

DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES DE MÚLTIPLAS JUNÇÕES PARA APLICAÇÕES ESPACIAIS NO LABORATÓRIO DE SEMICONDUTORES DA PUC-RIO

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

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

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

Edgard Winter da Costa – edgard@live.no

Victor de Rezende Cunha – vrcbr17@gmail.com

Rudy Kawabata – rudykawa@gmail.com

Luciana Dornnelas – dornnelas@yahoo.com.br

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Laboratório de Semicondutores

Maurício Pamplona Pires – pires@if.ufrj.br

Eliseu Herculano – epherculano@if.ufrj.br

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Física

Naiara Yohanna Klein – naiara@cbpf.br

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Coordenação de Matéria Condensada, Física Aplicada e Nanociências

Universidade Federal Fluminense, Departamento de Ciências Exatas, Biológicas e da Terra

Resumo. *Células solares de múltiplas junções são uma alternativa às tradicionais células simples para aumento da eficiência de conversão de energia por dispositivos fotovoltaicos. Em função de seu elevado custo, elas são utilizadas em aplicações onde o custo não é um limitante primordial. Neste trabalho, apresenta-se a situação atual do desenvolvimento de células solares de junção tripla para aplicações espaciais no Laboratório de Semicondutores da PUC-Rio. Nos estudos relacionados a esse projeto, trabalhamos na otimização das três junções individualmente. O material ativo escolhido para a junção inferior é o germânio, que possui um gap de energia de cerca de 0,7 eV. A junção é produzida por difusão de dopantes tipo n em substrato tipo p. Assim, forma-se a primeira junção. Em seguida, realizamos os estudos da heteroepitaxia de semicondutores do tipo III-V sobre o Ge que é o substrato da estrutura, pois tanto a junção intermediária como a do topo são baseadas em semicondutores III-V. Para a junção intermediária propomos utilizar um conjunto de poços quânticos de InGaAs com barreira de InGaP. Essa estratégia permite o controle do gap de energia efetivo que aparece nessa região por conta do confinamento dos portadores de carga elétrica. A vantagem de utilizar essa abordagem é que não há um material bulk com parâmetro de rede compatível e que apresente o valor ótimo de gap de energia, conforme o calculado teoricamente (1,18 eV). Além disso, é esperado que os materiais utilizados no sistema de poços quânticos apresentem maior resistência à radiação cósmica que os materiais comumente utilizados. Finalmente, o material ativo da junção superior é o InGaP, com um gap de energia de 1,8 eV. A otimização dessa junção passa pelo aumento de sua corrente de curto-circuito, que pode ser um fator limitante para o dispositivo como um todo.*

Palavras-chave: *Células Solares Fotovoltaicas de Múltiplas Junções, Nanotecnologia, Aplicações Espaciais.*

1. INTRODUÇÃO

As células solares de múltiplas junções (CSMJ) detêm o atual recorde mundial de eficiência fotovoltaica, convertendo 46% da energia solar em eletricidade (Green, Emery, *et al.*, 2017). Este feito foi alcançado, em 2016, através de uma parceria entre a empresa francesa Soitec e o *Fraunhofer Institut for Solar Energy Systems*, em Freiburg, na Alemanha, com uma célula de 4 junções submetida ao espectro AM1.5d com um fator de concentração de 297 (sóis). O uso destas células em sistemas com concentração se justifica pelo seu alto custo de produção. A cobertura da área designada para os módulos não é preenchida totalmente com material ativo, mas sim com artefatos ópticos, tais como espelhos e lentes, que focalizam a radiação solar em uma pequena região onde as células, produzidas em tamanho muito menor, são montadas. A redução da área de material ativo torna o sistema mais barato e mais resistente às intempéries climáticas. Após levar todos os fatores construtivos em consideração, um estudo realizado pelo *National Renewable Energy Laboratory*, dos Estados Unidos, aponta que o custo final de módulos completos produzidos com essas células é praticamente o mesmo que para sistemas de captação planos, mesmo para uma produção baixa como a atual de cerca de 100 MW por ano (K., M., *et al.*, 2015). A desvantagem é ter que forçar o sistema a seguir o caminho aparente do sol no céu para garantir o alinhamento perfeito entre o sistema óptico e a célula fotovoltaica. A Fig. 1a ilustra o processo de aproveitamento da energia solar por esse tipo de sistema em uma de suas dimensões espaciais, onde uma lente de Fresnel focaliza a luz que chega em uma área A_0 em uma área A_c preenchida pela célula fotovoltaica.

Outra aplicação conhecida e mais bem estabelecida das CSMJ é a espacial. Como o custo de uma missão espacial é fortemente influenciado pela quantidade de combustível gasto para colocar o sistema fora da órbita terrestre, o peso é um fator decisivo para a escolha dos componentes. Hoje, apesar do preço, a tecnologia mais desenvolvida e que apresenta a menor relação entre o peso e a energia produzida é a da célula solar de junção tripla (CSTJ) produzida com

junções de Ge, (In)GaAs e InGaP com uma eficiência de cerca de 35% submetida ao espectro AM0 sem efeitos de concentração. Nessa tecnologia, os materiais das junções são depositados epitaxialmente em sequência, de forma a gerar uma estrutura monolítica, como na Fig. 1b, o que facilita o seu uso sem a necessidade de montagem de um sistema óptico para integrar as diferentes junções.

Por outro lado, a grande desvantagem das CSMJ monolíticas é a conexão elétrica em série naturalmente produzida pelo empilhamento dos materiais, que limita a corrente elétrica da célula toda pela corrente de valor mais baixo dentre as junções. Um grande desafio desta tecnologia é encontrar uma combinação adequada de materiais que permita aproveitar o espectro solar de forma mais uniforme gerando uma corrente elétrica similar em cada uma das junções. Esta escolha não pode ser arbitrária, uma vez que os materiais são crescidos um sobre o outro. Os materiais devem ter um parâmetro de rede similar, de preferência iguais. Isso evita a formação de defeitos no empilhamento da estrutura. O gráfico da Fig. 2a apresenta os *gaps* de energia dos principais materiais semicondutores em função de seus parâmetros de rede. Com base no que foi discutido anteriormente, a melhor escolha dos materiais é aquela que garanta que os mesmos estejam numa mesma linha vertical neste gráfico.

