

DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES DE BANDA INTERMEDIÁRIA NO LABORATÓRIO DE SEMICONDUTORES DA PUC-RIO

Eleonora Cominato Weiner – noracw@gmail.com

Rudy Kawabata – rudykawa@gmail.com

Renato Mourão – renatomourao88@gmail.com

Luciana Dornnelas – dornnelas@yahoo.com.br

Patrícia Lustoza de Souza – plustoza@cetuc.puc-rio.br

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Laboratório de Semicondutores

Roberto Jakomin – robertojakomin@xerem.ufrj.br

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Campus Xerém

Daniel Neves Micha – daniel.micha@cefet-rj.br

Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Coordenação do Curso de Licenciatura em Física

Maurício Pamplona Pires – pires@if.ufrj.br

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Física

Fernando Ponce – ponce@asu.edu

Hongen Xie – hxie16@asu.edu

Alex Fischer – amfisch1@asu.edu

Arizona State University, Department of Physics

Resumo. Células solares de banda intermediária baseadas em pontos quânticos (QDIBSC) têm teoricamente a capacidade de atingir 63% de eficiência de conversão sob concentração desde que utilize uma combinação específica de gaps de energia (0,7/1,24/1,94 eV), em função da redução de perdas por transmissão. Neste trabalho, apresentamos resultados de estudos com sistemas de pontos quânticos de InAs depositados epitaxialmente sobre GaAs (1,4 eV) ou sobre AlGaAs (1,9 eV) para aplicação na região ativa de QDIBSC. Os dispositivos mais promissores, aqueles produzidos com AlGaAs na região ativa, foram pouco eficientes, mas serviram para otimizar os parâmetros de deposição dos pontos quânticos, que atingiram densidades da ordem de 10^{10} cm⁻². Ao mudar para as IBSC produzidas com o sistema InAs/GaAs, produzimos dispositivos funcionais que demonstraram absorção de fótons de baixa energia. A seguir, partimos para a otimização dos parâmetros de deposição das camadas de recobrimento de pontos quânticos aplicando a técnica de In-flush, que permite um maior controle das alturas e da homogeneidade das nanoestruturas. Nessa técnica, os pontos quânticos são parcialmente recobertos com outro material e um recozimento é responsável por remover o seu topo. Como resultados, mostramos que camadas de recobrimento menores (3 nm) e temperaturas de recozimento maiores (700 °C) permitem obter tensões de circuito aberto e, conseqüentemente, eficiências maiores que as dos dispositivos não otimizados. Atribuímos esses resultados à homogeneização das alturas dos pontos quânticos e à inibição da formação e propagação de defeitos estruturais nos materiais depositados. A melhoria em V_{oc} foi de 65% e de eficiência de 260%. Porém, as figuras de mérito da IBSC otimizada ainda não são maiores que as do dispositivo de referência sem pontos quânticos.

Palavras-chave: Células fotovoltaicas, Nanotecnologia, Pontos Quânticos.

1. INTRODUÇÃO

Dispositivos fotovoltaicos de terceira geração são aqueles que têm a possibilidade de ultrapassar o limite de eficiência teórica previsto por Shockley e Queisser em 1961 para células solares de junção simples (Shockley e Queisser, 1961). Dentre os diferentes conceitos propostos na literatura, o de maior destaque é a célula solar de múltiplas junções (MJSC), que detém o atual recorde mundial de eficiência de conversão de 46% (Green, Emery, *et al.*, 2017). Porém, esse conceito apresenta diversos desafios tecnológicos na produção dos materiais e no aumento de sua eficiência. Além disso, os custos de produção dos dispositivos que utilizam esse conceito são extremamente altos, o que força o seu uso em aplicações muito específicas, tais como a espacial e a terrestre com o uso de concentradores. Diversas outras soluções vêm sendo propostas ao longo dos últimos anos para reduzir as perdas intrínsecas da conversão fotovoltaica em dispositivos de junção simples, tais como as células solares de portadores quentes, as de geração de múltiplos pares, as de banda intermediária (IBSC), os conversores de baixa e alta frequência, dentre outras (Nozik, Conibeer e Beard, 2014; Luque e Hegedus, 2011). Muitas dessas propostas envolvem o uso de nanoestruturas semicondutoras imersas na estrutura de materiais da célula solar, tais como poços, fios e pontos quânticos. Uma das vantagens explorada nesses conceitos é a sintonização das propriedades optoeletrônicas das nanoestruturas a partir do controle de suas propriedades mecânicas (Rogalsky, 2003).

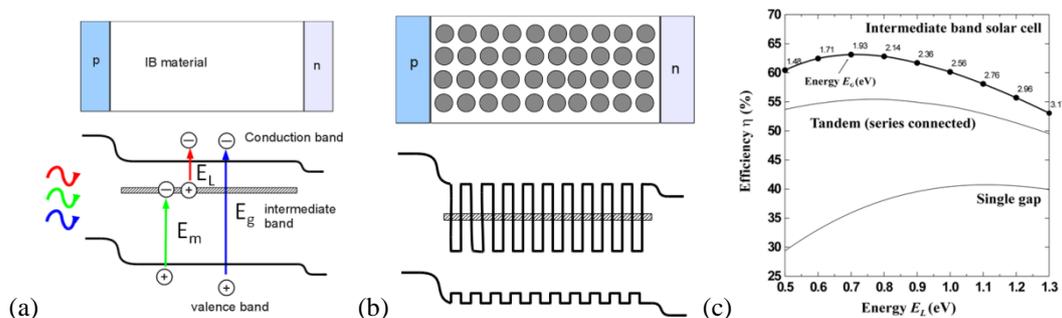


Figura 1: Diagrama de bandas de energia em uma IBSC (a) de forma genérica e (b) através da implementação com pontos quânticos. (c) Gráfico dos limites de eficiência de conversão em função dos valores de energia para as células IBSC, MJSC (duas junções) e de junção simples (Luque e Martí, 1997; Luque e Martí, 2012).

