíbe o aproveitamento de fótons com energia menor que a BP e, portanto, não impede a superação do limite de Shockley-Queisser.

A última premissa — que exclui interações não radiativas entre as bandas — é a mais problemática das quatro. Qualquer que seja o mecanismo utilizado para produzir a BI, a princípio, nada impõe que ele só permita interações radiativas entre as bandas e que ele não crie estados na BP. Veremos a seguir que esse é um dos principais obstáculos encontrados nas tentativas de produzir CSBIs reais.

2.5 Pontos quânticos de Stranski-Krastanov de InAs

Materiais epitaxiais dos grupos III-V da tabela periódica são convenientes plataformas para o estudo de CSBIs. O mais notório entre eles, o arseneto de gálio (GaAs), também é excelente para fazer células solares de junção simples, devido, principalmente, ao seu alto coeficiente de absorção e sua alta mobilidade. Ademais, como mencionado, sua banda proibida é 1,42 eV em temperatura ambiente, muito perto do valor ideal do limite de Shockley-Queisser.

Uma das nanoestruturas III-V mais empregadas na fabricação dispositivos semicondutores são os pontos quânticos (PQ) *autoformados* de arseneto de índio (InAs), que são assim chamados por se formarem espontaneamente quando o InAs é depositado sobre o GaAs. Esse processo de autoformação ocorre devido ao modo de crescimento do sistema InAs/GaAs. Existem três possíveis modos de crescimento epitaxial para um material A depositado sobre um material B [115]:

1. **Frank-van der Merwe.** Se A e B possuem mesmo parâmetro de rede, durante a deposição, um átomo de A tende a sentir mais atração pela estrutura cristalina de B do que pelos demais átomos de A sendo depositados. Neste caso, o filme tenderá a crescer camada atômica por camada atômica sem tensão (figura 26a).
2. **Volmer–Weber.** Se A e B possuem parâmetros de rede muito distintos, durante a deposição, os átomos de A sentirão mais atração uns pelos outros do que pela estrutura cristalina de B. Neste caso, os átomos de A se agrupam em ilhas tridimensionais que, aos poucos, coalescem para formar um filme contínuo. (figura 26b).
3. **Stranski-Krastanov** Se A e B possuem parâmetros de rede pouco distintos, a tensão é baixa suficiente para que, inicialmente, o filme cresça camada por camada, como no modo Frank-van der Merwe. Contudo, devido à diferença de parâmetro de rede, quanto mais material A é depositado, mais a energia elástica se acumula. Quando uma espessura crítica é alcançada, torna-se energeticamente favorável o agrupamento

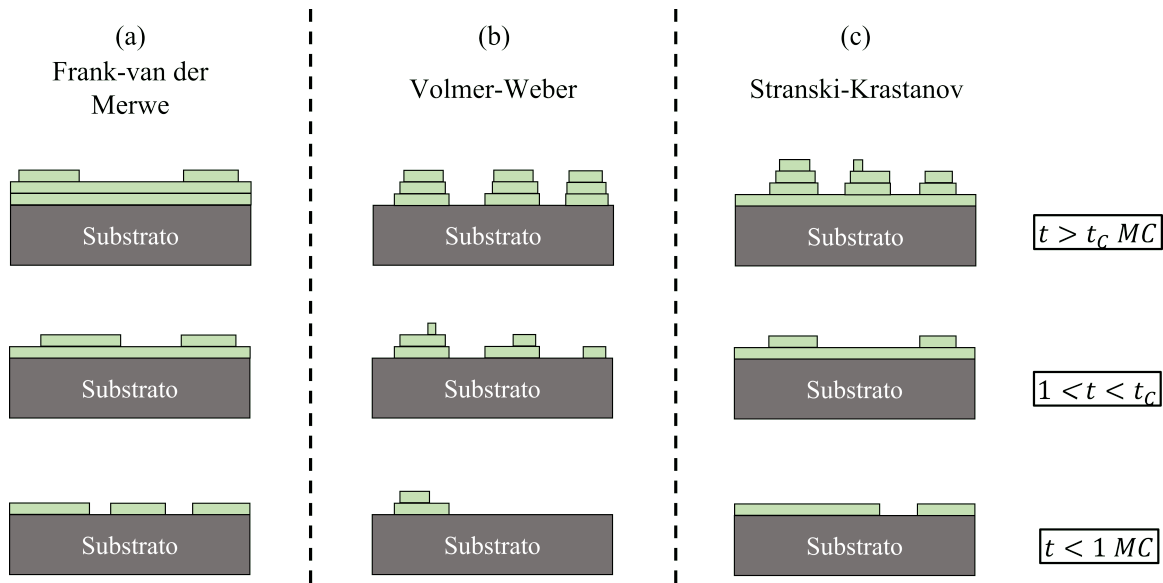


Figura 26 – Modos de crescimento. (a) Frank-van der Merwe, também conhecido como *camada por camada*. (b) Volmer-Weber, onde ilhas tridimensionais se formam desde o início da deposição. (c) Stranski-Krastanov, modo que se inicia camada por camada e, posteriormente, devido ao acúmulo de energia elástica, leva à formação de ilhas tridimensionais.

dos átomos em ilhas, como no modo Volmer-Weber, para diminuir a tensão elástica no filme, já que, na superfície das ilhas, o material sob tensão pode relaxar levemente o seu parâmetro de rede. Assim, imediatamente após a espessura crítica ser alcançada, o material crescido consiste em um filme fino, geralmente chamado de *wetting layer* — resultado da deposição pré-espessura crítica — sobre o qual são formadas as pequenas ilhas tridimensionais majoritariamente coerentes — isto é, com o mesmo parâmetro de rede que o substrato subjacente. Caso a deposição continue, o acúmulo de material nessas ilhas aumentará a tensão e destruirá a coerência (figura 26c).

O crescimento de InAs sobre GaAs é um caso típico de crescimento Stranski-Krastanov, pois o parâmetro de rede do InAs é apenas 7 % maior que o do GaAs. A espessura crítica desse sistema é 1,7 monocamadas atômicas (MCs). As ilhas autoformadas têm diâmetro de 10-30 nm, altura de 3-15 nm e densidade superficial de $1-5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ [116]. Devido à sua pequena dimensão e ao fato de que o InAs tem BP menor que a do GaAs, essas ilhas tridimensionais podem confinar portadores (figura 27), isto é, podem atuar como pontos quânticos, costumeiramente chamados de *pontos quânticos de Stranski-Krastanov* (PQSKs).

A priori, existem bons motivos para achar que os estados confinados nos PQSKs de InAs podem atuar eficazmente como BI em CSBIs. Primeiro, o nível fundamental dos PQSKs fica 300-600 meV abaixo do mínimo da BC do GaAs [117], bem distante do meio da BP, o que sugere uma boa seletividade de absorção através da BI. Ademais,

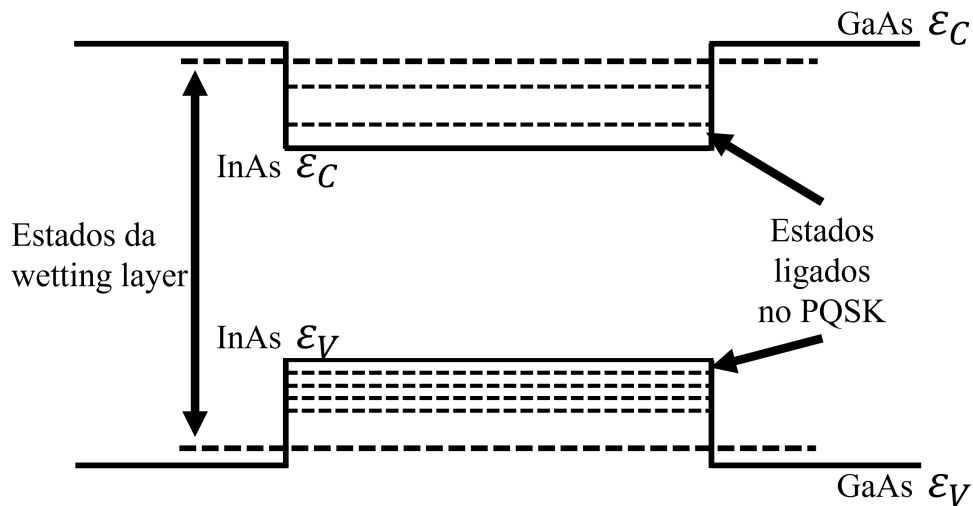


Figura 27 – Diagrama de banda de um PQSK de InAs cercado por GaAs. Devido ao tamanho nanométrico do PQSK, os estados dentro dele são discretos, analogamente a um elétron dentro de um poço de potencial finito. Devido à maior massa efetiva dos buracos, a diferença entre as energias de seus estados é menor em comparação aos elétrons. A presença de *wetting layer* produz estados rasos que facilitam a troca de portadores entre o InAs e o GaAs.

devido à sua pequena dimensão, PQs sofrem de uma indisponibilidade de fônons que inibe o relaxamento dos elétrons, fenômeno conhecido como *gargalo de fônons* [118, 119]. Conseqüentemente, a interação BI-BC é majoritariamente radiativa, como exigido pelo modelo de CSBI — o mesmo não é verdade para BIs criadas com poços quânticos ou impurezas, por exemplo.

Contudo, na prática, as tentativas de produzir células solares de GaAs com PQSKs de InAs mais eficientes do que células de junção simples de GaAs sistematicamente resultam em uma forte degradação de V_{OC} e, em geral, conseqüente perda de eficiência das CSBIs em relação às células de junção simples, apesar de haver confirmação de absorção de fótons com energia menor que a BP do GaAs e alguns relatos de pequenos ganhos de j_{SC} . Na literatura, há um único relato no qual a perda de V_{OC} foi totalmente compensada pelo ganho de j_{SC} , levando a um ligeiro aumento de eficiência, mas este trabalho tem limitações tais como a falta de análise estatística e uma relação não monotônica entre V_{OC} e a quantidade de camadas de pontos quânticos [120]. Há hipóteses que explicam esta recorrente degradação de performance [121]:

1. **Tunelamento.** O campo elétrico interno do dispositivo deforma as bandas e permite o tunelamento dos elétrons da BI para a BC, conectando-as não radiativamente [122].
2. **Rápida captura de elétrons pela BI.** A taxa de captura de elétrons da BC pela BI é demasiadamente alta [123].

3. Interação térmica. Como os níveis excitados e, às vezes, até mesmo o nível fundamental dos PQSKs são pouco profundos, elétrons podem ser excitados da BI para a BC pela agitação térmica [124].

4. Defeitos. A formação dos PQSKs requer tensão elástica, o que tende a causar defeitos na estrutura cristalina que atuam como centros de recombinação SRH, diminuindo V_{OC} [125].

Os problemas 1 e 2 são fáceis de combater através de ajustes no design da célula solar [121]. Em vez de utilizar uma junção PN, basta colocar os PQSKs na camada intrínseca I de uma junção PIN. A camada não dopada no meio da junção aumenta o comprimento de atuação do campo elétrico, diminuindo sua intensidade e o tunelamento dos elétrons. A captura de elétrons pela BI só pode ocorrer quando ela está desocupada. Portanto, basta dopar os PQSKs para que seu fator de ocupação aumente e sua taxa de captura de elétrons diminua.

Os problemas 3 e 4 são mais difíceis de contornar, pois dependem do processo de autoformação dos PQSKs sobre o qual o designer tem pouco controle. Houve tentativas de reduzir a interação térmica entre BI e BC aumentando a distância energética entre as bandas de duas maneiras: colocando barreiras de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ao redor dos PQs [126] ou crescendo os PQs em matriz de InGaP [127], já que ambos os materiais têm BP maior que a do GaAs. Quanto aos defeitos, recuperação parcial de V_{OC} e/ou melhora de fotoluminescência — ambos indicadores da diminuição da recombinação SRH — foram obtidos através de recozimento rápido [124, 128, 129], camadas compensadoras de tensão [130], técnica de In-flush [131], e melhoras no processo de recobrimento dos PQs [128, 129, 131, 132]. Destas tentativas, a mais bem-sucedida utilizou camadas compensadoras de tensão de GaP e obteve uma perda de V_{OC} de apenas 47 mV ou 4,5 % em relação ao dispositivo convencional de controle [130]. Todos esses métodos resultaram em alguma melhora dos PQSKs e das CSBIs, mas nenhum foi capaz de produzir dispositivos melhores que suas contrapartes convencionais.

2.6 Pontos quânticos de submonocamada de InAs/GaAs

Há uma técnica menos explorada para crescer PQs epitaxialmente que se denomina *deposição de submonocamada*. Ela consiste em um ciclo de duas etapas. Primeiro, deposita-se uma fração de MC do material A sobre o B. Com isso, a superfície da amostra ficará parcialmente coberta por pequenas ilhas com 1 MC de altura. Em seguida, poucas MCs de B são depositadas, cobrindo as ilhas formadas na primeira etapa. Quando o ciclo se repete, devido à tensão elástica, o conjunto subsequente de ilhas tende a se alinhar verticalmente com o anterior. Assim, ao final de N repetições do ciclo, as estruturas resultantes terão N

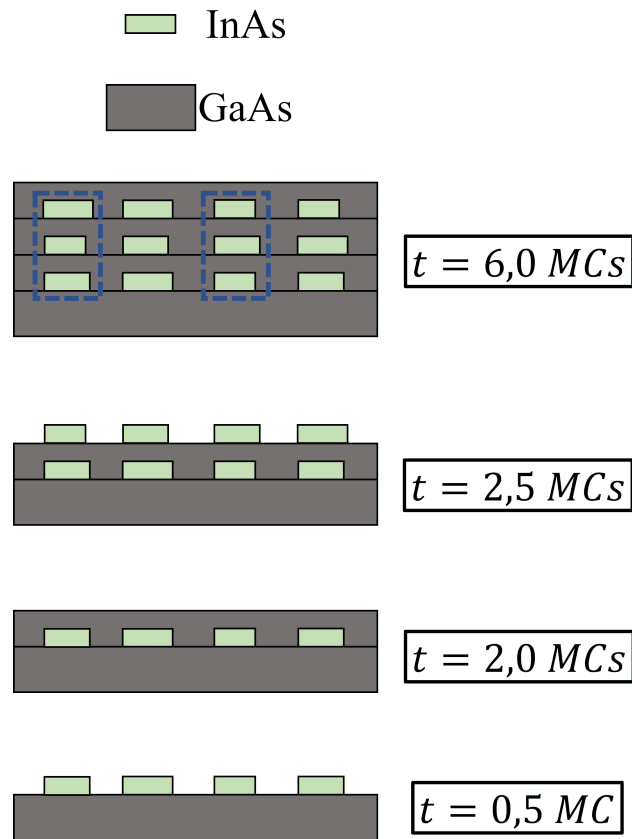


Figura 28 – Idealização do crescimento de pontos quânticos de submonocamada de InAs/GaAs. O tempo transcorre de baixo para cima. As linhas pontilhadas azuis no último quadro indicam alguns dos PQSMCs. De acordo com a nomenclatura que criamos, neste exemplo os PQSMCs são chamados de $3 \times [\text{InAs}(0,5)/\text{GaAs}(1,5)]$.

ilhas de A separadas por $(N - 1)$ camadas finas de B (figura 28). Essas camadas de B são chamadas de separadores finos. As regiões ricas em A delimitadas por um conjunto de ilhas verticalmente alinhadas são chamadas de *pontos quânticos de submonocamada* (PQSMCs).

Enquanto os PQSKs caracterizam-se apenas pela sua composição e espessura depositada, os PQSMCs são determinados por 5 parâmetros diferentes, a saber: a quantidade N de repetições do ciclo, a composição do material A, a composição do material B, a quantidade t_A de monocamadas de A depositadas na primeira etapa do ciclo e a quantidade t_B de monocamadas de B depositadas na segunda etapa do ciclo. Para facilitar a maneira de se referir aos diferentes tipos de PQSMCs, criamos a notação $N \times [A(t_A)/B(t_B)]$, onde t_A e t_B são dados em MCs. Por exemplo, referiremos-nos a pontos quânticos crescidos através de 3 repetições de um ciclo de 0,5 MC de InAs e 1,5 MCs de GaAs como $3 \times [\text{InAs}(0,5)/\text{GaAs}(1,5)]$ (figura 28).

Em teoria, os PQSMCs oferecem várias vantagens sobre os PQSKs em termos de aplicações em CSBIs, a saber:

- A densidade superficial de ilhas formadas na deposição de submonocamada pode chegar a 10^{12} cm^{-2} [133], uma ordem de grandeza maior que a densidade superficial dos PQSKs, o que poderia resultar em aumento da absorção através da BI e de j_{SC} .
- As dimensões lateral e vertical dos PQSMCs podem ser controladas variando t_A e N , respectivamente. A composição pode ser controlada pela razão entre t_A e t_B . Como a energia dos estados ligados dentro dos PQs depende de sua dimensão e composição, a deposição de submonocamada deve permitir um controle maior da posição da BI na BP.
- A *wetting layer* nos PQSKs cria um estado entre a BI e a BC [134], o que contribui para inibir a separação dos quasiníveis de Fermi. Na deposição de PQSMCs não existe formação de *wetting layer*.
- A formação dos PQSMCs não requer um aumento na tensão como no caso do PQSKs, portanto uma menor densidade de defeitos cristalinos é esperada ao redor dos PQSMCs, o que deve diminuir a degradação de V_{OC} .

Contudo, na prática, é possível que o processo de crescimento dos PQSMCs seja muito diferente da situação idealizada na figura 28 e que as vantagens teóricas que essas nanoestruturas oferecem sobre os PQSKs não se realizem plenamente. Essa questão será o principal objeto de debate nos próximos capítulos desta tese.

3 Materiais e Métodos

3.1 Epitaxia por feixe molecular

O LNMS possui um sistema MBE modelo Gen II da fabricante Varian, comercializado hoje pela empresa Veeco. Ele está atualmente equipado com 6 células de efusão contendo elementos ultrapuros, a saber: As, único elemento da família V da tabela periódica; Al, Ga e In, da família III; C e Si, da família IV, que servem como dopantes tipo P e N, respectivamente. O Ga está presente em 2 células de efusão diferentes, o que nos permite utilizar duas taxas de deposição pré-calibradas distintas para este elemento durante um único crescimento. Isso facilita a produção de materiais onde coexistem camadas grossas ($\gtrsim 100$ nm) e nanoestruturas contendo Ga — tais como as células solares de GaAs com PQSMCs de InAs/GaAs — pois as primeiras são crescidas com taxas de deposição (≈ 1 MC/s) bem maiores do que as últimas ($\approx 0,01$ - $0,5$ MC/s).

Nosso sistema MBE está equipado com um sistema RHEED (do inglês “*Reflection High-Energy Electron Diffraction*”), cujo propósito é monitorar a superfície de amostras *in situ*. Em síntese, a técnica de RHEED consiste em incidir um feixe de elétrons de alta energia (≈ 10 - 30 keV) com um ângulo de incidência tão pequeno quanto possível (cerca de 1°) sobre uma amostra e observar o padrão de difração gerado por sua estrutura cristalina (figura 29). O feixe de elétrons é produzido através da emissão termiônica com um filamento metálico. O baixo ângulo de incidência faz com que os elétrons interajam apenas com a primeira camada atômica do material em crescimento, logo a difração resultante contém majoritariamente informações sobre o arranjo atômico bidimensional da superfície, e não do bulk da amostra. O padrão de difração é observado em uma tela fluorescente posicionada do outro lado da câmara de crescimento, de frente ao canhão de elétrons. Uma câmera CCD é utilizada para capturar e analisar a imagem da tela.

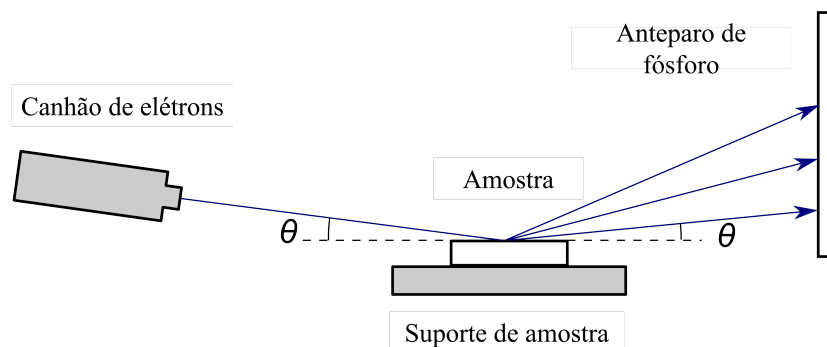


Figura 29 – Esquema do sistema RHEED. O ângulo de incidência θ é tipicamente 1 - 3° . Esquema adaptado de [135].

Uma das principais funções do RHEED é a calibração de taxas de deposição. O princípio de funcionamento desse processo para os casos de homoepitaxia (por exemplo, deposição de GaAs sobre GaAs) está representado na figura 30 e pode ser resumido nas seguintes etapas:

1. Inicialmente, a superfície da amostra está altamente ordenada e lisa em escala atômica. Conseqüentemente, o padrão de difração (formado por linhas) e o ponto de reflexão especular na tela fluorescente ficam bastante intensos.
2. Com o início da deposição, ocorre a nucleação de pequenas ilhas bidimensionais na superfície, que espalham parcialmente o feixe de elétrons, diminuindo a intensidade da reflexão especular.
3. No instante em que metade da superfície está ocupada por ilhas, o feixe está no ponto máximo de espalhamento e no mínimo de intensidade de reflexão especular.
4. A partir daí, a continuidade da deposição preenche os espaços vazios entre as ilhas, deixando a superfície novamente mais refletora, o que faz com que o ponto especular comece a se intensificar novamente.
5. A intensidade alcança um novo máximo quando a nova camada atômica termina de se formar. Se a deposição continuar, voltamos a etapa (1).

Portanto, uma oscilação completa na intensidade do feixe especular equivale à deposição de uma única camada atômica. Se o tempo de N oscilações RHEED é $\Delta\tau$, então $v = N/\Delta\tau$, onde v é a taxa de deposição em unidades de monocamadas por segundo.

A calibração pelo RHEED também permite conhecer com precisão a composição das ligas depositadas. O crescimento de arsenetos por MBE é limitado pelos elementos da família III. Se não houver átomos da família III na superfície, os átomos de As são adsorvidos na superfície, mas rapidamente re-evaporados. Além disso, em condições normais de crescimento, a taxa de incorporação dos elementos da família III é unitária (na presença de um fluxo de As alto o suficiente), o que faz com que a taxa de deposição de uma liga ternária seja dada pela soma das taxas das 2 ligas binárias correspondentes. Portanto, no caso de arsenetos ternários do tipo $A_xB_{1-x}As$, como é o caso do $Al_xGa_{1-x}As$ nesta tese, o valor de x pode ser determinado através das taxas de crescimento v_A e v_B com o simples cálculo

$$x = \frac{v_A}{v_A + v_B}. \quad (3.1)$$

A calibração de dopagens, contudo, não pode ser feita *in situ* através do RHEED. A concentração de átomos dopantes é tipicamente da ordem de partes por milhão. Isso

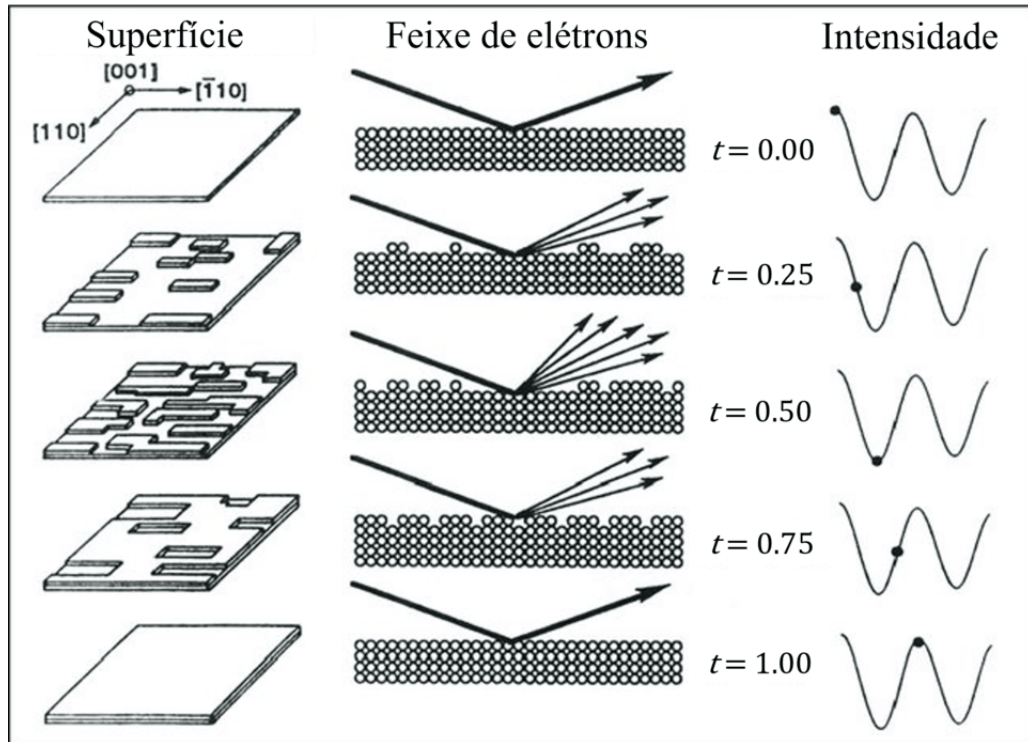


Figura 30 – Ilustração da calibração da taxa de crescimento através do sistema RHEED. O tempo de crescimento transcorre de cima para baixo. t é a espessura total depositada em unidades de monocamadas. A coluna da esquerda mostra a superfície da amostra. A coluna central ilustra o espalhamento/difração do feixe de elétrons. A coluna da esquerda mostra a intensidade do feixe especular observado no anteparo. Imagem adaptada de [136].

implica que, se um material é depositado com taxa v , para dopá-lo, um dopante deve ser depositado com taxa da ordem de $10^{-6}v$. A duração das oscilações do RHEED é da ordem de 10^0 s, e elas são medidas com precisão da ordem de 10^{-1} s. Logo, o efeito da deposição de dopantes nas oscilações do RHEED é imperceptível. A alternativa mais simples, e aqui adotada, é calibrar a dopagem *ex situ* através de medidas de efeito Hall, técnica capaz de determinar a densidade de portadores livres. Para tanto, basta produzir algumas amostras dopadas utilizando diferentes temperaturas de evaporação do dopante, realizar as medidas de efeito Hall, e construir uma curva de calibração, isto é, uma curva de densidade de portadores em função da temperatura de evaporação do dopante.

Uma característica importante do processo de calibração é o decaimento da amplitude das oscilações ao longo do tempo (figura 31). Esse fenômeno se deve ao fato de que as 5 etapas do ciclo acima descrito não ocorrem de maneira perfeitamente sequencial em todos os pontos da superfície. Antes de uma camada atômica alcançar o fim da etapa 5, uma ou mais camadas atômicas superiores iniciam sua formação, aumentando a rugosidade da superfície e, conseqüentemente, o espalhamento. Após o crescimento de algumas camadas atômicas (tipicamente 10-30), a superfície alcança uma rugosidade de equilíbrio, e o padrão RHEED para de oscilar. Portanto, a calibração de taxas de crescimento com o RHEED

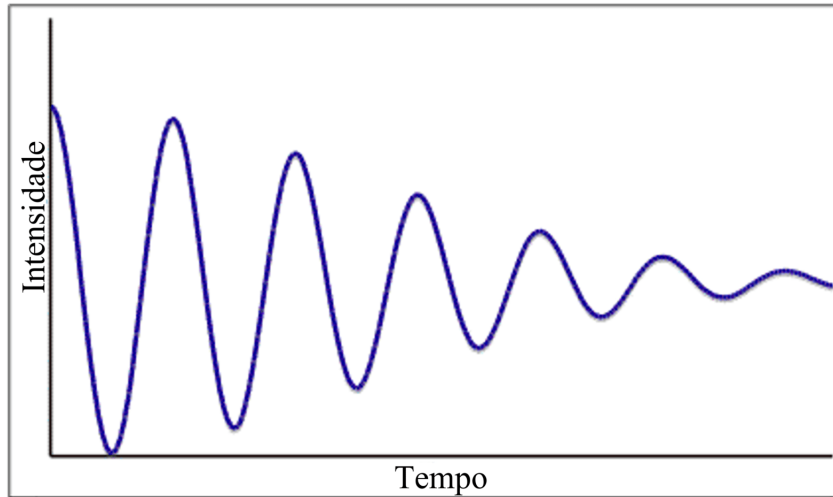


Figura 31 – Intensidade do ponto especular detectada no anteparo de fósforo do sistema RHEED em função do tempo. A intensidade das oscilações decai a cada monocamada depositada devido ao aumento gradual da rugosidade da frente de crescimento. Esquema adaptado de [135].

só pode ser feita a partir das primeiras monocamadas depositadas sobre uma superfície atômica lisa.

O RHEED também serve para caracterizar a estrutura cristalina bidimensional da superfície antes, durante e depois do crescimento [137]. Dentro de um cristal, os átomos têm uma posição de equilíbrio que resulta da ação que eles sofrem dos demais átomos periodicamente arranjados ao seu redor. Na superfície, ou próximo a ela, essa periodicidade é quebrada e, portanto, alteram-se as forças que determinam a posição de equilíbrio dos átomos. Consequentemente, a superfície se rearranja em uma configuração diferente daquela do bulk — processo denominado *reconstrução de superfície* (RS).

Há um padrão de nomenclatura das RSs conhecido como *notação de Wood*. Essa notação descreve o arranjo da superfície relativamente ao arranjo do bulk [137]. Digamos que os vetores de translação em um plano (hkl) no bulk de um material X sejam \mathbf{a} e \mathbf{b} , onde h , k e l são os índices de Miller. Para utilizar a notação de Wood, primeiramente definimos vetores de translação para os átomos da superfície como múltiplos dos vetores de translação do bulk, isto é,

$$\mathbf{a}_s = m\mathbf{a}, \quad (3.2)$$

$$\mathbf{b}_s = n\mathbf{b}, \quad (3.3)$$

onde \mathbf{a}_s e \mathbf{b}_s são os vetores de translação da superfície. A notação de Wood é definida a partir dos múltiplos m e n como

$$X(hkl)m \times n\text{-}R\phi, \quad (3.4)$$

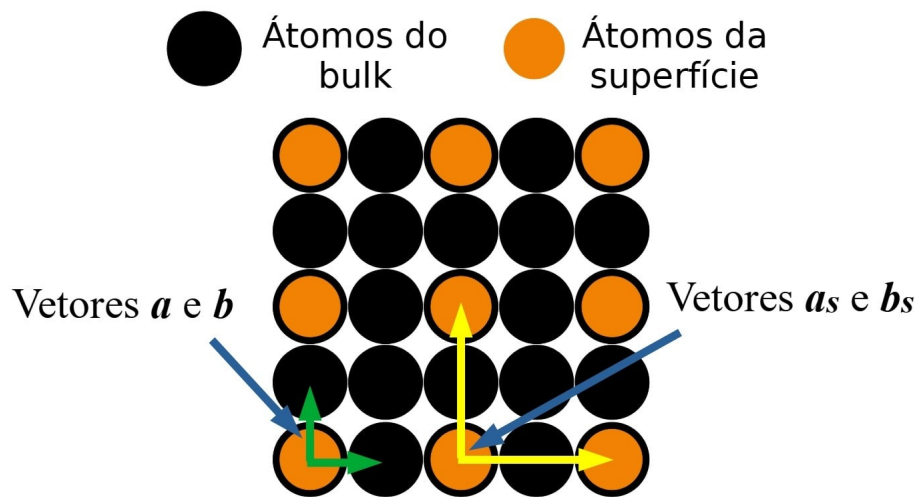


Figura 32 – Esquema de uma RS $X(hkl)(2 \times 2)$ vista de cima. Os círculos laranjas representam átomos da superfície. Os pretos, átomos do bulk. A borda preta ao redor dos círculos laranjas indicam que os átomos da superfície estão verticalmente alinhados com os átomos subjacentes do bulk.

onde ϕ é o ângulo de rotação em graus dos vetores \mathbf{a}_s e \mathbf{b}_s em relação aos vetores \mathbf{a} e \mathbf{b} , para os casos em que essa rotação exista. A figura 32 ilustra uma RS $X(hkl)(2 \times 2)$, isto é, uma RS onde não há rotação.

A RS não depende apenas da estrutura e composição do cristal, mas também das condições de temperatura e pressão. A figura 33 mostra o diagrama de fase da RS do GaAs sobre um substrato GaAs(001). O GaAs é geralmente crescido com temperatura de substrato de ≈ 570 °C e pressão de As de $\approx 3-8$ μ Torr. Como a figura 33 mostra, essas condições de crescimento levam a uma RS GaAs(001) 2×4 . Para crescer PQSKs de InAs, a temperatura deve ser reduzida para ≈ 515 °C, pois acima desta temperatura o In começa a reevaporar da superfície. Neste caso, de acordo com a figura 33, a SR se transforma em GaAs(001) $c(4 \times 4)$, onde a letra c indica que o padrão periódico do arranjo atômico da superfície possui uma simetria central. A SR GaAs(001) 2×4 pode ser recuperada nesta temperatura através da diminuição da pressão de As.

Neste trabalho, utilizamos a técnica MBE e substratos de GaAs(001) para crescer células solares contendo camadas de GaAs, de $\text{Al}_{0,82}\text{Ga}_{0,18}\text{As}$, poços quânticos (em inglês, *quantum well*, QW) de $\text{In}_{0,17}\text{Ga}_{0,83}\text{As}$, PQSKs de InAs, e PQSMCs de InAs/GaAs com ambas as RSs mencionadas. A tabela 2 resume as condições de crescimento aproximadas desses materiais. Demais especificidades relevantes das condições de crescimento de cada amostra serão apresentadas quando necessário ao longo do texto.

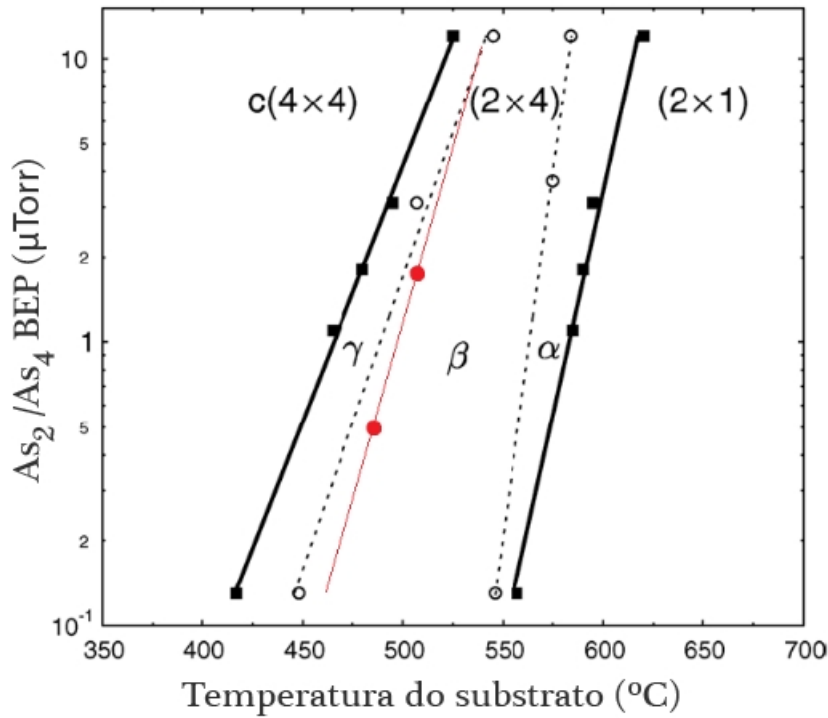


Figura 33 – Diagrama de fase da RS do GaAs crescendo sobre GaAs(001). As linhas pretas representam a transição entre as diferentes RSs reportadas em [138]. As linhas pontilhadas indicam transições entre subfases da RS 2×4 também reportados em [138]. A linha vermelha indica a transição (2×4) - $c(4 \times 4)$ medida em nosso MBE com um fluxo de As_2 (em vez do As_4 usado em [138]).

Tabela 2 – Valores aproximados dos parâmetros de crescimento dos materiais e nanoestruturas utilizados nas células solares deste trabalho.

Materiais e nanoestruturas	Taxa de crescimento (MC/s)				Temperatura do substrato (°C)
	As	Ga	Al	In	
GaAs	1,80	1,00	-	-	570
$\text{Al}_{0,82}\text{Ga}_{0,18}\text{As}$	1,80	0,10	0,45	-	580
$\text{In}_{0,17}\text{Ga}_{0,83}\text{As}$ QW	1,80	0,58	-	0,10	515
InAs SKQD	1,80	-	-	0,10	515
InAs/GaAs SMLQD $c(4 \times 4)$	1,80	0,15	-	0,10	515
InAs/GaAs SMLQD (2×4)	0,15	0,15	-	0,01	490

3.2 Processamento

A transformação das amostras crescidas por MBE em CSs, chamada de *processamento*, foi realizada através das seguintes etapas.

1. Fotolitografia negativa para definir a região dos contatos superiores na superfície da amostra.
2. Remoção do óxido nativo na mesma região por corrosão com ácido fluorídrico (HF).
3. Deposição de 20 nm de Ti, 100 nm de Pt e 200 nm de Au, respectivamente, pela técnica de evaporação por feixe de elétrons para formar o contato superior tipo P.
4. Imersão em acetona pura para remover a parcela indesejada de metal depositado no restante da amostra, processo conhecido como *lift-off*.
5. Fotolitografia positiva para definir as mesas que darão origem às CSs.
6. Corrosão por solução de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ deionizada com proporção 1:8:40 em volume para formar as mesas.
7. Remoção do óxido nativo por corrosão com HF.
8. Deposição de 25 nm de Ni, 55 nm de Ge e 150 nm de Au, respectivamente, pela técnica de evaporação por feixe de elétrons para formar o contato inferior tipo N comum a todos os dispositivos.
9. *Lift-off* para remover a parcela indesejada de metal.
10. Recozimento rápido para deixar o contato tipo N ôhmico — aquecimento até 200 °C em 10 s, aquecimento até 520 °C em 3 s, e manutenção a 520 °C por 30 s, respectivamente.

No casos de CSs possuíam janela de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, era necessário a remoção da fina camada de contato de GaAs altamente dopada ao final do processamento — as partes da superfície não cobertas pelos contatos devem ser ocupadas pela janela, e não pela camada de contato. Nestes casos, utilizamos mais quatro etapas de processamento:

11. Fotolitografia positiva para proteger todos os contatos (tipo P e N) com fotorresiste.
12. Remoção do óxido nativo com ácido clorídrico (HCl).
13. Remoção da camada de contato de GaAs com solução de ácido cítrico/ H_2O deionizada (proporção de 1:1 em peso) e H_2O_2 . A proporção de ácido cítrico/ H_2O deionizada e H_2O_2 é 4:1 em volume. Essa corrosão é seletiva, isto é, a solução corrói o GaAs

rapidamente e o $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ lentamente. Utilizamos 15 s de corrosão, mas cerca de 5 s são suficientes para remover todo o GaAs sem danificar o $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

14. Limpeza com acetona e enxágue com isopropanol para remoção do fotorresiste.

A aparência das CSs ao final do processamento pode ser vista na figura 34. Na imagem, a região cinza é o material GaAs da região opticamente ativa de uma célula solar de GaAs. Os dois diferentes tons de cinza não constituem um fenômeno real, mas apenas aparente — ele se deve ao fato de que a imagem é formada por duas capturas diferentes feitas com o microscópio óptico. Os contatos são amarelados devido ao ouro presente em sua composição. O contato superior tem o formato típico de um grande retângulo horizontal — localizado próximo à borda superior da CS e chamado de *barra coletora* — ligado a longos retângulos muito estreitos e verticais chamados de *trilhas*. Essa geometria fornece um bom compromisso entre o sombreamento da superfície, que deve ser o menor possível, e a resistência de contato, que deve ser a menor possível mas é inversamente proporcional à área do contato (ao sombreamento). O contato inferior permeia toda a área fora das mesas e é compartilhado por todas as células solares. As pequenas cruces no contato inferior são usadas na etapa 5 do processamento para facilitar o alinhamento da máscara contendo o desenho das mesas com os contatos previamente depositados na etapa 3. A área dos dispositivos é de $2,000 \times 2,415 \text{ mm}^2$, sendo 13,5% dela ocupada pelos contatos superiores. Mais detalhes sobre o processamento de dispositivos podem ser encontrados em outros trabalhos de nosso grupo [139].

3.3 Simulador Solar

Todos os dispositivos estudados nesta tese foram caracterizados através de curvas corrente-tensão com iluminação e no escuro utilizando um simulador solar. Simuladores solares são padronizadamente classificados atribuindo-se uma classe (A, B, ou C) para cada uma das três principais características da radiação que produzem, a saber: correspondência espectral, inhomogeneidade de irradiância e estabilidade temporal [140]. A tabela 3 mostra os critérios para a atribuição das classes.

A correspondência espectral indica os valores máximo e o mínimo aceitos para a razão entre a intensidade do espectro produzido pelo simulador e a intensidade de um espectro padrão na região de 300 a 1200 nm. O documento ASTM G-173-03, feito pela *American Society for Testing and Materials* em conjunto com a indústria e a academia de fotovoltaica, estabelece dois padrões de espectros solares terrestres: o AM1,5D e o AM1,5G [141]. No documento, os padrões adotados são produzidos pelo software *Simple Model of the Atmospheric Radiative Transfer of Sunshine* (SMARTS), desenhado para calcular espectros solares em função de coordenadas geográficas e de condições atmosféricas. A diferença entre os espectros AM1,5D e AM1,5G é que o primeiro considera



Figura 34 – Imagem de microscopia óptica de uma das células solares produzidas neste trabalho. A região cinza delimita a área do dispositivo. A mudança dos tons de cinza é um artefato decorrente da imagem ser formada por duas capturas diferentes combinadas. As partes amarelas são os contatos. Os dois fios pretos no *busbar* servem para conectar a célula a um chip carrier para medidas de eficiência quântica.