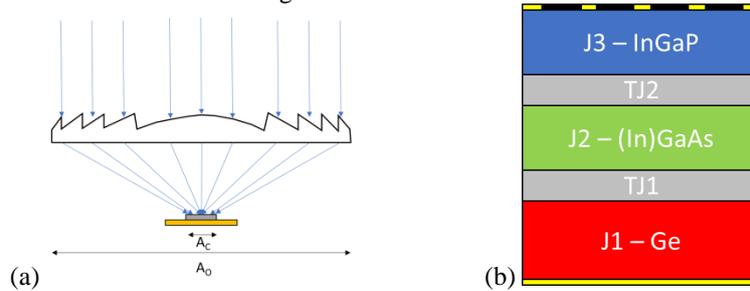


Figura 1: (a) Exemplo de aplicação de uma célula solar em um sistema com concentração. (b) Estrutura simplificada de camadas de uma CSJT padrão para aplicação espacial. J_i são as diferentes junções e TJ_i são os diodos-túnel que as interconectam.

O gráfico da Fig. 2b apresenta um estudo teórico baseado no modelo de balanço detalhado das eficiências limites que podem ser obtidas para diferentes condições de aplicação deste tipo de tecnologia (Nozik, Conibeer e Beard, 2014). As barras coloridas são o resultado deste cálculo para diferentes espectros solares e ao longo do eixo horizontal pode-se observar o resultado para diferentes números de junções. Dentro das barras, estão os valores ótimos dos *gaps* de energia dos materiais que devem compor o dispositivo de forma a atingir a máxima eficiência de conversão para um dado número de junções.

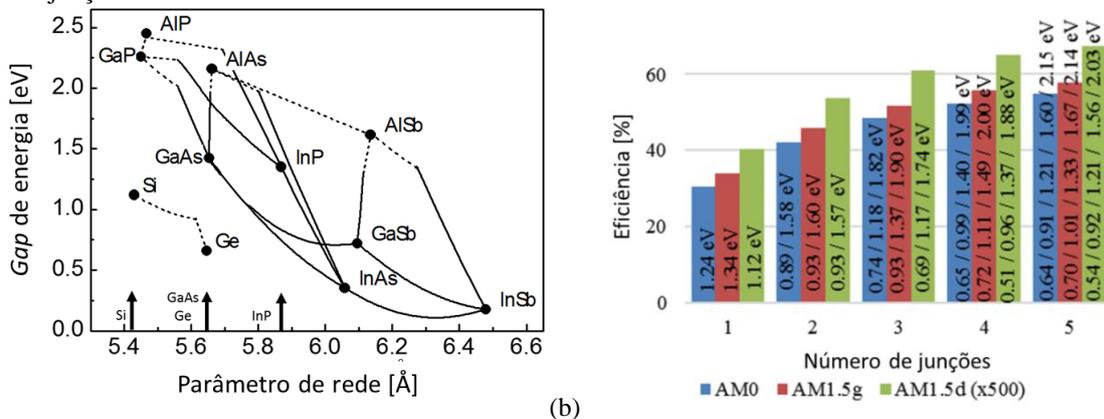


Figura 2:(a) *Gaps* de energia dos principais materiais semicondutores em função de seus parâmetros de rede. As linhas que ligam dois materiais indicam as características das ligas formadas entre eles. (b) Eficiências limites de CSMJ para diferentes números de junções e espectros calculadas através do modelo de balanço detalhado. Os valores que aparecem dentro das barras são os *gaps* de energia ótimos dos materiais que devem compor o dispositivo mais eficiente. O espectro AM1.5d foi utilizado com uma concentração de 500 sóis (Nozik, Conibeer e Beard, 2014).

Ao comparar os materiais utilizados nas CSTJ padrão para aplicações espaciais com os resultados apresentados na Fig. 2b, percebemos que a combinação Ge/(In)GaAs/InGaP que apresenta *gaps* de energia de 0,7/1,4/1,8 eV não satisfaz a condição ótima de operação para esta aplicação, a saber, 0,74/1,18/1,82 eV. A junção que mais destoa em energia do valor ótimo é a junção intermediária, ou a J2. Por este motivo, a célula opera com uma eficiência bem abaixo da ótima de quase 50%.

Há de se considerar, entretanto, que, de acordo com a Fig. 2a, não há material disponível nesta faixa de *gaps* de energia que esteja casado em parâmetro de rede com o Ge, base mecânica e cristalográfica utilizada nas CSJT padrão. Por este motivo, diversas técnicas para solucionar este problema já foram propostas e demonstradas, cada uma com suas vantagens e desvantagens (Nozik, Conibeer e Beard, 2014).

Uma das formas de obter um *gap* de energia efetivo com o valor desejado sem ter que utilizar conceitos tecnológicos muito complexos é através do uso de poços quânticos. Os poços quânticos são estruturas de dimensões

nanoscópicas que, quando inseridos em um material alteram suas propriedades ópticas e optoeletrônicas. No caso das estruturas que estamos considerando neste trabalho, os poços quânticos são produzidos através do crescimento epitaxial de camadas semicondutoras com *gap* de energia menor que as camadas adjacentes, como a camada B indicada na Fig. 3a, o que faz surgir um poço de potencial elétrico para os portadores de carga elétrica no dispositivo. Como esse poço de potencial tem dimensões nanoscópicas, os elétrons e buracos ficam confinados nesta camada em níveis de energia discretos, como ilustrado na Fig. 3b. Desta forma, a transição eletrônica que ocorreria a uma energia E_g no sistema original (sem poço quântico) passa a ocorrer em uma energia efetiva menor E_g' no material B. Como a posição energética dos níveis discretos depende do tamanho do poço, espessura L da camada B, e da combinação dos materiais (que altera a profundidade energética V_{0b} do poço de potencial), E_g' é controlável, podendo ser sintonizado para a aplicação desejada.