As IBSCs surgiram em 1997 como uma alternativa às MJSC (Luque e Martí, 1997). A ideia principal é reduzir a perda da energia solar por transmissão, aproveitando os fótons com energia menor que o *gap* do material semiconductor ativo utilizando apenas uma junção *pn* semicondutora. Além disso, as perdas por termalização também poderiam ser reduzidas devido à melhor adequação dos espectros de absorção com a radiação solar. O efeito final é de aumentar a corrente de curto-circuito (I_{SC}) mantendo a tensão de circuito aberto (V_{OC}). Isso tudo seria possível graças ao surgimento de uma banda de energia intermediária inserida no *gap* do material semiconductor ativo do dispositivo, conforme ilustrado na Fig. 1a. As transições da banda de valência para a banda intermediária, de energia E_m , e da banda intermediária para a banda de condução, de energia E_L , incrementariam a corrente elétrica do dispositivo, somando-se àquela gerada pela tradicional transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução, de energia E_g , porém sem reduzir a tensão de operação do dispositivo. De acordo com os cálculos originais, há uma combinação ótima para os valores dessas energias de transição: $E_L = 0,7$ eV, $E_m = 1,24$ eV e $E_g = 1,94$ eV, conforme indicado na Fig. 1c. Essa combinação é a que gera a maior eficiência de conversão do dispositivo sob concentração solar máxima: 63%.

Uma das formas de produzir uma banda intermediária dentro do *gap* de energia do material ativo da junção semicondutora é através da introdução de pontos quânticos (QD), conforme ilustrado no topo da Fig. 1b. Devido ao confinamento criado para os portadores de carga elétrica na região das nanoestruturas, níveis de energia discretos surgem e, se configurados da forma correta, seja pela distância entre as camadas de pontos quânticos seja pelo tamanho das nanoestruturas, podem criar uma banda de estados, como ilustrado na parte inferior da Fig. 1b. Se a diferença de energia entre essa banda intermediária e a banda de condução ou de valência for suficientemente grande (muito maior que a energia térmica disponível), ela é capaz de manter sua própria população de portadores e, com isso, aumentar a chance de transições eletrônicas no dispositivo, conforme discutido anteriormente.

Por ser uma tecnologia muito recente, os dispositivos produzidos sob esse conceito ainda servem como teste do conceito. A combinação de materiais mais utilizada até então tem sido a de pontos quânticos de InAs numa matriz de GaAs crescida sob a técnica Stranski-Krastanov (Hubbard, Cress, *et al.*, 2008; Laghumavarapu, El-Emawy, *et al.*, 2007; Bailey, Forbes, *et al.*, 2011), que já vinha sendo estudada há décadas por pesquisadores da área de LASER e LED (Einspruch e Frensley, 2014; Alferov, 2001). Contudo, essa combinação apresenta valores de *gaps* de energia efetivos muito diferentes dos valores ótimos calculados e apresentados anteriormente, a saber: $E_L = 0,2$ eV, $E_m = 1,0$ eV e $E_g = 1,2$ eV (Antolin, *et al.*, 2010), e, com isso, as eficiências desses dispositivos ainda são muito baixas. Apesar disso, o efeito principal de aumento da I_{SC} com a manutenção da V_{OC} já foi comprovado experimentalmente (Bailey, Forbes, *et al.*, 2011).

Mais recentemente, houveram tentativas de produzir IBSC com a combinação InAs/InGaP como ponto/barreira (Ramiro e Et, 2015), combinação de materiais que leva a *gaps* de energia mais próximos dos ideais. Porém, os dispositivos ainda sofrem com a densidade elevada de defeitos, que reduzem sua eficiência quântica e sua V_{OC} . Outras iniciativas, porém, com outros materiais têm demonstrado a possibilidade de crescimento epitaxial das nanoestruturas com número reduzido de defeitos (Xie, Prioli, *et al.*, 2016). Para isso, é necessário o controle adequado dos parâmetros de deposição dos pontos quânticos e de suas camadas circunvizinhas.

No Laboratório de Semicondutores da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – LabSem/PUC-Rio – temos a expertise de depositar epitaxialmente pontos quânticos de materiais semicondutores sobre matrizes semicondutoras para diversas aplicações (Landi, Pires, *et al.*, 2005; Pires, Landi, *et al.*, 2004; Alvarenga, Parra-Murillo, *et al.*, 2012; Souza, Lopes, *et al.*, 2007). Na área de IBSC, temos estudado processos de deposição que permitem o controle das propriedades mecânicas e morfológicas de pontos quânticos de InAs sobre GaAs e, com isso, temos conseguido reduzir a densidade de defeitos estruturais nas camadas dos dispositivos (Jakomin, Kawabata, *et al.*, 2014; Weiner, Micha, *et al.*, 2016; Micha, Weiner, *et al.*, 2016; Xie, Prioli, *et al.*, 2016). Dessa forma, as eficiências dos dispositivos estudados são mais altas quando comparadas a dispositivos produzidos sem as condições otimizadas. Neste trabalho, apresentamos um histórico deste estudo e os resultados mais recentes de nossas pesquisas.

2. DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES DE BANDA INTERMEDIÁRIA BASEADAS EM PONTOS QUÂNTICOS NO LABSEM DA PUC-RIO

Para a realização experimental das IBSC, os pontos quânticos formados seguem o mecanismo de crescimento do tipo Stranski-Krastanov. Nesse tipo de crescimento, um material é depositado acima de um outro material com diferente parâmetro de rede, o que produz um material tensionado. Depois do crescimento de uma fina camada bidimensional, o acúmulo da tensão mecânica chega ao limite, o que provoca o relaxamento do material com a consequente formação de ilhas (crescimento 3D) de dimensões nanoscópicas. Em seguida, as ilhas são recobertas com outro material, como está representado na Fig. 2a, de forma a permitir o crescimento de novas camadas do dispositivo ou até mesmo repetições de camadas com as nanoestruturas. Em termos elétricos, o material das nanoestruturas tem um *gap* de energia menor que das camadas adjacentes. Desta forma, um poço de potencial elétrico tridimensional (ponto quântico) é formado, o que pode ser observado na Fig. 2b, e os portadores de carga, elétrons e buracos, ficam confinados em níveis discretos de energia dentro da nanoestrutura.