Tabela 3 – Critérios de classificação de simuladores solares estabelecidos pelo *American National Standards Institute* na norma IEC 60904-9 Ed. 2.0 [140].

Classe	Correspondência espectral	Inomogeneidade de irradiância	Estabilidade temporal longa	Estabilidade temporal curta
A	0,75-1,25	2,0 %	0,5 %	2,0 %
B	0,6-1,4	5,0 %	2,0 %	5,0 %
C	0,4-2,0	10,0 %	10,0 %	10,0 %

apenas a radiação solar direta, enquanto o segundo inclui a radiação difusa resultante do espalhamento da radiação solar pela atmosfera. Por esse motivo, o espectro AM1,5D é mais comumente utilizado em caracterizações de dispositivos com concentrados solares.

Nossas medidas foram feitas com espectro AM1,5G em um simulador solar modelo *Sun 3000* da marca *Abet Technologies* de classe AAA, o que significa que ele possui correspondência espectral entre 0,75 e 1,25, inomogeneidade de irradiância menor que 2 %, variação temporal de longo prazo menor que 0,5 %, e variação temporal de curto prazo menor que 2 %.

Um esquema da parte óptica do equipamento está na figura 35. Seus principais

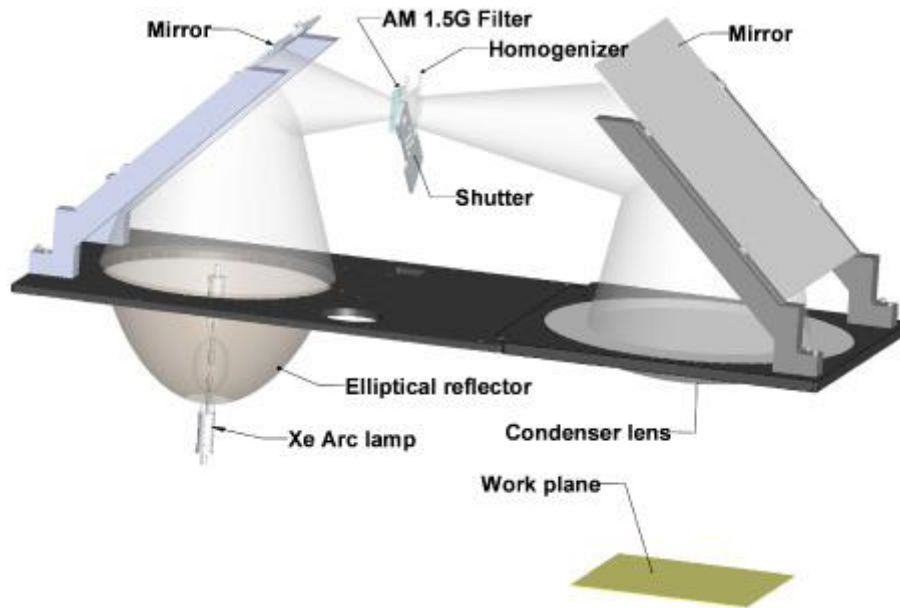


Figura 35 – Representação do sistema óptico do simulador solar modelo *Sun 3000* da marca *Abet Technologies* de classe AAA feita pelo próprio fabricante [142].

elementos são: a lâmpada de Xe, que produz um espectro mais intenso e distinto do padrão AM1.5G; um filtro que transforma o espectro emitido pela lâmpada no padrão AM1.5G; um homogeneizador; e uma lente condensadora para transformar o feixe divergente em paralelo. O simulador solar possui um *chiller* para manter as amostras a 25 °C durante a caracterização. A calibração da potência de irradiação é feita imediatamente antes das medidas com uma célula solar de GaAs de calibração fornecida pelo próprio fabricante do simulador solar.

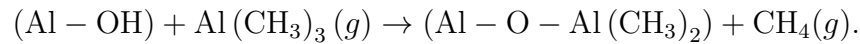
3.4 Deposição por camada atômica

Os revestimentos antirreflexo estudados neste trabalho foram produzidos pela técnica de deposição por camada atômica (em inglês, *atomic layer deposition*, ALD). Diferentemente da técnica MBE, que é uma de deposição física de vapor, a técnica ALD pertence à classe de deposições químicas de vapor, i.e., ela consiste em depositar filmes finos através de gases precursores que reagem com a superfície do substrato para formar materiais sólidos. A ALD se caracteriza por ser uma deposição em ciclos cujas etapas são reações limitadas pela disponibilidade de espécies na superfície da amostra, o que assegura que apenas uma única camada atômica seja depositada por ciclo. Para ilustrar a técnica, tomemos o exemplo da formação de Al_2O_3 a partir do gás trimetilalumínio ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) e do vapor de água. Neste caso, o ciclo tem 4 etapas representadas na figura 36 [143], a saber:

1. Superfície inicial e purga. No começo do ciclo, a superfície da amostra está termi-

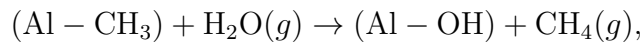
nada em grupos hidroxila (OH), e a câmara é purgada para purificar sua atmosfera (figura 36a).

- 2. Trimetilalumínio.** A câmara é preenchida com gás $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, que reage com a hidroxila da amostra (figura 36b), levando à incorporação de Al e O de acordo com a reação



- 3. Purga.** Uma purga é realizada para remover os restos de $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ e o subproduto CH_4 (metano) da câmara (figura 36c).

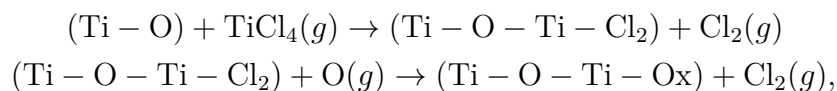
- 4. Vapor de água.** A câmara é preenchida com vapor de água para preencher a superfície novamente com hidroxilas (figura 36d) de acordo com a reação



e o ciclo retorna à etapa 1.

Vale ressaltar que, caso a superfície do substrato antes do início da deposição não esteja naturalmente ocupada por OH, a etapa 4 deve ser a primeira etapa do ciclo.

Processos como o do exemplo acima são denominados de *ALD térmica* em alusão à necessidade de temperaturas moderadamente elevadas (150-350 °C) para que as reações ocorram. Em alguns casos, o aumento da temperatura pode não ser suficiente para viabilizar a reação ou pode danificar o substrato. Para contornar estas situações, pode se utilizar a *ALD assistida por plasma* (em inglês, *plasma-enhanced atomic layer deposition*, PEALD), técnica em que se tira vantagem da reatividade de um plasma para realizar uma das duas reações do ciclo de deposição [144]. Por exemplo, a PEALD pode ser usada para depositar TiO_2 [145] a partir do gás tetracloreto de titânio (TiCl_4) e de plasma de oxigênio, de acordo com as reações



onde o O no lado esquerdo da segunda reação é proveniente do plasma.

Neste trabalho, produzimos filmes finos de Al_2O_3 por ALD térmica e de TiO_2 por PEALD em parceria com o Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Esses materiais foram utilizados individualmente e conjuntamente para fabricar RARs para nossas células solares. As taxas de deposição de ambos os óxidos foram calibradas *ex situ* através da técnica de microscopia de força atômica em modo de contato intermitente. Para tanto, os filmes

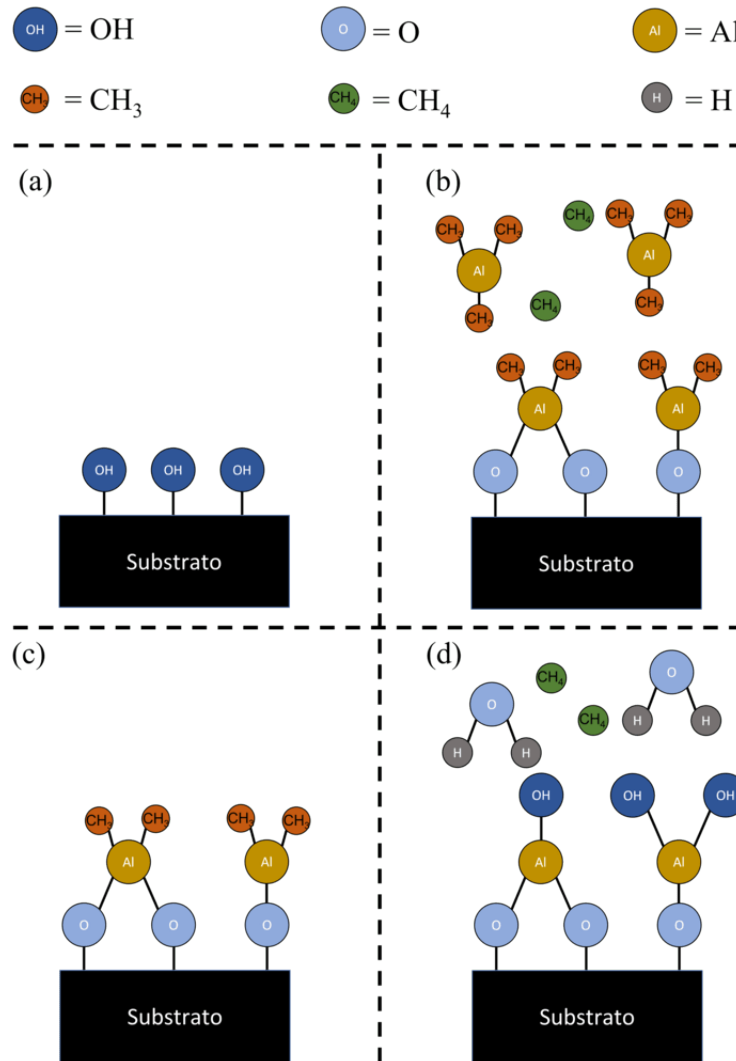


Figura 36 – Ilustração do ciclo de 4 etapas da deposição de Al_2O_3 por ALD.

foram parcialmente corroídos utilizando fotolitografia e corrosão por HF. Os resultados das medidas de AFM foram confirmados por elipsometria.

3.5 Caracterização de revestimentos antirreflexo: elipsometria e espectroscopia UV-Vis-NIR

Os filmes finos de óxidos produzidos por ALD foram caracterizados por elipsometria espectroscópica e espectrofotometria de reflectância UV-Vis-IR. A elipsometria foi realizada no Laboratório de Plasmas e Processos (LPP) do ITA. Essa técnica consiste em medir as mudanças das componentes de uma onda eletromagnética após esta ser refletida pela amostra (figura 37). A luz incidente é geralmente linearmente polarizada e, após a reflexão, torna-se elipticamente polarizada — daí o nome *elipsometria*. A técnica tem por objetivo medir a razão ψ entre as amplitudes e a razão Δ entre as fases das componentes paralela (p) e perpendicular (s) da onda refletida [146]. Esses dois parâmetros servem para parametrizar

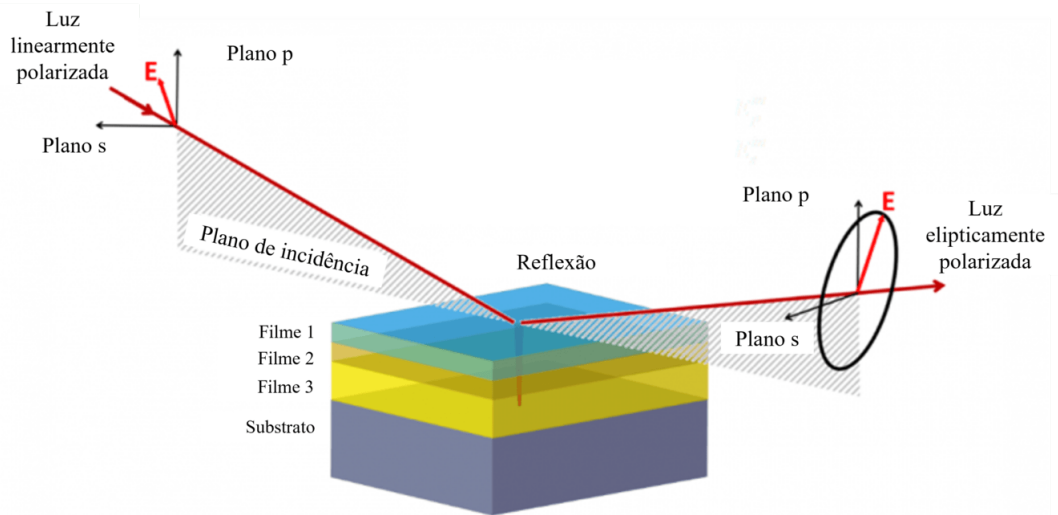


Figura 37 – Arranjo genérico de um sistema de elipsometria. Imagem adaptada de [147].

a razão entre os coeficientes de reflexão complexos r_p e r_s das componentes p e s através da equação [146]

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \cdot e^{i\Delta}. \quad (3.5)$$

Como discutimos no capítulo anterior, a intensidade da luz refletida por um material sólido depende principalmente de sua espessura e índice de refração complexo — isto é, índice de refração real e coeficiente de extinção. Portanto, os parâmetros de parametrização ψ e Δ também dependem dessas propriedades, o que dá o poder de caracterização à técnica.

Entre as vantagens da elipsometria, podemos citar [146] a alta precisão, a não destrutividade, a rapidez das medidas, e a variedade de aplicações que se estende muito além da obtenção do índice de refração complexo feita neste trabalho. Entre as desvantagens [146] estão a complexidade da análise, limitação para caracterizar materiais não absorventes, e a natureza indireta da técnica que demanda um modelo óptico *a priori* para a análise. Por exemplo, na análise de nossas amostras de óxidos, assumimos que os filmes finos têm composição uniforme e que há rugosidade tanto na interface ar-óxido quanto na interface óxido-substrato.

As medidas de reflectância UV-Vis-IR foram realizadas com o propósito de verificar os resultados de elipsometria e de otimizar experimentalmente alguns RARs. Utilizamos um modelo Cary 7000 da fabricante Agilent pertencente ao Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação (LACIFID) do IF-USP. Este equipamento possui um sistema de detecção formado por um acoplamento de detectores de Si, InGaAs, PbS e uma fotomultiplicadora, o que permite obter dados na região espectral de 175 a 3300 nm. A quantificação do espectro é feita através de comparação com espectros de referência que representam 0 %, tomado enquanto há um obturador na frente da fonte de luz, e 100 %, tomado com o feixe incidindo diretamente no e perpendicularmente ao detector. Todas as medidas foram feitas com polarização s . Um ângulo de incidência de 45° foi utilizado nos

experimentos de verificação dos resultados de elipsometria. Para a otimização dos RARs, utilizamos incidência de 5°.

3.6 Fotoluminescência

A fotoluminescência é uma técnica de caracterização não destrutiva amplamente empregada em laboratórios de física dos materiais e física do estado sólido. Ela consiste em excitar uma amostra com um laser e medir o espectro emitido através da recombinação radiativa. Os resultados aqui apresentados foram obtidos pelo Grupo de Nanoestruturas Semicondutoras da Universidade Federal de São Carlos. Os experimentos foram feitos entre temperaturas de 10 K e 240 K com um laser de potência 19,2 μW emitindo em 730 nm. Uma CCD de Si e um detector de matriz de diodos de InGaAs foram utilizados para detectar os sinais de amostras de PQSMCs e PQSKs, respectivamente. Mais detalhes sobre a técnica podem ser encontrados em outros trabalhos de nosso grupo [148].

3.7 Eficiência quântica externa

Alguns dos dispositivos estudados neste trabalho foram analisados através de medidas de eficiência quântica externa — definida como a razão entre o número de elétrons coletados nos contatos do dispositivo e o número de fótons incidentes em sua superfície — utilizando um sistema que nós mesmos montamos no LNMS. O arranjo (figura 38) possui um global como fonte de radiação de infravermelho próximo, um chopper/lock-in para aumentar a razão sinal-ruído, um monocromador para selecionar o comprimento de onda da fonte de radiação que incidirá na amostra, uma roda de filtros para eliminar ordens superiores de difração na saída do monocromador, e um pré-amplificador na saída da amostra para aumentar a sensibilidade das medidas.

3.8 Simulações de células solares: SCAPS

Utilizamos o software SCAPS — desenvolvido na Universidade de Gante (em flamengo, *Universiteit Gent*), Bélgica [149] — para calcular curvas de corrente-tensão. Este software simula o funcionamento unidimensional de células solares numericamente através de um procedimento equivalente àquele que fizemos na seção 2.1, onde deduzimos a curva característica da junção PN iluminada através de três equações fundamentais: a equação de Poisson 2.40, a equação de continuidade 2.2, e a equação de transporte 2.29. O SCAPS resolve esse sistema de equações diferenciais acopladas através do método de iteração de Gummel com subpassos de Newton-Raphson.

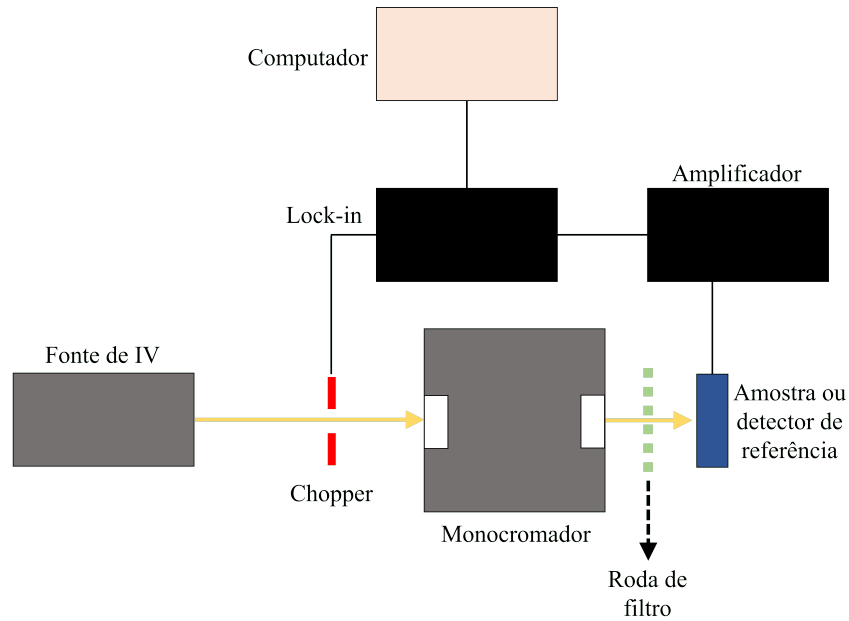


Figura 38 – Ilustração do arranjo experimental para medidas de eficiência quântica externa que montamos no LNMS.

A primeira publicação dos autores do SCAPS a respeito do software data de 1996 [149]. A versão atual, 3.8, é de 2020. Ao longo das mais de duas décadas de desenvolvimento, seu código foi bastante expandido e otimizado. O algoritmo da versão 3.8 inclui praticamente todos os aspectos da teoria de células solares. Todos os mecanismos de perda discutidos na seção 2.2 — recombinações radiativa, Auger, SRH e de superfície, resistência em série, resistência em paralelo, reflexão de superfície, e interface célula-contato — são levados em conta no algoritmo. O usuário tem acesso aos resultados individuais de cada um dos mecanismos que compõem a corrente total. O SCAPS também permite ao usuário definir as condições de trabalho tais como temperatura e espectro de iluminação. A única limitação relevante do software é a ausência de um módulo para cálculos ópticos da reflexão/transmissão das superfícies. Tais espectros precisam ser calculados externamente e inseridos como entradas no SCAPS.

3.9 Simulações ópticas: OpenFilters

Utilizamos o software livre *OpenFilters* (OF) para obter as curvas de reflectância e transmitância que serviram como entrada no SCAPS [150]. Como discutimos no capítulo anterior, a reflectância e a transmitância de uma interface podem ser calculadas através das condições de continuidade para os campos elétrico e magnético derivados das equações de Maxwell. Quando esse procedimento é aplicado a uma única interface, as expressões resultantes são conhecidas como equações de Fresnel. Contudo, quando tratamos de um filtro óptico, como é o caso de RARs em células solares, o problema se torna mais complexo, pois há sempre mais de uma interface nas quais as condições de continuidade devem ser

aplicadas. Neste caso, a reflectância total é uma combinação de infinitas reflexões internas. A solução para lidar com esse problema é utilizar ferramentas de álgebra linear para condensar o sistema de equações que decorre das condições de continuidade em uma equação matricial. Esse método é conhecido como *método de matriz de transferência*.

Assumindo um sistema formado por um número q de camadas sobrepostas — cada uma com seu índice de refração n_i — o método de matriz de transferência define a equação matricial que representa a transmissão/reflexão através de uma única interface

$$M_i = \begin{bmatrix} \cos \varphi_i & (i/\eta_i) \sin \varphi_i \\ i\eta_i \sin \varphi_i & \cos \varphi_i \end{bmatrix}, \quad (3.6)$$

onde

$$\eta_i = \begin{cases} n_i \cos \theta_i & \text{polarização s} \\ n_i / \cos \theta_i & \text{polarização p} \end{cases} \quad (3.7)$$

é conhecido como pseudoíndice e

$$\varphi_i = \frac{2\pi}{\lambda} n_i d_i \cos \theta_i \quad (3.8)$$

é a mudança de fase da onda dentro do material. λ é o comprimento de onda, d é a espessura da camada e θ é o ângulo de incidência. A matriz que descreve o conjunto completo de q filmes é

$$M = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} = \prod_{i=q}^1 M_i. \quad (3.9)$$

Os coeficientes de reflexão r e transmissão t podem ser calculados a partir dos elementos dessa matriz como

$$r = \frac{\eta_0 m_{11} - \eta_{\text{ex}} m_{22} + \eta_0 \eta_{\text{ex}} m_{12} - m_{21}}{\eta_0 m_{11} + \eta_{\text{ex}} m_{22} + \eta_0 \eta_{\text{ex}} m_{12} + m_{21}}, \quad (3.10)$$

$$t = \frac{2\eta_0}{\eta_0 m_{11} + \eta_{\text{ex}} m_{22} + \eta_0 \eta_{\text{ex}} m_{12} + m_{21}}. \quad (3.11)$$

onde o índice 0 representa o meio de incidência e o índice ex representa o meio de saída. Por fim, a reflectância R é calculada a partir de r como

$$R = rr^* = |r|^2 \quad (3.12)$$

e a transmitância como

$$T = \frac{\text{Re } n_{\text{ex}}}{\text{Re } n_0} tt^* = \frac{\text{Re } n_{\text{ex}}}{\text{Re } n_0} |t|^2. \quad (3.13)$$

Como os fótons devem ser refletidos ou transmitidos ou absorvidos, a absorbância pode ser calculada como

$$A = 1 - R - T \quad (3.14)$$

Em resumo, esse é o algoritmo que o OpenFilters usa para obter a R , T e A a partir do índice de refração [150].

3.10 Simulações de estados confinados: NextNano

O *NextNano* é um software capaz de simular diversas propriedades físicas de estrutura semicondutoras através do método $k \cdot p$, no qual estados de Bloch são utilizados como funções de base para representar a equação de Schrödinger [151]. As funções de onda obtidas com esse método são funções envelope, por isso ele é às vezes chamado de *aproximação de função envelope multi-banda*. Neste trabalho, fizemos apenas simulações simples considerando uma única banda. Em casos como esse, o método $k \cdot p$ pode ser chamado de *aproximação de função envelope de massa efetiva*.

A equação de Schrödinger de banda única tem a forma [151]

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \nabla \cdot \mathbf{M}(\mathbf{x}) \nabla + V(\mathbf{x}) \right) \Psi_n(\mathbf{x}) = E_n \Psi_n(\mathbf{x}), \quad (3.15)$$

onde Ψ_n são as funções de onda e E_n são as energias dos estados, \hbar é a constante de Planck reduzida, e \mathbf{M} é o tensor de massa efetiva [151]

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1/m_{xx} & 1/m_{xy} & 1/m_{xz} \\ 1/m_{yx} & 1/m_{yy} & 1/m_{yz} \\ 1/m_{zx} & 1/m_{zy} & 1/m_{zz} \end{pmatrix}. \quad (3.16)$$

A equação de Poisson, que fornece o potencial eletrostático, é calculada pelo método de diferenças finitas e resolvida numericamente com o esquema iterativo de Newton-Raphson [151]. O tensor da tensão da rede cristalina é calculado previamente às equações de Poisson e Schrödinger através da minimização da energia elástica [152].

3.11 Tomografia por sonda atômica

A tomografia por sonda atômica (em inglês, *atom probe tomography*, APT) é uma técnica de caracterização relativamente nova com especificidades não encontradas em nenhuma outra técnica. A APT combina a microscopia iônica por campo (em inglês, *field ion microscopy*, FIM) e a espectrometria de massa por tempo de voo (em inglês, *time-of-flight mass spectrometry*, ToF-MS) para coletar informações sobre a distribuição espacial tridimensional (3D) de todos os elementos com resolução espacial de 10^{-1} - 10^0 nm [153]. Essa capacidade única de caracterização químico-espacial faz dela uma ferramenta útil para vários campos do conhecimento tais como a biologia e a geociência. A APT fornece mapas de composição 3D que permitem entender com profundidade o comportamento óptico e eletrônico dos materiais, assim como seus processos de formação. Por esta razão, a técnica tem sido amplamente utilizada no desenvolvimento de novos materiais, no design e em estudos da longevidade de dispositivos. Ademais, as informações fornecidas por ela são de grande valia para simulações de nanoestruturas e materiais em geral.

A técnica ainda é relativamente rara. Apenas 100 grupos possuíam sistemas de APT em 2020 [154], um número diminuto comparado a outras técnicas de caracterização comuns em laboratórios de materiais, tais como a microscopia de sonda por varredura (em inglês, *scanning probe microscopy*, SPM) e a difração de raios X (DRX). A técnica é praticamente inexistente fora de países ricos devido a seu alto custo, pois ela demanda dois sistemas sofisticados de ultra-alto vácuo — um para preparar a amostra e outro para executar o experimento. No Brasil, não há nenhum sistema disponível. Todos os resultados de APT aqui reportados foram obtidos no Centro de Michigan para Caracterização de Materiais (*Michigan Center for Materials Characterization*) da Universidade de Michigan (*University of Michigan*) com um modelo LEAP 5000 da fabricante CAMECA.

A maneira mais simples de entender os fundamentos da APT é entender as duas técnicas que a originam, isto é, a FIM e a ToF-MS. A FIM serve para analisar materiais metálicos que devem ser moldados em forma de um hemisfério sobre um cone truncado de dimensões nanométricas (figura 39). A amostra cônica é colocada em um ambiente de ultra-alto vácuo e submetida a alta tensão. Como consequência, um intenso campo elétrico surge ao redor do metal. A câmara é então preenchida com um gás cujo papel é servir de projetor. Quando uma partícula desse gás se aproxima da amostra, ela é ionizada pelo campo elétrico, torna-se carregada e, em seguida, é repelida pela amostra. Após a repulsão, a partícula realiza uma trajetória divergente na direção do raio do hemisfério. Um anteparo de fósforo é posicionado na trajetória das partículas repelidas, e sobre ele se forma uma imagem diretamente relacionada com a estrutura atômica da amostra (figura 39). A trajetória divergente das partículas — resultado da forma de cone truncado da amostra — causa uma amplificação da ordem de 10^6 na imagem, o suficiente para resolver a estrutura cristalina da amostra sobre o anteparo.

A espectrometria de massa por tempo de voo permite obter a razão carga-massa de partículas através dos fundamentos representados na figura 40. Primeiro, partículas são evaporadas da amostra — por exemplo, através de um laser — e, em seguida, são ionizadas. Após a ionização, as cargas passam por uma zona de aceleração onde são submetidas a um campo elétrico. A velocidade que elas ganham, naturalmente, depende da razão entre sua carga e sua massa — a relação entre velocidade e razão massa-carga pode ser facilmente deduzida igualando a energia potencial elétrica pré-aceleração à energia cinética pós-aceleração. Portanto, o tempo transcorrido entre o fim da aceleração e a detecção permite calcular a razão carga-massa das partículas.

Na APT, a amostra é preparada em forma de cone truncado, assim como na FIM, o que possibilita a resolução espacial em escala subnanométrica. Entretanto, na APT, não se usa um gás projetor para construir a imagem. Em vez disso, as partículas detectadas são arrancadas da própria amostra através de um laser pulsado ou da aplicação de uma diferença de potencial suficiente intensa, assim como na ToF-MS (figura 41). Um eletrodo é

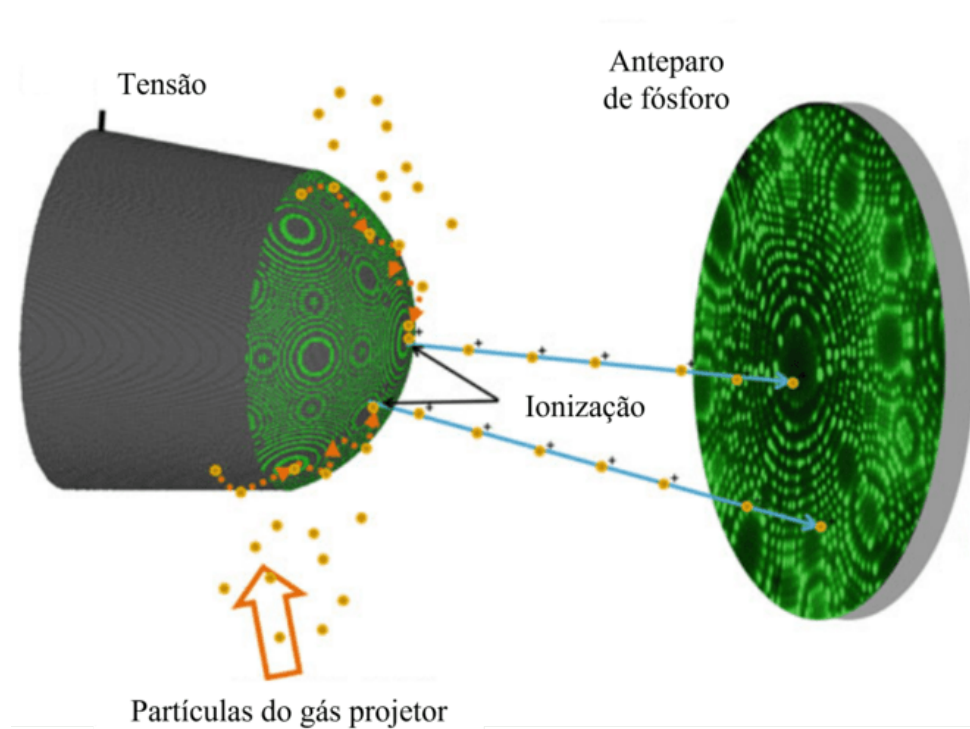


Figura 39 – Representação fora de escala da microscopia iônica por campo (FIM). A curvatura da amostra resulta em trajetórias divergentes que amplificam a imagem no anteparo. Imagem adaptada de [155].

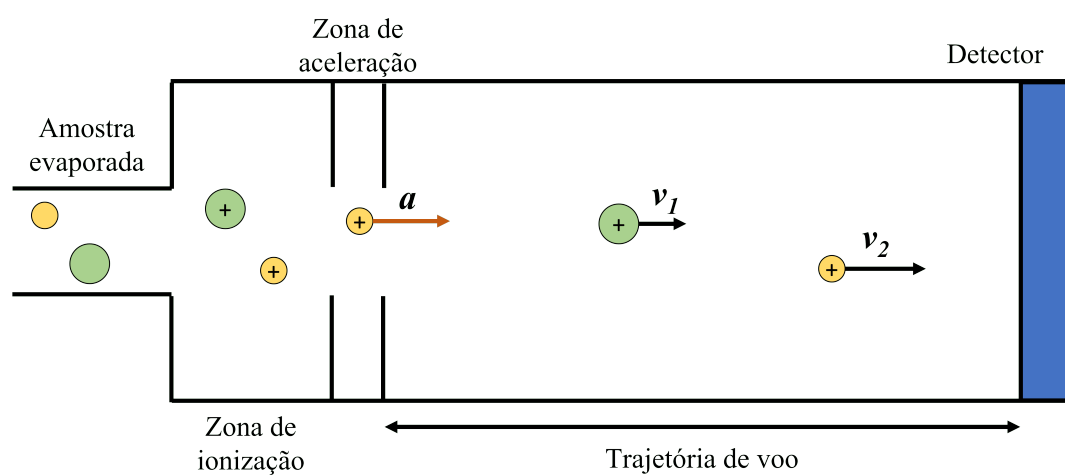


Figura 40 – Representação simplificada da espectrometria de massa por tempo de voo (ToF-MS) [156].

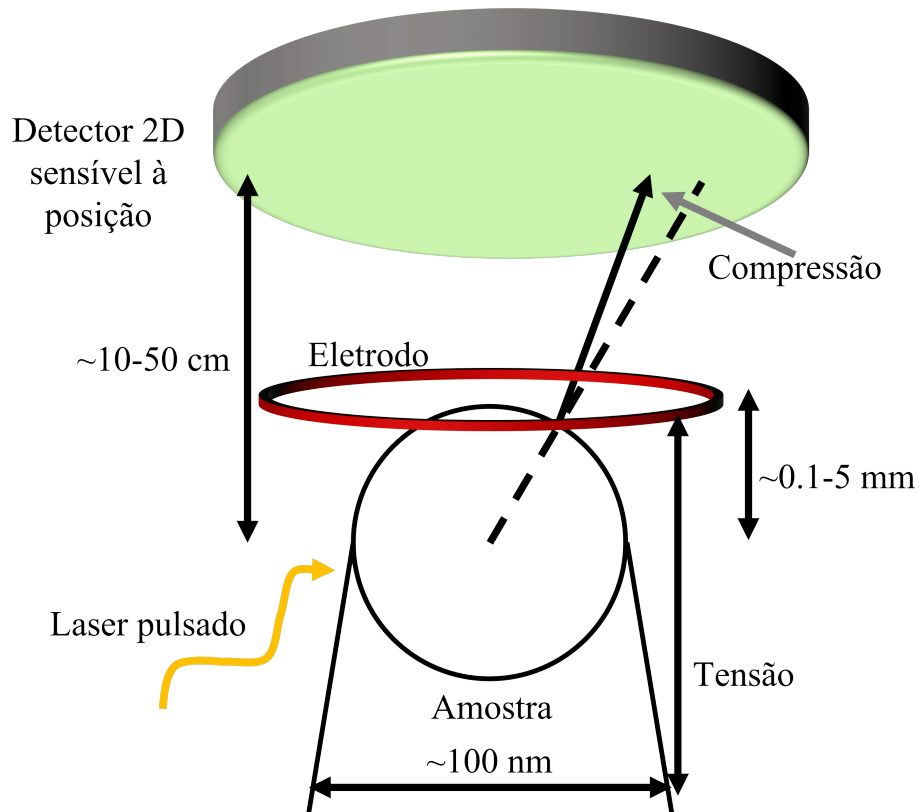


Figura 41 – Esquema do arranjo de um sistema APT. Imagem adaptada de [157].

posicionado em frente a amostra para submetê-la a uma diferença de potencial que acelera as partículas evaporadas. O detector é bidimensional e sensível à posição. Deste modo, cada partícula detectada tem três coordenadas, sendo duas delas espaciais — as posições x e y onde foram coletadas na superfície do detector — e uma temporal — o tempo de voo.

Uma das particularidades da APT é que a técnica requer uma sofisticada preparação de amostras que ocorre em um sistema de ultra-alto vácuo (separado da estação de experimento) munido de um microscópio eletrônico de varredura (em inglês, *scanning electron microscope*, SEM) e de um feixe de íons focado (em inglês, *focused ion beam*, FIB). O FIB é utilizado para moldar a amostra em forma de cone truncado, enquanto o SEM é utilizado para monitorar essa moldagem e selecionar as áreas onde o FIB deve atuar. O processo de preparação com o sistema FIB/SEM pode ser resumido nos seguintes passos (figura 42):

1. Uma parcela de dimensões $\approx 5 \times 1 \mu\text{m}^2$ é selecionada e desacoplada da superfície da amostra original através de cortes com o FIB. Antes do corte terminar, um micromanipulador é soldado no pedaço selecionado através de um sistema de injeção de gás ionizado com baixa energia (figura 42a).
2. Com o micromanipulador, a parcela selecionada da amostra é colocada sobre um suporte de amostra cônico e nele soldada (figura 42b).

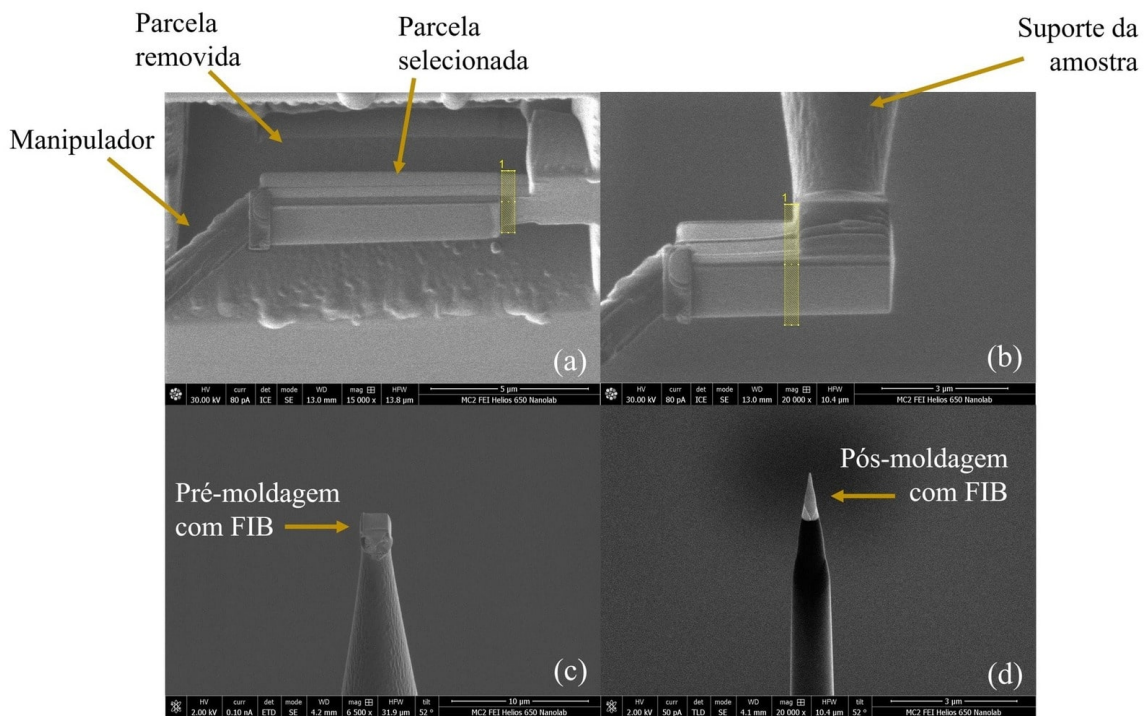


Figura 42 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da preparação das amostras para a caracterização por APT. Os retângulos amarelos marcam a onde ocorrerá o próximo corte com o FIB.

3. O pedaço colocado sobre o suporte é cortado algumas vezes até ficar com tamanho lateral semelhante ao do suporte (figura 42c). As parcelas removidas podem ser colocadas sobre outros suportes para preparar mais cones.
4. Utiliza-se o FIB para realizar uma sequência de cortes anulares com diferentes raios até que a amostra fique cônica (figura 42d). Ela pode então ser transportada para a câmara de experimento de APT.

O tratamento dos dados inicia-se com a identificação dos picos no espectro de razão massa-carga (figura 43). Caso alguns dos átomos detectados tenham picos sobrepostos no espectro, uma desambiguação pode ser feita utilizando isótopos [158]. Após essa identificação, faz-se a reconstrução de imagem, isto é, a determinação da posição original de cada partícula pré-evaporação a partir de suas coordenadas brutas x , y e t . Essa reconstrução é feita em duas etapas. Na primeira, calcula-se a projeção reversa. Nesta etapa assume-se que o campo elétrico ao longo da trajetórias das partículas é nulo, o que implica em uma trajetória independente da tensão, da massa e da carga [159]. A imagem tende a ser comprimida [154], pois as trajetórias das partículas não são perfeitamente radiais, mas tendem um pouco para o centro do detector (figura 41). Ademais, o raio superior do cone truncado aumenta ao longo do experimento. Ambas distorções devem ser corrigidas no cálculo de reconstrução.

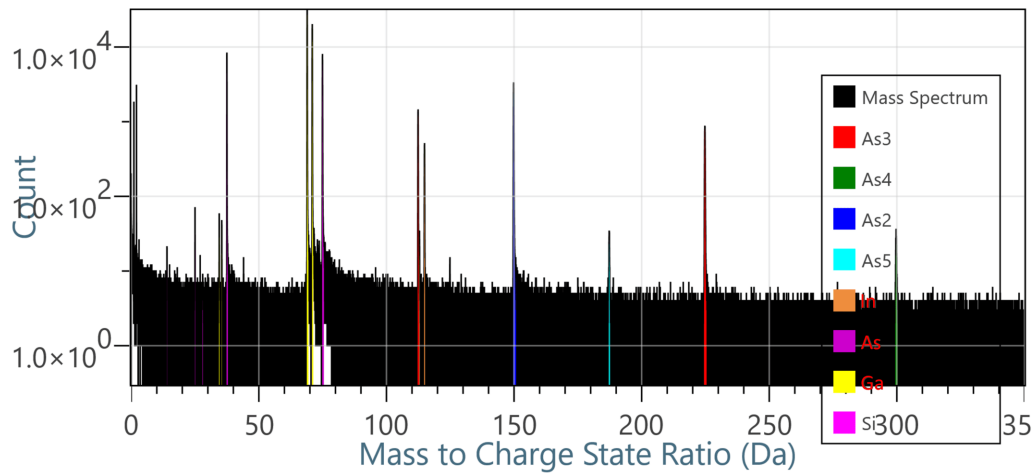


Figura 43 – Exemplo de espectro de razão massa-carga.