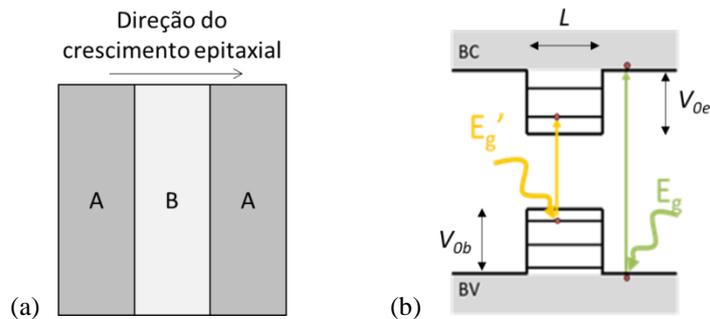


Figura 3: Representação da formação de um poço quântico pelo crescimento epitaxial de camadas de material com *gap* de energia maior – A – ao redor de camada de material com *gap* de energia menor – B. Em (a), vemos a estrutura de camadas e, em (b), a estrutura eletrônica correspondente.

Outra preocupação que se deve ter no espaço são as condições degradantes às quais as células solares estão sujeitas, muito diferentes das da Terra. Por este motivo, os materiais que as compõem devem ser escolhidos de forma a aguentar tais condições, o que faz o tempo de vida útil da célula ser bastante reduzido. O principal fator degradante no espaço é a exposição à radiação cósmica, tais como partículas altamente energéticas, que ao passar pelos materiais da célula deixam rastros de destruição local, provocando defeitos na estrutura interna dos dispositivos. Com o aumento no número de defeitos, as células vão perdendo eficiência e, como resultado, precisam ser substituídas mais frequentemente do que em um sistema terrestre.

Neste trabalho, será apresentada uma proposta de CSTJ para aplicações espaciais produzidas no Laboratório de Semicondutores (LabSem) da PUC-Rio, em uma parceria de instituições do Estado do Rio de Janeiro. As junções são feitas com os seguintes materiais ativos: J1 – Ge, J2 – poços quânticos múltiplos de InGaAs/InGaP e J3 – InGaP. A grande inovação desta estrutura é a utilização dos poços quânticos múltiplos (PQM) no lugar do (In)GaAs na J2, que não apresenta o valor ótimo de *gap* de energia para aplicações espaciais. Além disso, é esperado que essa combinação apresente resistência mecânica maior para as condições espaciais.

Este artigo está organizado da seguinte forma: a Seção 2 apresenta o histórico de experiência com o crescimento dos materiais e a produção de células solares no LabSem; a Seção 3 é dedicada ao projeto da CSTJ, onde cada junção é discutida detalhadamente e os resultados obtidos até o momento são apresentados; a Seção 4 traz as considerações finais acerca do trabalho e as perspectivas futuras.

2. INFRAESTRUTURA PARA O CRESCIMENTO EPITAXIAL DE MATERIAIS SEMICONDUCTORES, PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS NO LABSEM DA PUC-RIO

Estudos sobre crescimento de materiais e dispositivos semicondutores através da técnica *Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy* (MOVPE) vêm sendo realizados no Labsem da PUC-Rio desde a década de 1990 (Ribas, Bellini, *et al.*, 1994; Michaelis, Souza e Yavich, 1997; Yavich, Souza, *et al.*, 1997). Entre os dispositivos estudados estão os moduladores de amplitude (Pires, Yavich e Souza, 1999; Pires, Yavich, *et al.*, 2000; Souza, Pires, *et al.*, 2002), os fotodetectores de infravermelho (Pires, Landi, *et al.*, 2004; Landi, Pires, *et al.*, 2005; Souza, Lopes, *et al.*, 2007; Pennelo, Degani, *et al.*, 2016) e as células solares (Jakomin, Kawabata, *et al.*, 2014; Xie, Prioli, *et al.*, 2016; Micha, Weiner, *et al.*, 2016; Weiner, Micha, *et al.*, 2016), com ênfase na aplicação da nanotecnologia. A produção de células solares para pesquisa visando o aumento de eficiência de conversão foi iniciado em 2010 e, desde então, desenvolveu-se estudos em células solares de junção simples (CSJS), células solares de banda intermediária, e CSMJ, além do estudo de materiais nanoestruturados para aplicação nestes dispositivos, tais como os nanofios e pontos quânticos.

O crescimento epitaxial das amostras semicondutoras do tipo III-V é realizado através da técnica MOVPE em um reator AIXTRON200. Os substratos geralmente utilizados são o GaAs, o InP ou o Ge e têm espessura entre 300 e 450 μm . São utilizados como precursores do crescimento trimetil-gálio (TMGa), trimetil-índio (TMIn) e trimetil-alumínio (TMAI) como fontes de elementos do grupo III e fosfina (PH_3) e arsina (AsH_3) como fontes de elementos do grupo V. Os precursores de elementos dopantes são a silana (SiH_4) para dopagem do tipo *n* em III-V com Si, o dietil-zinco (DEZn) para dopagem do tipo *p* em III-V com Zn, e o brometo de carbono (CBr_4) também para dopagem do tipo *p* em

III-V com C. O reator possui ainda a técnica de caracterização *in-situ* RAS (*Reflectance Anisotropy Spectroscopy*), que permite caracterizar o crescimento em tempo real. Complementando as técnicas de caracterização dos materiais crescidos, temos disponíveis as técnicas de difração de raio-x, de fotoluminescência (PL) e de capacitância-voltagem eletroquímica (ECV). Para a produção dos dispositivos, há uma infraestrutura de processamento fotolitográfico com alinhadora de máscaras, evaporadora de metais, forno para tratamento térmico rápido, dentre outros. Para caracterização dos dispositivos, as técnicas de resposta espectral (SR), curva *IV* no escuro sob iluminação com espectro simulado AM1.5g e AM0 estão disponíveis.