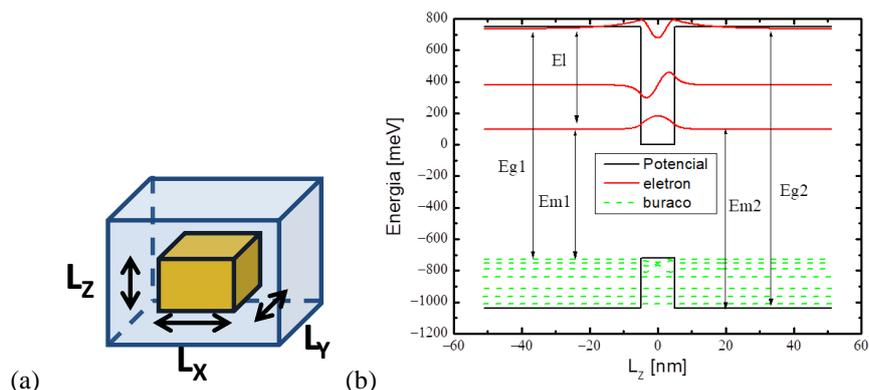


Figura 2: (a) Representação de uma nanoestrutura (paralelepípedo sólido amarelo) de dimensões L_x , L_y e L_z imersa em uma matriz semicondutora (material transparente azul) e (b) representação do potencial elétrico (linha sólida preta) e dos níveis de energia para elétrons (linhas sólidas vermelhas) e para buracos (linhas tracejadas verdes).

Para aumentar a quantidade de fótons absorvidos com menor energia no espectro solar, é fundamental que a densidade de pontos seja suficientemente alta. A fim de caracterizar a densidade de pontos quânticos depositados nas camadas dos dispositivos, medidas de microscopia de força atômica (AFM) são realizadas em amostras de calibração (Fig. 3a). A análise estatística da imagem permite gerar um histograma de alturas dos pontos (Fig. 3b). Supomos que o histograma possa ser descrito por distribuições gaussianas¹ e, assim, realizamos o ajuste apresentado na Fig. 3b pelas linhas tracejadas e sólida para caracterizar a média e o desvio padrão das distribuições de altura.

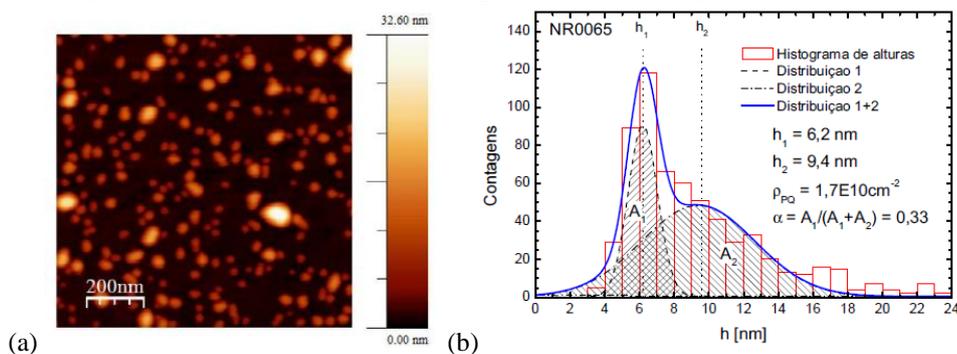


Figura 3: Representação da caracterização morfológica dos pontos quânticos através de microscopia de força atômica. Em (a) se vê uma imagem de AFM e em (b) sua análise estatística.

Além da análise superficial, outro fator importante a ser considerado é a densidade de defeitos cristalinos gerados no empilhamento das camadas de pontos quânticos. É bem conhecido que a inserção de materiais tensionados em um sistema epitaxial pode induzir a criação e propagação de defeitos, tal como as discordâncias (Eaglesham e Cerullo, 1990; Guha, Madhukar e Rajkumar, 1990). Por este motivo, é preciso caracterizar a qualidade cristalina das amostras. Isso pode ser feito através da análise de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Na Fig. 4 podem ser vistos exemplos de imagens mostrando microestruturas que (a) apresentam discordâncias entre as camadas empilhadas ou (b) ausência de discordâncias estendidas, o que indica alta qualidade cristalina.

¹ Há uma discussão na literatura acerca de qual distribuição é a mais apropriada, se a gaussiana ou a log-normal. Em certos casos, a log-normal parece ser a mais apropriada (Ruiz, Paciomik, *et al.*, 2017).

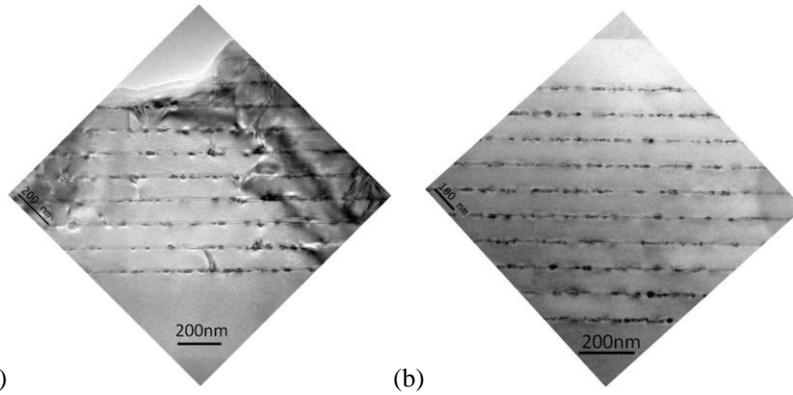


Figura 4: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de amostras com multicamadas InAs/AlGaAs apresentando: (a) discordâncias e (b) ausência de discordâncias.

Após a definição das melhores condições de crescimento para as camadas de pontos quânticos e seu empilhamento, a estrutura de camadas é finalmente crescida e processada sob a forma de dispositivos para ser caracterizada como uma célula solar através de medidas de densidade de corrente x tensão (curvas JV) sob iluminação e medidas de responsividade espectral. Os dispositivos produzidos têm $0,0547 \text{ cm}^2$ de área e uma malha frontal de contatos elétricos com dedos coletores que cobre uma área de 10%. Na área frontal complementar aos contatos elétricos, uma camada anti-reflexiva, que reduz a refletividade média para cerca de 5% no intervalo de comprimentos de onda de 400 a 900 nm, é depositada. O outro contato elétrico é realizado em toda a área traseira do dispositivo. Uma representação da estrutura de um dispositivo IBSC e da referência utilizada para comparação de desempenho podem ser vistas na Fig. 5.