A segunda etapa da reconstrução consiste em determinar a profundidade de cada partícula pré-evaporação. Para tanto, assume-se que apenas os átomos da superfície da amostra são evaporados, e que a superfície se afasta do detector a uma taxa proporcional ao volume ocupado pelos átomos da amostra [160] — o que explica a necessidade de que o tratamento de dados se inicie com a identificação dos picos no espectro de razão massa-carga.

A visualização dos dados reconstruídos pode ser feita por métodos de distância interatômica ou por métodos de voxel. Um exemplo típico do primeiro é a análise de vizinhos, que consiste em comparar a distribuição de distâncias entre uma espécie atômica e seus vizinhos de mesma espécie com uma distribuição aleatória. A análise de voxels consiste em dividir os dados em subconjuntos com um determinado volume (tipicamente da ordem de 10^0 nm^3) ou número de átomos. A partir daí, esses subconjuntos podem ser agrupados de acordo com algum critério de densidade ou composição que seja conveniente para a análise em questão.

4 Células solares de junção simples

4.1 Simulação de uma junção simples de GaAs

Nesta seção, estabeleceremos, através de simulações com o software SCAPS, como é a estrutura de camadas de células solares altamente eficientes de junção única baseada em GaAs e, sobretudo, o porquê de tal estrutura levar a uma boa performance. Partiremos de uma junção P-sobre-N, isto é, uma junção com o lado de cima, chamado de *emissor*, tipo P e o lado de baixo, chamado de *base*, tipo N. Devido à alta capacidade de absorção do GaAs, apenas alguns microns desse material são suficientes para absorver praticamente toda a radiação solar visível não concentrada. Deste modo, assumiremos inicialmente uma espessura total de $2\ \mu\text{m}$, sendo $0,1\ \mu\text{m}$ para o emissor e $1,9\ \mu\text{m}$ para a base. A dopagem inicial de ambos será $1 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$. Analisaremos esses parâmetros um a um e faremos adições e alterações na estrutura até alcançar um dispositivo de alta eficiência.

Os parâmetros de entrada necessários para descrever o GaAs na simulação estão na tabela 4. A grande maioria deles pouco ou nada depende do método de produção do material. Contudo, este não é o caso dos parâmetros relacionados aos defeitos, pois diferentes técnicas de crescimento causam não apenas diferentes quantidades, mas também diferentes tipos de defeitos [161]. No SCAPS, para cada defeito, devem ser definidas a densidade, a energia e as seções de choque de elétrons e buracos. O software então calcula o tempo de vida não radiativo de acordo com o que fizemos na equação 2.80. Em vez de simular a recombinação SRH utilizando cada um dos muitos defeitos observados experimentalmente no GaAs desde que esse assunto começou a ser estudado nos anos 1970 [162, 163] — o que seria complexo, longo e certamente incompleto — optamos por utilizar um único defeito representativo com energia no meio da BP e escolher as seções de choque de modo que o tempo de vida não radiativo fosse o mesmo reportado na literatura específica de GaAs crescido por MBE [164]. A densidade de defeitos também foi escolhida de acordo com valores típicos reportados na literatura de GaAs crescido por MBE [164].

4.1.1 Reflectância

Caso o usuário não defina uma reflexão de superfície, o SCAPS assume por padrão uma superfície ideal, isto é, com reflexão nula. Essa idealização é notavelmente falsa para o GaAs, especialmente aquele crescido epitaxialmente, cuja superfície é lisa em escala atômica. Assim, para fazer simulações realísticas, foi necessário simular a reflectância do GaAs. Para tanto, primeiro medimos o índice de refração complexo de um substrato de GaAs a partir da técnica de elipsometria (figura 44) e utilizamos o software OpenFilters

Tabela 4 – Propriedades do GaAs utilizadas como entradas nas simulações com o software SCAPS.

Parâmetro	Valor	Referência
Banda proibida a 300 K (eV)	1,42	[165]
Afinidade eletrônica (eV)	4,07	[166]
Permissividade elétrica relativa	12,9	[165]
Densidade efetiva de estados na BC (cm^{-3})	$4,7 \times 10^{17}$	[166]
Densidade efetiva de estados na BV (cm^{-3})	$9,0 \times 10^{18}$	[166]
Velocidade térmica de elétrons (cm/s)	$4,4 \times 10^7$	[166]
Velocidade térmica de buracos (cm/s)	$1,8 \times 10^7$	[166]
Mobilidade de elétrons no GaAs tipo P ($\text{cm}^2 \text{ V/s}$)	1267	[167]
Mobilidade de buracos no GaAs tipo P ($\text{cm}^2 \text{ V/s}$)	173	[168]
Mobilidade de elétrons no GaAs tipo N ($\text{cm}^2 \text{ V/s}$)	2684	[168]
Mobilidade de buracos no GaAs tipo N ($\text{cm}^2 \text{ V/s}$)	62	[167]
Curva de coeficiente de absorção	–	[167]
Coeficiente de recombinação radiativa (cm^3/s)	$4,5 \times 10^{-10}$	[164]
Coeficiente de recombinação Auger para elétrons (cm^6/s)	$1,0 \times 10^{-30}$	[166]
Coeficiente de recombinação Auger para buracos (cm^6/s)	$1,0 \times 10^{-30}$	[166]
Velocidade de recombinação de superfície (cm/s)	$1,0 \times 10^7$	[169]
Energia de defeitos acima da banda de valência (eV)	0,71	-
Concentração de defeitos (cm^{-3})	$5,0 \times 10^{14}$	[164]
Seção de choque de captura de elétrons (cm^2)	$2,9 \times 10^{-16}$	[164]
Seção de choque de captura de buracos (cm^2)	$3,4 \times 10^{-15}$	[164]

Obs.: os valores de mobilidade são válidos apenas para concentrações de dopantes de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; utilizamos o coeficiente de absorção do GaAs disponível na biblioteca do SCAPS. Por não ser constante, ele não está colocado na tabela.

para calcular o espectro de reflectância, assumindo radiação não polarizada com incidência normal (figura 45). Os cálculos mostram que a perda por reflexão é próxima de 40 % na região espectral de interesse.

Para verificar se as medidas de elipsometria e as simulações de reflectância eram de boa qualidade, medimos a reflectância do GaAs com incidência de 45° e radiação com polarização s utilizando a espectrofotometria e comparamos essa medida com uma simulação feita no OpenFilters com os mesmos parâmetros (figura 46). As curvas simulada e experimental têm mesma forma e apenas um pequeno deslocamento vertical de alguns pontos percentuais. Essa boa compatibilidade nos permite concluir que o método de elipsometria combinado com o OpenFilters fornece resultados confiáveis de reflectância que podem ser utilizados como entrada no SCAPS.

Assim, utilizamos a reflectância simulada com incidência normal e radiação não polarizada para obter a curva característica da célula solar P-sobre-N (figura 47). Obtivemos $\eta = 9,9 \%$ e $j_{SC} = 12,7 \text{ mA/cm}^2$, valores muito distantes do limite de Shockley-Queisser. Para nos aproximarmos do limite de eficiência, precisamos reduzir as perdas por reflexão.

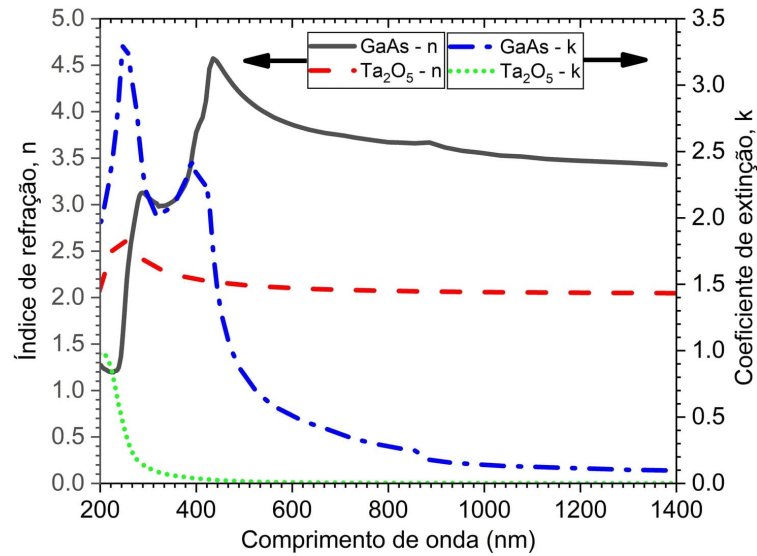


Figura 44 – Índice de refração complexo do GaAs, obtido por elipsometria espectroscópica, e do Ta₂O₅, retirado de [170].

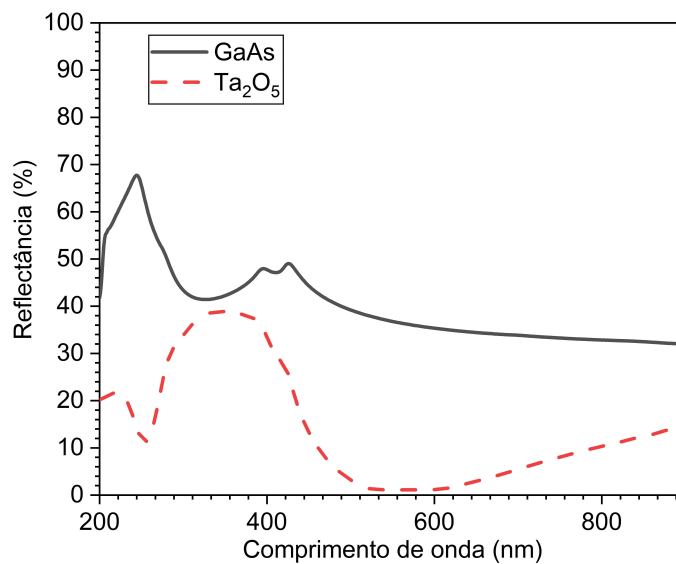


Figura 45 – Reflectância do GaAs sem revestimento e do GaAs com RAR de Ta₂O₅ de 65 nm de espessura. Ambos foram calculados com o software OpenFilters assumindo incidência normal e radiação não polarizada.

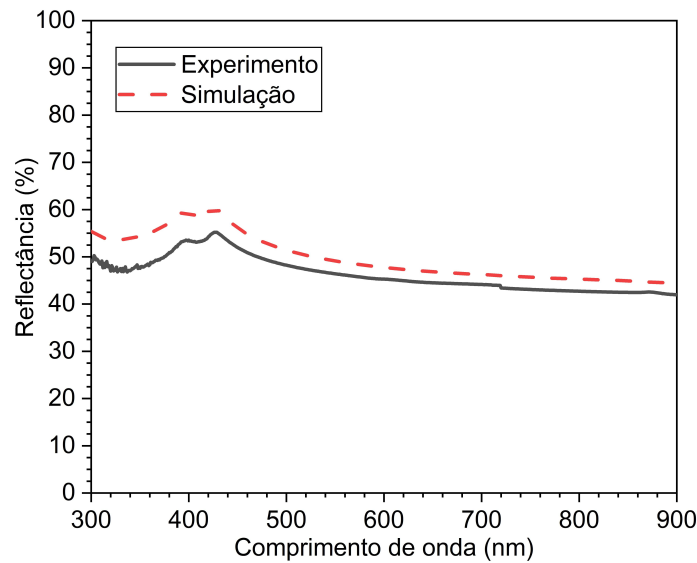


Figura 46 – Reflectância do GaAs com incidência a 45° e polarização s. A curva experimental foi obtida por espectrofotometria e a teórica com o software OpenFilters.

Como colocado na equação 2.82, o valor ideal para o índice de refração n_1 de um RAR de camada única é a média geométrica entre o índice de refração n_0 do meio de incidência e o índice de refração n_2 do meio de transmissão (equação 2.82). No nosso caso, o meio de incidência é o ar ($n_0 = 1$) e o meio de transmissão é o GaAs ($n_2 \approx 4$). Portanto, neste contexto, um bom material para formar um RAR de camada única deve possuir $n_1 \approx 2$, condição atendida pelo pentóxido de tântalo Ta_2O_5 (figura 44), cuja produção em forma de filme finos é comum através de técnicas como sputtering [171], deposição por laser pulsado (*pulsed laser deposition*, PLD) [172] e ALD [173]. Ademais, o Ta_2O_5 é adequado para RARs por ser praticamente transparente, já que seu coeficiente de extinção é praticamente nulo na região espectral de interesse (figura 44).

Para avaliar o efeito do RAR de Ta_2O_5 , primeiramente calculamos a reflectância espectral em função da espessura t_{RAR} do óxido e, em seguida, utilizamos esses espectros para calcular η e j_{SC} em função de t_{RAR} (figura 48). Uma eficiência máxima de 14,7 % e uma densidade de corrente de curto-circuito máxima de 18,7 mA/cm² foram obtidas para $t_{\text{RAR}} = 65$ nm. Assim, vê-se que a eficiência pode ter um ganho relativo de quase 50 % apenas com um RAR simples de espessura otimizada (figura 47).

4.1.2 Ordem da junção

Inicialmente, adotamos arbitrariamente uma junção do tipo P-sobre-N. Agora, avaliemos como esta se compara com uma junção N-sobre-P. Para tanto, simulamos uma junção N-sobre-P com as mesmas espessuras de emissor e base utilizadas anteriormente. A figura 49 compara os dois arranjos, mostrando que a configuração N-sobre-P é melhor em todas as figuras de mérito e tem eficiência de 16,6 %, isto é, 1,9 pontos percentuais maior

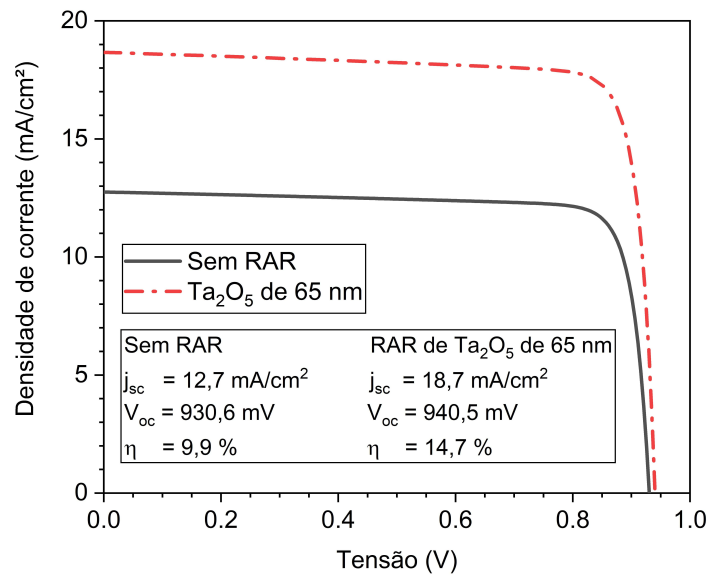


Figura 47 – Simulação da curva característica da junção P-sobre-N sem RAR e com RAR de Ta₂O₅ de 65 nm.

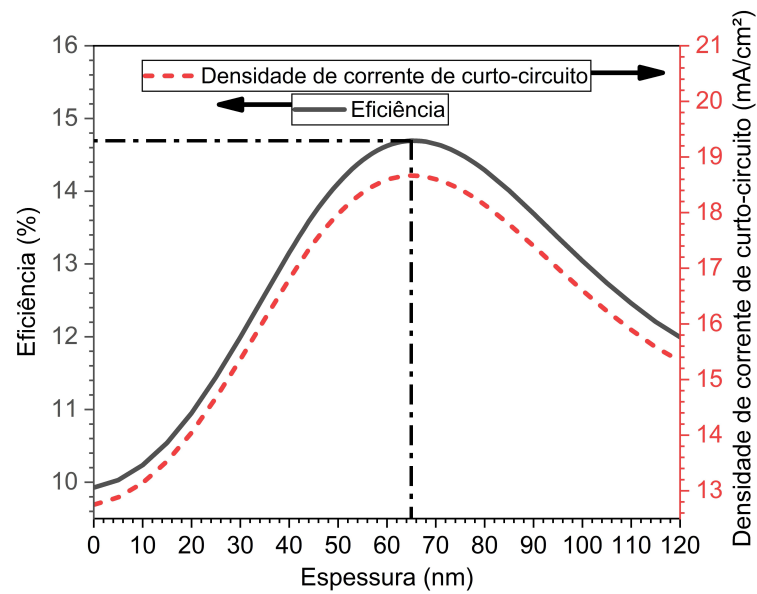


Figura 48 – Eficiência e densidade de corrente de curto-circuito da junção P-sobre-N em função da espessura do RAR de Ta₂O₅.

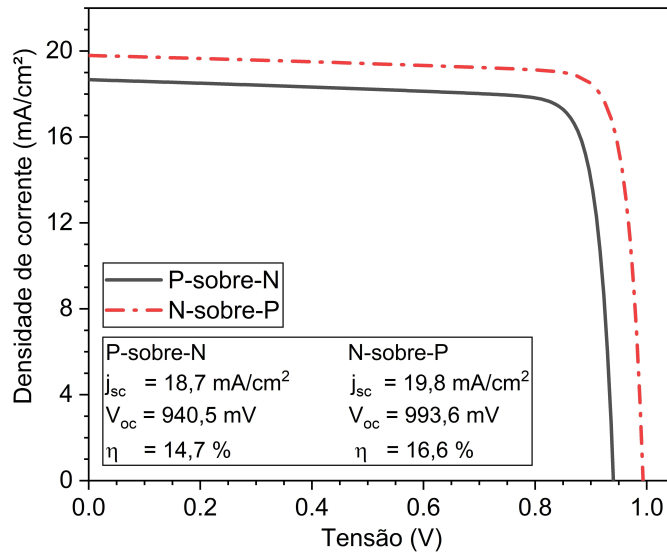


Figura 49 – Curvas características simuladas de uma junção P-sobre-N e N-sobre-P.

que o dispositivo P-sobre-N.

O motivo pelo qual isso acontece pode ser visto na figura 50, que mostra as correntes de recombinação em função da tensão em ambas as configurações. O gráfico indica que a perda por recombinação no dispositivo P-sobre-N é maior em relação ao N-sobre-P. Isso ocorre, pois a mobilidade e o comprimento de difusão dos elétrons é uma ordem grandeza maior relativamente aos buracos. Conseqüentemente, os portadores minoritários foto gerados na base tipo N (buracos) têm menor chance de alcançar e atravessar a zona de depleção em comparação aos portadores minoritários de uma base tipo P (elétrons). Assim, a recombinação no bulk de uma célula com base N tende a ser maior relativamente a um dispositivo com base P.

4.1.3 Recombinação de superfície

Nas curvas da figura 50b, vê-se que a recombinação no dispositivo N-sobre-P ocorre predominantemente nas superfícies, não no bulk. Assim, é essencial que analisemos o efeito da velocidade de recombinação de superfície v_s sobre a célula solar. A figura 51a mostra as correntes de recombinação nas superfícies frontal e traseira em função de v_s em condição de curto-circuito ($V = 0$). A perda de j_{sc} nas duas superfícies somadas é maior que 7 mA/cm² na ausência de passivação — isto é, quando $v_s \approx 1 \times 10^7$ cm/s. A perda na superfície se torna desprezável se v_s for reduzido até $\approx 1 \times 10^4$ cm/s. A partir daí, melhoras na passivação não mais resultam em aumento substancial de corrente.

Discutimos no capítulo 2 que uma redução efetiva da recombinação de superfície pode ser alcançada adicionando camadas de campo retrodifusor próximo às superfícies da célula. Assim, adicionamos uma camada de Al_{0,82}Ga_{0,18}As tipo N (janela) com 50 nm de espessura na superfície frontal da junção N-sobre-P e uma camada de GaAs tipo P (BSF)

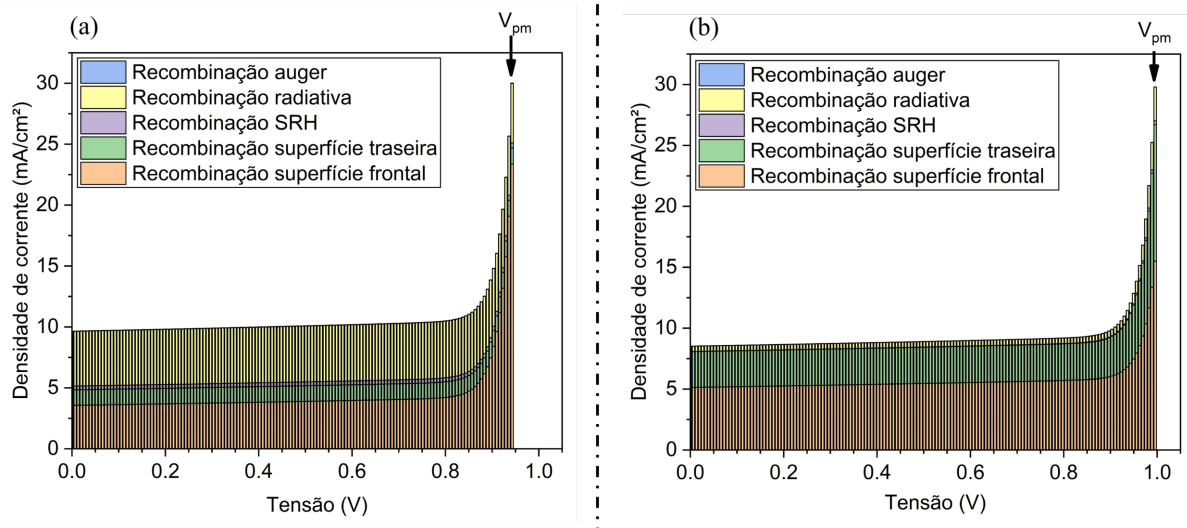


Figura 50 – Densidade de corrente de recombinação total em função da tensão (a) de uma junção P-sobre-N e (b) de uma junção N-sobre-P. O esquema de curva com barras permite visualizar as componentes da corrente de recombinação para cada valor de tensão. Vê-se que há uma grande perda radiativa em (a). Com a inversão da junção em (b), a recombinação total diminui e passa a ser predominantemente de superfície.

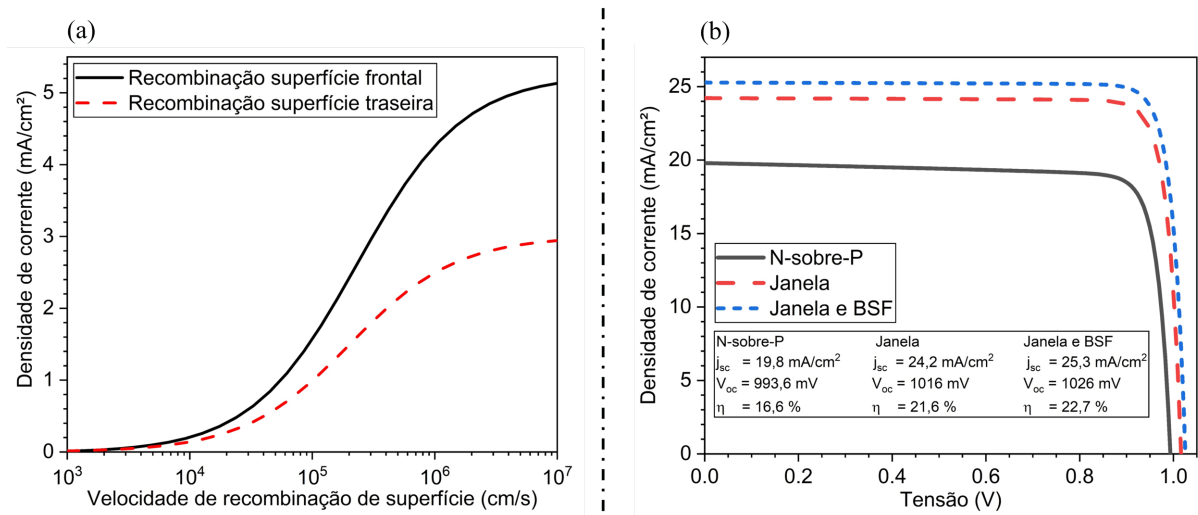


Figura 51 – (a) Densidade de corrente de recombinação de superfície em função da velocidade de recombinação de superfície em uma junção N-sobre-P em condição de curto-circuito ($V = 0$). (b) Curvas corrente-tensão da junção N-sobre-P com janela de $\text{Al}_{0,82}\text{Ga}_{0,18}\text{As}$ e BSF de GaAs, somente com a janela, e sem ambas.

Tabela 5 – Propriedades do $\text{Al}_{0,82}\text{Ga}_{0,18}\text{As}$ utilizadas como entradas para simular a janela no software SCAPS.

Parâmetro	Valor	Referência
Banda proibida a 300 K (eV)	2,10	[175]
Afinidade eletrônica (eV)	3,53	[176]
Permissividade elétrica relativa	10,57	[176]
Densidade efetiva de estados na BC (cm^{-3})	$1,6 \times 10^{19}$	[176]
Densidade efetiva de estados na BV (cm^{-3})	$1,5 \times 10^{19}$	[176]
Velocidade térmica de elétrons (cm/s)	$2,3 \times 10^7$	[176]
Velocidade térmica de buracos (cm/s)	$1,4 \times 10^7$	[176]
Mobilidade de elétrons no GaAs tipo P ($\text{cm}^2 \text{ V/s}$)	75	[176]
Mobilidade de buracos no GaAs tipo P ($\text{cm}^2 \text{ V/s}$)	30	[176]
Curva de coeficiente de absorção	-	[177]
Coeficiente de recombinação radiativa (cm^3/s)	$1,8 \times 10^{-10}$	[176]
Coeficiente de recombinação Auger para elétrons (cm^6/s)	$7,0 \times 10^{-32}$	[176]
Coeficiente de recombinação Auger para buracos (cm^6/s)	$7,0 \times 10^{-32}$	[176]

Obs.: Por não ser constante, o coeficiente de absorção do $\text{Al}_{0,82}\text{Ga}_{0,18}\text{As}$, obtido em [177], não está colocado na tabela.

com 100 nm de espessura na superfície traseira, ambas com dopagem de $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (figura 51b). As entradas utilizadas para simular o $\text{Al}_{0,82}\text{Ga}_{0,18}\text{As}$ estão na tabela 5. Por simplicidade, assumimos que o $\text{Al}_{0,82}\text{Ga}_{0,18}\text{As}$ tem igual tipo e densidade de defeitos que o GaAs. O ganho de j_{SC} é de $4,4 \text{ mA/cm}^2$ devido à janela e de $1,1 \text{ mA/cm}^2$ devido ao BSF. Isso é equivalente a uma redução em v_s de $1 \times 10^7 \text{ cm/s}$ para $4,4 \times 10^4 \text{ cm/s}$ na superfície frontal e de $1 \times 10^7 \text{ cm/s}$ para $3,4 \times 10^5 \text{ cm/s}$ na superfície traseira. Com essas melhorias, a eficiência alcança 22,7 %, valor substancial e comparável às melhores células solares de junção simples encontradas no mercado [174].

4.1.4 Espessura

Com a inversão da junção e adição do RAR, da janela e do BSF, a maior parte dos mecanismos de perda foi mitigada. Podemos agora verificar se há possíveis ajustes finos a serem feitos nos parâmetros mais básicos da estrutura de camadas, a saber, a espessura e a dopagem. Começamos pela espessura. A figura 52a mostra η e j_{SC} em função da espessura da base t_P . As derivadas das curvas decresce rapidamente no intervalo entre 1 e $5 \mu\text{m}$ e ambas têm comportamento assintótico conforme t_P se aproxima de $5,0 \mu\text{m}$. A eficiência em $t_P = 5,0 \mu\text{m}$ é 23,4 %. Reduzindo a espessura para $2,2 \mu\text{m}$, a eficiência baixa para 22,9 %. Em outras palavras, reduzindo a espessura em 56 %, a eficiência tem uma queda relativa de apenas 2 %. Portanto, do ponto de vista de custo-benefício, espessuras maiores que $\approx 2,2 \mu\text{m}$ tendem a ser contraproducentes — sendo exceções os casos em que a eficiência tem um peso maior que o custo, como em aplicações espaciais.

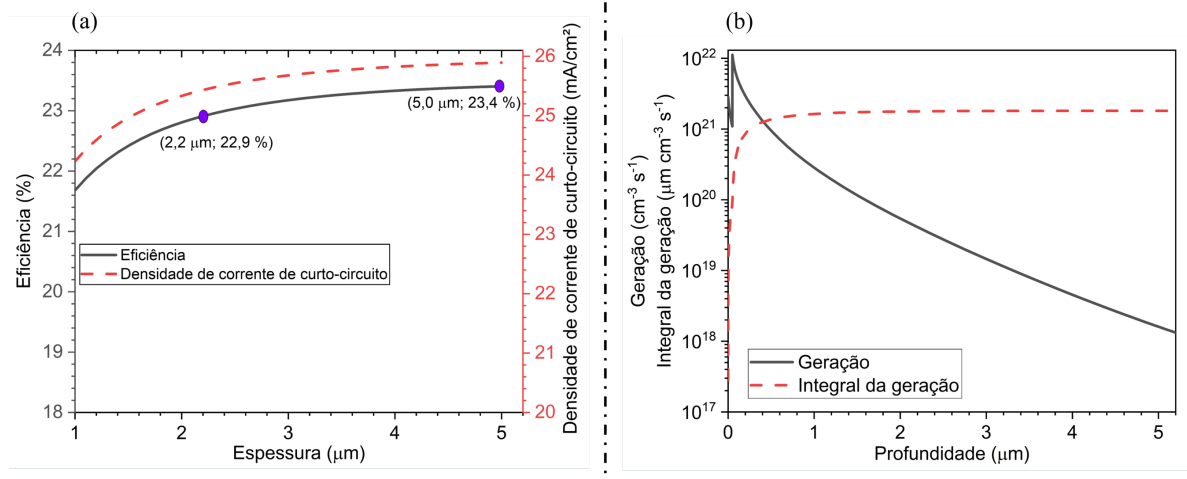


Figura 52 – (a) Eficiência e densidade de corrente de curto-circuito em função da espessura da base de uma estrutura N sobre P. (b) Geração e integral da geração em função da profundidade em um dispositivo com base de até $5,0 \mu\text{m}$ de espessura.

Este fato é explicado pela curva de geração em função da profundidade x no dispositivo (figura 52b). Devido à alta absorção do GaAs, os fótons são rapidamente absorvidos ao entrar no material. Em $x = 1,5 \mu\text{m}$, a taxa de portadores fotogerados chega a ser duas ordens de magnitude menor do que próximo à superfície, pois há uma escassez de fótons nesta profundidade. Esse cenário fica ainda mais evidente se olharmos a integral da geração (figura 52b). Para $x \gtrsim 1,5 \mu\text{m}$, a curva integral converge rapidamente para um patamar próximo a $2 \times 10^{21} \mu\text{m}/\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$, indicando que há poucos fótons sobrando para serem absorvidos a partir de $x = 1,5 \mu\text{m}$. Por essa razão, ainda que o comprimento de difusão seja grande o suficiente para que portadores minoritários gerados longe da zona de depleção sejam aproveitados, aumentar a espessura da base além de $\approx 2,2 \mu\text{m}$ resulta apenas em um aumento marginal de eficiência.

4.1.5 Dopagem

A otimização da dopagem se dá através do compromisso entre dois mecanismos. De um lado, uma alta concentração de portadores aumenta a separação entre os quasíníveis de Fermi (equação 2.38) e, portanto, aumenta a tensão nos terminais da célula. Por outro lado, uma alta concentração de portadores aumenta a recombinação (equação 2.8), diminuindo a quantidade de portadores (e de energia) extraídos do dispositivo.

A figura 53 ilustra este fato ao mostrar V_{pm} , j_{pm} e η em função da concentração de dopantes N_{D} no emissor e N_{A} na base — já considerando $t_{\text{P}} = 2,2 \mu\text{m}$. Como a base é muito mais grossa que o emissor, a dopagem dela afeta a performance muito mais do que a do emissor — as cores variam pouco na direção do eixo horizontal (N_{A}). Como previsto, os cálculos mostram que j_{pm} tem uma queda substancial se N_{A} for muito alta, mas V_{pm} é

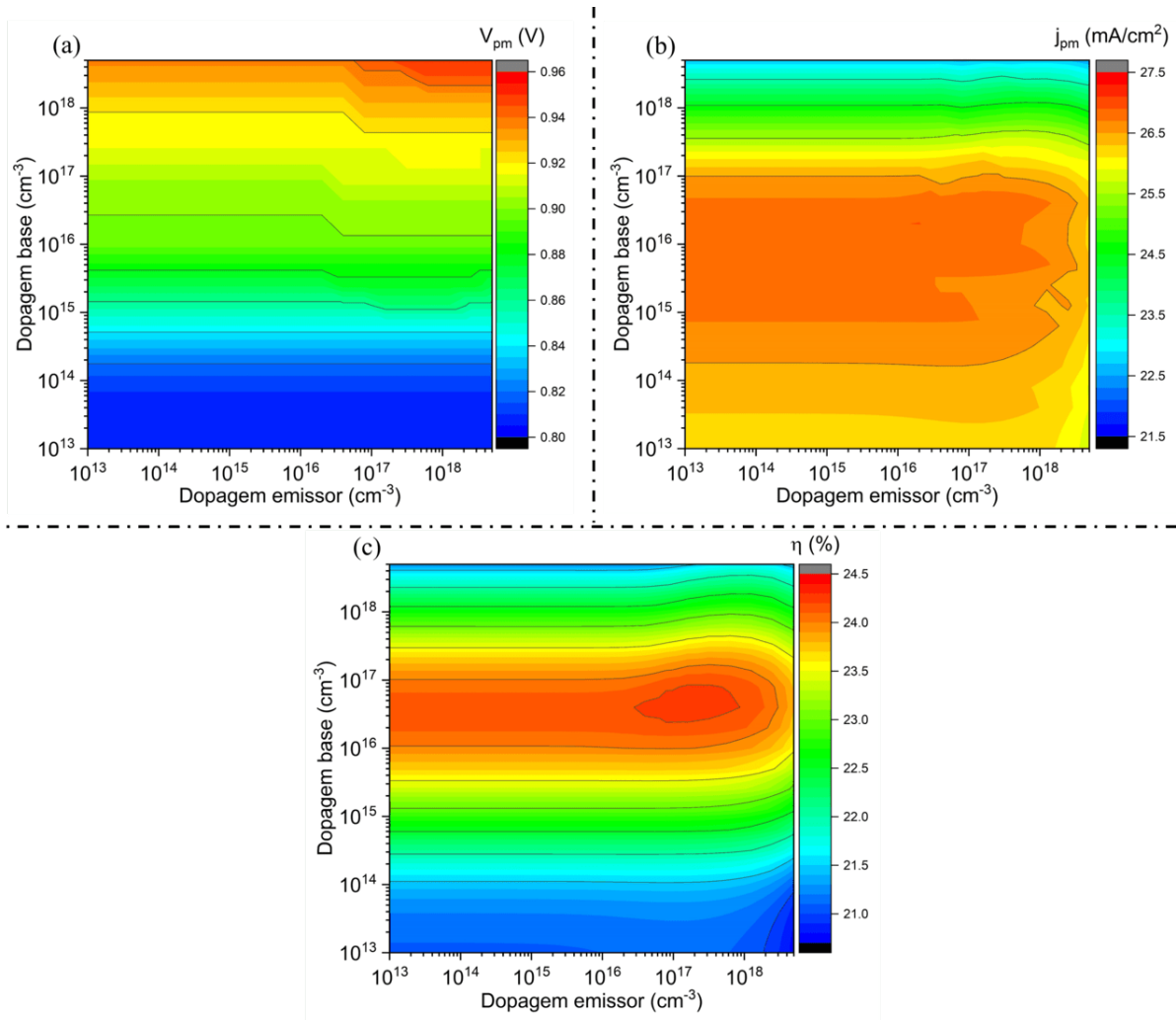


Figura 53 – (a) Tensão de potência máxima, (b) densidade de corrente de potência máxima, e (c) eficiência em função da concentração de dopantes no emissor (tipo N) e na base (tipo P). Nestes cálculos, a mobilidade foi considerada constante, isto é, independente da dopagem.

favorecido pelo aumento de N_A . Como resultado, a eficiência máxima de 24,2 % se dá em $N_A \approx 3-8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ com $(3 \times 10^{16} \lesssim N_D \lesssim 8 \times 10^{17}) \text{ cm}^{-3}$.

É interessante notar que, diferentemente de V_{pm} , j_{pm} não tem um comportamento monotônico em função de N_A . Isto é especialmente intrigante, dado que a equação 2.8 implica em um aumento monotônico da recombinação radiativa com a densidade de portadores. A figura 54 dissolve essa aparente contradição. A recombinação radiativa de fato aumenta monotonicamente com N_A (figura 54a), mas a recombinação SRH tem o comportamento inverso (figura 54b) e é particularmente alta para $N_A \lesssim 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Para valores altos de N_A , a probabilidade de ocupação dos defeitos é praticamente nula, fazendo deles centros de recombinação pouco efetivos. Conforme N_A decresce, a probabilidade de ocupação dos defeitos aumenta, levando ao aumento de recombinação SRH. Portanto, a otimização da dopagem também tem a função de balancear a perda

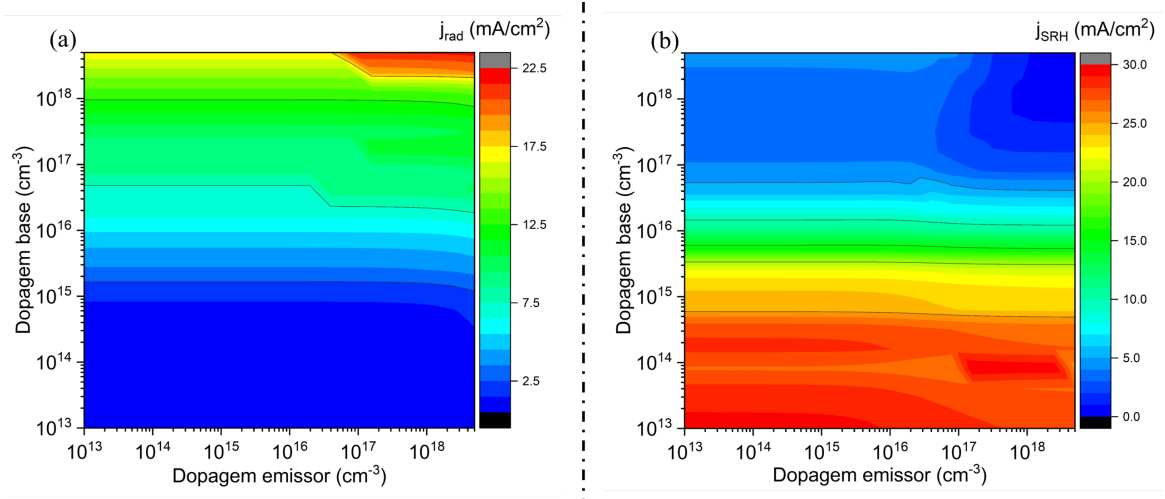


Figura 54 – Corrente de recombinação (a) radiativa e (b) SRH em condição de potência máxima em função da concentração de dopantes no emissor (tipo N) e na base (tipo P). Nestes cálculos, a mobilidade foi considerada constante, isto é, independente da dopagem.

por recombinação não radiativa. Podemos visualizar este fenômeno através da figura 55, que mostra o fator de ocupação dos defeitos e a recombinação SRH em função da profundidade com $N_A = N_D = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Na maior parte do dispositivo, o fator de ocupação é aproximadamente 0 (no lado tipo P) ou 1 (no lado tipo N), e a recombinação SRH é irrelevante. Contudo, na zona de depleção ocorre a transição da ocupação dos defeitos — f varia de 1 a 0 — aumentando a recombinação SRH abruptamente. Deste modo, constatamos que, com a alta dopagem, a recombinação SRH se limita à interface da junção, o que explica a figura 54b.

Na análise da dopagem feita na figura 53, os valores de entrada da mobilidade de portadores que utilizamos foram os mesmos da tabela 4. Tais valores, contudo, são válidos apenas para uma concentração de dopantes de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. A mobilidade no GaAs pode variar até uma ordem de grandeza a depender da concentração e do tipo de dopante. Uma compilação de dados de mobilidade de portadores majoritários e minoritários no GaAs tipo N e tipo P está na figura 56. É importante observar que a mobilidade de elétrons é muito maior que a de buracos, o que explica a vantagem de se utilizar uma base tipo P, cujos portadores minoritários são elétrons. Refazendo os cálculos das figuras de mérito em função da concentração de dopantes, e considerando a variação da mobilidade, chegamos ao resultado da figura 57. Comparado ao caso anterior com mobilidade fixa (figura 53), o pico de eficiência não muda muito de valor ($\eta = 24,4 \%$), mas se localiza em uma concentração de base um pouco mais alta, no intervalo ($3 \times 10^{16} \lesssim N_A \lesssim 1 \times 10^{17}$) cm^{-3} . Isso se dá, pois a mobilidade nesta faixa de dopagem na figura 57 é mais baixa do que a mobilidade usada na figura 53 — uma maior mobilidade reduz a recombinação, deslocando o equilíbrio entre perda de j_{SC} e ganho de V_{OC} para valores maiores de dopagem.