3. O PROJETO DA CÉLULA SOLAR DE JUNÇÃO TRIPLA

No estágio inicial do desenvolvimento, todas as junções são produzidas e otimizadas independentemente. Após haver dispositivos funcionais com os materiais e estrutura de cada junção, a CSTJ será produzida em um único crescimento epitaxial. A estrutura básica de camadas para a fabricação dos dispositivos representativos de cada junção está representada na Fig. 4a e a estrutura final do dispositivo após o processamento na Fig. 4b. Obviamente, os materiais mudam para cada célula. O exemplo ilustrado é para uma CSJS de GaAs.

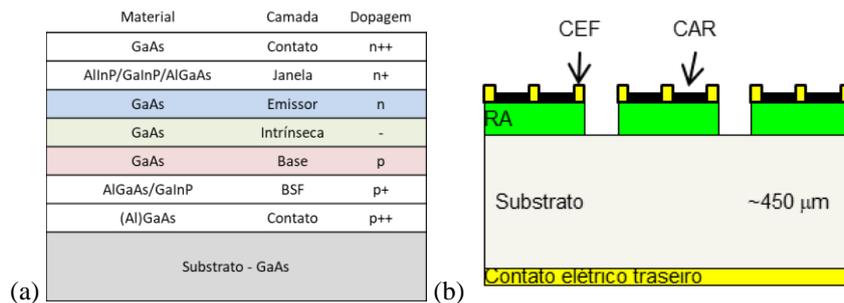


Figura 4: Estrutura de camadas (a) após o crescimento epitaxial dos materiais e (b) do dispositivo após processamento.

As abreviações nas Figs. 4a e 4b se referem a: BSF – *back surface field*, CEF – contato elétrico frontal, CAR – camada anti-reflexiva, RA – região ativa do dispositivo, composta pelas camadas acima do substrato. Durante o processo de otimização, diversos materiais e condições de crescimento são testados para cada camada.

O processo de otimização de cada junção visa atingir figuras de mérito próximas às ideais, já considerando as espessuras das camadas de acordo com a absorção de cada junção. Na Fig. 5, resultados de simulações usando o modelo de balanço detalhado para a CSTJ são apresentados. A curva *IV* individual de cada junção dentro da CSTJ também estão representadas.

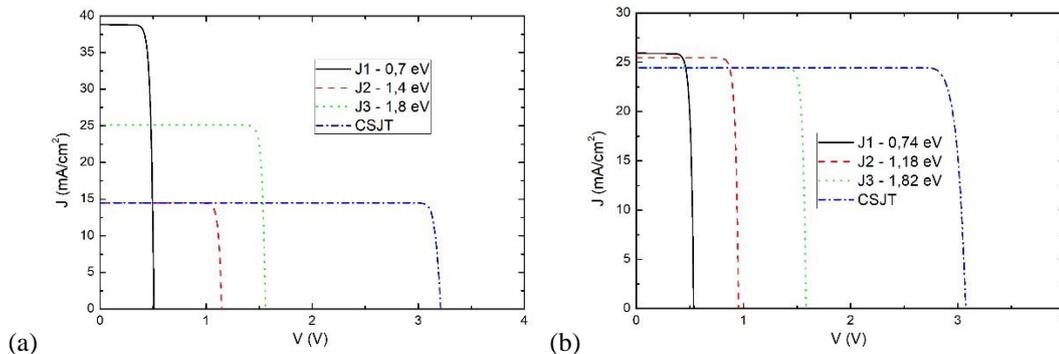


Figura 5: Resultados da simulação computacional de uma CSMJ sob o modelo de balanço detalhado operando sob espectro AM0 para as seguintes configurações: (a) J1 – 0,7 eV, J2 – 1,4 eV e J3 – 1,8 eV e (b) J1 – 0,74 eV, J2 – 1,18 eV e J3 – 1,82 eV.

Na simulação apresentada na Fig. 5a, com valores de *gaps* de energia próximos àqueles correspondentes aos materiais utilizados na CSJT padrão de mercado, isto é, Ge/GaAs/InGaP, pode-se perceber que a junção limitante é a J2, que possui a menor das correntes elétricas. Alterando-se os valores dos *gaps* de energia para os ótimos, conforme apresentado na Fig. 2b, na simulação da Fig. 5b, percebe-se que as correntes elétricas são mais balanceadas e da ordem de 25 mA/cm². Nesse caso específico, a junção que limitou a CSTJ foi a J3. As eficiências de conversão para esses dois sistemas são 32,6% e 50,4%, respectivamente.

3.1 Junção 1 (J1): Ge

A junção de germânio é a terceira junção ativa da CSTJ. Os fótons solares que chegam nela são aqueles que não foram absorvidos nas junções de cima. Sua contribuição para a eficiência do dispositivo está entre 10 e 15 % (Beinik, Galiana, *et al.*, 2010; Friedman e Olson, 2001). Porém, em termos de produção dos materiais, ela é a primeira a ser

formada. A forma mais comum de formação da junção *pn* de Ge é através da difusão de átomos de elementos do grupo V da tabela periódica, tais como o As e o P, em substratos de Ge do tipo *p*. Com o controle da taxa de difusão desses elementos, consegue-se formar uma fina camada do tipo *n* no substrato por compensação de dopagem. Neste trabalho, buscamos realizar o controle da formação da junção através do crescimento epitaxial de uma camada de semiconductor III-V, também chamada de camada de nucleação, em substrato de Ge tipo *p*. Nesta situação, os elementos do grupo V da camada crescida tendem a difundir para o substrato. Em geral, utiliza-se o GaAs e/ou InGaP nessa camada. Pelo fato do As difundir mais profundamente no Ge do que o P (Brotzmann e Bracht, 2008), normalmente utiliza-se o InGaP como camada de nucleação para obter uma junção fina no substrato e aumentar a fotocorrente produzida (Galiana, Rey-Stole, *et al.*, 2011).