Dispositivo IBSC				Referência			
Material	Camada	Espessura (nm)	Dopagem (cm^{-3})	Material	Camada	Espessura (nm)	Dopagem (cm^{-3})
GaAs:C	Contato	30	+1E19	GaAs:C	Contato	30	+1E19
$\text{Ga}_{0,51}\text{In}_{0,49}\text{P:C}$	Janela	30	+1E19	$\text{Ga}_{0,51}\text{In}_{0,49}\text{P:C}$	Janela	30	+1E19
GaAs:C	Emissor	100	+1E18	GaAs:C	Emissor	100	+1E18
GaAs	Barreira	96	<1E17	GaAs	Instrínseco	1000	<1E17
GaAs	Capping	4	<1E17				
GaAs:Si	Base	300	-1E18	GaAs:Si	Base	300	-1E18
$\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As:Si}$	BSF	100	-5E18	$\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As:Si}$	BSF	100	-5E18
GaAs:Si	Substrato	350000	-1E18	GaAs:Si	Substrato	350000	-1E18

(a) (b)

Figura 5: Estrutura de camadas das amostras (a) IBSC e (b) de sua referência para comparação de desempenho.

2.1 Crescimento epitaxial e caracterização de pontos quânticos de InAs sobre matriz de AlGaAs

Buscando inicialmente atingir energias próximas às ideais para as IBSC, iniciamos os estudos de produção desses dispositivos com o sistema de pontos quânticos de InAs sobre matriz de AlGaAs crescidos sobre substrato de GaAs. O $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ é uma liga que apresenta parâmetro de rede bem próximo ao do GaAs para qualquer concentração x de Al (máximo de 0,14% de diferença para $x = 1$), porém os *gaps* de energia alcançados podem chegar a 2,17 eV. O *gap* de energia do InAs é de 0,354 eV quando isolado, mas este valor muda quando o material se encontra tensionado sobre outro, como é o caso do crescimento sobre substrato de GaAs. Sob essa circunstância, o *gap* de energia do material aumenta e chega a 0,785 eV.

A Fig. 6 apresenta os resultados da simulação unidimensional das energias de transição E_l (quadrados pretos), E_m (círculos vermelhos) e E_g (triângulos verdes) no sistema de pontos quânticos de InAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ para vários valores de x e espessura da nanoestrutura L_z (Micha, Jakomin, *et al.*, 2013; Micha, 2015). As linhas sólidas horizontais representam as energias ótimas, conforme discutido na Seção 1. As simulações foram feitas através da resolução numérica da equação de Schrödinger sob a aproximação de massa efetiva pela técnica de evolução temporal de funções de onda iniciais no tempo imaginário com o método *split-operator* (Degani e Maialle, 2010).

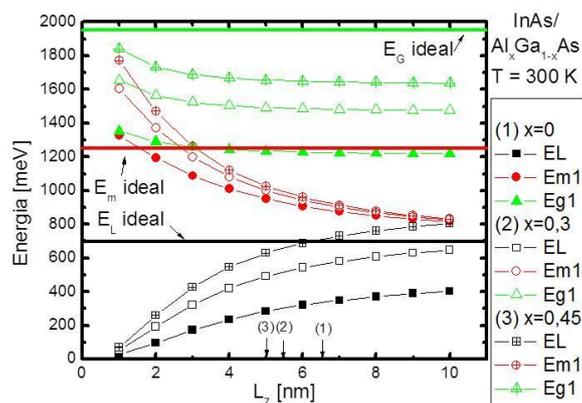


Figura 6: Resultados da simulação unidimensional do sistema de pontos quânticos de InAs de espessura L_z sobre $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ para vários valores de x . As linhas sólidas horizontais representam os valores ótimos para as transições eletrônicas (Micha, 2015).

Através dos resultados das simulações, escolhemos a seguinte configuração para o sistema: pontos quânticos de InAs com altura de 5,5 nm sobre $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$. A partir de então, realizamos o crescimento epitaxial de diversas amostras de calibração a fim de atingir a maior densidade de pontos possível mantendo a altura desejada. Para esse estudo, diversas condições de crescimento foram analisadas. Os estudos realizados para atingir o objetivo podem ser vistos nas Refs. (Jakomin, Kawabata, *et al.*, 2014) e (Mourão, 2013) que apresentam resultados detalhados dos crescimentos.

Após a definição das melhores condições de crescimento para as camadas de pontos quânticos, a estrutura de camadas do dispositivo foi finalmente crescida. Em relação à estrutura apresentada na Fig. 5, as IBSC produzidas para caracterizar o desempenho do sistema InAs/AlGaAs tiveram nominalmente a base, a barreira e o emissor substituídos por $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ e a camada de janela por $\text{Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{As}$. A referência também teve sua camada intrínseca substituída por $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ e a janela pelo mesmo material da IBSC.

Infelizmente, os dispositivos produzidos a partir da estrutura de camadas utilizando o AlGaAs como matriz semicondutora tiveram uma eficiência de conversão muito baixa, da ordem de 0,05%, como pode ser observado pelas curvas *IV* tracejadas apresentadas na Fig. 7a e na tabela 1, que apresenta um resumo das figuras de mérito dos dispositivos.

O crescimento epitaxial de materiais contendo Al é de conhecida dificuldade, pois o Al reage muito facilmente com o oxigênio. Em uma estrutura de camadas, esse efeito indesejado provoca uma densidade de defeitos muito grande, minimizando seu desempenho. Por esse motivo, passamos a considerar uma estrutura mais simples para o crescimento de nossas IBSC: pontos quânticos de InAs em matriz de GaAs.

2.2 Crescimento epitaxial e caracterização de pontos quânticos de InAs em matriz de GaAs

A dinâmica do crescimento de pontos quânticos de InAs sobre GaAs é muito parecida com aquela apresentada para o crescimento sobre AlGaAs, pois os materiais apresentam parâmetros de rede muito parecidos. Por esse motivo, consideramos que os resultados da otimização dos parâmetros do crescimento realizado anteriormente poderiam ser usados para esse novo sistema. Um outro importante parâmetro para a otimização da estrutura de multicamadas das IBSC é a espessura da camada de cobertura dos pontos quânticos, ou *capping layer*, como representado na Fig. 5a.