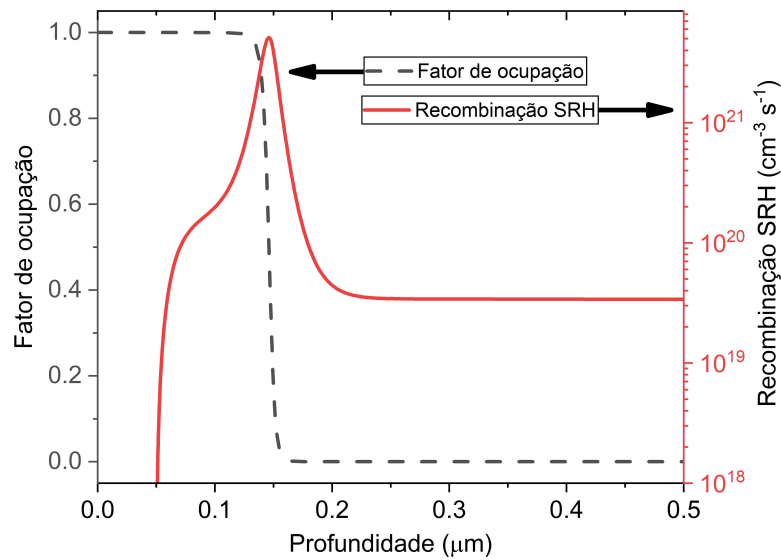


Figura 55 – Fator de ocupação e recombinação SRH em função da profundidade, assumindo $N_A = N_D = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Devido à alta concentração de dopantes, o fator de ocupação só deixa de ser muito alto ou muito baixo na zona de depleção. Consequentemente, a recombinação SRH só é relevante na zona de depleção.

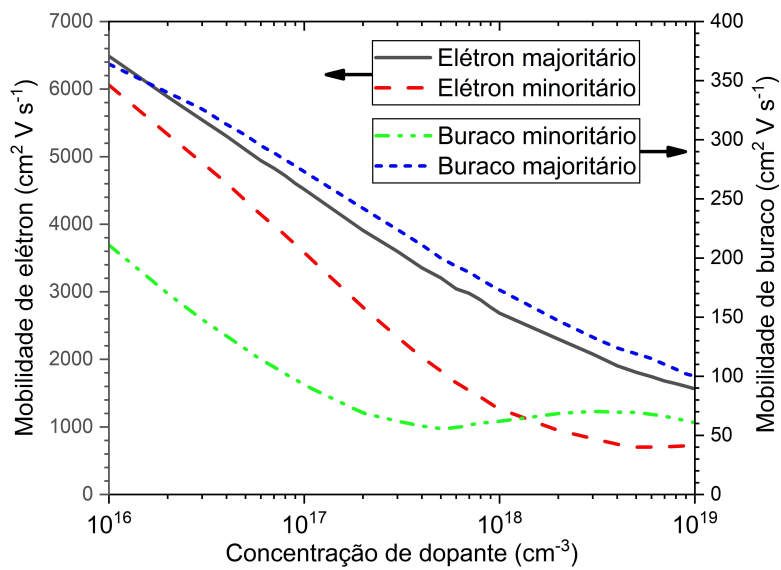


Figura 56 – Mobilidade em função da concentração de dopantes para portadores majoritários [168] e minoritários [167].

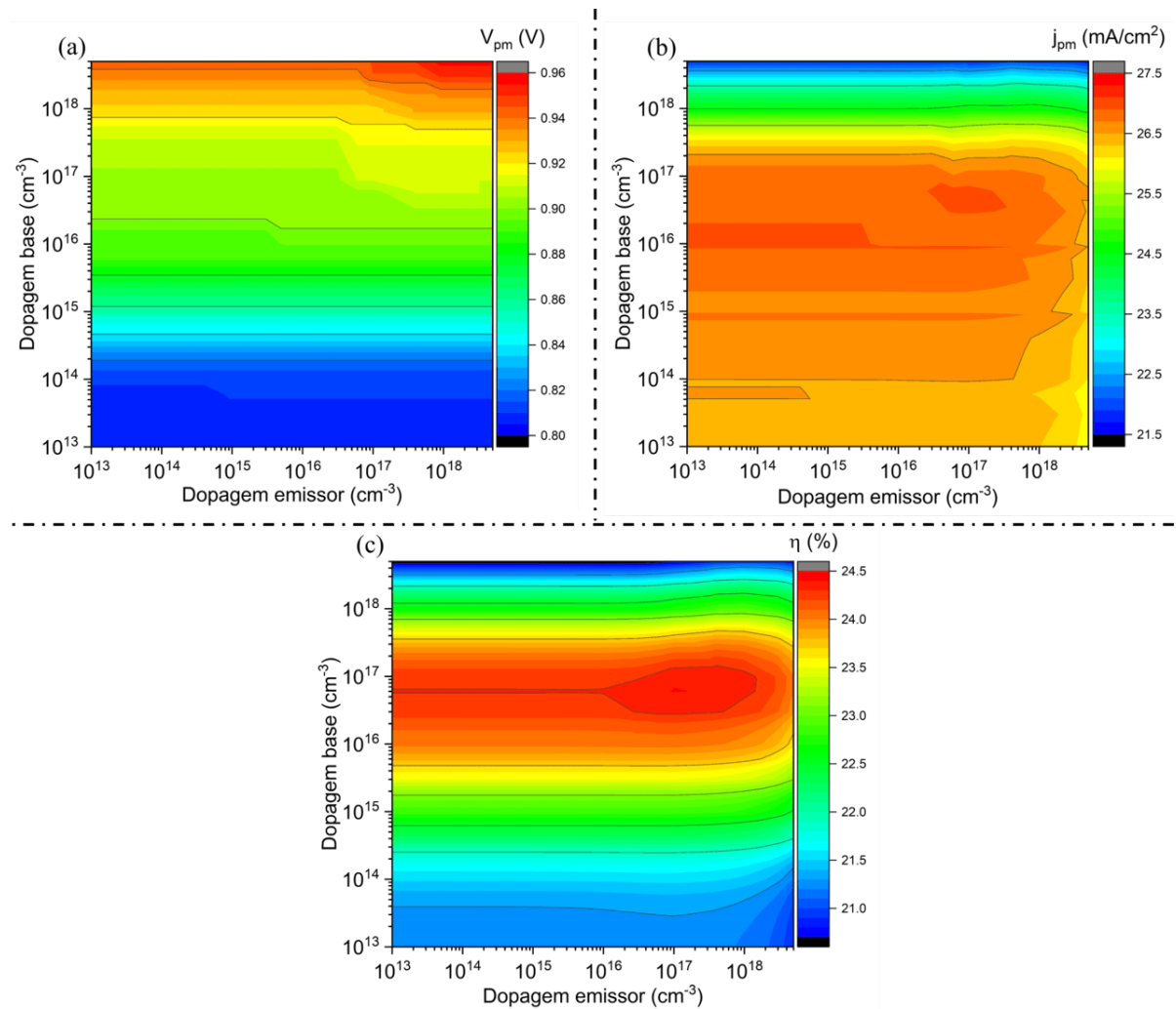


Figura 57 – (a) Tensão de potência máxima, (b) densidade de corrente de potência máxima, e (c) eficiência em função da concentração de dopantes no emissor (tipo N) e na base (tipo P). Nestes cálculos, a variação de mobilidade dos portadores majoritários e minoritários com a dopagem foi levada em conta.

4.1.6 Conclusão

Através de simples modificações e adições na estrutura de camadas, partimos de uma célula solar de junção P-sobre-N de GaAs com $\eta = 9,9\%$ e chegamos a $\eta = 24,4\%$. Em resumo, esses ajustes de design consistiram em:

- Aumentar a corrente de curto-circuito em mais de 40 % através da adição de um RAR de camada simples com espessura otimizada — no nosso caso, um RAR de Ta_2O_5 com espessura de 65 nm.
- Inverter a ordem das camadas de P-sobre-N para N-sobre-P de modo que a camada com maior mobilidade e comprimento de difusão de portadores minoritários ficasse na base do dispositivo.
- Mitigar a perda por recombinação na superfície frontal, reduzindo a velocidade de

recombinação de superfície de 1×10^7 cm/s para o equivalente a $4,4 \times 10^4$ cm/s através de uma janela de $\text{Al}_{0,82}\text{Ga}_{0,18}\text{As}$.

- Mitigar a perda por recombinação na superfície traseira reduzindo a velocidade de recombinação de superfície de 1×10^7 cm/s para o equivalente a $3,4 \times 10^5$ cm/s através de uma camada de campo retrodifusor traseira de GaAs.
- Aumentar a espessura da base de $1,9 \mu\text{m}$ para $2,2 \mu\text{m}$, incrementando um pouco a quantidade de radiação absorvida no dispositivo. Espessuras ainda maiores aumentariam a eficiência apenas marginalmente, levando a uma provável piora de custo-benefício.
- Mitigar a perda por recombinação no bulk através da diminuição da concentração de dopantes na base e no emissor de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ para $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Neste contexto, vimos que o valor otimizado da concentração de dopantes pode ser erroneamente estimado se assumirmos que a mobilidade independe desta concentração.

A tabela 6 e a figura 58 resumem os ganhos obtidos com cada uma dessas melhorias no design. A eficiência “otimizada” de 24,4 % na qual chegamos ao fim deste estudo ainda é substancialmente menor que o limite de Shockley-Queisser (33 %) e que o recorde de eficiência (29,1 %) de células solares de junção única de GaAs [108]. A figura 59 mostra as componentes da corrente de recombinação do dispositivo “otimizado” com eficiência de 24,4 % operando em potência máxima. Apesar das melhorias, ele ainda possui perdas não desprezáveis, especialmente por recombinação de superfície. Até mesmo a perda por reflexão de superfície ainda é relevante apesar do RAR (figura 45). Ademais, nossa análise não contemplou as perdas resistivas e por sombreamento devido aos contatos. Assim, é preciso ressaltar que a célula solar que desenhamos possui alta eficiência e bom custo-benefício, mas não engloba todos os aspectos que podem ser explorados em uma célula solar de GaAs, tais como a utilização de refletor traseiro para reciclar fótons, RARs de múltiplas camadas para reduzir ainda mais a perda por reflexão, e a otimização da passivação das superfícies.

4.2 Células solares reais de junção PIN de $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

Nesta seção, discutiremos o desenvolvimento de células solares reais de junção PIN baseadas em $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. A escolha por uma junção PIN — em vez de uma PN como fizemos na seção anterior — se deve ao fato de que o objetivo principal desta tese é desenvolver células solares de banda intermediária com pontos quânticos, não células solares de junção simples. Mencionamos na seção 2.5 que o tunelamento de elétrons dos PQs para a BC é um dos fatores que afeta negativamente a eficiência das CSBIs, e que adicionar uma camada intrínseca no meio da junção pode ajudar a mitigar esse problema.

Tabela 6 – Evolução das figuras de mérito para cada modificação feita na estrutura inicial — uma simples junção P-sobre-N de GaAs.

Modificação	j_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	η (%)
-	12,7	930	9,9
RAR de Ta ₂ O ₅	18,7	941	14,7
Inversão da junção	19,8	994	16,6
Janela de Al _{0,82} Ga _{0,18} As	24,2	1016	21,6
BSF de GaAs	25,3	1026	22,7
Espessura otimizada	25,4	1027	22,9
Dopagem otimizada	27,7	1006	24,4

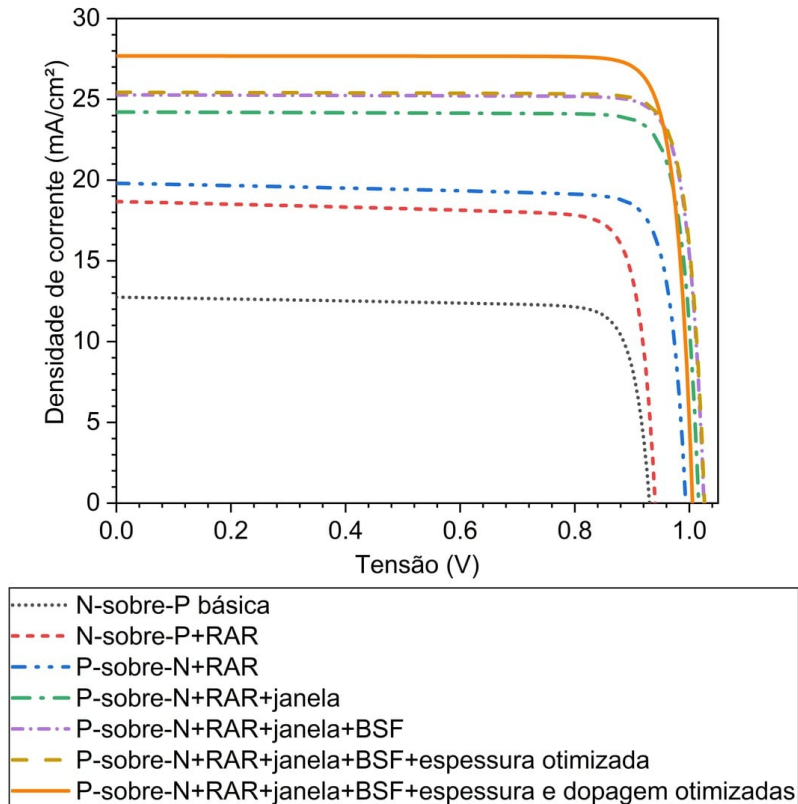


Figura 58 – Curvas de corrente-tensão com cada uma das adições e modificações que fizemos ao longo desta seção cumulativamente.

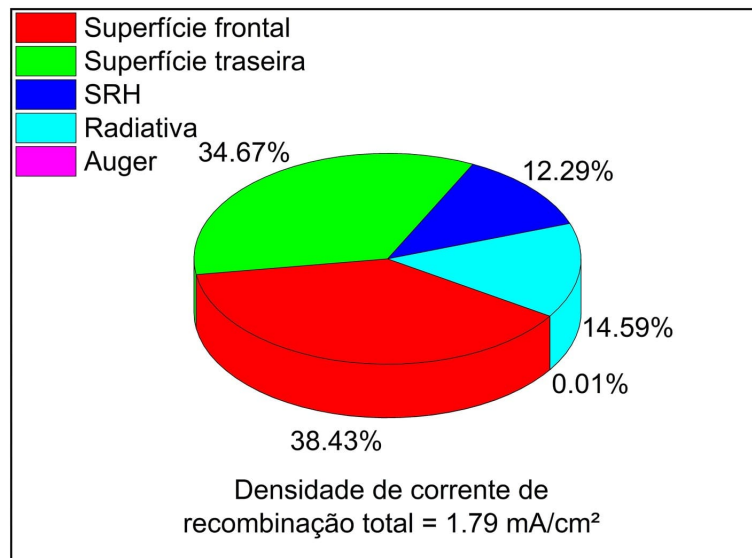


Figura 59 – Componentes da corrente de recombinação da célula solar “otimizada” — junção N-sobre-P com $2,2 \mu\text{m}$ de base, dopagem de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ no emissor e na base, janela de $\text{Al}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{As}$ e BSF de GaAs com concentração de dopante de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, e RAR de Ta_2O_5 de 65 nm de espessura — operando em potência máxima.

Para ilustrar este fato, a figura 60 compara os campos elétricos dentro de uma junção PN e de uma junção PIN. As informações de entrada no programa SCAPS para o GaAs e a estrutura da junção PN (espessura de $0.1/1.9 \mu\text{m}$ para emissor e base, e dopagem de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) foram as mesmas da seção anterior. Para a junção PIN, as espessuras foram $0.1/1.0/0.9 \mu\text{m}$ e as dopagens $1 \times 10^{18}/0/1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Na junção PIN, a extensão do campo é maior, mas o pico de intensidade do campo elétrico é cinco vezes menor, reduzindo muito a probabilidade de tunelamento dos elétrons e contribuindo para a separação dos quasíniveis de Fermi.

A discussão a seguir servirá para verificar, na prática, alguns dos aspectos teóricos dos dispositivos tratados na seção anterior — a saber, a influência da espessura, da camada janela e dos RARs — sendo o principal ponto de interesse o desenvolvimento de RARs de Al_2O_3 e TiO_2 . Ademais, esta seção também servirá para que identifiquemos as limitações de nossos dispositivos e possamos melhorá-los em trabalhos futuros.

4.2.1 Junção PIN

Discutiremos aqui quatro dispositivos reais (figura 61). O primeiro deles — que serve de referência para os demais e será chamado de *PIN-Ref* — é essencialmente uma junção PIN com emissor tipo P ($1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) de $0,1 \mu\text{m}$, camada intrínseca de $1,0 \mu\text{m}$, base tipo N ($1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) de $0,3 \mu\text{m}$, e BSF tipo N ($5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) de $0,5 \mu\text{m}$. Ademais, o topo do dispositivo contém uma camada de contato tipo P ($1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) de 30 nm , e o

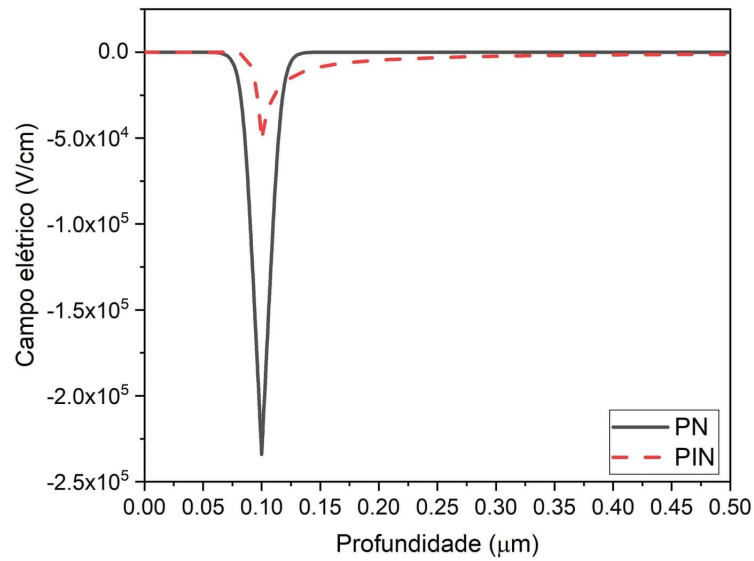


Figura 60 – Campo elétrico de uma junção PN e de uma junção PIN com mesma espessura total ($2 \mu\text{m}$).

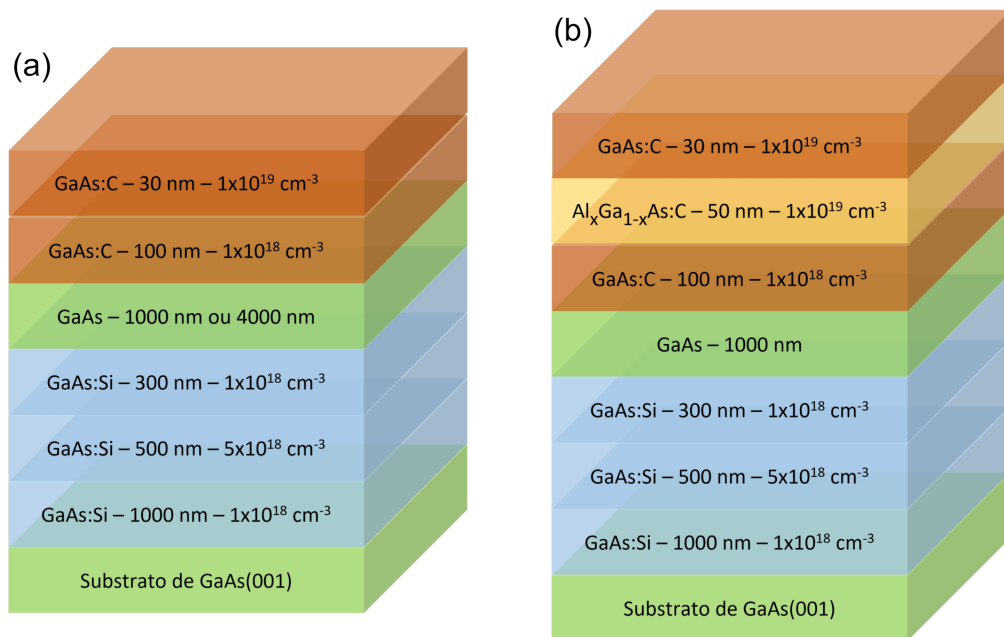


Figura 61 – Estrutura de camadas das quatro células solares de junção PIN estudadas nesta seção. (a) Células solares PIN-Ref e PIN-I⁺ que diferem apenas pela espessura da camada intrínseca. (b) Amostras PIN-Al30 e PIN-Al82 que diferem apenas pela fração de Al na camada janela de Al_xGa_{1-x}As (respectivamente $x = 0,30$ e $x = 0,82$).

fundo uma camada de contato/buffer tipo N ($1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) de $1,0 \mu\text{m}$. Todas as camadas são de GaAs.

Para avaliar o desempenho da PIN-Ref, a figura 62 compara sua curva característica experimental com curvas características simuladas através do SCAPS. Na curva *simulação I*, os parâmetros para descrever o GaAs são aqueles da tabela 4, enquanto as espessuras

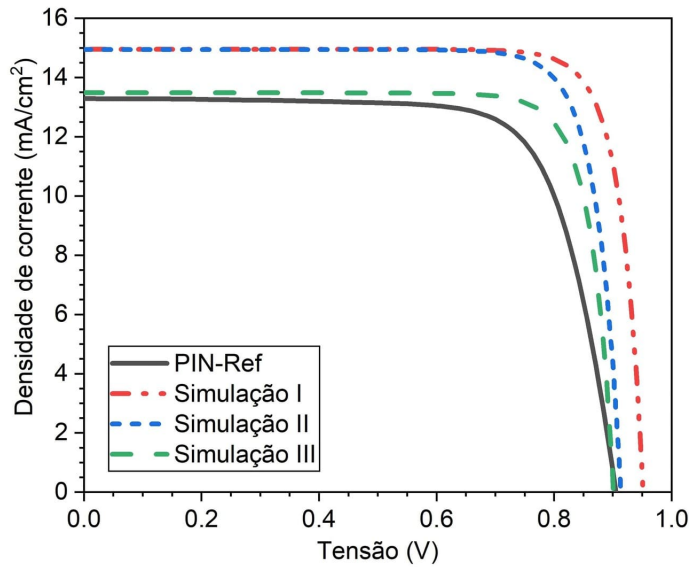


Figura 62 – Curva característica da PIN-Ref e simulações. A simulação I considera os dados da tabela 4 e a exata estrutura da figura 61. A simulação II supõe uma densidade maior de defeitos ($1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Na simulação III, além da maior densidade de defeitos, a camada de contato superior foi removida.

e as dopagens das camadas são exatamente as mesmas da PIN-Ref (figura 61a). A simulação I tem V_{OC} pouco maior que a curva experimental. Essa pequena diferença não é surpreendente tendo em vista que os parâmetros que descrevem os defeitos (recombinação não radiativa) na tabela 4 têm valores genéricos que não necessariamente representam com exatidão a PIN-Ref. Com o aumento da concentração de defeitos de $5,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ para $1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (*simulação II*), as V_{OC} se tornam compatíveis, sugerindo que nossos dispositivos sofrem um pouco mais de perda por recombinação não radiativa do que as simulações da seção anterior.

A PIN-Ref também se diferencia da simulação I quanto à j_{SC} . Ainda que possamos considerar que os parâmetros que descrevem a superfície da amostra na simulação (velocidade de recombinação de superfície e reflectância) possam conter algum erro em relação ao dispositivo real, a diferença de $1,7 \text{ mA/cm}^2$ (13 %) entre as j_{SC} é demasiadamente alta para ser explicada por simples imprecisões nos parâmetros de entrada. Na seção anterior, vimos que o mecanismo que mais aumentou a j_{SC} foi a redução da perda por recombinação na superfície devido à janela. A camada mais externa da PIN-Ref é feita de GaAs altamente dopado para permitir contatos ôhmicos. Por não ser transparente, essa camada de contato não pode ser considerada uma camada janela. Ainda assim, ela deveria ter algum efeito benéfico sobre a j_{SC} , pois impede a recombinação de superfície de portadores minoritários foto gerados no emissor. Contudo, a baixa j_{SC} da PIN-Ref sugere que esse benefício não se manifesta no dispositivo real da mesma maneira que na simulação.

Para verificar essa possibilidade teoricamente, retiramos a camada de contato do

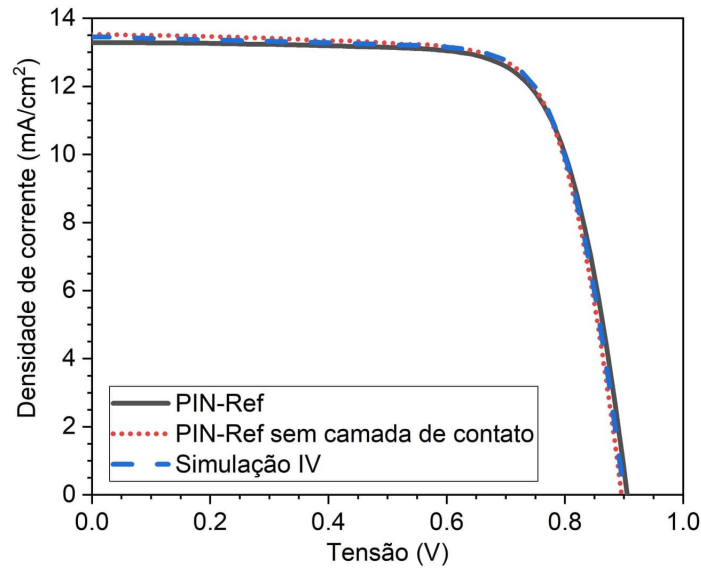


Figura 63 – Curva caracterísitca da PIN-Ref antes e depois da remoção da camada de contato. A simulação IV é igual à simulação III, mas com a adição da resistência em série ($R_S = 4,0 \Omega \text{ cm}^2$) e em paralelo ($R_P = 2,0 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$).

modelo simulado e recalculamos a curva característica (*simulação III*). Com essa mudança, os valores de j_{SC} experimental e teórico ficam bastante próximos, sugerindo que a camada dopada no topo da PIN-Ref de fato não reduz a perda de portadores minoritários próximo aos contatos.

Para verificar essa possibilidade de perda na superfície experimentalmente, removemos a camada de contato superior da PIN-Ref através de corrosão com solução piranha. A solução foi diluída por um fator 10 em relação à concentração que utilizamos normalmente para processar as células solares. Com isso, a taxa de corrosão — calibrada por microscopia de força atômica — foi suficientemente lenta para que pudéssemos remover a camada de contato com precisão de unidades de nm. Após a corrosão (figura 63), j_{SC} e η praticamente não se alteraram, o que é consistente com a ideia de que a camada de contato não contribui para a diminuição da perda de portadores minoritários no emissor.

Uma hipótese que pode explicar estes resultados é a difusão dos metais do contato tipo P. O recozimento rápido (etapa 10 do processamento) é feito para que os contatos de baixo (tipo N) da célula solar se tornem ôhmicos. Durante esse processo, os metais de ambos os contatos difundem no dispositivo. Caso essa difusão seja grande demais, é possível que os metais do contato superior atravessem a camada de contato e alcancem o emissor. Isso permitiria que os portadores minoritários foto gerados no emissor recombinassem nos contatos sem a necessidade de atravessar a camada de GaAs no topo da célula.

Sugerimos dois caminhos para que essa hipótese seja testada no futuro. Primeiro, utilizando técnicas de caracterização — por exemplo, microscopia eletrônica de varredura — para medir o comprimento de difusão dos metais (para dentro da amostra) decorrente

do recozimento rápido e verificar se eles de fato penetram no emissor. Segundo, invertendo a ordem do processamento pra que o contato tipo P não passe pelo recozimento rápido. Como mencionado, apenas o contato N requer recozimento rápido para se tornar ôhmico. Se o processamento for invertido para que o contato de baixo (tipo N) seja depositado antes do contato de cima (tipo P), então o recozimento rápido poderá ser feito após a primeira deposição dos contatos e antes da segunda, impedindo a difusão de metais para dentro do emissor.

4.2.2 Espessura e resistências

A simulação III é compatível com a PIN-Ref quanto à V_{OC} e à j_{SC} , mas não quanto ao fator de preenchimento (figura 62). Isso significa que as resistências em série, R_S , e em paralelo, R_P , de nossos dispositivos são substancialmente diferentes dos valores ideais — respectivamente zero e infinito. Para avaliar essa questão, fizemos a simulação IV (figura 63), na qual R_S e R_P foram parâmetros de ajuste entre simulação e experimento, e as demais entradas foram exatamente as mesmas da simulação III. Esse procedimento nos levou a $R_S = 4,0 \Omega \text{ cm}^2$ e $R_P = 2,0 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$. Tendo em vista que células solares altamente eficientes de GaAs têm $R_S < 1 \Omega \text{ cm}^2$, há espaço para mitigar as perdas na resistência dos contatos de nossos dispositivos. Como a área do contato superior é bem menor que a área do contato inferior, a resistência em série tende a ser dominada pela resistência do contato superior. Portanto, futuros esforços para diminuir a perda nos contatos devem ter como foco a diminuição da resistividade da liga que compõe os contatos superiores — otimização da própria sequência de metais, da temperatura de RTA, e da geometria e tamanho do contato.

Uma das conclusões da seção anterior é que aumentar a espessura das células para além de $\approx 2,5 \mu\text{m}$ não resulta em aumento de eficiência. Para averiguar essa conclusão, o segundo dispositivo estudado nesta seção tem exatamente a mesma estrutura da célula PIN-Ref, mas uma camada intrínseca bem mais grossa, de $4,0 \mu\text{m}$ — chamemo-lo de *PIN-I⁺*. Vemos que a PIN-I⁺ tem desempenho parecido com a PIN-Ref (figura 64), confirmando a expectativa de que espessuras acima de $\approx 2,5 \mu\text{m}$ são desnecessárias.

4.2.3 Janela

Das modificações simuladas na seção 4.1, a que resultou em maior aumento de eficiência foi a inserção da camada janela. Na figura 64, vemos como a curva característica da PIN-Ref se compara com a curva característica da terceira célula estudada nesta seção: uma célula idêntica à PIN-Ref com o acréscimo de uma janela de $\text{Al}_{0,30}\text{Ga}_{0,70}\text{As}$ tipo P (dopagem $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) com espessura de 30 nm entre o emissor e a camada de contato — chamemo-la *PIN-Al30*. O ganho de j_{SC} é de $3,7 \text{ mA/cm}^2$. Comparando com a figura 51a, esse ganho equivale a uma redução de cerca de 2 ordens de grandeza na velocidade de

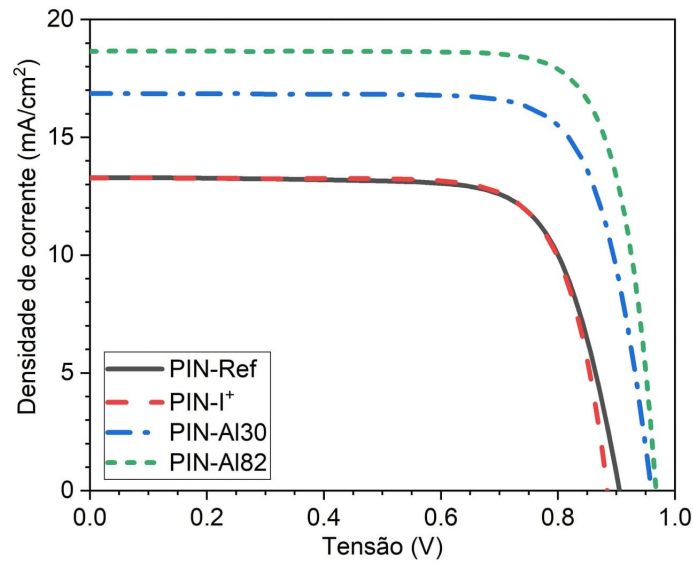


Figura 64 – Curvas características das quatro células solares de junção PIN fabricadas em nosso laboratório.

Tabela 7 – Figuras de mérito das curvas características das células de junção PIN.

Dispositivo	j_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
PIN-Ref	13,3	905	74,0	8,9
PIN-I ⁺	13,3	884	76,1	8,9
PIN-Al30	16,9	959	76,8	12,4
PIN-Al82	18,7	967	79,6	14,4
Al82+RAR	23,6	943	77,6	17,2

recombinação de superfície. A energia da banda proibida do $Al_{0,30}Ga_{0,70}As$ é de 1,80 eV (689 nm) a 300 K. Isso significa que essa janela não é transparente à maior parte do espectro visível e, portanto, sua eficácia em reduzir a recombinação de superfície deveria ser relativamente baixa. Isso sugere que o ganho de 3,7 mA/cm² não se deve apenas à redução da perda de portadores na superfície, mas também a um ganho óptico por redução da reflectância. Em outras palavras, a janela de $Al_{0,30}Ga_{0,70}As$ deve também estar atuando parcialmente como um RAR.

Esse cenário fica mais claro através do quarto dispositivo estudado nesta seção, uma célula idêntica à PIN-Al30, mas com maior concentração de Al na janela de $Al_xGa_{1-x}As$ — $x = 0,82$ em vez de $x = 0,30$. Chamemos esse dispositivo de PIN-Al82. Comparando a curva corrente-tensão da PIN-Al82 com a PIN-Ref, vemos um aumento de 5,4 mA/cm² em j_{SC} . Pela figura 51, ainda que essa janela fosse ideal, tal ganho de corrente não se explicaria simplesmente pela redução da recombinação de superfície. Portanto, podemos concluir que a janela de fato atua parcialmente como RAR.

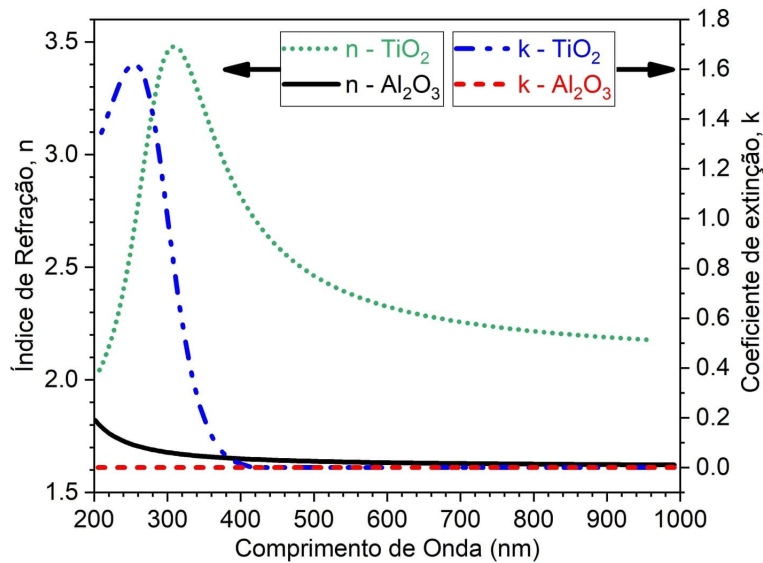


Figura 65 – Índice de refração real n e coeficiente de extinção k do Al_2O_3 e do TiO_2 medidos por elipsometria espectroscópica.

4.2.4 Revestimento antirreflexo

Depois da inserção da camada janela, a segunda modificação que mais melhorou o desempenho dos dispositivos no estudo teórico da seção 4.1 foi a adição do revestimento antirreflexo. Portanto, nosso projeto de desenvolvimento de células solares deve necessariamente passar pelo desenvolvimento de RARs. O Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), nosso colaborador para produzir os RARs, tem infraestrutura para depositar dois óxidos isolantes por ALD, a saber, Al_2O_3 e TiO_2 . Nós medimos o índice de refração complexo desses materiais produzidos no LNNano por elipsometria espectroscópica (figura 65). O Al_2O_3 é totalmente transparente na região espectral de interesse, enquanto o TiO_2 absorve (coeficiente de extinção não nulo) no UV próximo (< 400 nm). Assim como o Ta_2O_5 , utilizado nas simulações da seção 4.1, o Al_2O_3 tem um índice de refração real próximo do valor ideal para compor RARs sobre o GaAs. Já o índice de refração real do TiO_2 é um pouco mais alto que o ideal. Portanto, espera-se que o óxido de alumínio seja um RAR mais eficiente para as células solares de GaAs do que o óxido de titânio. O fato de que os dois materiais têm, ao mesmo tempo, índice de refração real substancialmente diferente entre si e menor que o do GaAs faz deles bons candidatos para serem utilizados em conjunto em RARs de camada dupla.

Assim como fizemos com o GaAs, os resultados de elipsometria dos óxidos foram verificados por reflectância. A figura 66 mostra a reflectância teórica calculada a partir dos dados de elipsometria e a reflectância experimental. As curvas são semelhantes, indicando que os resultados de elipsometria são fidedignos.

Inicialmente, para fazer um teste de conceito, produzimos RARs sobre células solares de GaAs puro, sem janela de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Para tanto, fizemos primeiramente uma

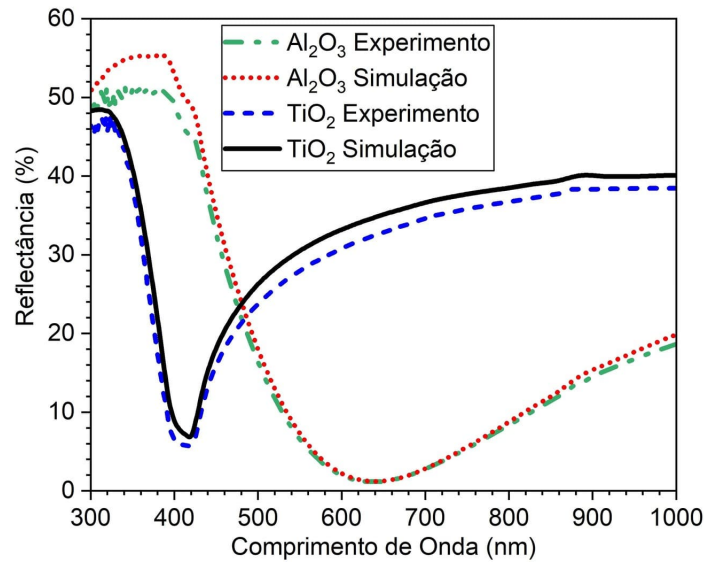


Figura 66 – Comparação entre reflectâncias experimentais e teóricas obtidas com ângulo de incidência de 45° e polarização s. Ambas as amostras foram depositadas sobre substrato de GaAs(001). Os filmes de Al₂O₃ e TiO₂ têm 101nm e 33nm, respectivamente.

previsão teórica de quais seriam as espessuras otimizadas de um RAR de Al₂O₃, de um RAR de TiO₂, e de um RAR de bicamada — Al₂O₃ sobre TiO₂ — para a célula PIN-Ref (simulação IV). As figuras 67 e 68 mostram os resultados. As espessuras otimizadas para os RARs de TiO₂, Al₂O₃, e TiO₂/Al₂O₃ são respectivamente 60 nm, 86 nm e 40/65 nm. Os valores de j_{SC} esperados nos três casos são respectivamente 18,9 mA/cm², 19,7 mA/cm², e 20,1 mA/cm². Isso significa que, em termos da eficácia em reduzir a reflectância, a bicamada é melhor que as camadas únicas, e o RAR de Al₂O₃ é melhor que o RAR de TiO₂.

O passo seguinte foi depositar os RARs com as espessuras otimizadas sobre nossos dispositivos. A figura 69 e a tabela 8 mostram o desempenho de algumas células solares iguais à PIN-Ref antes e depois da deposição dos RARs. Os ganhos de j_{SC} com os RARs de TiO₂, Al₂O₃, e TiO₂/Al₂O₃ foram, respectivamente, 3,2 mA/cm², 3,7 mA/cm², e 4,4 mA/cm². Esses valores são cerca de 2 mA/cm² mais baixos do que as previsões das figuras 67 e 68, mas mantêm o mesmo padrão qualitativo no que diz respeito à bicamada ser melhor que as camadas únicas, e o Al₂O₃ ser melhor que o TiO₂. Essa diferença entre experimento e simulação é esperada, pois pequenas diferenças entre as espessuras otimizadas teoricamente e as espessuras reais podem contribuir significativamente para a j_{SC} experimental ser menor que a teórica.

Com o resultado satisfatório da prova de conceito, passamos para a etapa de desenvolver RARs para nossas células solares mais eficientes, aquelas com janela de Al_{0,82}Ga_{0,18}As. *A priori*, planejar RARs com a presença da janela é mais difícil. Pela sua pequena espessura, a janela contribui para o padrão de interferência que determina a

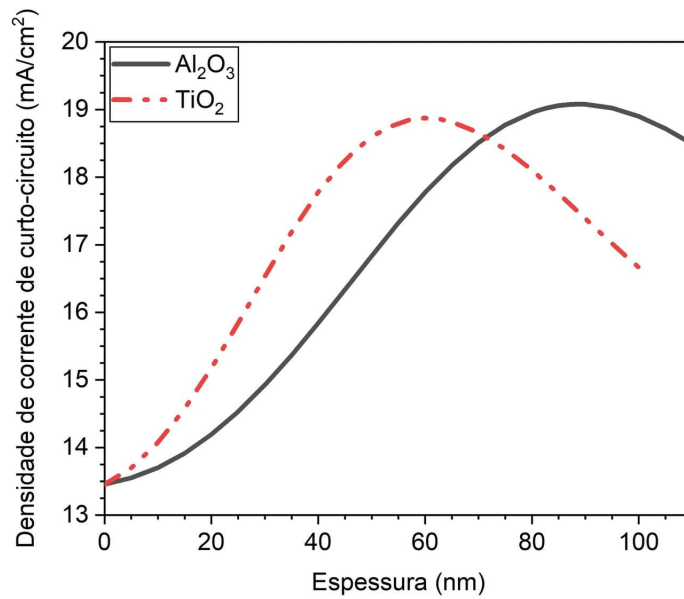


Figura 67 – Simulação da densidade de corrente de curto-circuito da PIN-Ref em função da espessura dos revestimentos antirreflexo de camada única (Al_2O_3 ou TiO_2).