Entretanto, o crescimento de materiais semicondutores do tipo III-V sobre os do grupo IV não é simples. Os desafios se concentram na formação de uma interface livre de defeitos no início da heteroepitaxia e no controle da interdifusão de elementos entre as camadas ao longo do processo. Um dos defeitos mais comuns a serem evitados é a formação de domínios anti-fase (APD, *antiphase domains*) que se comportam como centros de recombinação não-radiativa e causam uma maior rugosidade na superfície (Galiana, Rey-Stole, *et al.*, 2011). Tanto os elementos do grupo IV quanto os III-V se cristalizam numa estrutura em que a célula unitária é formada por duas sub-redes cúbicas de face centrada que se interpenetram (Fig. 6). O que as difere é que no caso do grupo IV todos os sítios são ocupados pelo mesmo tipo de átomo (estrutura tipo diamante da Fig. 6a), enquanto nos materiais III-V uma sub-rede é ocupada por átomos do grupo III e a outra do V (estrutura tipo *zincblende* da Fig. 6b).

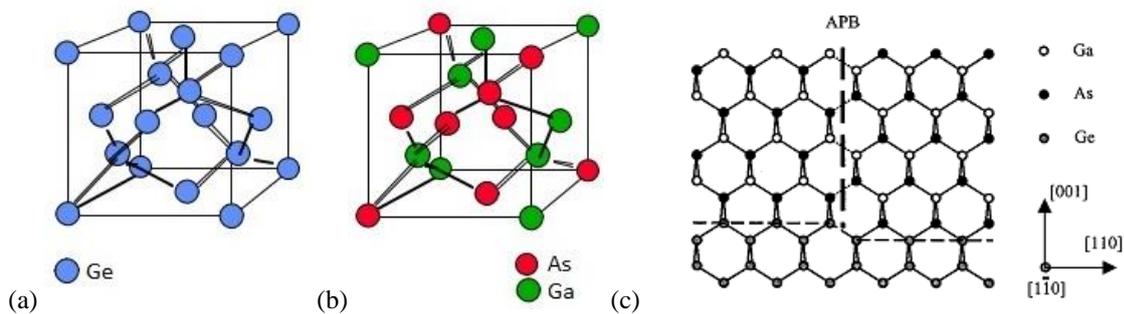


Figura 6: Estruturas cristalinas de (a) Ge (tipo diamante) e (b) GaAs (tipo *zincblende*). Em (c), vê-se a representação da formação dos APD no crescimento de GaAs sobre Ge devido a um degrau de uma camada atômica de altura na superfície do substrato. APB é o limite onde os APD ocorrem (Ting e Fitzgerald, 2000).

A formação dos APD está esquematizada na Fig. 6c. Quando há, na superfície do substrato (grupo IV) um número ímpar de degraus de camadas atômicas em altura, como representado com as linhas tracejadas horizontais, haverá ligação entre elementos do grupo III ou do grupo V entre si. Quando isso ocorre, esse defeito de formação se propaga para as camadas superiores, como representado ao longo da linha tracejada vertical.

É apontado na literatura que as condições de pré-nucleação e de nucleação do material semiconductor do grupo III-V sobre o do grupo IV são de extrema importância para que se evite a formação de defeitos e para que se tenha um material de domínio único. Também é conhecido que a orientação do substrato pode favorecer o aparecimento de um número par de degraus de camadas atômicas, o que eliminaria a formação de APD (Ting e Fitzgerald, 2000; Lazzarini, Nasi, *et al.*, 2001).

No presente estudo, substratos de Ge do tipo *p* com $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, com orientação $\langle 100 \rangle$ com inclinação de 2° para $\langle 111 \rangle$ e espessura de $320 \mu\text{m}$ foram utilizados. Diversas condições de pré-nucleação e nucleação foram testadas, tais como o tempo e a temperatura de tratamento térmico do substrato antes e durante o crescimento, a razão dos fluxos entre os elementos dos grupos V/III, os fluxos e as taxas de crescimento.

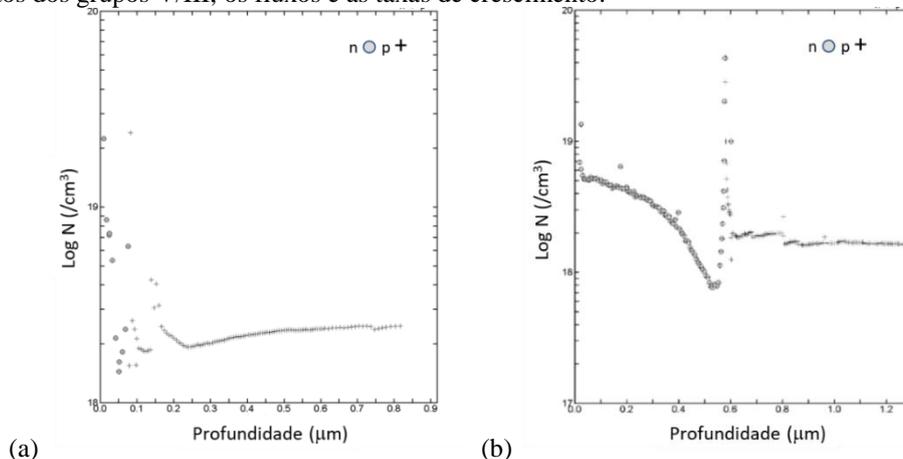


Figura 7: Medida de densidade de portadores de cargas em função da profundidade das amostras (a) NR586 e (b) NR666. Círculos preenchidos representam o nível de dopagem do tipo *n* enquanto cruzes se referem à dopagem tipo *p*.

Neste artigo, apresentam-se alguns resultados a respeito do crescimento para apenas duas amostras, apesar de diversas outras terem sido testadas. Na amostra NR586, foi realizado um tratamento térmico do substrato a 650°C durante 9 minutos sob exposição somente a hidrogênio e, após, 2 minutos com fosfina. Logo após, foi realizado o crescimento de 300 nm de InGaP não dopado a 600°C. Na amostra NR666, o tratamento térmico do substrato foi realizado a 720°C por 30 minutos com hidrogênio e, após, por 1 minuto com arsina. Em seguida, foi crescida uma camada de 300 nm de GaAs não dopado a 675 °C.

Na Fig. 7, é possível ver o perfil de dopagens em função da profundidade obtido por ECV nas duas amostras. Nestas duas figuras, os círculos representam o nível da dopagem do tipo *n* e as cruces o nível de dopagem do tipo *p*. Geralmente, nesta medida, as interfaces entre regiões com dopagens distintas são marcadas por uma mudança abrupta nos valores de dopagem, que não são reais.