Os pontos quânticos crescidos apresentam uma distribuição dupla, como observado na Fig. 3b, o que não é muito favorável à operação de uma IBSC, que requer níveis de energia iguais em todas as camadas de pontos quânticos (caso os pontos formem uma banda). Por este motivo, foi necessário adotar um método que limitasse a altura dos pontos quânticos nas camadas, o *In-flush* (Wasilewski, Fafard e Mccaffrey, 1999). Para isso, a camada de cobertura foi crescida com a espessura exata que queríamos para a altura dos pontos e depois a temperatura foi elevada de forma a remover o topo que excedesse essa espessura. Outra vantagem adicionada por essa técnica é que o topo geralmente é a região do ponto onde a tensão é aliviada. Nesta região, os pontos relaxam com maior probabilidade de apresentar defeitos, que se propagam em toda a estrutura. Na Fig. 4a, é possível perceber essa tendência. Naquela amostra, a camada de cobertura é de 20 nm, espessura que possibilita a permanência de muitos pontos quânticos altos. Já a amostra na Fig. 4b, tem a espessura da camada de cobertura de 5 nm. Percebemos nessa imagem um aspecto mais homogêneo para as camadas de espaçamento entre os pontos quânticos sem a formação de defeitos estendidos (Jakomin, Kawabata, *et al.*, 2014).

Após a definição das melhores condições de crescimento para as camadas de pontos quânticos e seu empilhamento, a estrutura de camadas do dispositivo foi finalmente crescida. As estruturas das IBSCs e dos dispositivos de referência são aquelas apresentadas nas Figs. 5a e 5b, respectivamente, com a diferença que o material da janela na referência é de $\text{Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{As}$. Acreditamos que dada a pequena espessura dessa camada, a baixa qualidade esperada pelo material, conforme discutido na Seção 2.1, não seria um problema para comparar os desempenhos desses dispositivos.

Os resultados da caracterização optoeletrônica desses dispositivos são apresentados na Fig. 7 através de suas curvas JV sob iluminação (Fig. 7a) e condições padrão de caracterização ($T = 25^\circ\text{C}$ e espectro AM1.5g) e eficiência quântica externa (Fig. 7b). A eficiência quântica externa é uma grandeza calculada a partir da medida de responsividade espectral e denota o número de portadores de carga elétrica gerados e recolhidos sob a forma de corrente no dispositivo por fóton incidente para cada comprimento de onda. Apenas por completude, também estamos apresentando na Fig. 7a os resultados das amostras crescidas com AlGaAs na região ativa dos dispositivos.

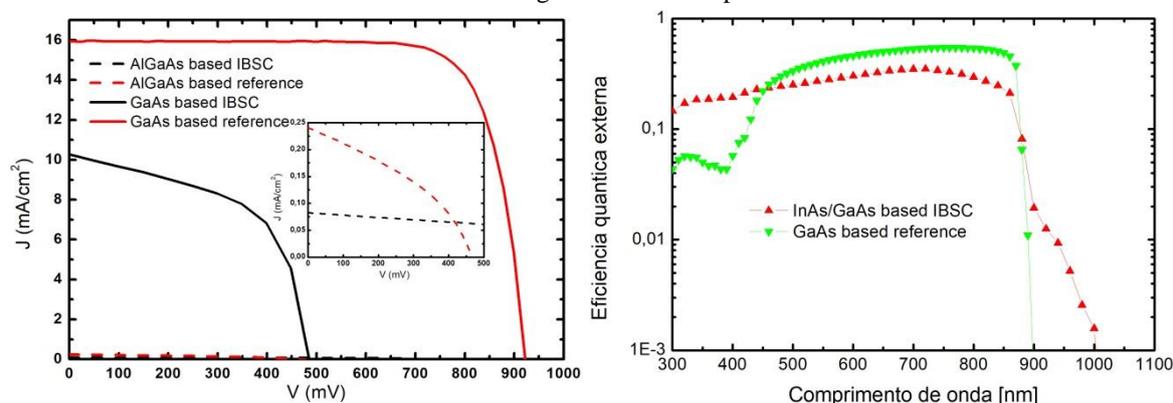


Figura 7: (a) Curvas JV dos dispositivos produzidos com GaAs e AlGaAs na região ativa. (b) Curvas de eficiência quântica externa do dispositivo produzido com GaAs na região ativa e da referência correspondente.

Os resultados da Fig. 7a mostram que os benefícios das IBSC não são evidentes, ou seja, o aumento da densidade de corrente elétrica de curto-circuito (J_{sc}) com a manutenção da tensão de circuito aberto (V_{oc}) não foram observados. Ainda assim, observa-se que fótons de energia mais baixa que o gap de energia do material ($\lambda > 870$ nm) estão sendo aproveitados (Fig. 7b).

Tabela 1: Figuras de mérito dos dispositivos fotovoltaicos IBSC e de referência baseados em GaAs e AlGaAs da primeira parte deste trabalho.

Dispositivo	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [mV]	FF [%]	η [%]
IBSC – AlGaAs	0,08	722,29	53,00	0,03
Ref. – AlGaAs	0,29	467,4	37,23	0,05
IBSC – GaAs	10,27	490,4	54,91	2,77
Ref. – GaAs	16,00	922,0	79,00	11,65

2.3 Inovações implementadas no crescimento dos pontos quânticos: *Capping Layer* e Recozimento

Dado que a eficiência do dispositivo feito com matriz de GaAs estava bastante aquém do esperado, um estudo aprofundado do crescimento da *capping layer* e do recozimento (etapa de *In flush*) desta camada foi feito. Um conjunto de quatro amostras com a mesma estrutura mostrada na Fig. 5a foi produzido, com espessuras de 3 e 6 nm para a *capping layer* e temperaturas de 630 e 700 °C para o recozimento. A tabela 2 resume as células solares estudadas com suas respectivas condições de crescimento.

Tabela 2: Condições de crescimento para os dispositivos apresentados nesta seção.

Dispositivo	Espessura da <i>capping layer</i> (nm)	Temperatura do <i>Indium flush</i> (°C)
3-630	3	630
6-630	6	700
3-700	3	630
6-700	6	700

Para determinar as condições cristalinas dos materiais após o empilhamento das camadas de pontos quânticos e a morfologia dos pontos quânticos de InAs, imagens de microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM) usando um detector de campo escuro e alto ângulo anular (HAADF), com aberração corrigida em um microscópio eletrônico de transmissão de varredura JEOL ARM 200 foram realizadas. Ambos os microscópios foram operados a 200kV. As imagens para as amostras produzidas com menor temperatura de recozimento podem ser vistas na Fig. 8.