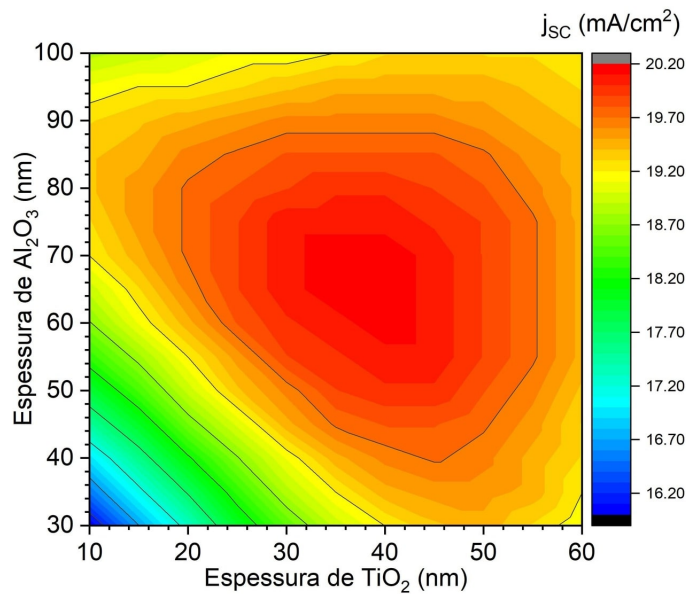


Figura 68 – Simulação da densidade de corrente de curto-circuito da PIN-Ref em função das espessuras das camadas de um revestimento antirreflexo de camada dupla (Al_2O_3 sobre TiO_2).

Tabela 8 – Figuras de mérito das curvas características de dispositivos iguais à PIN-Ref após a deposição de RARs. A espessura dos RARs está representada por t e Δj_{SC} representa o aumento de densidade de corrente de curto-circuito em relação à PIN-Ref.

RAR	t (nm)	j_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)	Δj_{SC} (mA/cm ²)
TiO_2	60	16,5	889	77,7	11,4	3,2
Al_2O_3	85	17,0	894	77,9	11,8	3,7
$\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	40/65	17,7	891	77,6	12,2	4,4

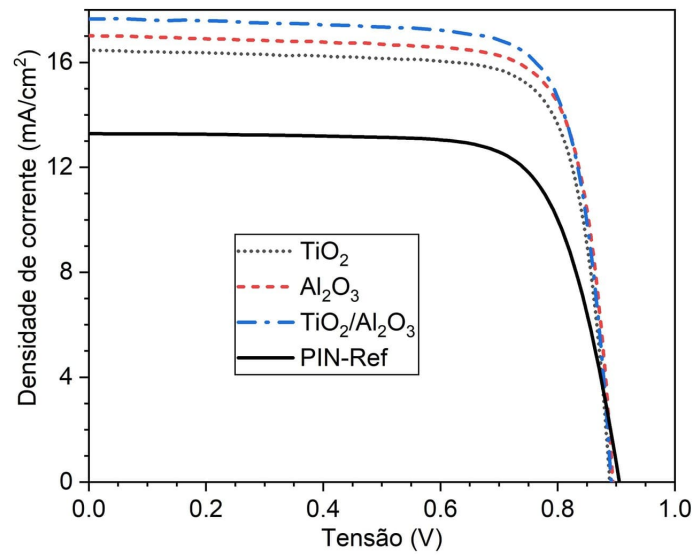


Figura 69 – Curvas de corrente-tensão de dispositivos iguais à PIN-Ref após a deposição de RARs.

reflexão de superfície, portanto ela precisa ser levada em conta nos cálculos de matriz de transferência. Ademais, enquanto a oxidação do GaAs é fraca e tende a se limitar à superfície, o Al_xGa_{1-x}As sofre muito mais intensamente os efeitos atmosféricos, e a oxidação pode avançar para dentro do filme, especialmente quando o teor de Al é alto. A extensão da oxidação deve depender do tempo e das condições atmosféricas. Logo, uma previsão teórica deveria, em princípio, levar todas essas variáveis em conta.

Iniciamos o desenvolvimento dos RARs para as células com janela da mesma maneira que o fizemos para as células sem janela, isto é, medindo as constantes ópticas do Al_{0.82}Ga_{0.18}As por elipsometria (figura 70), e comparando a reflectância calculada a partir dos dados de elipsometria com a reflectância experimental (figura 71). Neste caso, as curvas experimentais e teóricas mostraram-se claramente incompatíveis, possivelmente devido a erros na caracterização por elipsometria decorrentes de uma descrição inadequada da oxidação, ou pela inadequação do modelo matemático utilizado para ajustar os dados brutos.

Insistir em uma otimização através de cálculos de reflectância exigiria estudos aprofundados tanto da técnica de elipsometria quanto das amostras. Teríamos de investigar como e quanto o Al_xGa_{1-x}As oxida e como se comporta a interface entre o Al_xGa_{1-x}As e os RARs. Assim, optamos por fazer uma otimização de natureza empírica. Em resumo, produzimos vários RARs com diferentes espessuras e medimos diretamente qual dessas espessuras levava a uma menor perda por reflexão. Para tanto, preparamos uma amostra composta de 50 nm de Al_{0.82}Ga_{0.18}As sobre um substrato de GaAs — um buffer de GaAs foi crescido sobre o substrato previamente ao crescimento do Al_{0.82}Ga_{0.18}As para propiciar uma superfície atômica lisa. Para evitar a oxidação do Al_{0.82}Ga_{0.18}As pela atmosfera, a amostra foi coberta com uma camada de proteção de 50 nm de GaAs. A amostra foi

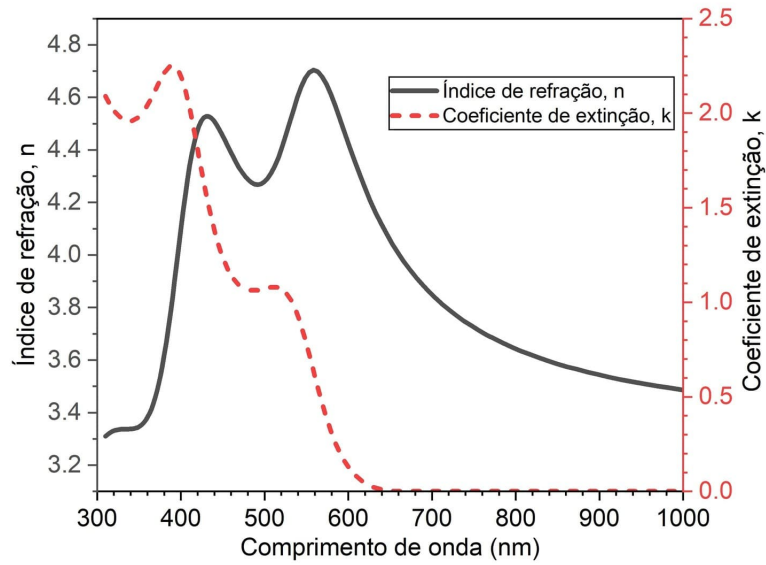


Figura 70 – Índice de refração complexo do $\text{Al}_{0,82}\text{Ga}_{0,18}\text{As}$ medido por elipsometria.

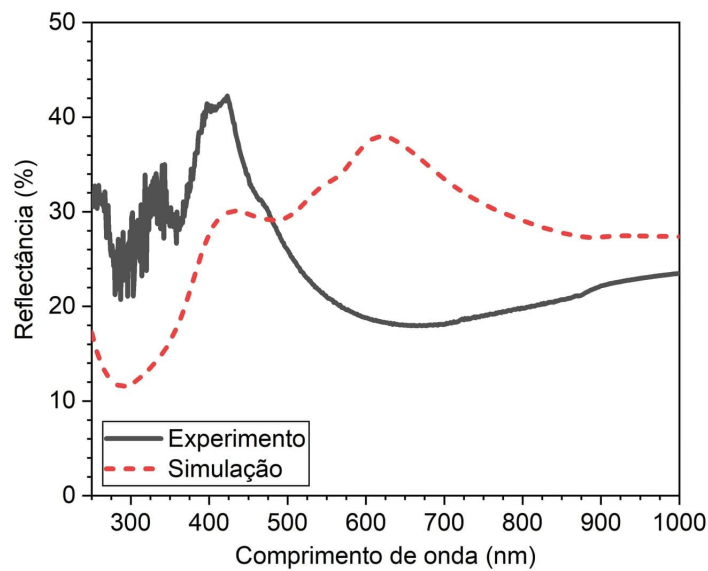


Figura 71 – Reflectâncias experimental e simulada de uma amostra de GaAs coberta por uma camada de 50 nm de $\text{Al}_{0,82}\text{Ga}_{0,18}\text{As}$ seguida de 30 nm de Al_2O_3 .

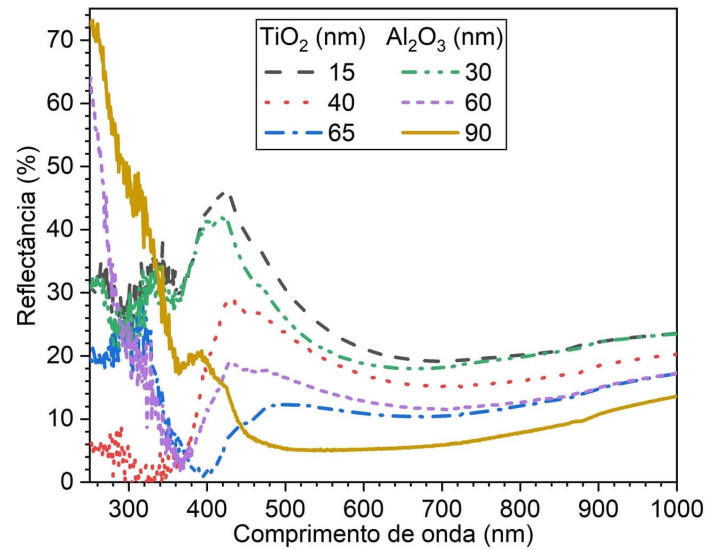


Figura 72 – Reflectâncias experimentais de RARs de camada única (Al₂O₃ ou TiO₂) sobre uma amostra de GaAs/Al_{0.82}Ga_{0.18}As com estrutura superficial parecida com a PIN-A182.

transportada para o LNNano e lá, imediatamente antes da deposição dos óxidos por ALD, a camada de proteção foi removida através de corrosão seletiva — utilizando uma solução de água deionizada, peróxido de hidrogênio e ácido cítrico. O depósito foi feito em 6 etapas, a saber: 15 nm, 25 nm, e 25 nm de TiO₂ seguidos de 30 nm, 30 nm, e 30 nm de Al₂O₃. Em cada etapa, pedaços da amostra foram retirados/colocados na câmara de crescimento de modo que ao final do processo tínhamos 15 pedaços com todas as combinações de espessura possíveis — isto é, combinações entre 0, 15, 40, e 65 nm de TiO₂ e 0, 30, 60, 90 nm de Al₂O₃.

As reflectâncias dessas 15 amostras foram medidas no espectrofotômetro (figuras 72 e 73). Tendo em vista que a radiação tem incidência majoritariamente normal nas medidas com o simulador solar, para se aproximar dessa condição, a reflectância foi obtida com o menor ângulo de incidência possível (5°). Essa diferença entre o ângulo de incidência no simulador e no espectrofotômetro, naturalmente, suscita um questionamento sobre a possibilidade de a otimização de espessura feita com o último possuir erros em relação à espessura ideal para o primeiro. Para avaliar essa questão, calculamos as reflectâncias de um sistema formado por 30 nm de Al₂O₃ sobre um substrato GaAs com incidência de 0° e 5° (figura 74). A diferença entre as curvas na região espectral de interesse não passa de 0,2 pontos percentuais (pp), o que nos leva a concluir que não há prejuízo prático em utilizar incidência de 5° para otimizar as espessuras de RARs de dispositivos que atuarão sob incidência normal.

A partir das curvas experimentais de reflectância, há dois caminhos que podemos tomar. Uma possibilidade é integrar as curvas de reflectância. Neste caso, a melhor espessura de RAR seria aquela que leva à menor reflectância integrada. A segunda opção

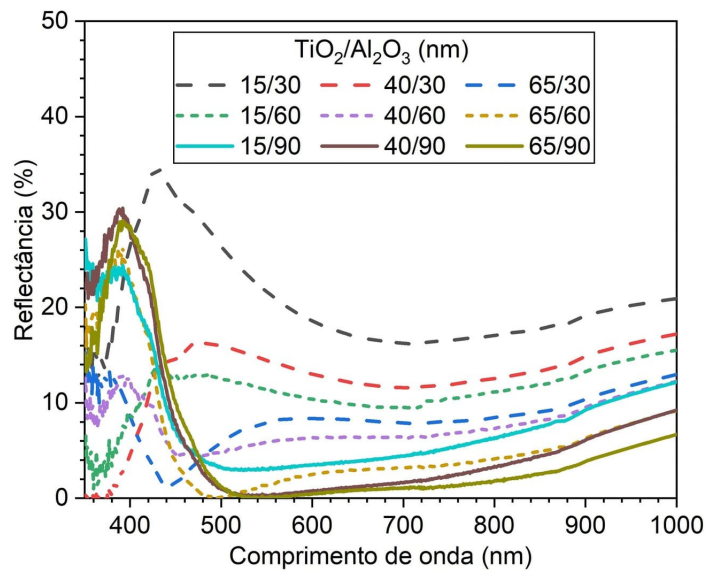


Figura 73 – Reflectâncias experimentais de RARs de camada dupla (Al_2O_3 sobre TiO_2) sobre uma amostra de $\text{GaAs}/\text{Al}_{0.82}\text{Ga}_{0.18}\text{As}$ com estrutura superficial parecida com a PIN-Al82.

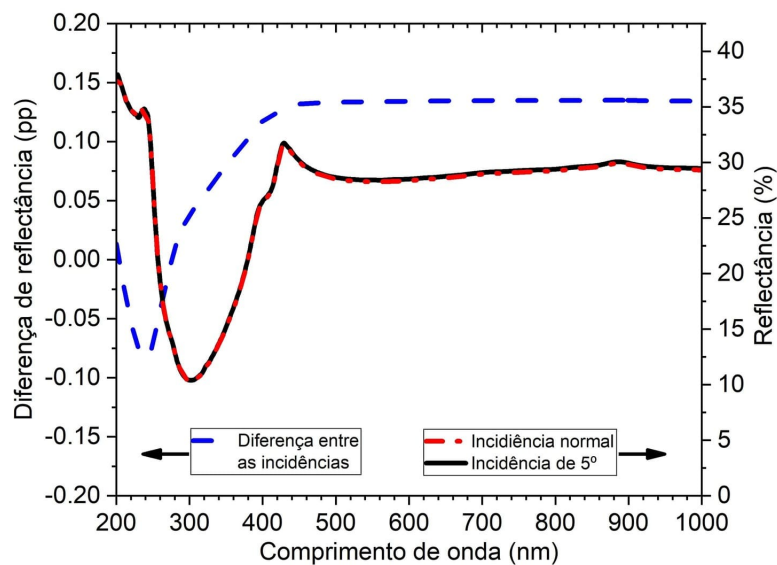


Figura 74 – Reflectâncias teóricas de uma amostra de 30 nm de Al_2O_3 sobre GaAs com incidência de 0° e 5° . A diferença entre as curvas é menor que 0,2 pontos percentuais.

é ponderar a integral da reflectância pela eficiência quântica interna (figura 76) da célula solar e pelo espectro solar. Neste caso, estaremos essencialmente calculando a densidade de corrente de curto-circuito, pois

$$j_{SC} [mA/cm^2] = \frac{e[C]}{10} \int_0^\infty \Phi_{AM1,5D} [m^{-2}s^{-1} nm^{-1}] EQI(1 - R)d\lambda [nm], \quad (4.1)$$

onde EQI é a eficiência quântica interna e $\Phi_{AM1,5D}$ é o fluxo de fótons espectral do padrão de iluminação AM1,5D. Independentemente do caminho que escolhamos, essa análise terá alguns erros, a saber:

1. **EQI.** A EQI (figura 76) que utilizaremos na equação 4.1 foi obtida com o SCAPS e, por óbvio, não representa perfeitamente a amostra PIN-Al82.
2. **Ruído.** As medidas de reflectância são muito ruidosas abaixo de 400 nm devido à baixa intensidade da radiação do espectrofotômetro nessa região.
3. **Espectro.** Tendo em vista que as reflectâncias foram medidas com incidência quase normal, optamos por utilizar o espectro AM1,5D na equação 4.1, que é cerca de 10 % menos intenso que o espectro AM1,5G usado nas medidas das curvas de corrente-tensão. Portanto, a j_{SC} calculada deve ser aproximadamente 10 % menor que a j_{SC} experimental. Contudo, esse erro não deve interferir no processo de otimização, pois aplica-se igualmente a todas as amostras. Em outras palavras, a espessura de RAR que leva à maior j_{SC} de acordo com a equação 4.1 também deve levar à maior j_{SC} experimental, ainda que essas duas densidades de corrente sejam diferentes.
4. **Absorção.** Está implícito na equação 4.1 que toda a radiação não refletida é absorvida pela célula solar. Contudo, a figura 65 mostra que o TiO₂ tem absorção não nula no UV próximo; logo, uma parte da radiação não refletida será perdida no RAR.

O erro 4 deve ser pequeno tendo em vista que o espectro solar e a EQI são pouco intensos no UV próximo. Podemos estimá-lo calculando quanto o UV contribui para a j_{SC} . Para tanto, calculamos a integral da equação 4.1 no intervalo $\lambda < 400$ nm com $R = 0$ %, o que resultou em 0,50 mA/cm². Assim, caso um RAR absorva toda a radiação UV, desprezar sua absorbância na otimização de espessuras deve levar a um erro de aproximadamente 0,50 mA/cm². Contudo, nossos RARs possuem no máximo 65 nm de TiO₂, uma quantidade muito pequena para absorver todo o UV. Para estimar quanta j_{SC} é desperdiçada pela absorção do TiO₂ em nossas amostras, podemos calcular

$$j_{SC} [mA/cm^2] = \frac{e[C]}{10} \int_0^{400} \Phi_{AM1,5D} [m^{-2}s^{-1} nm^{-1}] (EQI) A d\lambda [nm], \quad (4.2)$$

onde A é a absorção de um filme de 65 nm de TiO₂ (figura 75). O resultado da equação 4.2 é de apenas 0,09 mA/cm². Portanto, é justificável que desprezemos a absorbância do TiO₂ na análise de nossos RARs.

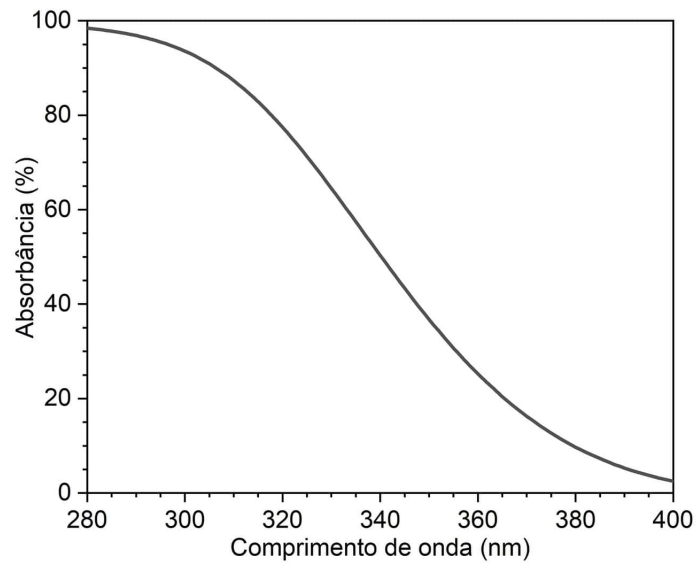


Figura 75 – Absorbância de 65 nm de TiO₂ calculada a partir das constantes ópticas da figura 65.

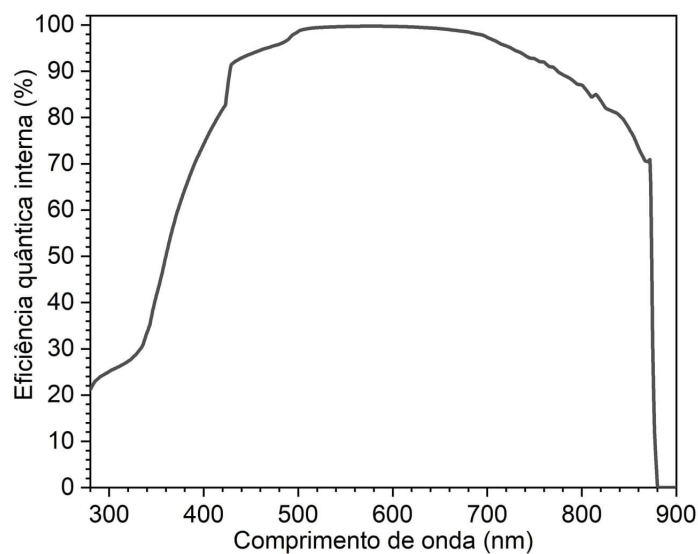


Figura 76 – Eficiência quântica interna da PIN-Al82 calculada com o SCAPS assumindo reflectância nula.

A figura 77 mostra os resultados dos dois métodos. A eficiência quântica interna (figura 76) foi gerada com o SCAPS assumindo reflectância nula. Vemos que os dois métodos têm forte correlação negativa, como esperado. Ambos levam à conclusão de que o RAR com 65 nm de TiO₂ coberto com 90 nm de Al₂O₃ é o mais eficaz. Apesar da correlação, vemos que as linhas de nível nos dois gráficos não tem a mesma forma. Isso sugere que, para ajustes mais finos, o método mais simples de integral da reflectância pode levar a erros não desprezáveis.

Por fim, depositamos o RAR sobre uma amostra igual à PIN-Al82 para verificar se a otimização óptica se transmitiria de fato em ganho de eficiência. Tendo em vista que a

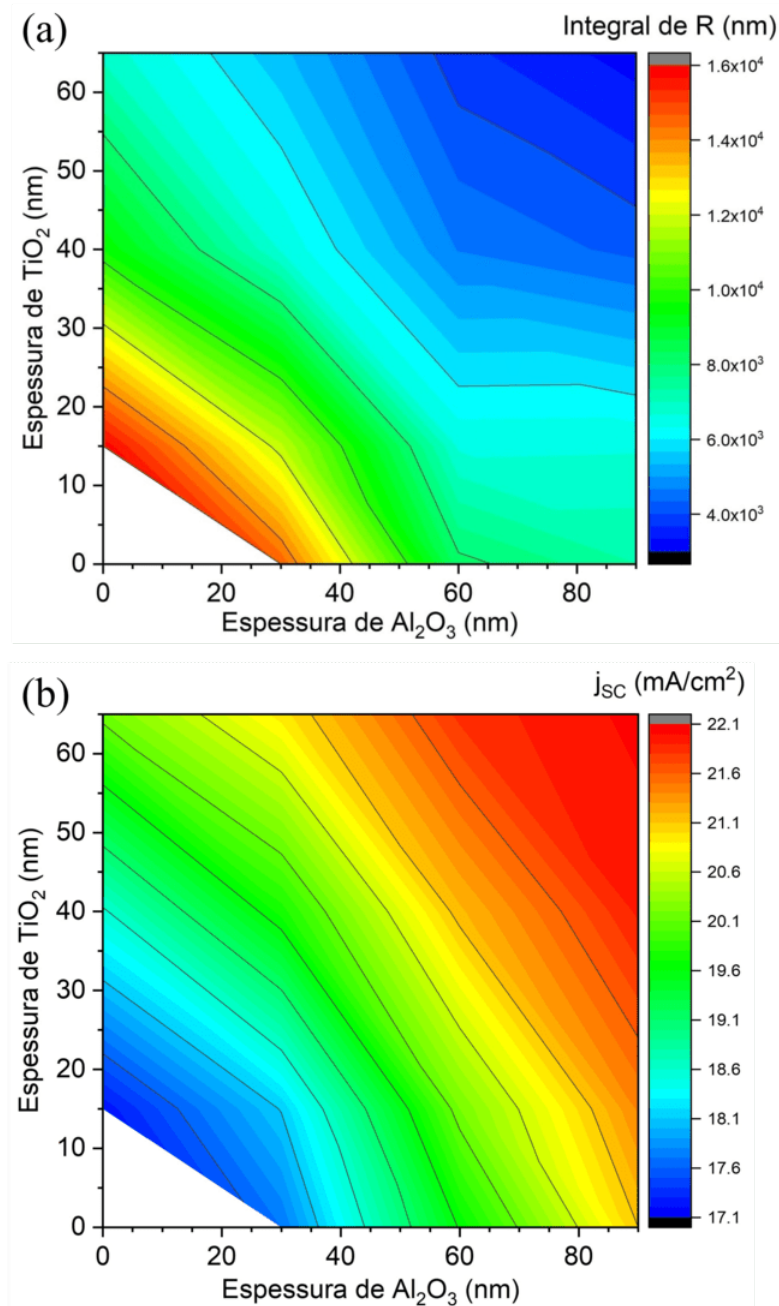


Figura 77 – Dois métodos de análise para otimizar a espessura das camadas antirreflexo a partir das reflectâncias experimentais. (a) Reflectâncias integradas. (b) Densidades de corrente de curto-circuito calculadas a partir das reflectâncias, do espectro solar e da eficiência quântica interna.

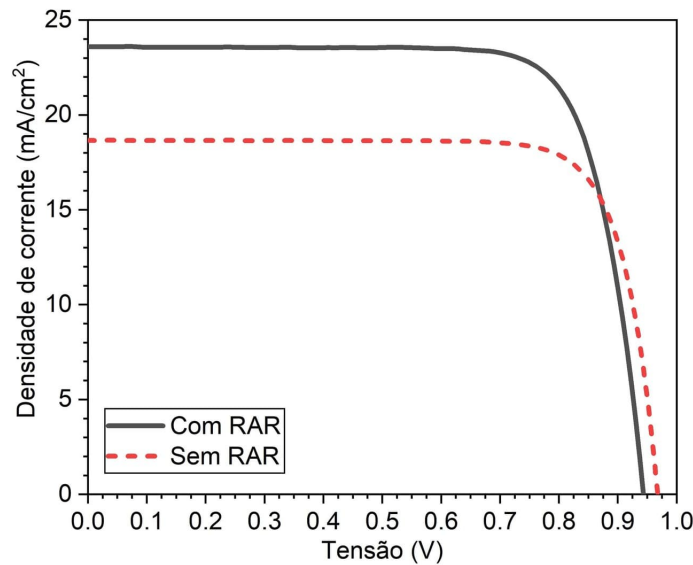


Figura 78 – Curvas corrente-tensão da PIN-Al82 e de uma célula idêntica possuindo de um RAR de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com espessura de 40/90 nm.

figura 77 mostra que o desempenho do RAR de 40/90 nm ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) é praticamente igual ao desempenho do melhor RAR (65/90 nm) e que o depósito do TiO_2 por ALD é muito lento (da ordem de nm/h), para economizar tempo de uso de máquina no LNNano, depositamos um RAR de 40/90 nm sobre a célula solar. As curvas características antes e depois do depósito do RAR de bicamada estão na figura 78, e suas figuras de mérito na tabela 7. A j_{SC} de $23,6 \text{ mA/cm}^2$ obtida com o RAR de bicamada é maior do que a prevista na figura 77 ($21,9 \text{ mA/cm}^2$) em concordância com o explicado no item 3 da lista de erros.

4.2.5 Conclusão

Nós produzimos e caracterizamos quatro tipos de células solares de junção PIN baseadas em GaAs. Comparando seus desempenhos, verificamos que espessuras maiores que $\approx 2,5 \mu\text{m}$ para esse tipo de dispositivo são de fato desnecessárias, em concordância com resultados de simulação da seção anterior. Ademais, observamos que a presença de uma camada janela de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ aumentou a densidade de corrente de curto-circuito de algumas unidades de mA/cm^2 , sendo que $x = 0,82$ levou a um ganho de j_{SC} ainda maior comparado a $x = 0,30$.

Os resultados mostraram que, para alcançarmos eficiências em linha com a melhor literatura internacional, precisaremos investigar mais profundamente dois aspectos dos contatos de nossos dispositivos. Primeiro, dado que encontramos altas resistências em série, deveremos buscar otimizações de processamento — através de investigações das resistividades e da geometria dos contatos — e de dopagem das camadas adjacentes aos contatos. Segundo, tendo em vista que a remoção da camada de contato não alterou a

eficiência de dispositivos sem janela de Al_xGa_{1-x}As, precisaremos verificar se os metais não estão alcançando o emissor por difusão, levando a perda de performance por aumento na recombinação de portadores minoritários.

Fomos bem-sucedidos em desenvolver RARs para células solares de GaAs sem e com janela de Al_{0,82}Ga_{0,18}As. No caso sem janela, como os índices de refração complexos eram todos conhecidos, pudemos prever as espessuras otimizadas através de cálculos de matriz de transferência acoplados a simulações de curvas corrente-tensão iluminadas (cálculos de Poisson-continuidade). No caso com janela, a oxidação da liga de Al_xGa_{1-x}As e/ou sua interação química com os RARs não permitiu a mesma abordagem. Assim, optamos por encontrar as espessuras otimizadas medindo diretamente a reflectância de amostras com RARs de diferentes espessuras. Apesar de suas limitações, esse procedimento resultou em um dispositivo com densidade de corrente de curto-circuito de 23,6 mA/cm² e eficiência de conversão de 17,2 %.

5 Células solares de banda intermediária

5.1 Células solares de GaAs com pontos quânticos de InAs/GaAs

No capítulo 2, discutimos que os PQSKs possuem características inadequadas para aplicações em CSBIs. Ademais, levantamos a possibilidade de que os PQSMCs fossem mais adequados para esse propósito do que os PQSKs. Contudo, a literatura mais recente sobre PQSMCs, parte dela feita pelo nosso próprio grupo, mostra que, na prática, essas nanoestruturas podem ser muito diferentes do que o cenário idealizado da figura 28. Caracterizações de PQSMCs de InAs/GaAs mostraram que o alinhamento vertical das ilhas 2D de InAs induzido pela tensão da rede cristalina não ocorre [178–180]. Ademais, a segregação faz com que átomos de In fiquem espalhados nas finas camadas intermediárias de GaAs. Consequentemente, a técnica de crescimento de submonocamada resulta em uma estrutura do tipo ponto-em-poço, isto é, em aglomerados de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ embebidos em um poço quântico de $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$, sendo $x > y$ [178–180]. Além disso, a densidade superficial dos PQSMCs aparenta ser menor do que a densidade de ilhas formadas na primeira etapa do ciclo de crescimento, e um aumento no número de repetições do ciclo não necessariamente resulta em aumento da altura dos aglomerados de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [178, 180]. Medidas de PL e magneto PL combinadas com simulações de Schrödinger–Poisson indicaram que essa estrutura de ponto-em-poço leva a um confinamento heterodimensional — i.e., elétrons são confinados no poço e buracos são confinados nos pontos [179]. Medidas de XSTM mostraram que a RS do GaAs imediatamente antes da deposição de PQSMCs $6 \times [\text{InAs}(0,5)/\text{GaAs}(2,5)]$ influencia fortemente os aglomerados e o poço quântico. Mais precisamente, essas medidas demonstraram que a RS (2×4) leva a uma menor densidade superficial de PQSMCs de menor tamanho e a uma menor concentração de In, tanto nos aglomerados quanto no QW (figura 79).

Há um pequeno número de estudos sobre CSBIs com PQSMCs de InAs/GaAs e variações ternárias dessas ligas na literatura. Em todos eles, junções PIN baseadas em GaAs contendo PQSMCs no meio da camada intrínseca foram crescidas por MBE. Kim et al. reportaram que uma pequena quantidade de Sb em PQSMCs de $6 \times [\text{InAs}(0,5)/\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x(2,5)]$ levou a uma pequena perda de V_{OC} , mas também a um aumento de j_{SC} e de η em comparação a um dispositivo sem Sb [181]. Os autores atribuíram essa melhora de desempenho a uma melhora da qualidade cristalina nas heterointerfaces causada pelo efeito surfactante do Sb. Diferentes trabalhos mostraram que CSBIs com PQSMCs de InAs/GaAs têm performance melhor que CSBIs com PQSKs de InAs, sobretudo porque as primeiras têm maior V_{OC} [182, 183]. CSBIs com PQSMCs de InAs/GaAs também tiveram desempenho melhor que CSBIs com QW de $\text{In}_{0,16}\text{Ga}_{0,84}\text{As}$ em todas as figuras de mé-

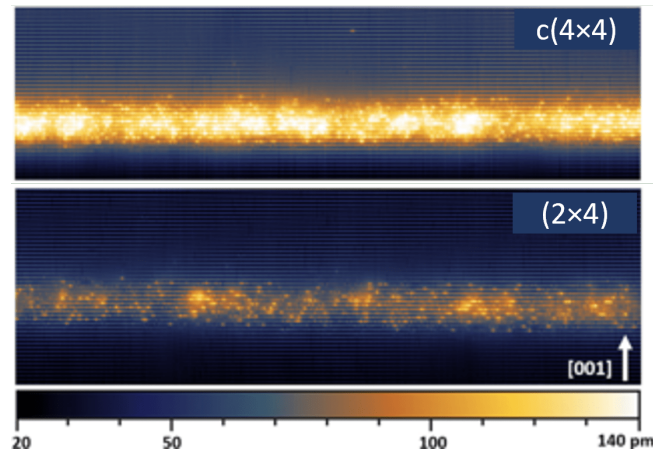


Figura 79 – Imagens de XSTM (estados preenchidos) de PQSMCs de $6 \times [\text{InAs}(0,5)/\text{GaAs}(2,5)]$ crescidos sobre a RS (2×4) (embaixo) e $c(4 \times 4)$ (em cima). Esses resultados foram publicados e discutidos por nosso grupo em [178].

rito [183, 184]. Um estudo relatou que PQSMCs de $12 \times [\text{InAs}(0,25)/\text{GaAs}(1,25)]$ e também de $6 \times [\text{InAs}(0,5)/\text{GaAs}(2,5)]$ levaram CSBIs a serem mais eficientes que suas contrapartes convencionais, pois o aumento de j_{SC} , que resultou das nanoestruturas, não foi acompanhado por uma perda proporcional de V_{OC} [183]. Contrastantemente, um outro estudo mostrou que PQSMCs de $6 \times [\text{InAs}(0,5)/\text{GaAs}(2,5)]$ causaram uma pequena perda de j_{SC} e uma substancial degradação de V_{OC} relativamente a um dispositivo de referência sem pontos quânticos [184].

Nesses escassos trabalhos sobre CSBIs com PQSMCs de InAs/GaAs, há uma ausência de discussões sobre condições de crescimento (temperatura, fluxos e reconstrução de superfície) e seus efeitos sobre os dispositivos. Julgamos, entretanto, que essas discussões são de grande importância, pois há claras evidências de que as condições de crescimento afetam as propriedades dos PQSMCs de InAs/GaAs [178, 180]. Tendo isso em mente, nessa seção iremos comparar CSBIs com PQSMCs de InAs/GaAs crescidos sobre superfícies de GaAs(001) possuindo diferentes reconstruções de superfície.

5.1.1 Materiais e métodos

Neste estudo, crescemos 4 tipos de dispositivos sobre substratos semi-isolantes de GaAs(001) (figura 80). Todos eles eram junções PIN com uma camada de campo retrodifusor traseira tipo N altamente dopada, camada de contato traseira, e uma camada de contato frontal. Si e C foram usados para as dopagens N e P, respectivamente. A única diferença entre os tipos de células solares dizia respeito à presença de pontos quânticos na camada intrínseca da junção. O primeiro dispositivo, nomeado *CS Ref*, não possuía PQs e serviu como referência para as demais células. O segundo tipo de célula solar, nomeado *CS SK*, tinha PQSKs. Os outros dois tinham PQSMCs de $6 \times [\text{InAs}(0,5)/\text{GaAs}(2,5)]$

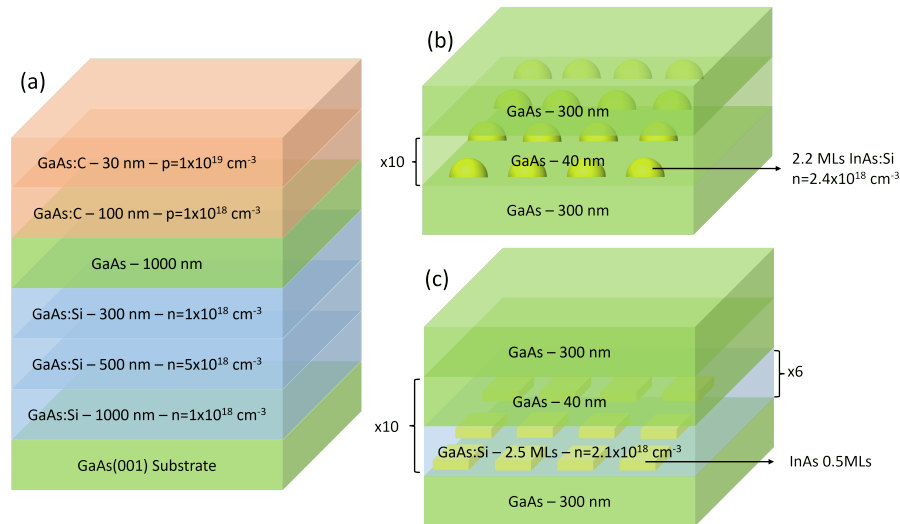


Figura 80 – Esquema da estrutura de camadas dos quatro tipos de células solares que diferem entre si apenas pela camada intrínseca. (a) Estrutura completa da CS Ref; (b) região intrínseca da CS SK; (c) camada intrínseca dos dois tipos de células com PQSMCs — a diferença entre elas é a RS do GaAs(001) imediatamente antes da deposição dos PQSMCs ((2×4) ou $c(4 \times 4)$).

crescidos sobre uma RS (2×4) ou $c(4 \times 4)$ do GaAs(001) e foram denominados *CS* (2×4) e *CS* $c(4 \times 4)$, respectivamente. Todos os dispositivos com PQs tinham 10 camadas de PQs separadas por 40 nm de GaAs e posicionadas no meio da região intrínseca. Os PQSKs foram obtidos através da deposição de 2,2 MCs de InAs. Como colocado na tabela 2, a temperatura de crescimento do GaAs era de 570 °C. Contudo, excepcionalmente, 10 nm de GaAs foram depositados imediatamente após os PQSKs a 515 °C para evitar a reevaporação de In. Os demais 30 nm da camada espaçadora de GaAs foram depositados à temperatura padrão de 570 °C. De maneira semelhante, os PQSMCs (2×4) e $c(4 \times 4)$ foram respectivamente cobertos com 3 nm de GaAs a 490 °C e 515 °C imediatamente após sua deposição, enquanto os demais 37 nm da camada espaçadora foram depositados à temperatura de 570 °C. Os PQSKs foram dopados com 4 átomos de Si por PQ para ocupar estados de defeitos ao redor das nanoestruturas e preencher o nível fundamental dos SKQDs pela metade. A densidade de PQSKs era de $3,8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ de acordo com medidas prévias de microscopia de força atômica. Os PQSMCs foram dopados com apenas 2 átomos de Si por PQ, pois se espera que essas nanoestruturas produzam menos defeitos que os PQSKs.

Não podemos deixar de mencionar que, apesar de a literatura sobre CSBIs com PQSMCs de InAs/GaAs geralmente não fornecer detalhes das condições de crescimento, a RS (2×4) requer um fluxo de arsênio consideravelmente menor do que aquele tipicamente usado para PQSKs — o que leva, neste último caso, a uma RS $c(4 \times 4)$. Portanto, é razoável assumir que este é o único trabalho na literatura que se utilizou da RS (2×4) para produzir PQSMCs de InAs/GaAs em células solares.

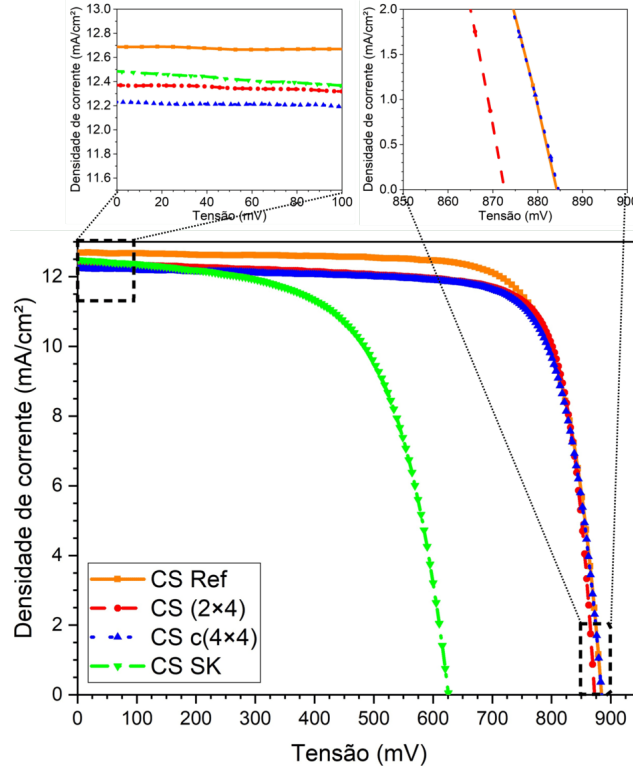


Figura 81 – Curvas corrente-tensão do melhor dispositivo de cada tipo obtidas com iluminação AM1,5G e temperatura de 298 K.