Os dois resultados apontam para o sucesso na formação de uma junção *pn* no substrato de Ge. Além disso, percebe-se a difusão mais pronunciada na amostra com GaAs em relação àquela com InGaP, como esperado. Porém, o primeiro resultado nos deixa em dúvida sobre o real comprimento da difusão, haja visto que a junção parece se encontrar ainda na região do material III-V.

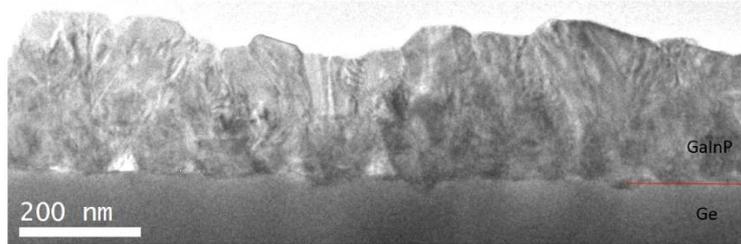


Figura 8: Imagem de TEM da interface da camada crescida de InGaP e o substrato de Ge.

Para caracterizar a qualidade da heterointerface crescida, imagens de TEM na amostra NR586 foram obtidas. Uma delas é apresentada na Fig. 8, onde se pode perceber uma interface rugosa entre a camada de InGaP e o substrato de Ge e uma estrutura cristalina extremamente defeituosa do material crescida.

Até o presente momento, estes são os resultados da pesquisa da produção da J1. A continuidade do estudo da formação de uma heteroestrutura de InGaP ou GaAs sobre Ge será realizada com outras variações das condições de crescimento.

3.2 Junção 2 (J2): Poços quânticos de InGaAs/InGaP

Conforme apresentado na introdução, a estratégia adotada para atingir o *gap* de energia que proporciona a máxima eficiência de conversão em uma CSTJ, a saber 1,18 eV para espectro AM0, é através do uso de PQM na região ativa da J2. No entanto, encontrar uma configuração de PQM onde os materiais utilizados possuem parâmetros de rede compatíveis com os do substrato e que atinja o *gap* efetivo desejado não é uma tarefa simples. Uma alternativa é o uso da técnica de compensação de tensão, onde se utiliza materiais que apresentam tensão mecânica em sentidos inversos em relação ao substrato, ou seja, um que se comprime e outro que se distende, e espessuras específicas para a camada de poço quântico (PQ) e da barreira. Dessa forma, é possível aliviar a tensão ao longo da estrutura, levando a camadas livres de defeitos e com a configuração energética desejada.

Simulações computacionais. O *gap* de energia efetivo de um sistema de PQ é definido como a diferença de energia entre os estados fundamentais de elétrons e buracos. Neste trabalho, usamos o *software* Nextnano para resolver a equação de Schrödinger do sistema por meio da aproximação de massa efetiva (Birner, Zibold, *et al.*, 2007). Além das energias, o programa gera diversos outros resultados como as funções de onda e as forças de oscilador das transições energéticas.

Utilizamos como materiais o $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ para o poço, que possui um parâmetro de rede maior e *gap* de energia menor que os do GaAs e o $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{P}$ para a barreira que possui propriedades inversas. A estrutura poço/barreira de espessuras L_w e L_b , respectivamente, é repetida 10 vezes para formar o sistema de PQM. As composições das ligas, ou seja, x e y , que alteram os *gaps* de energia e, conseqüentemente, os parâmetros de rede a_w e a_b dos materiais do poço e da barreira, respectivamente, são parâmetros de entrada importantes para a simulação. No entanto, a escolha desses parâmetros não é completamente arbitrária, pois a compensação de tensão é desejada. O sistema de PQM tem um parâmetro de rede médio $\langle a \rangle$ conforme definido na Equação 1 (Ekins-Daukes, 2001).

$$\langle a \rangle = \frac{a_w E_w + a_b E_b}{L_w + L_b} \quad (1)$$

Quando comparado ao parâmetro de rede do substrato, a_s , este sistema possui uma tensão média $\langle f \rangle$, como mostrado na Equação 2.

$$\langle f \rangle = \frac{\langle a \rangle - a_s}{a_s} \quad (2)$$

Nas simulações realizadas, mantivemos $\langle f \rangle = 0$ em referência ao substrato de GaAs como vínculo entre os parâmetros. A equação de interpolação para obter a_w e a_b foi extraída da Ref. (Vurgaftman e Meyer, 2001). Então, ao fixar valores específicos para L_b , determinamos uma relação específica entre a_b , a_w e L_w , de acordo com as equações 1 e 2. Ao mudar duas das últimas variáveis na simulação, o conjunto das quatro variáveis do sistema fica definido e foram reunidas informações suficientes para mapear a energia efetiva do *gap* de energia como uma função desses parâmetros de entrada.

Na Fig. 9, três mapas de cores são apresentados representando o *gap* de energia efetivo do sistema estudado como função da espessura L_w e da fração molar x do material do PQ para (a) $L_b = 10$ nm, (b) $L_b = 15$ nm e (c) $L_b = 20$ nm.

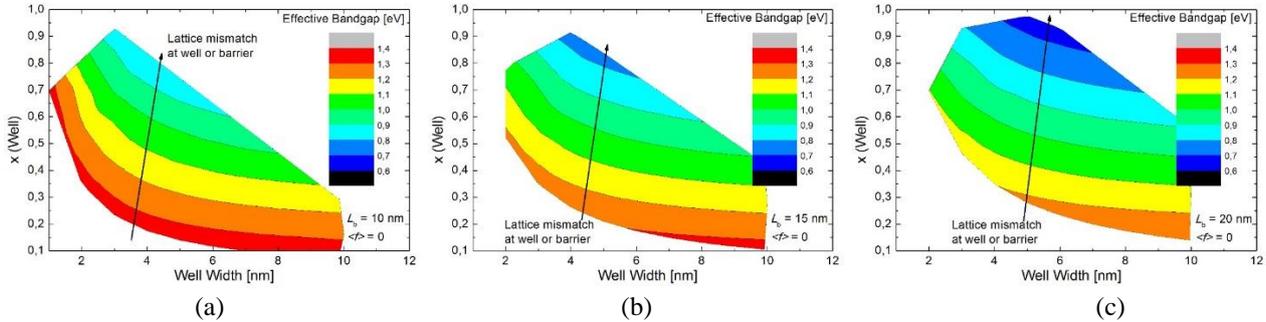


Figura 9: Mapas de cores do *gap* de energia efetivo no sistema de PQM de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} / \text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{P}$ em função da espessura L_w e da composição x do material do PQ para (a) $L_b = 10$ nm, (b) $L_b = 15$ nm e (c) $L_b = 20$ nm. A seta indica o sentido de crescimento do descasamento entre os materiais do poço e da barreira individualmente em relação ao substrato.