Para a amostra 3-630 (Fig. 8a), pontos quânticos tensionados com formato de discos são observados, com uma distância variável entre eles em cada camada de QD. A altura dos pontos é tipicamente limitada pela técnica de *indium flush*, como está destacado na imagem de HAADF à direita. Para a amostra 6-630, por sua vez (Fig. 8b), três formatos de pontos quânticos são observados para cada camada, incluindo lente, disco e carretel. Na imagem de HAADF à direita da Fig. 8b, um ponto quântico em formato de carretel, com altura de 6 nm, é mostrado em detalhe. A presença de diferentes formatos sugere que a *capping layer* mais espessa não garante uniformidade nos formatos e nas dimensões

dos pontos, o que deve afetar negativamente as propriedades ópticas e o desempenho da célula solar (Luque & Marti, 2010).

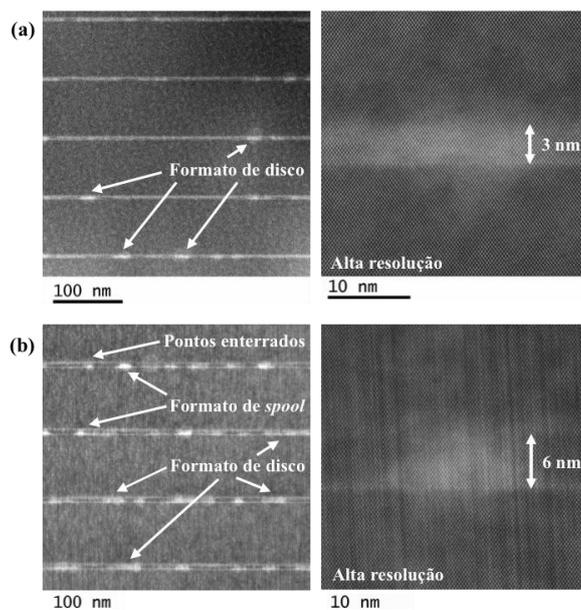


Figura 8: Imagens de STEM HAADF da região de pontos quânticos (esquerda) e um ponto com maior magnificação (direita) para as amostras (a) 3-630 e (b) 6-630.

Para investigar as condições de crescimento que geram os melhores pontos quânticos, o efeito da temperatura de recozimento nos filmes de *capping layer* de 3 nm foi examinado e uma melhor uniformidade na morfologia dos pontos foi observada para temperatura mais alta de 700°C. A microestrutura e o formato resultante dos pontos quânticos podem ser observados nas imagens de STEM HAADF na Fig. 9a, que mostra a nova morfologia do ponto quântico: a altura diminui e o diâmetro aumenta quando este ponto é comparado com o ponto quântico da amostra 3-630 (Fig. 8a). A espessura de 3 nm da camada de pontos para esta amostra inclui a área difusa vista na Fig. 9b e a *wetting layer* (WL), com aproximadamente 0,6 nm de espessura (2 monocamadas).

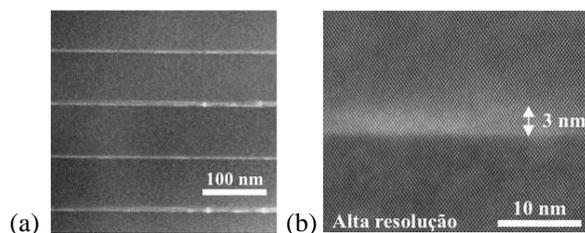


Figura 9: Imagem de STEM HAADF da região de pontos quânticos da amostra 3-700. Em (a), vê-se uma imagem ampliada e em (b) com maior resolução, mostrando um ponto típico.

Estes resultados indicam que as condições de crescimento da *capping layer* modificam a forma do ponto quântico através de migração lateral de In do topo exposto dos pontos (acima da *capping layer*) com interdifusão de In e Ga que atenua a energia associada à diferença de parâmetros de rede do InAs e do GaAs, o que é consistente com estudos prévios (Garcia, Medeiros-Ribeiro, *et al.*, 1997; Songmuang, Kiravittaya e Schmidt, 2003; Babinski, Jasinski, *et al.*, 2011). Também já foi previamente relatado que a interdifusão e a migração do In aumentam quando as estruturas de pontos quânticos estão sujeitas a um recozimento térmico rápido de 630 para 700 °C e que o tamanho lateral dos pontos aumenta com o aumento da temperatura de recozimento (Boyce, Le Ru, *et al.*, 2002). Um aumento ainda maior desta temperatura pode provocar a dissolução dos pontos quânticos através da maior interdifusão de In e Ga. Nossas imagens mostram que os pontos adquirem um formato de carretel, com uma camada superior rica em In, similar ao observado para o sistema InAs/AlGaAs (Xie, Prioli, *et al.*, 2016).

2.4 Caracterização das Células Solares de InAs/GaAs Otimizadas

Curvas *JV* do dispositivo produzido com a estrutura de camadas otimizada, conforme discutido anteriormente, foram obtidas sob condições de teste padrão. Na Fig. 10a, mostramos as curvas *JV* da célula IBSC que apresentou a melhor eficiência e da de referência. Neste caso, os dispositivos têm a mesma estrutura das apresentadas na Fig. 5b. A Fig. 10b traz as curvas de eficiência quântica externa dos dois dispositivos, bem como a curva de refletividade da superfície frontal, para análise da efetividade da camada anti-reflexiva frontal.

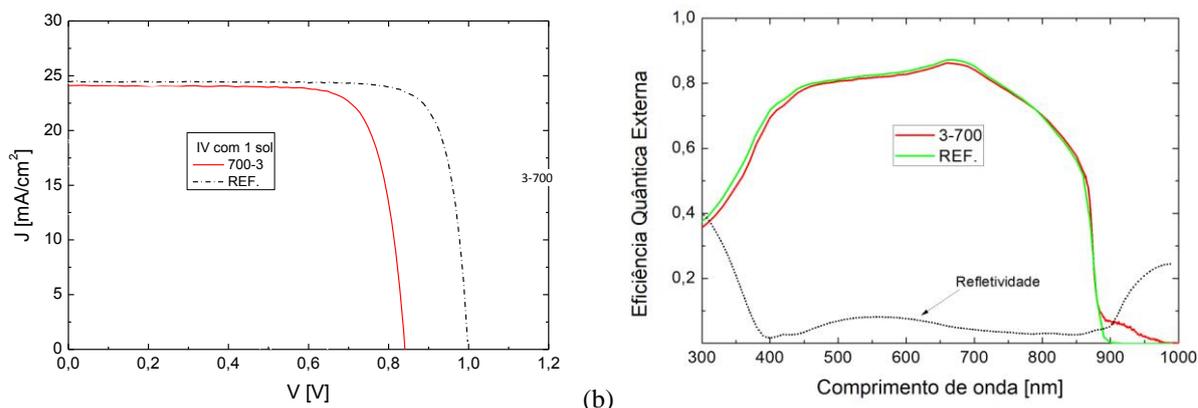


Figura 10: Medidas de caracterização da célula solar de referência (GaAs) e da melhor IBSC, obtida com *capping layer* de 3 nm e recozimento de 700 °C: (a) curvas de corrente-tensão (*JV*) sob iluminação e (b) eficiência quântica externa.