5.1.2 Resultados experimentais

As curvas de corrente-tensão do melhor dispositivo de cada tipo estão na figura 81. As figuras de mérito dessas curvas estão na tabela 9 (linha “melhor dispositivo”). Esses resultados mostram que a CS Ref apresenta o melhor desempenho, enquanto a CS SK tem o pior. O baixo desempenho da CS SK deve-se principalmente a uma degradação substancial de V_{OC} e FF . Em concordância com a literatura, os 2 dispositivos com PQSMCs têm uma degradação de V_{OC} diminuta e, portanto, têm eficiência bem mais alta que a CS SK.

Na figura 82, a corrente de escuro dos mesmos dispositivos da figura 81 foi ajustada na região de alta tensão utilizando o modelo de diodo simples no escuro

$$j = j_S \left(\exp \left(\frac{eV}{nKT} \right) - 1 \right), \quad (5.1)$$

onde n é o fator de idealidade do diodo, e j_S é a corrente de saturação. Os valores de j_S e n estão compilados na tabela 9 (linha “melhores dispositivos”). A CS SK tem uma j_S entre 4 e 5 ordens de magnitude maior que os demais dispositivos. A CS (2×4) e a CS c(4×4) têm j_S similares e pouco mais altas que a CS Ref. Quanto ao fator de idealidade, a CS SK é a única com $n > 2$ — o que pode ser um indicativo de recombinação dominada por defeitos múltiplos [185] — e todos os outros dispositivos têm valores típicos de n próximo do limite superior do intervalo 1-2. Tendo em vista que j_S e n são respectivamente um indicador quantitativo e um indicador qualitativo de recombinação, os resultados de corrente de

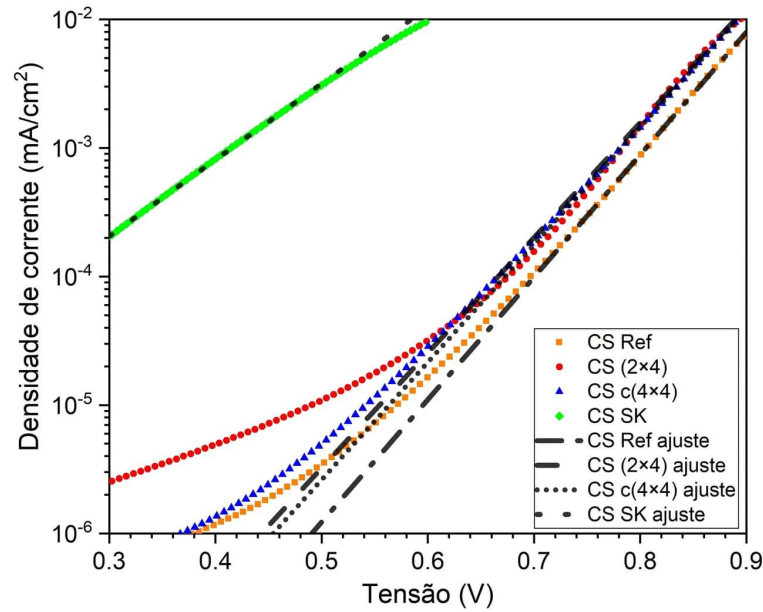


Figura 82 – Corrente de escuro do melhor dispositivo de cada tipo a 298 K.

escuro estão em acordo com os valores de V_{OC} da figura 81 e a esperada alta (baixa) perda por recombinação não radiativa na célula solar com PQSKs (PQSMCs).

Um importante aspecto que devemos notar na figura 81 é a pequena diferença entre algumas figuras de mérito. De fato, a literatura sobre CSBIs com PQSMCs mostra que a diferença de desempenho entre células solares de junção única e CSBIs com PQSMCs a 298 K e com iluminação AM1,5G é muito pequena, especialmente a diferença de V_{OC} , que é da ordem de dezenas de mV ou menos [181–184]. A tabela 9 (linha “estatística”) mostra a média e a incerteza de todas as figuras de mérito calculadas a partir de resultados de vários dispositivos de cada tipo. Comparando a análise de melhor dispositivo com a análise estatística, fica claro que alguns dos aspectos da figura 81 não são representativos do conjunto de dados completo e podem levar a conclusões enganosas. Portanto, a comparação estatística entre os tipos de dispositivo — em vez de uma comparação direta entre os melhores dispositivos de cada tipo — se mostra mais adequada para avaliar a influência das condições de crescimento sobre o desempenho das células solares.

Mesmo considerando as flutuações estatísticas, o dispositivo mais eficiente ainda é a CS Ref seguida pela CS (2×4), a CS c(4×4) e a CS SK, respectivamente. Contudo, o desempenho ruim da CS SK se deve agora exclusivamente à perda de V_{OC} , pois sua j_{SC} é compatível com a da CS Ref. As tensões de circuito aberto da CS (2×4) e da CS c(4×4) não são significativamente diferentes uma da outra, mas são bem mais altas que a da CS SK e apenas ≈ 20 mV mais baixas que a da CS Ref — uma degradação de V_{OC} bem menor do que aquela encontrada na literatura sobre CSBIs com PQSKs. Novamente, isso é um indicativo de baixa perda por recombinação não radiativa nos dispositivos de PQSMCs. Quanto à j_{SC} , as células de PQSMCs têm pior desempenho que as demais, e a

Tabela 9 – Média e incerteza das figuras de mérito de todas as células solares e figuras de mérito do melhor dispositivo de cada tipo. N é o número de dispositivo analisados.

Tipo de análise	Parâmetro	CS Ref	CS (2×4)	CS c(4×4)	CS SK
Melhor dispositivo	j_{SC} (mA/cm ²)	12,7	12,4	12,2	12,5
	V_{OC} (V)	887	872	884	627
	FF (%)	78,1	78,8	77,5	59,9
	η (%)	8,8	8,5	8,4	4,7
	j_s	$2,1 \times 10^{-11}$	$1,1 \times 10^{-10}$	$7,0 \times 10^{-11}$	$3,5 \times 10^{-6}$
	n	1,8	1,9	1,8	2,9
Estatística	j_{SC} (mA/cm ²)	12,67(3)	12,44(5)	11,98(5)	12,64(6)
	V_{OC} (V)	882,53(93)	864,9(20)	863,3(66)	598,8(62)
	FF (%)	76,51(34)	74,60(73)	74,2(12)	60,16(36)
	η (%)	8,55(3)	8,03(8)	7,68(16)	4,55(6)
	N	28	17	16	16

CS (2×4) tem corrente de curto-circuito pouco maior que a CS c(4×4).

A incerteza da V_{OC} obtida com a análise estatística é da ordem de mV (tabela 9), um valor substancial comparado à pequena diferença de desempenho entre dispositivos convencionais e dispositivo com PQSMCs reportada na literatura [181–184]. A figura 83 apresenta histogramas de V_{OC} para cada tipo de célula solar. Todas as distribuições têm assimetria negativa (cauda longa do lado esquerdo) e desvio padrão (σ) variando entre unidades e dezenas de mV. As amostras com maior concentração de In também têm maior σ , sugerindo que poderia haver uma correlação positiva entre σ e a concentração de In. Apesar da V_{OC} média da CS Ref ser visivelmente maior que as demais, o limite superior da distribuição CS c(4×4) é maior do que o limite superior da distribuição da CS Ref, pois a primeira tem desvio padrão bem maior que a última. Portanto, uma comparação entre melhores dispositivos de cada tipo tem boas chances de levar à errônea conclusão de que a CS c(4×4) é melhor que a CS Ref, apesar de a última ter média de V_{OC} maior do que a primeira. Isso poderia explicar o motivo de a literatura ter relatos conflitantes sobre CSBI com PQSMCs de $6 \times [\text{InAs}(0,5)/\text{GaAs}(2,5)]$ com eficiência maior [183] e menor [184] que suas contrapartes convencionais.

Os três tipos de células solares com PQs têm um espectro de EQE (figura 84) que estende-se mais na direção dos altos comprimentos de onda em comparação relativamente à CS Ref, mas esta última tem a maior EQE acima da banda proibida do GaAs (abaixo de 870 nm). Isso é consistente com a CS Ref ter a maior j_{SC} entre todas. As EQEs abaixo da banda proibida das células solares com pontos quânticos são típicas de transições entre BV e BI em células solares de GaAs com pontos quânticos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [186]. A CS SK tem a EQE mais extensa (≈ 1100 nm) entre todos os dispositivos, o que contribui para ela ter uma j_{SC} maior que os dispositivos com PQSMCs. O alcance da EQE da SC c(4×4)

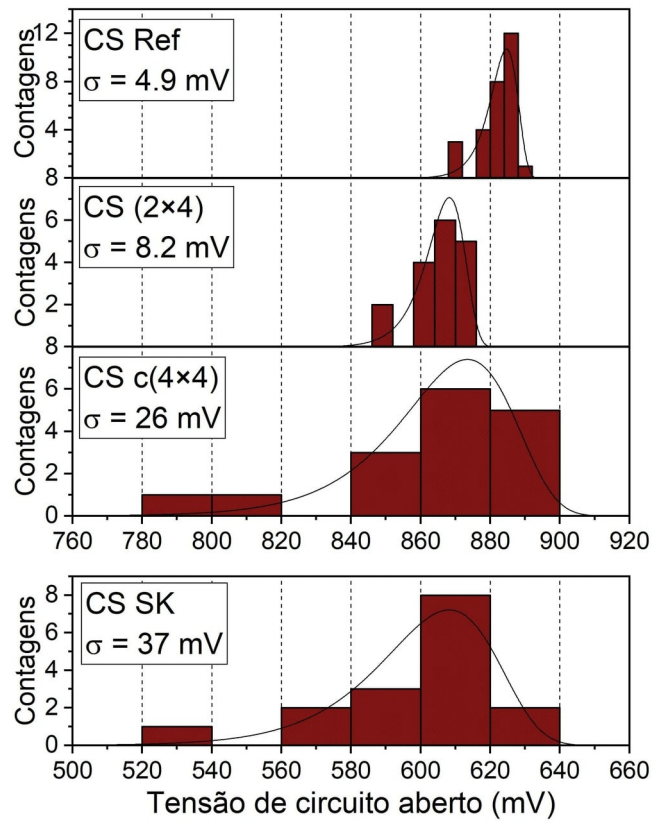


Figura 83 – Histogramas de tensão de circuito aberto de todas as células solares separadas por tipo de dispositivo.

(975 nm) é aproximadamente 28 nm maior em relação à CS (2x4) (947 nm).

Os resultados de fotoluminescência (figura 85) mostram que as emissões ópticas relativas aos estados fundamentais dos PQSKs, PQSMCs c(4x4) e PQSMCs (2x4) são máximas em 1,145 eV, 1,380 eV, e 1,387 eV, respectivamente. Os PQSKs apresentam também uma emissão de estado excitado em 1,209 eV. Para uma célula solar, um estado fundamental mais baixo significa uma menor diferença de energia entre BI e BV. Portanto, PQs com energia de PL mais baixa devem ter uma EQE estendendo-se mais na direção dos altos comprimentos de onda. Isso é exatamente o que vemos ao comparar as figuras 84 e 85. O redshift (deslocamento na direção de baixas energias) do espectro de PL da amostra c(4x4) em relação à (2x4), apesar de pequeno (apenas 7 meV), é consistente com a RS c(4x4) levar a uma maior concentração de In [178]. A energia de emissão dos PQSKs é cerca de 240 meV menor em relação aos PQSMCs, um resultado esperado, dado que a concentração nominal de In e o tamanho dos PQSKs de InAs são maiores em comparação aos PQSMCs de InAs/GaAs [178, 187]. Por fim, é importante notar que a intensidade da PL dos PQSMCs (2x4) é bem maior comparada aos PQSMCs c(4x4). Essa diferença, entretanto, desaparece rapidamente com o aumento da temperatura (figura 86).

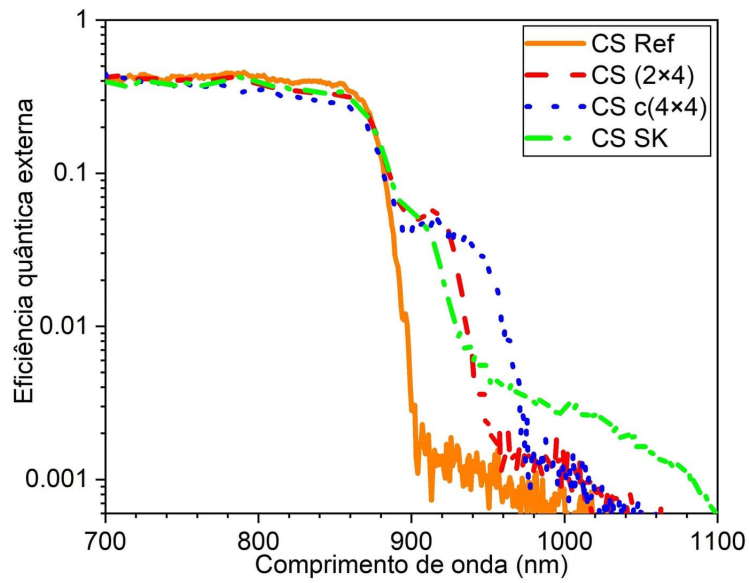


Figura 84 – Eficiência quântica externa do melhor dispositivo de cada tipo.

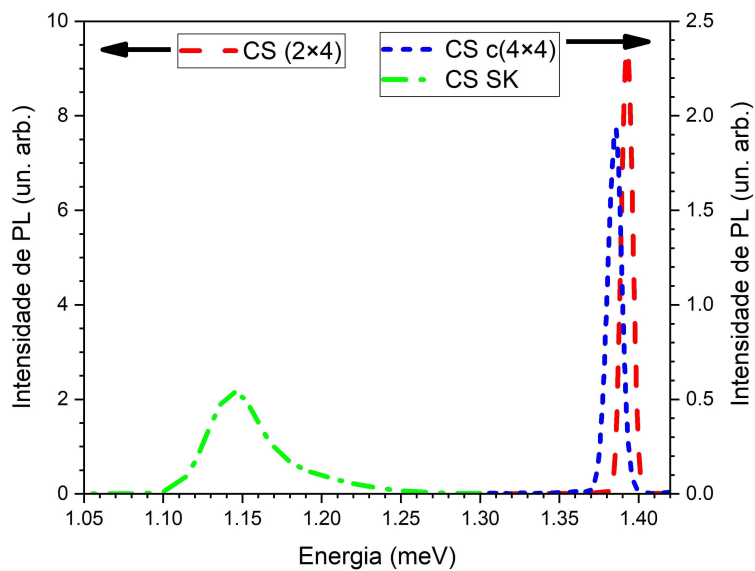


Figura 85 – Fotoluminescência a 10 K de amostras contendo PQs crescidos nas mesmas condições daqueles usados nas células solares.

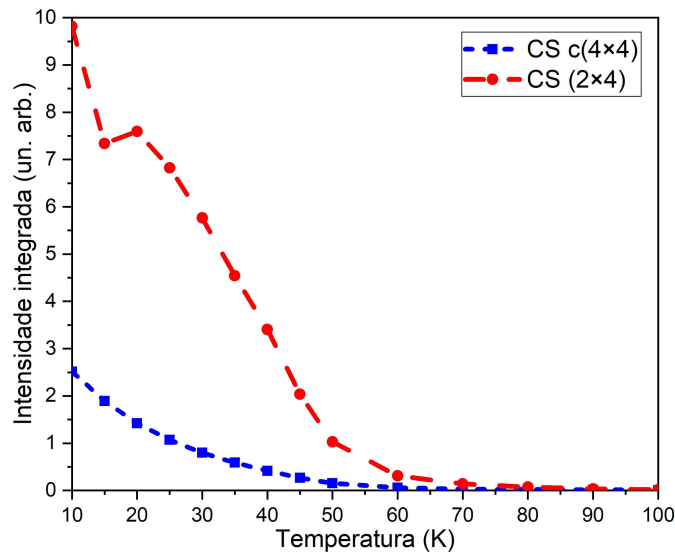


Figura 86 – Intensidade de PL dos dois tipos de PQSMCs em função da temperatura.

5.1.3 Resultados das simulações e discussão

Em resumo, nossos resultados mostram que, independentemente da RS do GaAs(001), PQSMCs de $6 \times [\text{InAs}(0,5)/\text{GaAs}(2,5)]$ levam a um aumento do alcance de absorção abaixo da banda proibida, pequena perda de j_{SC} , pequena degradação de V_{OC} , e pequeno aumento de perda por recombinação em relação a um dispositivo convencional. Em comparação aos PQSKs, também independentemente da RS, os PQSMCs de $6 \times [\text{InAs}(0,5)/\text{GaAs}(2,5)]$ resultam em menor alcance de absorção, pequena perda de j_{SC} , substancial recuperação de V_{OC} e menor perda por recombinação.

Comparando a CS (2x4) com a CS c(4x4), vemos que a primeira é mais eficiente que a segunda devido exclusivamente a uma diferença estatisticamente significativa de j_{SC} , pois suas V_{OC} são compatíveis. Em CSBIs baseadas em PQs, uma maior densidade de PQs aumenta a quantidade de canais para absorção de fótons com energia menor que a BP e, portanto, tende a aumentar a j_{SC} . Entretanto, nossos trabalhos prévios sobre medidas de XSTM [178, 180] mostram que a RS (2x4) leva a uma densidade superficial de PQSMCs cerca de dez vezes menor em comparação à RS c(4x4), sugerindo que a diferença de j_{SC} não pode ser explicada em termos da densidade de PQSMCs. Uma explicação mais plausível para a maior j_{SC} da CS (2x4) é o fato de que ela tem uma energia de estado fundamental dos elétrons maior do que a CS c(4x4) decorrente de sua menor concentração de In, o que facilita transições térmicas e ópticas da BI para a BC.

Naturalmente, devemos nos perguntar por qual motivo a maior densidade de PQSMCs na CS c(4x4) não leva a maiores j_{SC} , EQE de sub-banda proibida, e intensidade de PL. Na figura 85, os PQSMCs apresentam apenas um único estado ligado de elétrons que provavelmente está muito próximo da barreira de potencial de GaAs devido ao pequeno tamanho e à baixa concentração de In nessas nanoestruturas. Consequentemente,

a localização da função de onda dos elétrons deve ser baixa [179, 180]. Dado que a distância de primeiros vizinhos dos PQSMCs é da ordem de alguns nm para ambas as reconstruções de superfície [178, 180], na melhor das hipóteses, haverá uma sobreposição das funções de onda dos estados fundamentais dos elétrons de PQSMCs vizinhos. Assim, pelo princípio de exclusão de Pauli, quando um PQSMC é ocupado, a probabilidade de ocupação dos PQSMCs vizinhos deve diminuir drasticamente. Na pior das hipóteses, o estado fundamental dos elétrons é tão raso que não há nenhum confinamento nos PQSMCs, mas apenas no QW — a 298 K, temperatura em que as curvas de corrente-tensão e de EQE foram obtidas, essa é a situação mais provável [179]. De qualquer modo, o maior número de PQSMCs na CS $c(4 \times 4)$ não deve resultar em aumento de desempenho do dispositivo.

Ainda que essas considerações sobre o confinamento de elétrons possa explicar o motivo de a RS $c(4 \times 4)$ não levar a um PL mais intensa, ela não explica o porquê de a intensidade de PL dos PQSMCs (2×4) ser tão mais intensa a baixas temperaturas. A intensidade de PL reflete a probabilidade de os portadores recombinarem radiativamente. Portanto, a princípio, a presença de mais centros de recombinação não radiativa na CS $c(4 \times 4)$ poderia ser a causa do sinal de PL mais baixo dessa amostra. Entretanto, essa é uma hipótese pouco plausível, pois os centros de recombinação não radiativa também causam aumento de j_S e da degradação de V_{OC} , mas nenhum destes dois efeitos é visto na tabela 9.

Para investigar essa questão, nós calculamos os estados eletrônicos de um modelo simples de ponto-em-poço (figura 87) utilizando a aproximação de massa efetiva com o programa comercial NextNano. Tomando como base nossos resultados de XSTM (figura 79), assumimos PQs elípticos com diâmetro no plano xy (D_{QD}) de 6 nm e altura (H_{QD}) de 5 nm. A espessura nominal da região contendo os PQSMCs é de aproximadamente 5 nm (18 MCs), mas a segregação de In deve aumentá-la de alguns nm. Assim, assumimos uma espessura de QW (L_{QW}) de 6 nm. A composição nominal de In nos PQSMCs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ é $x = 0,33$, e a composição nominal do poço quântico de $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ é, naturalmente, $y = 0,00$. Ainda que a figura 79 não forneça informações de composição, ela prova univocamente que a RS (2×4) leva a uma diminuição de y em comparação à RS $c(4 \times 4)$ [178, 180]. Contudo, não é possível saber o quanto a RS afeta x , pois o sinal dos PQs (aglomerados) e do QW se sobrepõem nas imagens de seção transversal. Deste modo, optamos por adotar o valor nominal de x (0,33) como limite superior da simulação.

Na figura 88, nós plotamos a diferença entre a energia do estado fundamental dos elétrons e o fundo da BC do poço quântico — chamemos essa diferença de *energia de confinamento no ponto quântico* (E_{QD}) — em função de x e y . Inicialmente, por simplicidade e comparação com a literatura, a tensão elástica da rede cristalina não foi considerada. Devido à sua maior massa efetiva, os buracos são mais facilmente confinados

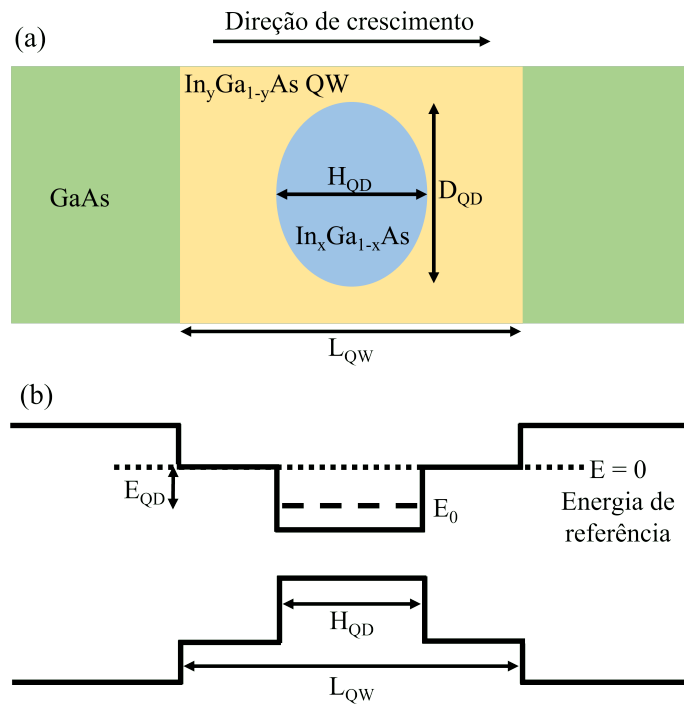


Figura 87 – (a) Modelo de PQSMC utilizado nas simulações de Schrödinger-Poisson com aproximação de massa efetiva, consistindo em um aglomerado (PQ) de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ dentro de um poço quântico de $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ (com $x > y$), ambos dentro de uma matriz de GaAs. (b) Diagrama de banda do modelo de PQSMC. A energia de confinamento no PQ, E_{QD} , é a diferença entre a energia do estado fundamental do elétron, E_0 , e a fundo da BC do poço quântico. Portanto, se o elétron estiver confinado no poço quântico, $E_{QD} < 0$ meV.

do que os elétrons [179] — se as condições permitirem o confinamento de elétrons, os buracos certamente estarão confinados também. Portanto, estamos interessados em avaliar apenas o confinamento dos elétrons. Os intervalos da simulação foram escolhidos através da identificação da região ao redor de $E_{QD}(x, y) = 0$ meV, i.e., a região na qual o confinamento de elétrons muda do ponto ($E_{QD} \leq 0$, região azul-verde) para o poço ($E_{QD} > 0$, região vermelha-preta).

Os resultados mostram que o confinamento no ponto quântico só é possível se $y \lesssim 0,08$. O intervalo de x no gráfico é pequeno, o que significa que os aglomerados de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ precisam ter x similar ao valor nominal para permitir confinamento no PQ. A equação de plano

$$E_{QD} = -414x + 663y + 84 \quad (5.2)$$

é uma boa aproximação de E_{QD} no intervalo analisado ($R = 0,999$). O coeficiente negativo de x e o coeficiente positivo de y implicam em o confinamento ser favorecido pelo aumento da concentração de In no PQ e pela diminuição da concentração de In no QW. Em termos de valores absolutos, o coeficiente de y (663 meV) é 60 % maior que o coeficiente de x (414 meV), sugerindo que o confinamento é mais afetado por mudanças na composição do

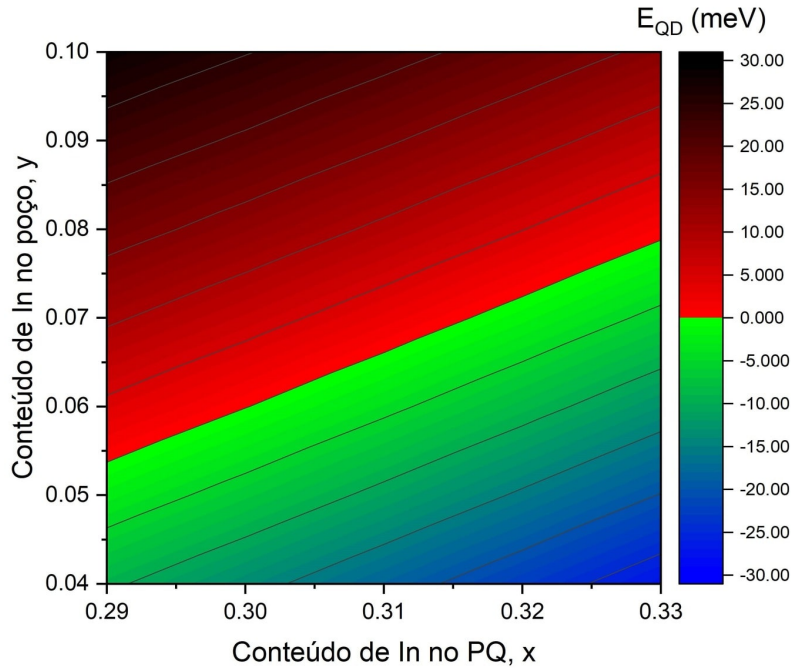


Figura 88 – E_{QD} em função do conteúdo de In no ponto quântico e no poço quântico sem considerar a tensão da rede cristalina. As cores azul-verde representam o confinamento dentro do PQ ($E_{QD} \leq 0$) e as cores vermelho-preto indicam confinamento no poço quântico ($E_{QD} > 0$).

QW do que na composição do PQ. Dado que as imagens de XSTM indicam que a RS (2×4) leva a uma redução de y em comparação à RS $c(4 \times 4)$, a E_{QD} da CS (2×4) é provavelmente menor que a E_{QD} da CS $c(4 \times 4)$, ainda que o decréscimo de y seja acompanhado por um decréscimo similar em x .

Confinamento e localização em nanoestruturas estão intimamente ligados à intensidade de PL, pois a probabilidade de recombinação radiativa de portadores depende da sobreposição das funções de onda do elétron e do buraco [187, 188]. Em PQSMCs de InAs/GaAs, quanto mais próximo o elétron estiver do confinamento, maior é a localização da função de onda de seu estado fundamental [179]. Em outras palavras, a função de onda do estado fundamental do elétron se espalha ao longo de um menor número de PQSMCs quanto maior for a diferença entre x e y . Portanto, espera-se que os elétrons na CS (2×4) estejam mais localizados do que na CS $c(4 \times 4)$, o que pode explicar as diferenças na intensidades de PL na figura 85.

Harrison et al. chegaram, qualitativamente, a conclusões similares àsquelas da figura 88 utilizando um modelo parecido com o da figura 87 [179]. Os autores assumiram PQSMCs perfeitamente esféricos com diâmetro de 5 nm e um QW mais espesso, de 13 nm, e concluíram que $E_{QD} \leq 0$ só era possível com $x \gtrsim 0,32$ se $y = 0$ — em outras palavras, PQSMCs de $6 \times [\text{InAs}(0,5)/\text{GaAs}(2,5)]$ só poderiam confinar elétrons se os valores de x e y fossem próximos dos valores nominais. Entretanto, os cálculos de Harrison et al. e os da figura 88 não levam a tensão da rede cristalina em consideração. No sistema

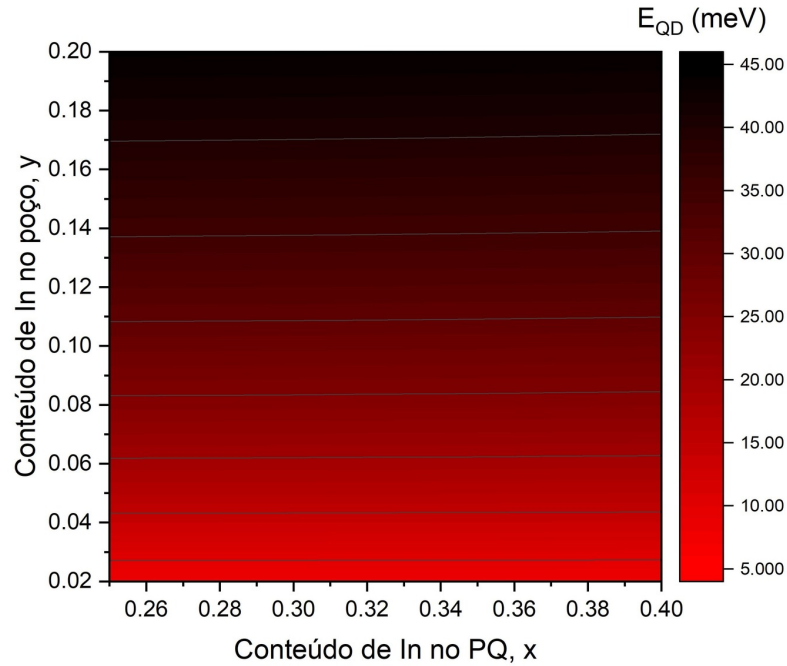


Figura 89 – E_{QD} em função do conteúdo de In no ponto quântico e no poço quântico, considerando a tensão da rede cristalina. O confinamento no ponto quântico ($E_{QD} \leq 0$) não é possível nos intervalos analisados.

InAs/GaAs, a tensão diminui o offset entre as bandas de condução do InAs e do GaAs [189], tornando o confinamento dos elétrons ainda mais difícil de alcançar. Portanto, a tensão não deve ser desprezada em nossa análise. Na figura 89, nós repetimos os cálculos da figura 88, mas levando em conta a tensão. Neste caso, o confinamento dentro do PQ não pode ser alcançado (E_{QD} é sempre maior que zero) com as premissas que adotamos. O decréscimo de y ainda contribui para diminuir E_{QD} — o que significa que a discussão prévia sobre a intensidade da PL ainda deve valer — mas as linhas de nível na figura 89 são praticamente horizontais, i.e., mudanças de x praticamente não afetam E_{QD} , pois os PQs são demasiadamente pequenos para confinar elétrons.

Para investigar mais a fundo a possibilidade de o confinamento dentro do PQ ser alcançado, fizemos mais cálculos, com a aproximação de massa efetiva, da E_{QD} em função das dimensões dos PQSMCs (diâmetro no plano xy e altura) considerando a tensão. Nosso objetivo nesse cálculo é avaliar se o confinamento de elétrons é possível na melhor das hipóteses, tendo em vista que as figuras 88 e 89 sugerem que os PQSMCs têm de ser maiores e conter mais In para $E_{QD} < 0$ ser alcançado. Em termos do processo de crescimento, um maior valor nominal de x pode ser obtido através, por exemplo, da redução do espaçador fino de GaAs de 2,5 MCs para 1,5 MCs, caso em que o valor nominal de x vai de 0,33 para 0,50. Assumimos um bom alinhamento vertical das ilhas de InAs tomando $L_{QW} = H_{QD}$ e $y = 0,05$. Devemos mencionar que a segregação deve fazer $L_{QW} > H_{QD}$. Contudo, o tamanho do poço quântico sobre E_{QD} é desprezável, fazendo com que não haja prejuízo em assumir $L_{QW} = H_{QD}$. Os resultados mostram que, mesmo com esse alto teor de In,

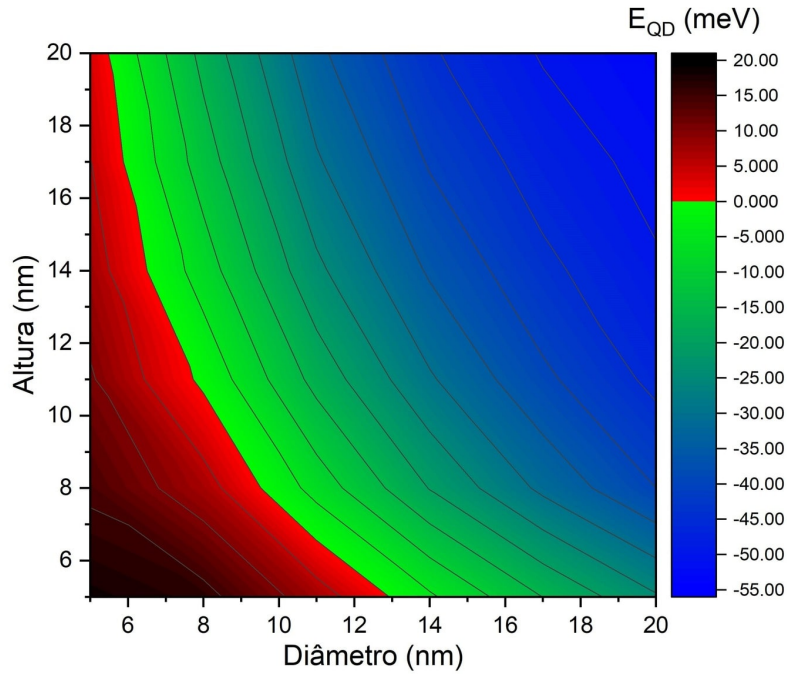


Figura 90 – E_{QD} em função do diâmetro (tamanho no plano xy) e da altura (tamanho na direção z) do aglomerado de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ inserido em um poço quântico de $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$, com $x = 0,50$, $y = 0,05$ e $L_{QW} = H_{QD}$. As cores azul-verde representam o confinamento dentro do PQ ($E_{QD} \leq 0$) e as cores vermelho-preto indicam confinamento no poço quântico ($E_{QD} > 0$).

aglomerados simétricos (onde $D_{QD} = H_{QD}$) devem ter mais de 9 nm de diâmetro para confinar elétrons. Para $H_{QD} = 5$ nm, $E_{QD} < 0$ meV apenas se $D_{QD} \gtrsim 13$ nm. Para $D_{QD} = 5$ nm, $E_{QD} > 0$ meV até mesmo para $H_{QD} = 20$ nm. Ademais, a primeira derivada parcial de E_{QD} em relação a D_{QD} é maior que a primeira derivada parcial com relação a H_{QD} , o que significa que E_{QD} é mais afetado por mudanças no diâmetro do que na altura.

Para obter CSBIs altamente eficientes, o confinamento nos PQs, apesar de levar a um aumento de recombinação radiativa, é necessário, pois a ausência do efeito de gargalo de fônons nos poços quânticos permite uma forte conexão entre os elétrons da BC e da BI, impedindo a separação dos quasíniveis de Fermi [190]. Em resumo, as figuras 89 e 90 mostram que PQSMCs de $6 \times [\text{InAs}(0,5)/\text{GaAs}(2,5)]$ não podem confinar elétrons e, para que o confinamento dentro do ponto seja possível, será necessário: (I) aumentar o conteúdo de In nos PQSMCs de InAs/GaAs; (II) aumentar o tamanho dessas nanoestruturas; (III) aumentar o tamanho lateral das ilhas de In(Ga)As, pois um incremento de altura não é suficiente.

Podemos pensar em algumas maneiras de explorar novas condições e parâmetros de crescimento para lidar com esses problemas. Reduzir o ciclo da deposição de submonocamada de 3 MCs para 2 MCs deve aumentar o conteúdo de In (problema I). Conseqüentemente, o alinhamento vertical poderia melhorar — quanto maior a concentração de In, maior o campo de tensão [117] — aumentando a altura dos PQSMCs (problema II).

Uma menor temperatura de crescimento poderia reduzir a segregação de In, já que este é um fenômeno termicamente ativado, levando a uma maior concentração de In (problema I) e melhora no alinhamento vertical (problema II). Utilizar $A > 0,5$ nos PQSMCs de $6 \times [\text{InAs}(A)/\text{GaAs}(B)]$ poderia causar a coalescência das ilhas de In(Ga)As, aumentando D_{QD} (problema III). Exploraremos algumas dessas possibilidades na próxima seção.

5.1.4 Conclusão

Em conclusão, nós investigamos células solares baseadas em GaAs contendo PQSKs de InAs e PQSMCs de $6 \times [\text{InAs}(0,5)/\text{GaAs}(2,5)]$. Nossos resultados corroboram a literatura sobre CSBIs ao mostrar que dispositivos com PQSMCs têm melhor performance do que aqueles baseados em PQSKs, pois estes últimos levam ao aumento de perda por recombinação não radiativa e, conseqüente, degradação de V_{OC} . Verificamos que contradições entre diferentes relatos na literatura a respeito de CSBIs contendo PQSMCs de $6 \times [\text{InAs}(0,5)/\text{GaAs}(2,5)]$ crescidos sobre a RS $c(4 \times 4)$ são provavelmente consequência da flutuação estatística. Nossos resultados indicam que usar a RS (2×4) em vez da $c(4 \times 4)$ melhora a eficiência quântica, a corrente de curto-circuito, e a eficiência de conversão, mas nenhuma dessas RSs leva ao aumento de eficiência em relação a um dispositivo de controle (sem PQs na região ativa). Os PQSMCs crescidos sobre a RS (2×4) apresentaram maior intensidade de PL ($T < 70$ K) comparado aos PQSMCs crescidos sobre a RS $c(4 \times 4)$. Através das simulações numéricas, demonstramos que isso é possivelmente causado por uma melhora na localização dos elétrons nos PQSMCs crescidos com a RS (2×4) , pois essa RS leva a uma menor concentração de In no poço quântico que envolve os PQSMCs, fazendo com que a energia do estado fundamental se aproxime do mínimo da BC do poço quântico. Por fim, nós mostramos que, para que um confinamento 3D seja possível, PQSMCs de InAs/GaAs precisam ser alguns nm maiores e ter uma maior concentração de In em relação aos PQSMCs de $6 \times [\text{InAs}(0,5)/\text{GaAs}(2,5)]$ analisados aqui.

5.2 Tomografia por sonda atômica de PQSMCs de InAs/GaAs

Motivados pela conclusão da seção anterior de que provavelmente não há confinamento eletrônico nos PQSMCs que usamos em nossas células solares, nesta seção apresentaremos caracterizações por APT de diferentes tipos de PQSMCs com o objetivo de avaliar se existe a possibilidade de eventualmente melhorar o confinamento eletrônico em PQSMCs de InAs/GaAs. Mais precisamente, analisaremos sete tipos de nanoestruturas, cujos nomes e descrição são:

1. **PQ-(2×4).** PQSMCs de $6 \times [\text{InAs}(0,5)/\text{GaAs}(2,5)]$ crescidos sob as mesmas condições que aqueles utilizados na CS (2×4) .

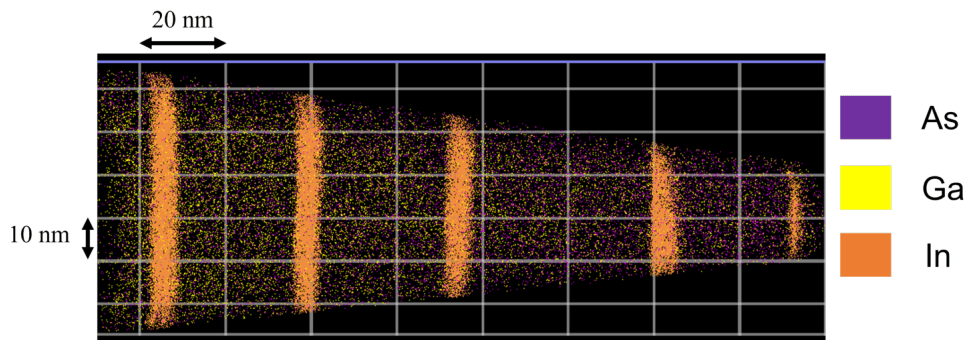


Figura 91 – Parte da reconstrução de uma amostra composta por camadas nanoestruturadas de InAs/GaAs separadas por camadas de GaAs. Os átomos de In estão ressaltados para facilitar a visualização das camadas nanoestruturadas.

2. **PQ-(2×4)-PT⁺**. PQSMCs com a mesma estrutura e composição nominais que o tipo anterior, mas crescidos sob maior pressão de As (equivalente a 1,9 MC/s) e em temperatura mais alta (525 °C).
3. **PQ-c(4×4)-0,5/2,5**. PQSMCs de $6 \times [\text{InAs}(0,5)/\text{GaAs}(2,5)]$ crescidos sob as mesmas condições que aqueles utilizados na CS c(4×4).
4. **PQ-c(4×4)-0,5/1,5**. PQSMCs crescidos sob as mesmas condições que o tipo anterior, mas com estrutura nominal $6 \times [\text{InAs}(0,5)/\text{GaAs}(1,5)]$.
5. **PQ-c(4×4)-0,3/0,7**. PQSMCs crescidos sob as mesmas condições que o tipo anterior, mas com estrutura nominal $6 \times [\text{InAs}(0,3)/\text{GaAs}(0,7)]$.
6. **PQ-SK**. PQSKs crescidos sob as mesmas condições que aqueles utilizados na CS SK.
7. **QW**. Poço quântico de $\text{In}_{0,17}\text{Ga}_{0,83}\text{As}$ com 18 MCs de espessura — mesma composição média e espessura que os PQSMCs de $6 \times [\text{InAs}(0,5)/\text{GaAs}(2,5)]$ — entre barreiras de GaAs. Dado que os PQSMCs têm um comportamento semelhante ao de um poço quântico, a ideia dessa amostra é servir de referência para os PQSMCs.