Como apresentado na Fig. 9, o sistema proposto apresenta as energias de transição em um intervalo que varia de 0,7 eV a 1,3 eV, dependendo da configuração. Em geral, quanto menor a espessura da barreira ou do poço, maior o *gap* de energia efetivo. Por outro lado, quanto maior x , menor o *gap* de energia efetivo. Essas duas variáveis são combinadas de forma a eliminar a tensão média no sistema de PQM. No entanto, a tensão acumulada em cada camada individual durante sua deposição, cujo crescimento é indicado pelas setas nas figuras, é um parâmetro fundamental a ser levado em conta, pois, sem a compensação, que só se dá efetivamente após o crescimento da(s) camada(s) superior(es), pode haver a formação de discordâncias, que ocorre quando a espessura crítica do material tensionado é excedida.

É possível perceber que o *gap* de energia efetivo pretendido, 1,18 eV, pode ser obtido com os três valores de L_b , porém para configurações de parâmetros diferentes. Um outro critério importante a se levar em consideração é a extração dos elétrons e dos buracos dos poços de potencial formados nas bandas de condução e de valência dos PQ, cuja maximização resultará em um aumento na corrente e na tensão extraídas do sistema. Os dois principais mecanismos de extração são a emissão termiônica dos portadores dos estados ligados nos PQ para o contínuo de energias da banda de condução e o tunelamento direto entre as camadas de PQ. Para analisar com mais detalhes a viabilidade desses processos, nos referimos à Fig. 10, que mostra exemplos de resultados das simulações para duas combinações específicas de parâmetros, tais como os contornos das bandas de condução e de valência (curvas sólidas pretas) e os níveis de energia e funções de onda (limitados a 5 para cada banda) para elétrons na banda de condução (linhas sólidas vermelhas) e para buracos na banda de valência (linhas sólidas azuis).

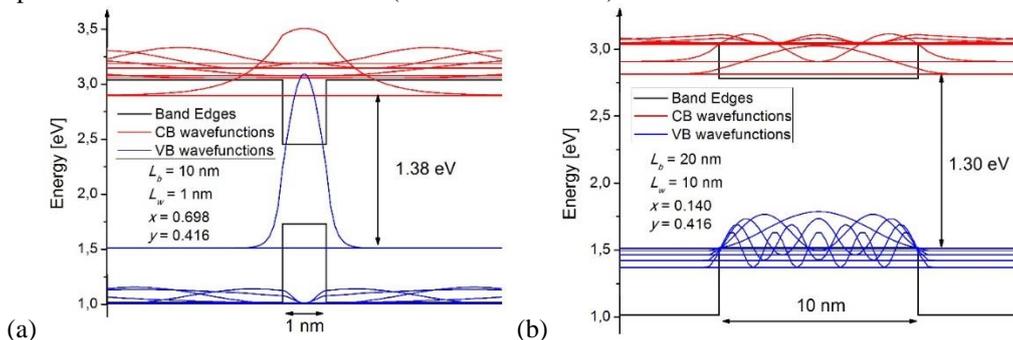


Figura 10: Diagrama de bandas de energia, níveis de energia (5 para cada banda) e funções de onda para algumas escolhas particulares de E_w , E_b , x e y , ou seja: (a) 1 nm, 10 nm, 0,698, e 0,416; (b) 10 nm, 20 nm, 0,140, e 0,416.

A probabilidade de emissão termiônica aumenta à medida que a energia necessária para que os elétrons atinjam o contínuo diminui. Um grande número de estados ligados também contribui para esse mecanismo, pois os portadores têm um caminho sequencial para saltar para a barreira. No caso da Fig. 10a, com $L_b = 10$ nm, $L_w = 1$ nm, $x = 0,698$ e $y = 0,416$, onde há apenas um estado ligado em cada banda, a energia de ativação para extração de buracos é de cerca de 500 meV, o que é muito alto, enquanto que para elétrons é apenas 150 meV. À medida que o PQ é alargado, como no exemplo da Fig. 10b, onde $L_b = 20$ nm, $L_w = 10$ nm, $x = 0,140$ e $y = 0,416$, mais estados ligados aparecem e vão se aproximando dos topos das barreiras de energia e o processo termiônico é facilitado. Além disso, a probabilidade de

tunelamento entre os poços aumenta quando a espessura da barreira é menor. Dessa forma, a escolha de poços mais largos e barreiras mais finas é justificada para os sistemas de PQM.

Uso do sistema de PQ InGaAs/InGaP em CSMJ. Devido à possibilidade de sintonizar o *gap* de energia efetivo no sistema de PQM de InGaAs/InGaP entre 0,7 e 1,3 eV alterando apenas seus parâmetros estruturais, é possível generalizar sua aplicação para CSMJ com um número maior de junções. Utilizando os resultados teóricos apresentados na Fig. 2b para os valores ótimos de *gaps* de energia a serem utilizados em uma MJSC para diferentes aplicações, de acordo com o espectro escolhido, determinamos os parâmetros específicos do sistema a serem utilizados em dispositivos com um número variável de junções. As diversas configurações obtidas são apresentadas na tabela 1, onde a primeira coluna mostra o número total de junções no dispositivo, a segunda especifica o espectro a ser considerado na aplicação, a terceira mostra em qual das junções intermediárias o sistema pode ser usado com os respectivas *gaps* de energia mostrados entre parênteses e, finalmente, as duas últimas colunas mostram as melhores escolhas de L_w , L_b , x e y , baseadas nas simulações e no processo de escolha discutido anteriormente. Os valores marcados em vermelho correspondem aos casos em que a espessura do PQ excede a espessura crítica para o sistema InGaAs/GaAs tensionado (Toprasertpong, Fujii, *et al.*, 2016) e, por isso, inviabilizam, na prática, as configurações propostas.