Na tabela 3, é possível visualizar as figuras de mérito de todos os dispositivos estudados nesta seção, ou seja, aqueles produzidos com as mesmas configurações da tabela 2, além da referência. Observamos na tabela que as IBSC com maior temperatura de recozimento apresentam V_{OC} maiores. Essa figura de mérito é fortemente influenciada pela quantidade de defeitos, que provocam uma maior taxa de recombinação não-radiativa. Dessa forma, o efeito da temperatura de recozimento no processo de *In-flush* para a remoção do topo dos pontos quânticos e, conseqüentemente, na inibição da propagação de defeitos na estrutura é comprovado. Entre as células crescidas com a mesma temperatura de recozimento, a 3-700 apresenta maior V_{OC} e, conseqüentemente, uma maior eficiência. Dessa forma, confirmamos o efeito da maior homogeneidade dos pontos quânticos nos planos das camadas devido à menor espessura da *capping layer*.

Tabela 3: Figuras de mérito dos dispositivos de referência e das IBSC com diferentes espessuras de *capping layer* e temperaturas de recozimento.

Dispositivo	J_{SC} [mA/cm ²]	V_{OC} [mV]	FF [%]	η [%]
Ref.	24,4	998	82	20
3-630	19,2	526	56	5,6
6-630	16,8	511	52	4,4
3-700	24,1	842	78	15,9
6-700	24,4	648	73	11,5

3. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesse artigo, apresentamos os resultados dos estudos para fabricação e caracterização de células solares de banda intermediária baseadas em pontos quânticos realizados no Laboratório de Semicondutores da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – LabSem/PUC-Rio. No sentido de construir um sistema mais próximo do ideal teórico, que combine 3 sub-bandas de 0,7, 1,24 e 1,94 eV, apresentamos resultados de simulações teóricas de sistemas de pontos quânticos de InAs sobre $Al_xGa_{1-x}As$, que prevêem alturas dos QDs próximas a 5,5 nm e concentrações de Al de 30% como tendo o melhor potencial para atingir elevada eficiência. Em seguida, apresentamos o processo de otimização dos parâmetros de crescimento dos pontos quânticos, onde sua densidade em cada camada foi aumentada para cerca de 10^{10} cm⁻². Porém, tendo a célula solar baseada em AlGaAs sido fortemente afetada por defeitos ligados à presença de Al na liga do material ativo, optamos por considerar a célula com pontos quânticos de InAs sobre GaAs para os estudos preliminares. Com esse material, conseguimos gerar dispositivos funcionais, que apresentam absorção de fótons com energia abaixo do *gap* do GaAs. Em um novo processo de otimização, nos concentramos na homogeneização das alturas dos pontos quânticos nas camadas de GaAs e na inibição da propagação de defeitos cristalinos através da variação da espessura da *capping layer* e da temperatura de recozimento do processo de *In-flush*. Demonstramos que a melhoria nesse procedimento de recobrimento dos pontos quânticos teve grande influência nas características dos dispositivos, onde pudemos observar maiores tensões de circuito aberto e maiores eficiências para espessuras de recobrimento menores e temperaturas de recozimento maiores quando comparadas às apresentadas pelos dispositivos não otimizados. A melhoria em V_{OC} foi de 65% e de eficiência de 260% para a célula 3-700 comparada a 6-630. Porém, as figuras de mérito da IBSC otimizada ainda não são maiores que as do dispositivo de referência sem pontos quânticos. Como perspectiva, essa mesma abordagem pode ser estendida para um sistema mais adequado, tal como o InAs/InGaP (energia de *gap* do InGaP em torno de 1.9 eV), para aplicações em célula solar de banda intermediária.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro das agências de fomento CNPq, FAPERJ, FINEP, CAPES, United States National Science Foundation (NSF) e Department of Energy (DOE) referência NSF CA No. EEC-1041895. Daniel

Micha agradece a bolsa de doutorado sanduíche recebida em 2013/2014, época do desenvolvimento de parte deste trabalho, do CNPq através do programa INCT DISSE/Ciência sem Fronteiras. Agradecemos também aos técnicos do *Fraunhofer Institute of Solar Energy Systems*, em Freiburg, na Alemanha, pelo processamento dos dispositivos e pelas medidas de caracterização realizadas e a Frank Dimroth e Andreas Bett, do mesmo instituto, pela liberação dos laboratórios e infra-estrutura.