A figura 91 é um exemplo de reconstrução da imagem de nossas amostras, na qual se vê as camadas nanoestruturadas ricas em In separadas por camadas de 30-40 nm de GaAs. A partir desses dados, fizemos três tipos de análise discutidos a seguir.

5.2.1 Distribuição radial e função de correlação

Nosso objetivo principal com a análise de APT é caracterizar os aglomerados ricos em In e a região com baixa concentração de In ao seu redor para que possamos entender quais condições de crescimento podem favorecer o confinamento eletrônico. Uma simples e eficiente ferramenta para tanto é a *distribuição radial* D_R , que pode ser obtida através dos seguintes passos:

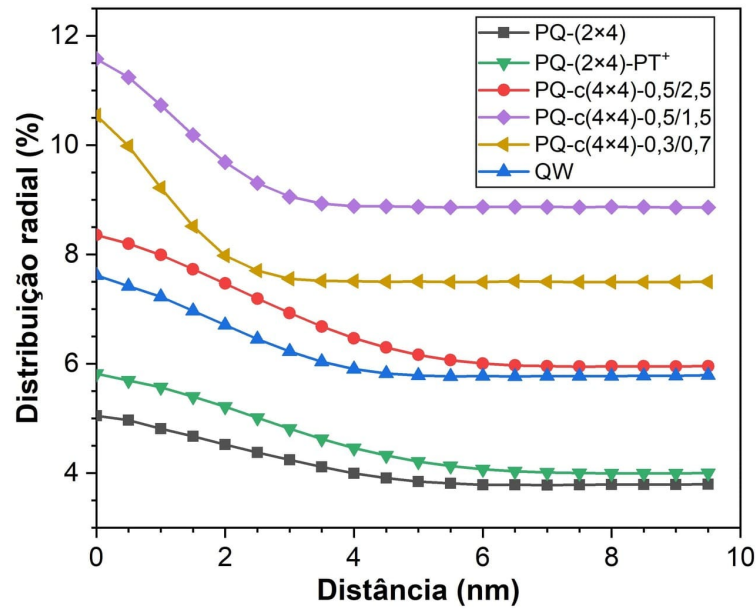


Figura 92 – Distribuição radial dos dados de APT das amostras de PQSMCs e do QW.

1. Mede-se a concentração de um certo elemento (In neste caso) em uma esfera de raio r_i ao redor de cada um dos N átomos deste elemento dentro da região de interesse (neste caso, a camada nanoestruturada).
2. Tira-se a média da concentração sobre N . Essa média é o valor da distribuição radial para o raio r_i , isto é, essa média é $D_R(r_i)$.
3. Repete-se o processo para r_{i+1} , e assim sucessivamente até formar uma curva $D_R(r)$.

As curvas $D_r(R)$ das amostras de PQSMCs e do QW estão na figura 92. Em um material com composição espacialmente uniforme, a distribuição radial é constante, bastante diferente dos resultados na figura 92. Nossas curvas tem um aspecto decrescente seguido de uma região constante a partir de um certo valor de raio r_c . Isso indica que há aglomeração de In em todas as camadas nanoestruturadas, e que o raio característicos dessas camadas é $\lesssim 7$ nm — o valor de D_R para $r > r_c$ pode ser interpretado como a concentração média de In nas camadas. Repare que a distribuição radial não diferencia aglomerações verticais e horizontais. No caso do QW, por exemplo, a segregação faz com que a concentração de In seja maior no meio da camada e menor nas extremidades, por isso $D_r(R)$ indica a existência de aglomeração mesmo para o poço quântico.

A PQ-(2x4) tem menor concentração de In do que a PQ-(2x4)-PT⁺. O aumento de temperatura durante o crescimento da PQ-(2x4)-PT⁺ aumenta a reevaporação de In, ao passo que o aumento do fluxo de As contribui para aumentar a incorporação do In em relação à amostra PQ-(2x4). A distribuição radial mostra que o efeito da pressão na PQ-(2x4)-PT⁺ em relação à PQ-(2x4) supera o da temperatura, levando a um aumento da concentração média de In e, sobretudo, nos aglomerados. Ambas as nanoestruturas,

contudo, têm uma concentração de In menor que a QW e que a PQ-c(4×4)-0,5/2,5, apesar de todas elas terem a mesma composição nominal. No caso da PQ-(2×4), isso provavelmente se deve a menor pressão de As que reduz a incorporação de In e aumenta levemente a segregação. No caso da PQ-(2×4)-PT⁺, isso provavelmente se deve à maior temperatura que leva a um aumento da segregação e da reevaporação de In.

Comparando as amostras crescidas sobre a RS c(4×4) entre si, vemos que a ordem crescente da concentração média de In é PQ-c(4×4)-0,5/2,5, PQ-c(4×4)-0,3/0,7 e PQ-c(4×4)-0,5/1,5. Repare que a PQ-c(4×4)-0,5/1,5 tem uma concentração nominal de In (25 %) pouco menor que a PQ-c(4×4)-0,3/0,7 (30 %), mas uma concentração real pouco maior. Em outras palavras, o ciclo de 0,3/0,7 MCs leva a uma maior perda de In que o ciclo de 0,5/1,5 MCs. Possivelmente, isso se deve ao fato de que, no primeiro caso, as ilhas formadas na deposição de 0,3 MC de InAs não são plenamente recobertas pela subsequente deposição de 0,7 MC de GaAs. Já no segundo caso, a meia monocamada de InAs é plenamente recoberta durante a deposição das 1,5 MCs de GaAs, diminuindo a perda de In por reevaporação.

O grau de aglomeração — isto é, quanto a concentração de In nos aglomerados difere da concentração de In no background — pode ser melhor avaliado normalizando a distribuição radial pela concentração média de In na camada (figura 93). Essa curva normalizada é um tipo de função de correlação, onde valores maiores que 1 representam aglomeração e valores menores que 1 representam depleção. A título de ilustração, a figura 93 mostra a função de correlação do Ga dentro do espaçador de GaAs que separa as camadas nanoestruturadas de InAs/GaAs — a curva é praticamente uma constante de valor 1. Novamente, para não chegar em conclusões falsas, é preciso ter em mente que essa análise não distingue entre aglomerações verticais e horizontais. Por exemplo, não podemos afirmar que a QW tem um maior grau de aglomeração do que a camada PQ-c(4×4)-0,5/1,5 apesar de a função de correlação da primeira ser maior do que a da segunda, pois a espessura do poço é maior do que a espessura da camada nanoestruturada da PQ-c(4×4)-0,5/1,5. Comparando as nanoestruturas com mesma espessura nominal, vemos que a QW tem um menor grau de aglomeração do que a camada PQ-(2×4)-PT⁺, a PQ-c(4×4) e a PQ-(2×4). E destas, a PQ-(2×4)-PT⁺ é a que aparente ter a maior razão entre a concentração de In nos aglomerados e na matriz que os cerca. Lembrando que os cálculos apresentados na seção anterior indicam que, quanto maior a diferença de In entre as aglomerações e seus arredores, maior a probabilidade de haver confinamento tridimensional de elétrons.

5.2.2 Curvas de nível

A análise por curva de nível consiste em selecionar um volume — em nosso caso, uma fatia de 2 nm de espessura no centro da camada nanoestruturada — e projetar bidimensi-

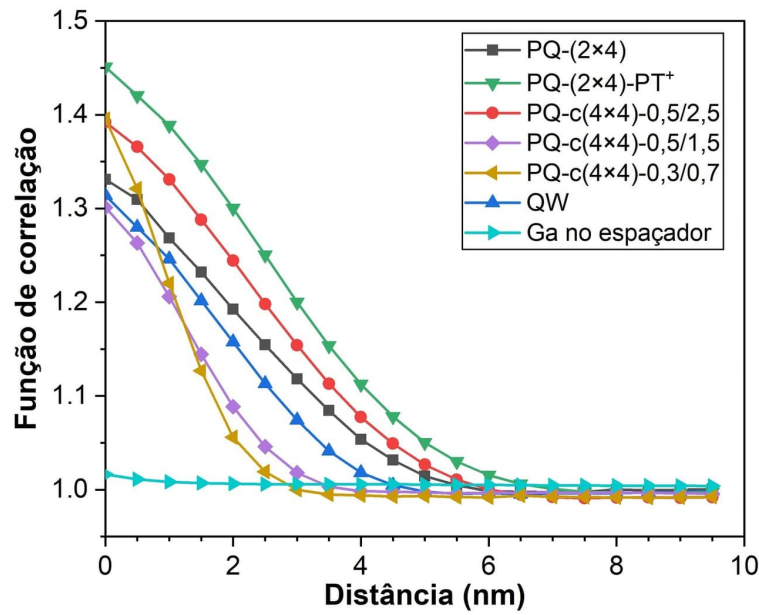


Figura 93 – Funções de correlação calculadas a partir dos dados da figura 92.

onalmente, geralmente no plano de crescimento, a distribuição espacial de concentração de algum elemento (neste caso, o In). Esse método permite uma melhor visualização dos limites laterais das nanoestruturas. Em contrapartida, a projeção tende a misturar as nanoestruturas com a matriz que as cercam e, portanto, não fornece dados precisos de composição.

Um detalhe importante na construção das curvas de nível é o tamanho do voxel (pixel tridimensional) a ser usado no cálculo da concentração. Caso ele seja muito menor que a resolução espacial do conjunto de dados, os valores de concentração podem ser muito ruidosos e pouco fidedignos. Para ilustrar este fato, a figura 94 mostra a curva de nível da concentração de Ga em uma das camadas espaçadoras de 30-40 nm de GaAs — isto é, em uma região onde a composição de Ga é certamente muito próxima a 0,5 — com dois diferentes tamanhos de voxel. Com 1,5 nm (figura 94a) a concentração local varia até dezenas de pontos percentuais. Já com 2,5 nm (figura 94b), a concentração oscila de apenas unidades de pontos percentuais. Assim, para evitar esses artefatos relacionados à resolução da técnica, usaremos voxels com dimensão lateral de 2,5 nm na construção de nossas curvas de nível.

As curvas de nível dos PQSMCs (figuras 95 e 96) são notavelmente diferentes das curvas de nível do PQ-SK e do QW (figura 97). A deste último (figura 97b) é muito mais uniforme que as demais, e mostra uma concentração de In de 8-9 % na maior parte da superfície. Comparando os PQSMCs à camada PQ-SK, vemos imediatamente duas grandes diferenças, a saber, a densidade e o tamanho das nanoestruturas. Na PQ-SK, a camada de aproximadamente 80 nm de diâmetro contém apenas um PQ inteiro, com diâmetro de $\approx 20-30$ nm, e uma parcela de outro. Isso sugere uma densidade superficial de PQs

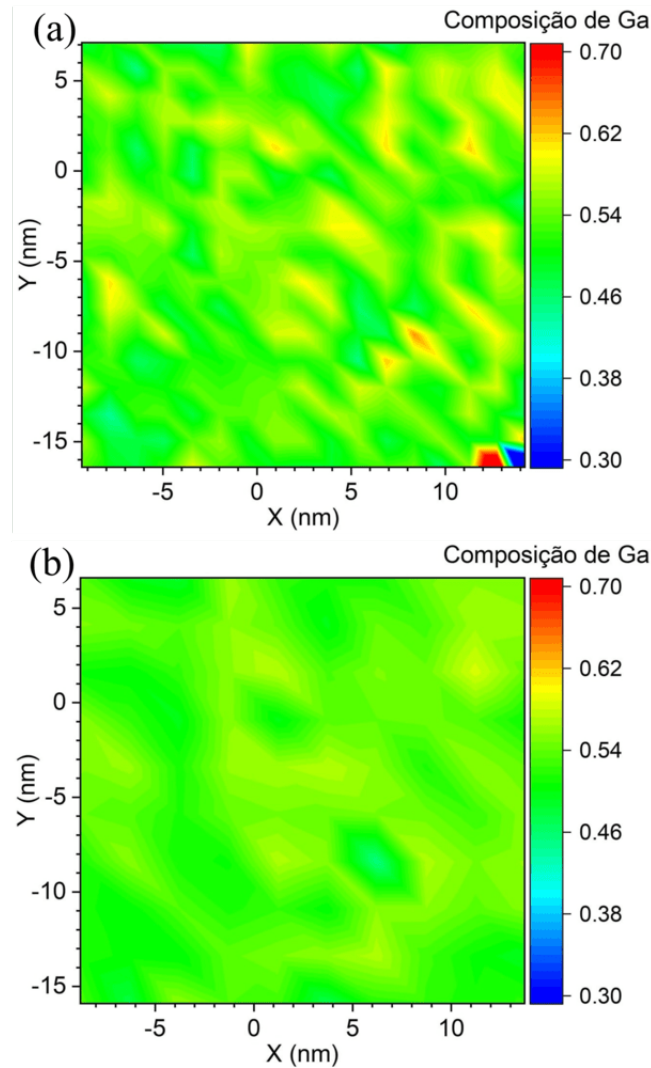


Figura 94 – Curvas de nível da concentração de Ga construída a partir de uma fatia de 2 nm da camada de GaAs que separa as nanoestruturas de InAs/GaAs. Em (a), os voxels têm tamanho lateral de 1,5 nm, em (b), 2,5 nm.

de aproximadamente $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, compatível com a literatura de PQSKs [116]. Já nas camadas de PQSMCs, vemos nanoestruturas com dimensão de apenas $\approx 5 \text{ nm}$, mas sem separação lateral clara. Não existe o empilhamento vertical idealizado da figura 28, mas o In também não se espalha de maneira homogênea pela camada como no QW, formando de fato, portanto, aglomerados mais ricos em In. Apesar dos contornos pouco definidos das nanoestruturas, nota-se que a densidade superficial dos PQSMCs é cerca de 10 vezes maior em relação à PQ-SK. As concentrações das curvas de nível são consistentes com as distribuições radiais. A escala de cor da figura 95 indica uma menor concentração de In nos PQs e no background das camadas crescidas sobre a RS (2×4) relativamente à figura 96 (RS $c(4 \times 4)$). Ademais, na figura 96, nota-se que, de fato, o ciclo de deposição de 0,5/1,5 MCs leva a uma maior concentração de In que no ciclo de 0,3/0,7 MCs, apesar de o segundo ter uma concentração nominal de In maior do que o primeiro.

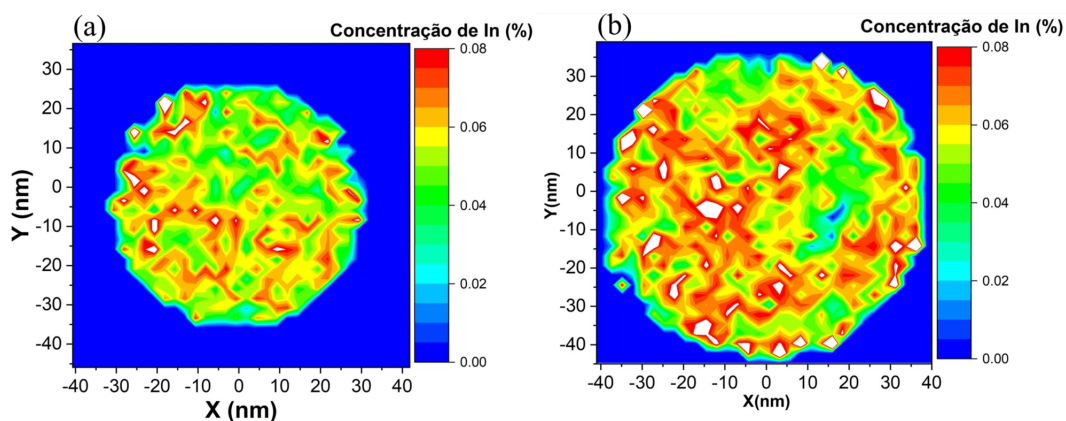


Figura 95 – Curvas de nível da concentração de In nas camadas (a) PQ-(2×4) e (b) PQ-(2×4)-PT⁺ com iguais escalas de cor.

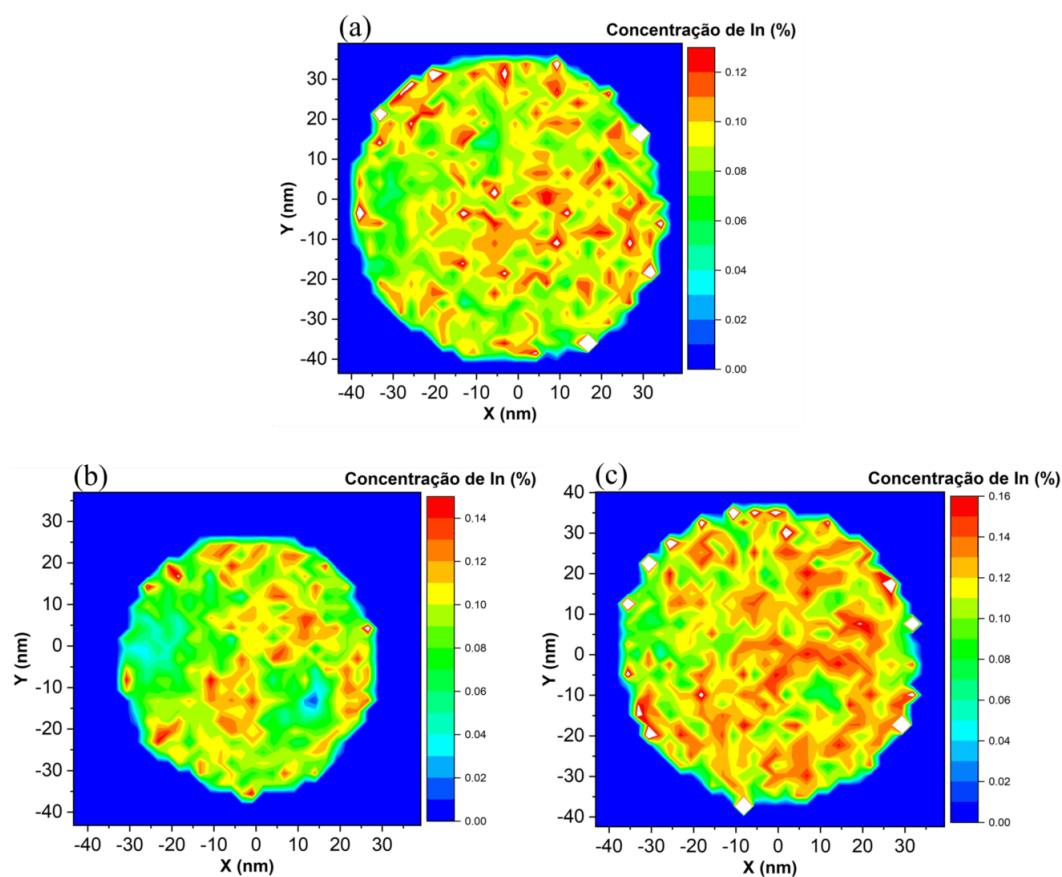


Figura 96 – Curvas de nível da concentração de In nas camadas (a) PQ-(c4×4)-0,5/2,5, (b) PQ-(c4×4)-0,3/0,7 e (c) PQ-(c4×4)-0,5/1,5. As escalas de cor não são iguais.

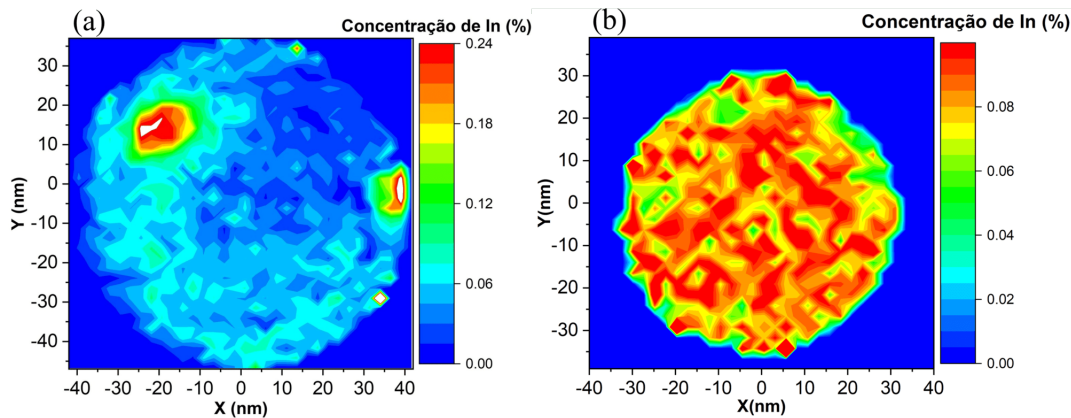


Figura 97 – Curvas de nível da concentração de In nas camadas (a) PQ-SK e (b) QW. As escalas de cor não são iguais.

5.2.3 Isosuperfícies e identificação de aglomerados

Nas curvas de nível, tendo em vista que os voxels têm tamanho comparável aos aglomerados de In, flutuações estatísticas se confundem com partes dos aglomerados. Ademais, a projeção bidimensional e a escala de cores dificultam a identificação das bordas dos aglomerados. Uma ferramenta alternativa para visualizar melhor os PQSMCs é a *isosuperfície*. Na análise por isosuperfícies, apenas superfícies com um determinado valor de concentração são destacadas. Com isso, podemos ver mais claramente quais valores de concentração separam os aglomerados do background. A figura 98 mostra plots de isosuperfície dos PQSMCs crescidos sobre a RS (2×4) utilizando dois valores diferentes de concentração. Com 6,5 %, a distinção entre os aglomerados e o background ainda é pouco clara, especialmente na PQ-(2×4)-PT⁺, onde a concentração de In é maior. Com isosuperfície de 8,0 %, as nanoestruturas ficam mais evidentes. Para as camadas PQ-c(4×4)-0,5/2,5, PQ-c(4×4)-0,5/1,5, e PQ-c(4×4)-0,3/0,7, os valores de isosuperfície que separam os aglomerados do background (figura 99) são, respectivamente, 10,5 %, 13,0 % e 12 %.

Por fim, para avaliar melhor a composição e a dimensão dos PQSMCs, utilizamos um algoritmo de identificação de aglomerados que pode ser resumido nas seguintes etapas:

1. Para que um átomo de um determinado tipo (no nosso caso, In) possa ser considerado parte de um possível aglomerado, é necessário que haja um número X de átomos do mesmo tipo dentro de uma distância $d_{\text{máx}}$ deste átomo. Os valores de X e $d_{\text{máx}}$ podem ser escolhidos comparando a distribuição de primeiros vizinhos da amostra com uma distribuição aleatória de primeiros vizinhos.
2. Uma vez que todos os possíveis aglomerados estão identificados, é necessário eliminar aqueles que são meras flutuações estatísticas em vez de aglomerados reais. Para tanto, se estabelece um valor mínimo de contagens que um possível aglomerado deve

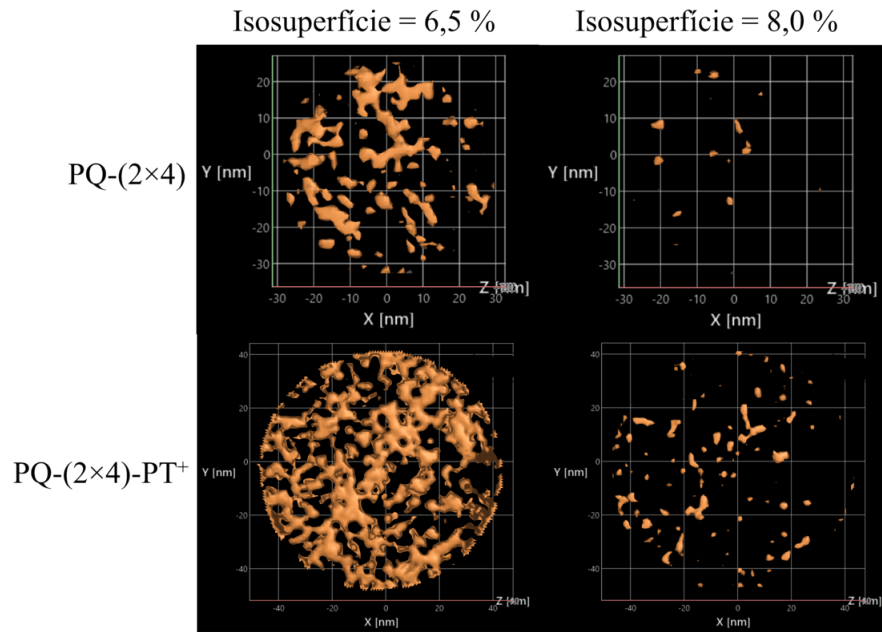


Figura 98 – Isosuperfícies de 6,5 % (esquerda) e 8,0 % (direita) das amostras PQ-(2×4) (em cima) e PQ-(2×4)-PT⁺ (embaixo).

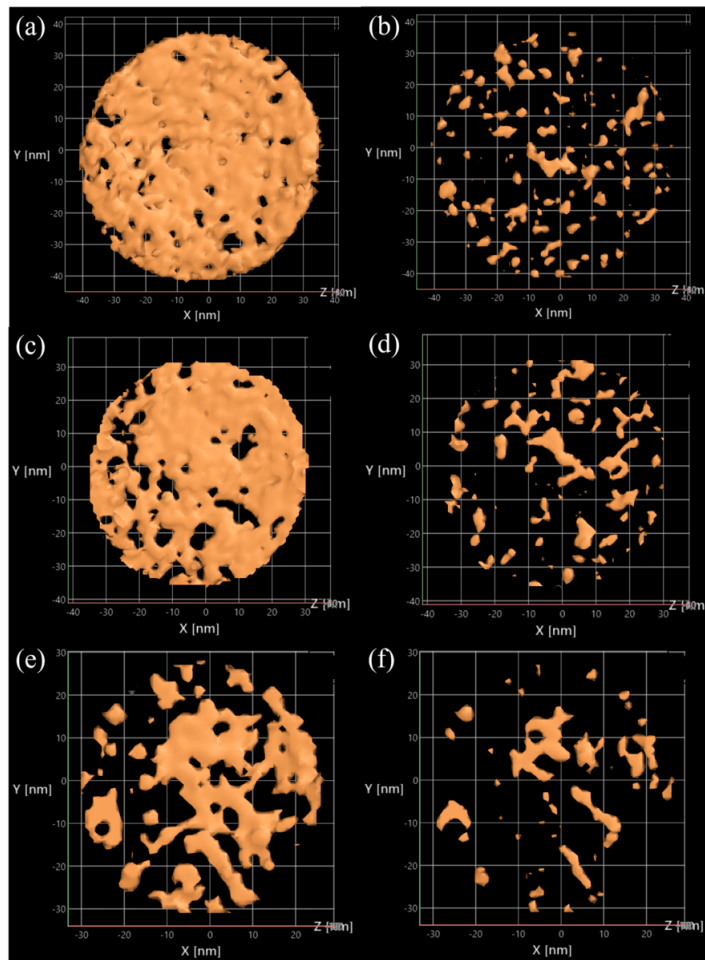


Figura 99 – Isosuperfícies das camadas PQ-c(4×4)-0,5/2,5 — (a) 8,0 % e (b) 10,5 % — PQ-c(4×4)-0,5/1,5 — (c) 10,5 % e (d) 13,0 % — e PQ-c(4×4)-0,3/0,7 — (e) 10,5 % e (f) 12,5 %.

Tabela 10 – Diâmetro (D), altura (H), densidade de área (ρ), concentração de In nos aglomerados (C_{PQ}) e no background (C_{BG}) obtidos através do algoritmo de identificação de aglomerados aplicado nas camadas de PQSMCs. Os desvios padrões estão entre parênteses.

Amostra	D (nm)	H (nm)	ρ (10^{11} cm $^{-2}$)	C_{PQ} (%)	C_{BG} (%)
PQ-(2×4)	6,0 (2,3)	3,6 (0,9)	3,0	11,9 (1,1)	3,5
PQ-(2×4)-PT ⁺	6,0 (2,3)	3,6 (0,6)	2,5	18,3 (2,8)	3,4
PQ-c(4×4)-0,5/2,5	7,3 (2,6)	3,9 (0,6)	3,7	17,2 (1,1)	6,0
PQ-c(4×4)-0,5/1,5	6,8 (2,4)	3,0 (0,2)	4,5	23,1 (1,9)	7,5
PQ-c(4×4)-0,3/0,7	6,2 (1,7)	2,4 (0,2)	4,1	28,1 (1,6)	4,9

ter para que seja considerado um aglomerado real. Estimamos esse valor de corte em 80 contagens para a RS (2×4) e em 150 contagens para a RS c(4×4). Essa estimativa foi feita com base no diâmetro dos possíveis aglomerados, de modo que aqueles com diâmetro menor que 2,5 nm fossem eliminados.

A tabela 10 contém os resultados da análise de identificação de aglomerados e indica que os PQSMCs têm cerca de 6-7 nm de extensão máxima no plano xy (diâmetro). Sua altura (extensão máxima na direção z) está entre 3,5-4,0 nm quando o ciclo de crescimento é de 0,5/2,5 MCs. Nas camadas PQ-c(4×4)-0,5/1,5 e PQ-c(4×4)-0,3/0,7, a altura se reduz a 3,0 e 2,4 nm, respectivamente, sugerindo que há uma relação entre a altura dos PQSMCs e a quantidade de monocamadas crescidas. As densidades de área estão entre $2,0 \times 10^{11}$ e $4,5 \times 10^{11}$ cm $^{-2}$. Os parâmetros que mais diferenciam as camadas de PQSMCs são a concentração de In nos aglomerados e no background. As camadas PQ-(2×4) e PQ-(2×4)-PT⁺ têm apenas 3,5 % e 3,4 % de In no background devido à menor incorporação e maior reevaporação do In, respectivamente. A segunda, em concordância com as funções de correlação (figura 93), tem uma concentração de In nos aglomerados muito maior do que a primeira, sugerindo que o aumento do fluxo de As ajuda a manter um alto teor de In nas ilhas dimensionais de InAs durante a deposição de submonocamada. Comparando os PQSMCs crescidos sobre a RS c(4×4), vemos que o ciclo de 0,3/0,7 MCs leva a um aumento de In nos aglomerados e reduz o In no background.

5.2.4 Conclusão

Na seção anterior, concluímos que os PQSMCs que usamos em nossas células solares precisariam ser maiores para que fossem capazes de confinar elétrons — condição necessária para produzir células solares de banda intermediária. Ademais, os PQSMCs precisariam conter mais In e o poço quântico de In_yGa_{1-y}As que os cerca deveria conter menos In. De acordo com a análise por APT, uma alta concentração de In nos PQSMCs pode ser alcançada junto de uma baixa concentração de In no poço quântico que os cerca

se combinarmos a utilização da RS (2×4) em alta pressão e temperatura (condição PT^+) com o ciclo de crescimento de 0,3/0,7 MCs. Observamos ainda que a amostra PQ-c(4×4)-0,3/0,7 tem aglomerados com uma concentração de In maior do que aquela que estimamos ser necessária para obter o confinamento tridimensional dos elétrons (figura 90). Não há a possibilidade de aumentar a concentração de In ainda mais, pois os PQSMCs de 0,3/0,7 MCs estão no limite do relaxamento — aumentar a quantidade de In no sistema leva a um crescimento do tipo Stranski-Krastanov. É importante notar, contudo, que os tamanhos das nanoestruturas obtidos por APT (tabela 10) são menores do que aqueles necessários para obter o confinamento tridimensional dos elétrons de acordo com a figura 90, especialmente a altura. Assim, caso a estratégia de aumento na concentração de In nos aglomerados ainda não seja suficiente para alcançar o confinamento de elétrons, uma outra possibilidade é utilizar a RS (2×4) em alta pressão e temperatura para crescer PQSMCs de $N \times [\text{InAs}(A)/\text{GaAs}(2-A)]$ com $N > 6$ e $0,5 < A < 1,0$ para tentar aumentar o tamanho das nanoestruturas.

6 Considerações finais

Com este primeiro trabalho de doutorado na área, o Laboratório de Novos Materiais Semicondutores passou a dominar a tecnologia de células solares baseadas em GaAs. Através de simulações computacionais feitas com o software SCAPS, identificamos as principais modificações/adições que precisam ser feitas em uma junção PN de GaAs para transformá-la em uma célula solar de alta eficiência. Mais precisamente, vimos que uma simples junção P-sobre-N de GaAs com eficiência de conversão menor que 10 % passará a ter eficiência maior que 24 % se for invertida (tornando-se N-sobre-P), otimizada quanto à espessura e à dopagem, e adicionada de revestimento antirreflexo, janela e camada de campo retrodifusor traseira.

Estudamos a aplicação de algumas destas modificações/adições — a saber, espessura, janela e RARs — a dispositivos reais. Partindo de uma junção PIN de GaAs com eficiência de 8,9 %, chegamos a uma célula solar com 17,2 % de eficiência. Este dispositivo possuía janela de $\text{Al}_{0,82}\text{Ga}_{0,18}\text{As}$ e RAR de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (40/90 nm de espessura), cujo desenvolvimento, discutido em detalhes, foi crucial para que alcançássemos uma boa densidade de corrente de curto-circuito (23,6 mA/cm²). Nossos resultados apontam o caminho para que alcancemos eficiências maiores que 20 % em linha com a melhor literatura científica, um processo que deve passar pela otimização dos contatos, a inversão da junção e a otimização da dopagem.

Também estudamos células solares com pontos quânticos de submonocamada de InAs/GaAs com o intuito de verificar a possibilidade de que tais dispositivos pudessem ser células solares de banda intermediária verdadeiras e possuíssem eficiência de conversão maior que a de uma célula de referência de GaAs sem pontos quânticos. Observamos que os pontos quânticos de submonocamada levam a dispositivos mais eficientes do que aqueles munidos de pontos quânticos de Stranski-Krastanov, mas levemente piores que células solares sem pontos quânticos. Nossos cálculos de massa efetiva sugerem que os pontos quânticos de submonocamada de InAs/GaAs que usamos nos dispositivos precisariam ser maiores e conter mais In para poder confinar elétrons tridimensionalmente — do jeito que estão, são capazes de confinar tridimensionalmente apenas os buracos, por serem mais pesados, enquanto que elétrons são confinados apenas na direção de crescimento, como em um poço quântico. Isso impede a produção de células solares de banda intermediária verdadeiras, pois o confinamento tridimensional de elétrons é necessário para alcançar a separação entre os quasíniveis de Fermi da banda intermediária e da banda de condução.

Os pontos quânticos de submonocamada crescidos na presença da reconstrução de superfície GaAs(001)(2×4) levaram a um pequeno aumento de eficiência e uma forte

intensidade de fotoluminescência em comparação a pontos quânticos crescidos com uma reconstrução de superfície GaAs(001)c(4×4), sugerindo que, apesar da ausência de confinamento, a primeira reconstrução de superfície leva a uma melhor localização dos elétrons.

Por fim, através da técnica de tomografia por sonda atômica, identificamos que a utilização de fluxo de As e temperaturas mais altas durante o crescimento dos pontos quânticos de submonocamada na presença da reconstrução de superfície GaAs(001)(2×4) combinada com a utilização um ciclo de deposição de 0,3/0,7 MCs de InAs/GaAs — em vez de 0,5/2,5 MCs como utilizamos em nossas células solares — deve produzir nanoestruturas mais ricas em In e, portanto, com melhor possibilidade de confinar elétrons.

7 Publicações

7.1 Artigos

1. **T. Borrely**, A. Alzeidan, M.D. de Lima, G.M. Jacobsen, T.-Y. Huang, Y.-C. Yang, T.F. Cantalice, R.S. Goldman, M.D. Teodoro e A.A. Quivy, “Viability of intermediate band solar cells based on InAs/GaAs submonolayer quantum dots and the role of surface reconstruction”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 254, 112281, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2023.112281>.
2. T.F. Cantalice, A. Alzeidan, G.M. Jacobsen, **T. Borrely**, M.D. Teodoro e A.A. Quivy, “Evidence of weak strain field in InAs/GaAs submonolayer quantum dots, Micro and Nanostructures”, 172, 207449, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.micrna.2022.207449>.
3. **T. Borrely**, T. -Y. Huang, Y. -C. Yang, R. S. Goldman e A. A. Quivy, “On the importance of atom probe tomography for the development of new nanoscale devices”, *IEEE Xplore*, 36th Symposium on Microelectronics Technology (SBMICRO), 2022. <https://doi.org/10.1109/SBMICRO55822.2022.9881039>.
4. **T. Borrely**, M. D. de Lima and A. A. Quivy, “Quantifying the Effects of Light Trapping on GaAs Solar Cells”, *IEEE Xplore*, 35th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), 2021. <https://doi.org/10.1109/SBMicro50945.2021.9585767>.
5. **T. Borrely**, A. Quivy, A. L. de Jesus Pereira, A. S. da Silva Sobrinho, D. M. G. Leite, D. H. S. de Camargo e C. C. Bof Bufon, “Otimização de Células Solares de Heteroestruturas III-V Baseada em Dados Experimentais”, VIII Congresso Brasileiro de Energia Solar, 2020. <https://anaiscbens.emnuvens.com.br/cbens/article/view/811>.
6. M. D. d. Lima, **T. Borrely** e A. A. Quivy, “Evaluation of Surface Recombination Velocity by Means of Computational Simulations and I×V Curves”, *IEEE Xplore*, 34th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), 2019. <https://doi.org/10.1109/SBMicro.2019.8919450>.
7. **T. Borrely** e A. A. Quivy, “Realistic Simulations and Design of GaAs Solar Cells produced by Molecular Beam Epitaxy”, *IEEE Xplore*, 34th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), 2019. <https://doi.org/10.1109/SBMicro.2019.8919412>.

7.2 Apresentações em congressos

1. “On the importance of atom probe tomography for the development of new nanoscale devices”, Oral, 36th Symposium on Microelectronics Technology (SBMICRO), Virtual, 22 a 26 de agosto de 2022.
2. “On the Relation Between Growth, Quantum-Dot Morphology, Optoelectronic Properties, and Performance in InAs/GaAs Quantum Dot Intermediate Band Solar Cells”, Pôster, Encontro de Outono da Sociedade Brasileira de Física (SBF), São Paulo, 10 a 14 de abril de 2022.
3. “On the effects of impurities and defects on GaAs-based photovoltaics”, Oral, American Physical Society (APS) March Meeting, Chicago, 10 a 14 de março de 2022.
4. “Quantifying the Effects of Light Trapping on GaAs Solar Cells”, Oral, 35th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), Virtual, 23 a 27 de agosto de 2021.
5. “The Impurity Photovoltaic Effect in GaAs Solar Cells”, Pôster, Encontro de Outono da Sociedade Brasileira de Física (SBF), Virtual, 21 a 25 de junho de 2021.
6. “Otimização de Células Solares de Heteroestruturas III-V Baseada em Dados Experimentais”, Oral, VIII Congresso Brasileiro de Energia Solar, Virtual, 26 a 30 de outubro de 2020.
7. “The Role of Surface Reconstruction on the Performance of InAs/GaAs Submonolayer Quantum Dot Intermediate Band Solar Cells”, Pôster, Encontro de Outono da Sociedade Brasileira de Física (SBF), Virtual, 23 a 26 de novembro de 2020.
8. “Development of Intermediate Band Solar Cells Produced by III-V Molecular Beam Epitaxy”, Oral, Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, Fortaleza, 18 a 22 de novembro de 2019.
9. “Realistic Simulations and Design of GaAs Solar Cells produced by Molecular Beam Epitaxy”, Pôster, 34th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), São Paulo, 26 a 30 de agosto de 2019.
10. “Al₂O₃, TiO₂ and Al₂O₃/TiO₂ anti-reflective coatings for high efficiency GaAs solar cells”, Pôster, Encontro de Outono da Sociedade Brasileira de Física (SBF), Aracajú, 26 a 31 de maio de 2019.

Referências

- 1 KORTOV, V.; USTYANTSEV, Y. Chernobyl accident: Causes, consequences and problems of radiation measurements. *Radiation Measurements*, v. 55, p. 12–16, 2013. ISSN 1350-4487. 7th International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350448712001680>>. Cited on page 27.
- 2 OLIVEIRA, A.; MELLO, N. V. C. B.; ALMEIDA, C. Revisiting the Goiânia Accident: Medical and Dosimetric Experiences. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 77, n. 1-2, p. 107–111, 1998. Cited on page 27.
- 3 FUNABASHI, H. Why the Fukushima nuclear disaster is a man-made calamity. *International Journal of Japanese Sociology*, v. 21, n. 1, p. 65–75, 2012. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1475-6781.2012.01161.x>>. Cited on page 27.
- 4 KULSOOM, B. Uncertainty over the joint comprehensive plan of action: Iran, the European Union and the United States. *Policy Perspectives*, v. 16, n. 1, p. 23–39, 2019. Cited on page 27.
- 5 BYRKE, A. Attacks on Ukrainian nuclear-power plants challenge treaties. *Nature*, v. 611, p. 232–235, 2022. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/d41586-022-03580-0>>. Cited on page 27.
- 6 SEIFRITZ, W.; WYDLER, P. Criticality of neptunium-237 and its possible utilization in nuclear reactors. *Nuclear Science and Engineering*, Taylor & Francis, v. 72, n. 2, p. 272–276, 1979. Cited on page 27.
- 7 KAUNDA CUTHBERT Z. KIMAMBO, T. K. N. C. S. Hydropower in the context of sustainable energy supply: A review of technologies and challenges. *International Scholarly Research Notices*, v. 2012, 2012. Cited on page 27.
- 8 BP. *Statistical Review of World Energy 2022*. 2022. Accessed: 20-12-2022. Disponível em: <<https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>>. Cited 6 times on pages 9, 28, 29, 37, 41 e 44.
- 9 GALVÃO, J.; BERMANN, C. Crise hídrica e energia: conflitos no uso múltiplo das águas. *Estudos Avançados*, v. 29, n. 84, 2015. Cited on page 28.
- 10 HOUGHTON, J. Global warming. *Reports on Progress in Physics*, v. 68, n. 6, p. 1343, may 2005. Cited on page 28.
- 11 TREUT, H. L. et al. Historical overview of climate change science. In: SOLOMON, S. et al. (Ed.). *Contribution of Working Group 1 to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. cap. 1, p. 97. Cited on page 29.
- 12 IPCC. Summary for policymakers. In: MASSON-DELMOTTE, V. et al. (Ed.). *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group 1*

- to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press, 2021. p. 3–32. Cited on page 29.
- 13 HAUSFATHER, Z.; PETERS, G. P. Emissions – the “business as usual” story is misleading. *Nature*, v. 577, p. 618–620, 2020. Cited on page 29.
- 14 SCHUMPETER, J. A. *Capitalismo, socialismo e democracia*. São Paulo: SciELO-Editora UNESP, 2017. Cited on page 30.
- 15 REINERT, H.; REINERT, E. S. Creative destruction in economics: Nietzsche, Sombart, Schumpeter. In: BACKHAUS, J. G.; DRECHSLER, W. (Ed.). *Friedrich Nietzsche (1844–1900): Economy and Society*. Boston, MA: Springer US, 2006. p. 55–85. Cited on page 30.
- 16 HAUSMANN, R.; RODRIK, D.; VELASCO, A. Growth diagnostics. 2005. Cited on page 30.
- 17 HAUSMANN, R. et al. 2022. Accessed: 31-12-2022. Disponível em: <<http://www.atlas.cid.harvard.edu>>. Cited 2 times on pages 30 e 31.
- 18 HIDALGO, C. A.; HAUSMANN, R. The building blocks of economic complexity. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 106, n. 26, p. 10570–10575, 2009. Cited on page 30.
- 19 HAUSMANN, R.; KLINGER, B. The structure of the product space and the evolution of comparative advantage. 2007. Cited on page 31.
- 20 HAUSMANN, R. et al. *Country Profiles – China*. 2019. Accessed: 31-12-2022. Disponível em: <<http://www.atlas.cid.harvard.edu>>. Cited on page 31.
- 21 HAUSMANN, R. et al. *Country Profiles – Brazil*. 2019. Accessed: 31-12-2022. Disponível em: <<http://www.atlas.cid.harvard.edu>>. Cited on page 34.
- 22 ABENS. *Anais do IX Congresso Brasileiro de Energia Solar*. Florianópolis: ABENS, 2022. Acessado em 10/01/2023. Disponível em: <<https://anaiscbens.emnuvens.com.br/cbens>>. Cited 2 times on pages 34 e 44.
- 23 BUTTI, K.; PERLIN, J. *Golden Thread: 2500 Years of Solar Architecture and Technology*. Palo Alto: Cheshire Books, 1980. Cited on page 36.
- 24 PALZ, W. *Power for the World: The Emergence of Electricity from the Sun*. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2011. Cited on page 36.
- 25 SMITH, W. Effect of light on selenium during the passage of an electric current. *Nature*, v. 7, p. 303, 1873. Cited on page 36.
- 26 SMITH, W. *Selenium: Its Electrical Qualities and the Effect of Light Thereon*. 1877. Report to the Society of Telegraph Engineers. Cited on page 36.
- 27 ADAMS, W. G.; DAY, R. E. Ix. the action of light on selenium. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 167, p. 313–349, 1877. Cited on page 36.

- 28 FRITTS, C. E. On a new form of selenium cell, and some electrical discoveries made by its use. *American Journal of Science*, American Journal of Science, s3-26, n. 156, p. 465–472, 1883. ISSN 0002-9599. Disponível em: <<https://www.ajsonline.org/content/s3-26/156/465>>. Cited 2 times on pages 36 e 37.
- 29 FRAAS, L.; PARTAIN, L. Solar cells: A brief history and introduction. In: FRAAS, L.; PARTAIN, L. (Ed.). *Solar Cells and Their Applications*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2010. p. 3–16. Cited on page 36.
- 30 PERLIN, J. *Let It Shine: The 6000-Year Story of Solar Energy*. Palo Alto: Cheshire Books, 2013. Cited 2 times on pages 37 e 39.
- 31 BENSON, T. W. *Selenium Cells: The Construction, Care and Use of Selenium Cells with Special Reference to the Fritts Cell*. Nova Iorque: Spon & Chamberlain, 1919. Cited 2 times on pages 9 e 37.
- 32 ABBASI, T.; ABBASI, S. Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 3, p. 919–937, 2010. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032109002688>>. Cited on page 37.
- 33 SIEMENS, W. On the electromotive action of illuminated selenium, discovered by Mr. Fritts of new york. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Taylor & Francis, v. 19, n. 119, p. 315–316, 1885. Cited on page 37.
- 34 PLANCK, M. On the theory of the energy distribution law of the normal spectrum. *Verhandl. Dtsch. phys. Ges.*, v. 2, n. 237, 1900. Cited on page 38.
- 35 EINSTEIN, A. On a heuristic point of view concerning the production and transformation of light. *Annalen der Physik*, v. 17, p. 132–148, 1905. Cited on page 38.
- 36 MINCHIN, G. M. Experiments in photoelectricity. *Proceedings of the Physical Society of London*, v. 11, n. 1, p. 67, jun 1890. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/1478-7814/11/1/311>>. Cited on page 38.
- 37 PORRINO, M. *Notes on Technological and Architectural Aspects of London Transport Power Stations and Substations, 1880-1915*. 2012. Fourth International Congress on Construction History, Paris. Cited on page 38.
- 38 ANDERSON, H. Air pollution and mortality: A history. *Atmospheric Environment*, v. 43, n. 1, p. 142–152, 2009. ISSN 1352-2310. Atmospheric Environment - Fifty Years of Endeavour. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231008008558>>. Cited on page 38.
- 39 FOOTE, E. Circumstances affecting the heat of the sun's rays. *The American Journal of Science and Arts*, v. 22, p. 382–383, 1856. Cited on page 38.
- 40 RIORDAN, M.; HODDESON, L. The origins of the pn junction. *IEEE Spectrum*, v. 34, n. 6, p. 46–51, 1997. Cited on page 38.
- 41 OHL, R. S. *Light-sensitive electric device*. 1941. Patente US2402662A submetida por AT&T Corp. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US2402662>>. Cited on page 38.

- 42 CHAPIN, D. M.; FULLER, C. S.; PEARSON, G. L. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*, v. 25, n. 5, p. 676–677, 1954. Cited on page 39.
- 43 HILL, M. *Vast Power of the Sun Is Tapped By Battery Using Sand Ingredient*. 1954. New York Times. Disponível em: <<https://www.nytimes.com/1954/04/26/archives/vast-power-of-the-sun-is-tapped-by-battery-using-sand-ingredient.html>>. Cited on page 39.
- 44 ATALLA, M. M.; TANNENBAUM, E.; SCHEIBNER, E. J. Stabilization of silicon surfaces by thermally grown oxides. *Bell System Technical Journal*, v. 38, n. 3, p. 749–783, 1959. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/j.1538-7305.1959.tb03907.x>>. Cited on page 39.
- 45 WOLF, M. Limitations and possibilities for improvement of photovoltaic solar energy converters: Part I: Considerations for earth's surface operation. *Proceedings of the IRE*, v. 48, n. 7, p. 1246–1263, 1960. Cited 3 times on pages 39, 76 e 80.
- 46 ILES, P. A. The present status of silicon solar cells. *IRE Transactions on Military Electronics*, MIL-6, n. 1, p. 5–14, 1962. Cited on page 39.
- 47 GERTNER, J. *The Ideal Factory: Bell Labs and the Great Age of American Innovation*. Nova Iorque: The Penguin Press, 2012. Cited on page 39.
- 48 LIDDLE, J.; HOLT, A.; JASON, S. Space science with cubesats and nanosatellites. *Nat Astron*, v. 4, p. 1026–1030, 2020. Cited on page 39.
- 49 LAFOND, F. et al. How well do experience curves predict technological progress? a method for making distributional forecasts. *Technological Forecasting and Social Change*, v. 128, p. 104–117, 2018. ISSN 0040-1625. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040162517303736>>. Cited 2 times on pages 9 e 40.
- 50 IRENA. *Renewable Power Generation Costs in 2019*. 2020. International Renewable Energy Agency, Abu Dabhi. Cited 2 times on pages 9 e 40.
- 51 DHERE, N. G. The development of solar photovoltaic energy in brazil. *Solar Cells*, v. 26, p. 13–23, 1989. Cited 3 times on pages 40, 41 e 42.
- 52 DHERE, N. G. et al. History of Solar Energy Research in Brazil. *Proceedings of the 2005 Solar World Congress*, 2005. Cited 2 times on pages 40 e 43.
- 53 BEREND, I. T. 406 A Restructured Economy: From the Oil Crisis to the Financial Crisis, 1973–2009. In: *The Oxford Handbook of Postwar European History*. Oxford University Press, 2012. ISBN 9780199560981. Disponível em: <<https://doi.org/10.1093/oxfordhb/9780199560981.013.0020>>. Cited 2 times on pages 41 e 43.
- 54 ABENS. *Histórico da Associação Brasileira de Energia Solar*. 2022. Acessado em 08/01/2023. Disponível em: <<https://www.abens.org.br/historico>>. Cited 2 times on pages 42 e 43.

- 55 DHERE, N. G.; PINHEIRO, R. G.; PARIKH, N. R. Structure and morphology of obliquely deposited cdte films. *Journal of Vacuum Science and Technology*, v. 11, n. 3, p. 599–604, 1974. Disponível em: <<https://doi.org/10.1116/1.1318075>>. Cited on page 42.
- 56 DHERE, N. G.; PARIKH, N. R.; FERREIRA, A. The structure and semiconducting properties of cadmium selenide films. *Thin Solid Films*, v. 44, n. 1, p. 83–91, 1977. ISSN 0040-6090. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004060907790030X>>. Cited on page 42.
- 57 DHERE, N. G.; MOUTINHO, H. R.; DHERE, R. G. Morphology and electrical properties of in doped cds thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v. 5, n. 4, p. 1956–1959, 1987. Disponível em: <<https://doi.org/10.1116/1.574890>>. Cited on page 42.
- 58 DHERE, N. G. et al. Preparation and characterization of vacuum deposited cuinse2 thin films. *Solar Cells*, v. 16, p. 369–380, 1986. ISSN 0379-6787. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0379678786900979>>. Cited on page 42.
- 59 COSTA, P. V. N. da et al. Effect of the heat treatment on the microstructure and morphology of cigs thin films prepared by rf magnetron sputtering at room temperature. In: *23rd Brazilian Conference on Materials Science and Engineering*. [S.l.]: Trans Tech Publications Ltd, 2020. (Materials Science Forum, v. 1012), p. 119–124. Cited on page 42.
- 60 BARTHOLAZZI, G. et al. Influence of substrate temperature on the chemical, microstructural and optical properties of spray deposited ch₃nh₃pbi₃ perovskite thin films. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 3, p. 3411–3417, 2020. ISSN 2238-7854. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785419321143>>. Cited on page 42.
- 61 GONÇALVES, H. P.; COSTA, P. V. N. da; CRUZ, L. R. de O. Caracterização Ótica e microestrutural de filmes finos de MoO₃ para aplicações em células solares orgânicas. In: *Congresso Brasileiro de Energia Solar 2020*. Fortaleza: Associação Brasileiro de Energia Solar, 2020. Cited on page 42.
- 62 VEISSID, N.; ANDRADE, A. M. de. The I-V silicon solar cell characteristic parameters temperature dependence. an experimental study using the standard deviation method. In: LUQUE, A. et al. (Ed.). *Tenth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1991. p. 43–47. Cited on page 42.
- 63 DIRANI, E. et al. Effect of the deposition parameters on the electro optical properties and morphology of microcrystalline hydrogenated silicon alloys. In: *IEEE Conference on Photovoltaic Specialists*. [S.l.: s.n.], 1990. p. 1588–1590 vol.2. Cited on page 42.
- 64 CID, M. et al. Improvements in anti-reflection coatings for high-efficiency silicon solar cells. *Surface and Coatings Technology*, v. 106, n. 2, p. 117–120, 1998. ISSN 0257-8972. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S025789729800499X>>. Cited on page 42.
- 65 PEREYRA, I.; ANDRADE, A. Improved reproducibility in the ni/snpb metallization process for crystalline silicon solar cells. *Solar Cells*, v. 12, n. 3, p. 285–294, 1984. ISSN 0379-6787. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037967878490108X>>. Cited on page 42.

- 66 ALVAREZ, F.; WILLIAMS, F. Photoluminescence of hydrogenated amorphous silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 50, n. 2, p. 139–148, 1982. ISSN 0022-3093. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022309382902605>>. Cited on page 42.
- 67 ALVAREZ, F.; CHAMBOULEYRON, I. Photoelectronic properties of amorphous silicon nitride compounds. *Solar Energy Materials*, v. 10, n. 2, p. 151–170, 1984. ISSN 0165-1633. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0165163384900583>>. Cited on page 42.
- 68 CHAMBOULEYRON, I. et al. Optical properties of non-stoichiometric germanium nitride compounds (a-genx). *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 77-78, p. 1309–1312, 1985. ISSN 0022-3093. Proceedings of the Eleventh International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022309385908993>>. Cited on page 42.
- 69 ALVAREZ, F. et al. Visible light emission from reverse biased amorphous silicon carbide p-i-n structures. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 97-98, p. 1319–1322, 1987. ISSN 0022-3093. Amorphous and Liquid Semiconductors. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022309387903164>>. Cited on page 42.
- 70 MARQUES, F.; CHAMBOULEYRON, I. Surface barrier $\text{SnO}_2/\text{SiO}_x/c\text{-Si}$ (n) solar cells: optimization of the fabrication process. *Solar Cells*, v. 17, n. 2, p. 167–181, 1986. ISSN 0379-6787. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0379678786900104>>. Cited on page 42.
- 71 SCALON, L. et al. Tiny spots to light the future: Advances in synthesis and application of perovskite nanocrystals in solar cells'. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, p. –, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D2NR05043A>>. Cited on page 42.
- 72 VEISSID, N. et al. The solar cell experiment of the first brazilian complete space mission satellite. In: *IEEE Conference on Photovoltaic Specialists*. Kissimmee: IEEE, 1990. v. 2, p. 1184–1187. Cited on page 42.
- 73 NUBILE, P.; VEISSID, N.; BELOTO, A. The solar cell experiment of the first brazilian satellite: 500 days of data analysis. In: *Proceedings of 1994 IEEE 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion - WCPEC (A Joint Conference of PVSC, PVSEC and PSEC)*. Waikoloa: IEEE, 1994. v. 2, p. 2232–2235. Cited on page 42.
- 74 VEISSID, N.; NUBILE, P.; BELOTO, A. Results of the solar cell experiment of the first brazilian satellite. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 46, n. 1, p. 1–16, 1997. ISSN 0927-0248. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092702489600089X>>. Cited on page 42.
- 75 NASCIMENTO, M. L. F. Centenário de ciência, engenharia, política e arte - tributo a Mário Schenberg. *Revista Politécnica*, v. 9, n. 24E, p. 17–25, 2017. ISSN 1809–8169. Cited on page 43.

- 76 TOPEL, B. *Carta de Bruno Topel a Mario Schenberg*. 1982. Parte do acervo histórico do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Acessado em 08/01/2023. Disponível em: <<http://acervo.if.usp.br/index.php/carta-de-bruno-topel-a-mario-schenberg>>. Cited on page 43.
- 77 A vida de um pioneiro em energia solar no Brasil. 2011. Matéria jornalística televisiva da TV Cultura. Acessado em 09/01/2023. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=EhnjNgyeK-o>>. Cited on page 43.
- 78 O sol torrou todo o meu patrimônio. 2014. Matéria jornalística do Estadão. Acessado em 09/01/2023. Disponível em: <<https://www.estadao.com.br/economia/o-sol-torrou-todo-o-meu-patrimonio-imp-/>>. Cited 2 times on pages 43 e 46.
- 79 ARAUJO, N. D. de et al. Evolução e análise de sistemas fotovoltaicos no Brasil e Chile. In: *Anais do VII Congresso Brasileiro de Energia Solar*. Gramado: ABENS, 2018. Cited 2 times on pages 43 e 44.
- 80 DECRETO Presidencial 11.111, de 29 de junho de 2022. 2022. Acessado em 10/01/2023. Disponível em: <<https://presrepublica.jusbrasil.com.br/legislacao/1560194021/decreto-11111-22>>. Cited on page 43.
- 81 ABSOLAR. Accessed: 01-03-2023. Disponível em: <<https://www.absolar.org.br/noticia/energia-solar-e-a-2a-maior-fonte-energetica-do-pais-como-ter-em-casa/>>. Cited on page 43.
- 82 MICHA, D. N. *Estudo de alternativas para minimização de perdas em dispositivos fotovoltaicos de GaAs*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015. Cited on page 44.
- 83 WEINER, E. C. et al. Desenvolvimento de células solares de banda intermediária no laboratório de semicondutores da PUC-RIO. In: *Anais do VII Congresso Brasileiro de Energia Solar*. Gramado: ABENS, 2018. Cited on page 44.
- 84 BENATTO, L. et al. Conditions for efficient charge generation preceded by energy transfer process in non-fullerene organic solar cells. *J. Mater. Chem. A*, The Royal Society of Chemistry, v. 9, p. 27568–27585, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D1TA06698F>>. Cited on page 44.
- 85 ZANESCO, I. et al. Desenvolvimento da célula solar com maior eficiência no Brasil com processo industrial. *VII Congresso Brasileiro de Energia Solar*, 2018. Cited on page 45.
- 86 SILVA, F. M. C. da et al. Disentangling x-ray and sunlight irradiation effects under a controllable atmosphere in metal halide perovskites. *Solar RRL*, v. 7, n. 1, p. 2200898, 2023. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/solr.202200898>>. Cited on page 45.
- 87 AZEVEDO, R. S.; NEGREIROS, A. B.; JÚNIOR, A. M. de O. Análise da produção tecnológica no setor de energia solar através das patentes. *Revista Tecnologia e Sociedade*, v. 14, n. 33, p. 107–130, 2018. ISSN 1984-3526. Disponível em: <<https://periodicos.utfpr.edu.br/rts/article/view/5979>>. Cited 2 times on pages 9 e 45.

- 88 WIKIPEDIA: entrada Band Gap. 2014. Acessado em 20/01/2023. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Band_gap#/media/File:Solid_state_electronic_band_structure.svg>. Cited 2 times on pages 9 e 48.
- 89 RESTA, R. Shallow impurity states in semiconductors. In: *Crystalline Semiconducting Materials and Devices*. Nova Iorque: Plenum Press, 1986. Cited on page 48.
- 90 WÜRFEL, P.; WÜRFEL, U. Semiconductors. In: *Physics of Solar Cells*. Weinheim: Wiley-VCH, 2016. p. 59–63. Cited on page 54.
- 91 WÜRFEL, P.; WÜRFEL, U. Semiconductors. In: *Physics of Solar Cells*. Weinheim: Wiley-VCH, 2016. p. 45–46. Cited on page 54.
- 92 GRUNDMANN, M. Auger recombination. In: *The Physics of Semiconductors*. Nova Iorque: Springer, 2010. p. 333–335. Cited on page 63.
- 93 WÜRFEL, P.; WÜRFEL, U. Semiconductors. In: *Physics of Solar Cells*. Weinheim: Wiley-VCH, 2016. p. 75. Cited on page 63.
- 94 GRUNDMANN, M. Band-impurity recombination. In: *The Physics of Semiconductors*. Nova Iorque: Springer, 2010. p. 335–338. Cited on page 63.
- 95 FUJIMOTO, M. Waves and boundary problems. In: *Physics of Classical Electromagnetism*. Nova Iorque: Springer, 2007. p. 218–225. Cited on page 67.
- 96 CAMPBELL, P.; GREEN, M. A. Light trapping properties of pyramidally textured surfaces. *Journal of Applied Physics*, v. 62, n. 1, p. 243–249, 1987. Cited on page 67.
- 97 SHANMUGAM, N. et al. Anti-reflective coating materials: A holistic review from PV perspective. *Energies*, v. 13, n. 10, 2020. ISSN 1996-1073. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1073/13/10/2631>>. Cited on page 67.
- 98 ZOLPER, J. C. et al. 16.7% efficient, laser textured, buried contact polycrystalline silicon solar cell. *Applied Physics Letters*, v. 55, n. 22, p. 2363–2365, 1989. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.102019>>. Cited on page 69.
- 99 COHEN, S. S.; GILDENBLAT, G. S. *Metal–Semiconductor Contacts and Devices*. Orlando: Academic Press, 1986. Cited on page 69.
- 100 WÜRFEL, P.; WÜRFEL, U. Limitations on energy conversion in solar cells. In: *Physics of Solar Cells*. Weinheim: Wiley-VCH, 2016. p. 150–152. Cited on page 70.
- 101 WÜRFEL, P.; WÜRFEL, U. Basic structure of solar cells. In: *Physics of Solar Cells*. Weinheim: Wiley-VCH, 2016. p. 143–147. Cited on page 73.
- 102 ABERLE, A. G. et al. Limiting loss mechanisms in 23% efficient silicon solar cells. *Journal of Applied Physics*, v. 77, n. 7, p. 3491–3504, 1995. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.358643>>. Cited on page 73.
- 103 PRINCE, M. B. Silicon solar energy converters. *Journal of Applied Physics*, v. 26, n. 5, p. 534–540, 1955. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1722034>>. Cited on page 76.

- 104 LOFERSKI, J. J. Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion. *Journal of Applied Physics*, v. 27, n. 7, p. 777–784, 1956. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1722483>>. Cited on page 76.
- 105 SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed balance limite of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, v. 32, n. 510, 1961. Cited 3 times on pages 77, 79 e 80.
- 106 A New Principle of Equilibrium. *Proceedings of The National Academy of Sciences*, v. 11, n. 3, p. 179–183, 1925. Cited on page 77.
- 107 RÜHLE, S. Tabulated values of the shockley–queisser limit for single junction solar cells. *Solar Energy*, v. 130, p. 139–147, 2016. ISSN 0038-092X. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X16001110>>. Cited 2 times on pages 12 e 79.
- 108 GREEN, M. A. et al. Solar cell efficiency tables (version 61). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, v. 31, n. 1, p. 3–16, 2023. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pip.3646>>. Cited 2 times on pages 79 e 124.
- 109 LUQUE, A.; MARTÍ, A. Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels. *Physical Review Letters*, v. 78, n. 26, 1997. Cited 2 times on pages 80 e 82.
- 110 NOZAWA, T.; ARAKAWA, Y. Detailed balance limit of the efficiency of multilevel intermediate band solar cells. *Applied Physics Letters*, v. 98, n. 17, p. 171108, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3583587>>. Cited on page 82.
- 111 SIMPSON, C. et al. An intermediate band dye-sensitised solar cell using triplet–triplet annihilation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 17, p. 24826–24830, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5CP04825G>>. Cited on page 82.
- 112 MARSEN, B. et al. Investigation of the sub-bandgap photoresponse in CuGaS₂:Fe for intermediate band solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, v. 20, n. 6, p. 625–629, 2012. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pip.1197>>. Cited on page 82.
- 113 LUQUE, A. et al. General equivalent circuit for intermediate band devices: Potentials, currents and electroluminescence. *Journal of Applied Physics*, v. 96, n. 1, p. 903–909, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1760836>>. Cited on page 82.
- 114 WANG, W. t al. Generation and recombination rates at ZnTe:O intermediate band states. *Applied Physics Letters*, v. 95, n. 26, p. 261107, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3274131>>. Cited on page 82.
- 115 MARKOV, I. V. *Crystal Growth for Beginners*. Singapore: World Scientific, 1995. Cited on page 83.
- 116 DASIKA, V. D. et al. Increased InAs quantum dot size and density using bismuth as a surfactant. *Applied Physics Letters*, v. 105, n. 25, p. 253104, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4904825>>. Cited 2 times on pages 84 e 164.

- 117 CANTALICE, T. et al. Evidence of weak strain field in InAs/GaAs submonolayer quantum dots. *Micro and Nanostructures*, v. 172, p. 207449, 2022. ISSN 2773-0123. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S277301232200262X>>. Cited 2 times on pages 84 e 158.
- 118 BOCKELMANN, U.; BASTARD, G. Phonon scattering and energy relaxation in two-, one-, and zero-dimensional electron gases. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 42, p. 8947–8951, Nov 1990. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.42.8947>>. Cited on page 85.
- 119 URAYAMA, J. et al. Observation of phonon bottleneck in quantum dot electronic relaxation. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 86, p. 4930–4933, May 2001. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.86.4930>>. Cited on page 85.
- 120 BAILEY, C. G. et al. Open-circuit voltage improvement of InAs/GaAs quantum-dot solar cells using reduced InAs coverage. *IEEE Journal of Photovoltaics*, v. 2, n. 3, p. 269–275, 2012. Cited on page 85.
- 121 RAMIRO, I. et al. Analysis of the intermediate-band absorption properties of type-II GaSb/GaAs quantum-dot photovoltaics. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 96, p. 125422, Sep 2017. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.96.125422>>. Cited 2 times on pages 85 e 86.
- 122 ANTOLÍN, E. et al. Reducing carrier escape in the InAs/GaAs quantum dot intermediate band solar cell. *Journal of Applied Physics*, v. 108, n. 6, p. 064513, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3468520>>. Cited on page 85.
- 123 SABLON, K. et al. Effective harvesting, detection, and conversion of ir radiation due to quantum dots with built-in charge. *Nanoscale Res Lett*, v. 6, n. 584, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-584>>. Cited on page 85.
- 124 LAM, P. et al. InAs/InGaP quantum dot solar cells with an AlGaAs interlayer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 144, p. 96–101, 2016. ISSN 0927-0248. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024815004250>>. Cited on page 86.
- 125 MARTÍ, A. et al. Emitter degradation in quantum dot intermediate band solar cells. *Applied Physics Letters*, v. 90, n. 23, p. 233510, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2747195>>. Cited on page 86.
- 126 JAKOMIN, R. et al. InAs quantum dot growth on $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ by metalorganic vapor phase epitaxy for intermediate band solar cells. *Journal of Applied Physics*, v. 116, n. 9, p. 093511, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4894295>>. Cited on page 86.
- 127 RAMIRO, et al. Wide-bandgap InAs/InGaP quantum-dot intermediate band solar cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, v. 5, n. 3, p. 840–845, 2015. Cited on page 86.
- 128 SAHA, J. et al. Higher performance optoelectronic devices with $\text{In}_{0.21}\text{Al}_{0.21}\text{Ga}_{0.58}\text{As}/\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ capping of III-V quantum dots. *Journal of Luminescence*, v. 210, p. 75–82, 2019. ISSN 0022-2313. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231318320283>>. Cited on page 86.

- 129 TORCHYNSKA, T. et al. Annealing impact on emission of InAs quantum dots in GaAs/Al_{0.30}Ga_{0.70}As structures with different capping layers. v. 50, p. 4633–4641, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11664-021-09007-2>>. Cited on page 86.
- 130 BAILEY, C. G. et al. Near 1 V open circuit voltage InAs/GaAs quantum dot solar cells. *Applied Physics Letters*, v. 98, n. 16, p. 163105, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3580765>>. Cited on page 86.
- 131 WEINER, E. et al. Effect of capping procedure on quantum dot morphology: Implications on optical properties and efficiency of InAs/GaAs quantum dot solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 178, p. 240–248, 2018. ISSN 0927-0248. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092702481830028X>>. Cited on page 86.
- 132 GONZÁLEZ, D. et al. Evaluation of different capping strategies in the InAs/GaAs QD system: Composition, size and QD density features. *Applied Surface Science*, v. 537, p. 148062, 2021. ISSN 0169-4332. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433220328191>>. Cited on page 86.
- 133 LENZ, A. et al. Atomic structure and optical properties of InAs submonolayer depositions in GaAs. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, v. 29, n. 4, p. 04D104, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1116/1.3602470>>. Cited on page 88.
- 134 PAGNOSSIN, I. R. et al. The quantum mobility of a two-dimensional electron gas in selectively doped GaAs/InGaAs quantum wells with embedded quantum dots. *Journal of Applied Physics*, v. 97, n. 11, p. 113709, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1925329>>. Cited on page 88.
- 135 REFLECTION high-energy electron diffraction. Entrada do wikipedia acessada em 25/02/2023. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Reflection_high-energy_electron_diffraction>. Cited 4 times on pages 12, 13, 89 e 92.
- 136 OHRING, M. *Materials Science of Thin Films*. Second. San Diego: Academic Press, 2002. Cited 2 times on pages 12 e 91.
- 137 OURA, K. et al. *Surface Science: An Introduction*. First. Berlin: Springer, 2003. Cited on page 92.
- 138 LABELLA, V. P. et al. Arsenic-rich GaAs(001) surface structure. *Surface Science Reports*, v. 60, n. 1, p. 1–53, 2005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016757290500049X>>. Cited 2 times on pages 13 e 94.
- 139 MAIA, A. D. B. *Crescimento, fabricação e teste de fotodetectores de radiação infravermelha baseados em pontos quânticos*. Tese (Doutorado) — Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 2012. Cited on page 96.
- 140 SINTON, R. A. et al. Critical evaluation of the foundations of solar simulator standards. *2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, p. 2765–2770, 2017. Cited 3 times on pages 19, 96 e 97.
- 141 BIRD, R. E.; HULSTROM, R. L.; LEWIS, L. J. Terrestrial solar spectral data sets. *Solar Energy*, v. 30, n. 6, 1983. Cited on page 96.

- 142 TECHNOLOGIES, A. 2022. Accessed: 21-12-2022. Disponível em: <<https://abet-technologies.com/solar-simulators/solar-simulator-elements/>>. Cited 2 times on pages 13 e 98.
- 143 GRONER, M. D. et al. Low-temperature Al_2O_3 atomic layer deposition. *Chemistry of Materials*, v. 16, n. 4, p. 639–645, 2004. Cited on page 98.
- 144 OVIROH, P. O. et al. New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications. *Science and Technology of Advanced Materials*, Taylor & Francis, v. 20, n. 1, p. 465–496, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/14686996.2019.1599694>>. Cited on page 99.
- 145 NAPARI, M. *Low-temperature thermal and plasma-enhanced atomic layer deposition of metal oxide thin films*. Tese (Doutorado) — Department of Physics University of Jyväskylä, 2017. Cited on page 99.
- 146 FUJIWARA, H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. Tokyo: Wiley, 2007. Cited 2 times on pages 100 e 101.
- 147 MATERIZE. Accessed: 01-03-2023. Disponível em: <<https://www.materize.com/infrastructure/ellipsometer/>>. Cited 2 times on pages 13 e 101.
- 148 MARTINI, S. *Estudo da segregação de índio em camadas epitaxiais de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ crescidas sobre substratos de $\text{GaAs}(001)$* . Tese (Doutorado) — Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 2002. Cited on page 102.
- 149 NIEMEGEREERS, A.; BURGELMAN, M. Numerical modelling of ac-characteristics of cdtc and cis solar cells. In: *Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1996*. [S.l.: s.n.], 1996. p. 901–904. Cited 2 times on pages 102 e 103.
- 150 LAROUCHE, S.; MARTINU, L. Openfilters: open-source software for the design, optimization, and synthesis of optical filters. *Appl. Opt.*, Optica Publishing Group, v. 47, n. 13, p. C219–C230, May 2008. Disponível em: <<https://opg.optica.org/ao/abstract.cfm?URI=ao-47-13-C219>>. Cited 2 times on pages 103 e 104.
- 151 BIRNER, S. *Modeling of semiconductor nanostructures and semiconductor-electrolyte interfaces*. Tese (Doutorado) — Universidade Técnica de Munique, 2011. Cited on page 105.
- 152 SABATHIL, M. *Opto-electronic and quantum transport properties of semiconductor nanostructures*. Tese (Doutorado) — Universidade Técnica de Munique, 2004. Cited on page 105.
- 153 KELLY, T. F.; LARSON, D. J. Atom probe tomography 2012. *Annual Review of Materials Research*, v. 42, n. 1, p. 1–31, 2012. Cited on page 105.
- 154 GAULT, B. et al. Atom probe tomography. *Nature Reviews Methods Primers*, v. 1, n. 51, p. 1–30, 2021. Cited 2 times on pages 106 e 109.
- 155 GAULT, B. et al. Field ion microscopy. In: *Atom Probe Microscopy*. New York, NY: Springer New York, 2012. p. 9–28. Cited 2 times on pages 13 e 107.

- 156 MAMYRIN, B. Time-of-flight mass spectrometry (concepts, achievements, and prospects). *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 206, n. 3, p. 251–266, 2001. ISSN 1387-3806. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387380600003924>>. Cited 2 times on pages 13 e 107.
- 157 BORRELY, T. et al. On the importance of atom probe tomography for the development of new nanoscale devices. In: *2022 36th Symposium on Microelectronics Technology (SBMICRO)*. [S.l.: s.n.], 2022. p. 1–4. Cited 2 times on pages 13 e 108.
- 158 SEBASTIAN, J. T.; HELLMAN, O. C.; SEIDMAN, D. N. New method for the calibration of three-dimensional atom-probe mass spectra. *Review of Scientific Instruments*, v. 72, n. 7, p. 2984–2988, 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1379962>>. Cited on page 109.
- 159 SMITH, R.; WALLS, J. M. Ion trajectories in the field-ion microscope. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 11, n. 4, p. 409, mar 1978. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/11/4/005>>. Cited on page 109.
- 160 BAS, P. et al. A general protocol for the reconstruction of 3d atom probe data. *Applied Surface Science*, v. 87-88, p. 298–304, 1995. ISSN 0169-4332. Proceedings of the 41st International Field Emission Symposium. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0169433294005613>>. Cited on page 110.
- 161 KHUCHUA, N. et al. Deep-level effects in GaAs microelectronics: A review. *Russian Microelectronics*, v. 32, n. 5, p. 257–274, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1023/A:1025528416032>>. Cited on page 111.
- 162 MARTIN, G.; MITONNEAU, A.; MIRCEA, A. Electron traps in bulk and epitaxial GaAs crystals. *Electronics Letters*, v. 13, p. 191–193(2), March 1977. Disponível em: <https://digital-library.theiet.org/content/journals/10.1049/el_19770140>. Cited on page 111.
- 163 MITONNEAU, A.; MARTIN, G.; MIRCEA, A. Hole traps in bulk and epitaxial GaAs crystals. *Electronics Letters*, v. 13, p. 666–668(2), October 1977. Disponível em: <https://digital-library.theiet.org/content/journals/10.1049/el_19770473>. Cited on page 111.
- 164 GERBER, M. W. *A study of recombination mechanisms in gallium arsenide using temperature-dependent time-resolved photoluminescence*. Tese (Doutorado) — McMaster University, 2016. Cited 2 times on pages 111 e 112.
- 165 BLAKEMORE, J. S. Semiconducting and other major properties of gallium arsenide. *Journal of Applied Physics*, v. 53, n. 10, p. R123–R181, 1982. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.331665>>. Cited on page 112.
- 166 INSTITUTE, I. *Physical properties of Gallium Arsenide (GaAs)*. Acessado em 24/02/2023. Disponível em: <<https://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaAs/>>. Cited on page 112.
- 167 LOWNEY, J. R.; BENNETT, H. S. Majority and minority electron and hole mobilities in heavily doped GaAs. *Journal of Applied Physics*, v. 69, n. 10, p. 7102–7110,

1991. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.347650>>. Cited 3 times on pages 15, 112 e 122.
- 168 SOTOODEH, M.; KHALID, A. H.; REZAZADEH, A. A. Empirical low-field mobility for III-V compounds applicable in device simulation codes. *Journal of Applied Physics*, v. 87, n. 6, 2000. Cited 3 times on pages 15, 112 e 122.
- 169 ASPNES, D. Recombination at semiconductor surfaces and interfaces. *Surface Science*, v. 132, n. 1, p. 406–421, 1983. ISSN 0039-6028. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602883905502>>. Cited on page 112.
- 170 MARCOS, L. V. R. de et al. Self-consistent optical constants of SiO² and Ta₂O₅ films. *Opt. Mater. Express*, Optica Publishing Group, v. 6, n. 11, p. 3622–3637, Nov 2016. Disponível em: <<https://opg.optica.org/ome/abstract.cfm?URI=ome-6-11-3622>>. Cited 2 times on pages 13 e 113.
- 171 CHRISTENSEN, C.; REUS, R. de; BOUWSTRA, S. Tantalum oxide thin films as protective coatings for sensors. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, v. 9, n. 2, p. 113, jun 1999. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0960-1317/9/2/003>>. Cited on page 114.
- 172 LI, Y. et al. Tuning the stoichiometry and electrical properties of tantalum oxide thin films. *Applied Surface Science*, v. 470, p. 1071–1074, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321833229X>>. Cited on page 114.
- 173 KUKLI, K. et al. Properties of tantalum oxide thin films grown by atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, v. 260, n. 2, p. 135–142, 1995. ISSN 0040-6090. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040609094063885>>. Cited on page 114.
- 174 WOODHOUSE, M. A. et al. *Crystalline Silicon Photovoltaic Module Manufacturing Costs and Sustainable Pricing: 1H 2018 Benchmark and Cost Reduction Road Map*. 2019. Disponível em: <<https://www.osti.gov/biblio/1495719>>. Cited on page 118.
- 175 HAVA, S.; AUSLENDER, M. Velocity-field relation in GaAlAs versus alloy composition. *Journal of Applied Physics*, v. 73, n. 11, p. 7431–7434, 1993. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.353985>>. Cited on page 118.
- 176 GOLDBERG, Y. A. Aluminium gallium arsenide. In: *Handbook Series on Semiconductor Parameters: Vol 2*. Singapore: World Scientific, 1999. p. 1–36. Cited on page 118.
- 177 MONEMAR, B.; SHIH, K. K.; PETTIT, G. D. Some optical properties of the Al_xGa_{1-x}As alloys system. *Journal of Applied Physics*, v. 47, n. 6, p. 2604–2613, 1976. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.322979>>. Cited on page 118.
- 178 GAJJELA, R. S. R. et al. Cross-sectional scanning tunneling microscopy of InAs/GaAs(001) submonolayer quantum dots. *Phys. Rev. Mater.*, American Physical Society, v. 4, p. 114601, Nov 2020. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.4.114601>>. Cited 6 times on pages 16, 145, 146, 151, 153 e 154.

- 179 HARRISON, S. et al. Heterodimensional charge-carrier confinement in stacked submonolayer InAs in GaAs. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 93, p. 085302, Feb 2016. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.085302>>. Cited 4 times on pages 145, 154, 155 e 156.
- 180 ALZEIDAN, A. et al. Effect of As flux on InAs submonolayer quantum dot formation for infrared photodetectors. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 334, p. 113357, 2022. ISSN 0924-4247. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924424721008207>>. Cited 4 times on pages 145, 146, 153 e 154.
- 181 KIM, Y. et al. Material and device characteristics of inas/gaassb sub-monolayer quantum dot solar cells. *Applied Physics Letters*, v. 107, n. 15, p. 153103, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4933272>>. Cited 3 times on pages 145, 149 e 150.
- 182 HAN, I. S. et al. Fabrication and characterization of InAs/InGaAs submonolayer quantum dot solar cell with dot-in-a-well structure. *Current Applied Physics*, v. 16, n. 5, p. 587–592, 2016. ISSN 1567-1739. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567173916300396>>. Cited 3 times on pages 145, 149 e 150.
- 183 ALNAMI, N. et al. InAs nanostructures for solar cell: Improved efficiency by submonolayer quantum dot. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 224, p. 111026, 2021. ISSN 0927-0248. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024821000696>>. Cited 4 times on pages 145, 146, 149 e 150.
- 184 LAM, P. et al. Submonolayer InGaAs/GaAs quantum dot solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 126, p. 83–87, 2014. ISSN 0927-0248. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024814001779>>. Cited 3 times on pages 146, 149 e 150.
- 185 BREITENSTEIN, O. et al. Interpretation of the commonly observed I-V characteristics of C-SI cells having ideality factor larger than two. In: *2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference*. [S.l.: s.n.], 2006. v. 1, p. 879–884. Cited on page 148.
- 186 LÓPEZ, E. et al. Demonstration of the operation principles of intermediate band solar cells at room temperature. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 149, p. 15–18, 2016. ISSN 0927-0248. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024815006790>>. Cited on page 150.
- 187 DUARTE, C. A. et al. Influence of the temperature on the carrier capture into self-assembled InAs/GaAs quantum dots. *Journal of Applied Physics*, v. 93, n. 10, p. 6279–6283, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1568538>>. Cited 2 times on pages 151 e 156.
- 188 TABATA, A. et al. Investigation of the photoluminescence linewidth broadening in symmetric and asymmetric InGaAs/GaAs n-type δ -doped quantum wells. *Materials Science and Engineering: B*, v. 35, n. 1, p. 401–405, 1995. ISSN 0921-5107. Proceedings of The First International Conference on Low Dimensional Structures and Devices. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0921510795013296>>. Cited on page 156.

189 TANAKA, R. Y. et al. Modeling the 3D In profile of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ quantum dots. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 49, n. 21, p. 215101, apr 2016. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/49/21/215101>>. Cited on page 157.

190 MARTÍ, A. et al. Novel semiconductor solar cell structures: The quantum dot intermediate band solar cell. *Thin Solid Films*, v. 511–512, p. 638–644, 2006. ISSN 0040-6090. EMSR 2005 - Proceedings of Symposium F on Thin Film and Nanostructured Materials for Photovoltaics. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609005024752>>. Cited on page 158.