REFERÊNCIAS

- Alferov, Z. The double heterostructure: Concept and its applications in physics, electronics and technology. *Reviews of Modern Physics*, vol. 73, n. 3, p. 767, 2001.
- Alvarenga, D. et al. Exceptionally narrow-band quantum dot infrared photodetector. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 48, pp. 1360-1366, 2012.
- Antolin, E. et al. Reducing carrier escape in the InAs/GaAs quantum dot intermediate band solar cell. *Journal of Applied Physics*, vol. 108, p. 064513, 2010.
- Babinski, A. et al. Rapid thermal annealing of InAs/GaAs quantum dots under a GaAs proximity cap. *Applied Physics Letters*, vol. 79, p. 2576, 2010.
- Bailey, C. et al. Near 1 V open circuit voltage InAs/GaAs quantum dot solar cells. *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 163105, 2011.
- Boyce, P. et al. Optical properties of bilayer InAs/GaAs quantum dot structures: Influence of strain and surface morphology. *Physics Review B*, vol. 66, p. 075316, 2002.
- Degani, M.; Maialle, M. Numerical calculations of the quantum states. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, vol. 7, p. 454, 2002.
- Eaglesham, D.; Cerullo, M. Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si(100). *Physical Review Letter*, vol. 64, n. 16, p. 1943, 1990.
- Einspruch, N.; Frensley, W., 2014. Quantum dot devices. In: _____ *Heterostructures and Quantum Devices*. San Diego: Academic Press, p. 452.
- Garcia, J. et al. Intermixing and shape changes during the formation of InAs self-assembled quantum dots. *Applied Physics Letters*, vol. 71, pp. 2014-2016, 1997.
- Green, M. et al. *Progress in Photovoltaics*, vol. 25, n. 1, pp. 3-13, 2017.
- Guha, S.; Madhukar, A.; Rajkumar, K. Onset of incoherency and defect introduction in the initial stages of molecular beam epitaxial growth of highly strained $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ on GaAs(100). *Applied Physics Letter*, vol. 57, p. 2110, 1990.
- Hubbard, S. et al. Effect of strain compensation on quantum dot enhanced GaAs solar cells. *Applied Physics Letters*, vol. 92, p. 123512, 2008.
- 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*, vol. 116, pp. 093511 (1-7), 2014.
- Laghumavarapu, R. et al. Improved device performance of InAs/GaAs quantum dot solar cells with GaP strain compensation layers. *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 243115, 2007.
- Landi, S. et al. InAs/InGaAs/InP structures for quantum dot infrared photodetectors. *Physica Status Solidi. C, Current Topics in Solid Sta*, vol. 2, pp. 3171-3174, 2005.
- Luque, A.; Hegedus, S., 2011. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. London: John Wilkey and Sons.
- Luque, A.; Martí, A. Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels. *Physical Review Letters*, vol. 78, pp. 5014-5017, 1997.
- Luque, A.; Martí, A. The intermediate band solar cell: Progress towards the realization of an attractive concept. *Advanced Materials*, vol. 22, p. 160, 2010.
- Luque, A.; Martí, A. Understanding intermediate band solar cells. *Nature Photonics*, vol. 6, pp. 146-152, 2012.
- Micha, D. et al. Influence of the quantum dot capping procedure on the density of defects in InAs/GaAs quantum dot intermediate band solar cells. 32nd European PV Solar Energy Conference and Exhibition (EU-PVSEC). Munich: [s.n.]. 2016.
- Micha, D. N. Estudo de alternativas para minimização de perdas em dispositivos fotovoltaicos de GaAs. Rio de Janeiro: Instituto de Física, UFRJ, 2015.
- Micha, D. N. et al. A proposal for intermediate band solar cells with optimized transition energy - InAs QD / AlGaAs. *Microelectronics Technology and Devices (SBMicro)*. Curitiba, PR, Brazil: [s.n.]. 2013.
- Mourão, R. T. Crescimento e caracterização de materiais e nanoestruturas semicondutores para aplicação em células solares. Rio de Janeiro: Instituto de Física, UFRJ, 2013.
- Nozik, A. J.; Conibeer, G.; Beard, M. C. (Eds.). *Advanced concepts in photovoltaics*. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, vol. 11, 2014.
- Pires, M. P. et al. InAs quantum dots over InGaAs for infrared photodetectors. *Journal of Crystal Growth*, vol. 272, pp. 192-197, 2004.
- Ramiro, I.; ET, A. Wide-bandgap InAs/InGaP quantum-dot intermediate band solar cells. *Journal of Photovoltaics*, vol.5, n. 3, pp. 840-845, 2015.
- Rogalsky, A. Infrared detectors status and trends. *Progress in Quantum Electronics*, vol. 27, pp. 59-210, 2003.

- Ruiz, J. E. et al. Optimization of digital image processing to determine quantum dots' height and density from atomic force microscopy. *Ultramicroscopy*, vol. 184, pp. 234-241, 2017.
- Shockley, W.; Queisser, H. Detailed balance limit of efficiency of pn junction solar cells. *Applied Physics Letters*, vol. 32, n. 3, pp. 510-519, 1961.
- Songmuang, R.; Kiravittaya, S.; Schmidt, O. Shape evolution of InAs quantum dots during overgrowth. *Journal of Crystal Growth*, vol. 249, p. 416, 2003.
- Souza, P. L. et al. Quantum dot structures grown on Al containing quaternary material for infrared photodetection beyond 10- μ m. *Applied Physics Letters*, vol. 90, p. 173510, 2007.
- Wasilewski, Z. R.; Fafard, S.; Mccaffrey, J. P. Size and shape engineering of vertically stacked self-assembled quantum dots. *Journal of Crystal Growth*, vol. 201-202, pp. 1131-1135, 1999.
- Weiner, E. et al. Improving the figures of merit of intermediate band solar cells by controlling the capping procedure of the quantum dots. 43th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC). Portland: [s.n.]. 2016.
- Xie, H. et al. Improved optical properties of InAs quantum dots for intermediate band solar cells by suppression of misfit strain relaxation. *Journal of Applied Physics*, vol. 120, p. 034301, 2016.

DEVELOPMENT OF INTERMEDIATE BAND SOLAR CELLS AT THE SEMICONDUCTOR LABORATORY OF PUC-RIO

Abstract. *Quantum Dot Intermediate Band Solar Cells (QDIBSC) should theoretically reach 63% of conversion efficiency, under concentration and with a specific bandgap energy combination (0.7/1.24/1.94 eV), due to the reduction of transmission losses. In this work, we show results of an investigation of the system produced with InAs quantum dots epitaxially grown on GaAs (1.4 eV) or AlGaAs (1.9 eV) to apply as the active region of a QDIBSC. The most promising system, i.e. the one with AlGaAs, although inefficient, proved to be useful in the optimization of the growth parameters for the quantum dots layers. Quantum dot densities of around 10^{10} cm⁻² were obtained. By switching to the InAs/GaAs system, we have produced devices with the desired absorption of low energy photons. Also, we have worked in the optimization of the growth parameters of the quantum dots' capping layer using the In-flush technique, which allows for a better control of the heights and homogeneity of the nanostructures. In this technique, the quantum dots are partially covered with a barrier material and a thermal annealing is responsible for removing its top. We show that thinner capping layers, down to 3 nm, and higher annealing temperatures, up to 700 °C, lead to enhanced open circuit voltage and, consequently, higher efficiencies than those for the non-optimized structure. We attribute the improved results to the higher homogeneity of the quantum dots' height in each layer and to the inhibition of the formation and propagation of structural defects. The enhancement in open circuit voltage was 65% and in efficiency was 260%. However, the figures of merit of the optimized IBSC are still not larger than those for the reference cell without quantum dots.*

Key words: *Photovoltaic cells, nanotechnology, nanostructures.*