Tabela 1: Parâmetros estruturais dos sistemas de PQM de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} / \text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{P}$ que levam a *gaps* de energia efetivos que coincidem com os ótimos para CSMJ considerando um número variável de junções e espectros solares.

Junções	Espectro	Junção (<i>gap</i> –eV)	L_w / L_b [nm]	x / y	Junções	Espectro	Junção (<i>gap</i> –eV)	L_w / L_b [nm]	x / y
1	AM0	1 st (1.24)	6 / 10	0.25 / 0.35	4	AM0	2 nd (0.99)	9 / 15	0.46 / 0.21
	AM1.5d (x500)	1 st (1.12)	9 / 10	0.32 / 0.21		AM1.5g	1 st (0.72)	7 / 20	0.80 / 0.21
2	AM0	1 st (0.89)	7 / 15	0.59 / 0.21			2 nd (1.11)	9 / 10	0.32 / 0.21
	AM1.5g	1 st (0.93)	8 / 15	0.53 / 0.21		AM1.5d (x500)	2 nd (0.96)	8 / 15	0.53 / 0.21
	AM1.5d (x500)	1 st (0.93)	8 / 15	0.53 / 0.21	5	AM0	2 nd (0.91)	8 / 15	0.55 / 0.21
3	AM0	1 st (0.74)	7 / 20	0.79 / 0.21			3 rd (1.21)	9 / 10	0.23 / 0.28
		2 nd (1.18)	9 / 10	0.27 / 0.25		AM1.5g	1 st (0.70)	7 / 20	0.85 / 0.21
	AM1.5g	1 st (0.93)	8 / 15	0.53 / 0.21			2 nd (1.01)	9 / 15	0.46 / 0.21
	AM1.5d (x500)	1 st (0.69)	7 / 20	0.85 / 0.21			3 rd (1.33)	9 / 10	0.12 / 0.38
2 nd (1.17)		10 / 10	0.28 / 0.25	AM1.5d (x500)		2 nd (0.92)	8 / 15	0.54 / 0.21	
						3 rd (1.21)	9 / 10	0.23 / 0.28	

Produção dos materiais. Por fim, a escolha específica para a aplicação discutida neste trabalho é a combinação: $L_w = 9\text{nm}$, $L_b = 10\text{nm}$, $x = 0,27$ e $y = 0,25$. Cabe ressaltar que os sistemas de PQM já começaram a ser produzidos no LabSem em substratos de GaAs. Por ora, amostras de calibração intermediárias estão sendo crescidas onde se vai aumentando lentamente o valor de x enquanto se reduz o valor de y . O valor máximo de x que conseguimos atingir com a estrutura simples proposta é 0,10. Acima desse valor, as amostras começam a apresentar superfícies rugosas, o que aponta para o relaxamento da tensão na estrutura com a consequente formação de defeitos. Uma estratégia para alcançar valores maiores de x é inserir camadas aliviadoras de tensão entre os materiais do poço e da barreira. Estudos teóricos e experimentais estão sendo realizados nessa direção.

3.3 Junção 3 (J3): InGaP

De acordo com a Fig. 2b, o *gap* de energia ideal para a J3em uma CSMJ operando em AM0 é de 1.8 eV. O $\text{In}_{0,49}\text{Ga}_{0,51}\text{P}$ é uma liga semicondutora que apresenta um *gap* de energia muito próximo desse valor, aproximadamente 1.84 eV, com um parâmetro de rede compatível com os do GaAs e do Ge. É conhecido que o *gap* de energia deste material possui uma variação de cerca de 0,1 eV relacionada ao ordenamento dos átomos do grupo III na estrutura cristalina, que depende fortemente dos parâmetros do crescimento epitaxial (Takamoto, Kaneiwa, *et al.*, 2005). Outra característica desse material que justifica sua utilização em aplicações espaciais é sua grande resistência a radiação cósmica quando comparado ao GaAs, por exemplo, o que prolonga sua vida útil (Takamoto, Kaneiwa, *et al.*, 2005; Yamaguchi, Okuda, *et al.*, 1997).

Simulações computacionais. O processo de otimização do dispositivo de InGaP sob espectro AM0 foi realizado com o *software* COMSOL *Multiphysics* que possui um módulo de cálculo de semicondutores que resolve as equações de Poisson e de continuidade para correntes de deriva e difusão de elétrons e buracos usando o método dos elementos finitos. O processo de otimização requer a combinação certa de parâmetros dos materiais. Neste trabalho, utilizamos a Ref. (Vurgaftman e Meyer, 2001) para extrair os dados. A Fig. 11 apresenta resultados desse processo, onde uma das configurações não-otimizadas (Fig. 11a) testada é apresentada ao lado da configuração final (Fig. 11b). A tabela 2 reúne as figuras de mérito obtidas para essas configurações.

Contact		$n = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
AlGaInP	20 nm	$n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
InGaP	80 nm	$n = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
InGaP	750 nm	$p = 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
InGaP	300 nm	$p = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
AlGaInP	30 nm	$p = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
GaAs	300 nm	$p = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

Contato		$n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
AlGaInP	20 nm	$n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
GaInP	120 nm	$n = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
GaInP	850 nm	$p = 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
AlGaInP	30 nm	$p = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
GaAs	300 nm	$p = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

Figura 11: Dois exemplo de configurações da estrutura de camadas para a célula solar de InGaP: (a) não otimizada e (b) otimizada.

Tabela 2: Figuras de mérito obtidas através de simulação para as duas configurações apresentadas na Fig. 11 sob espectro solar AM0.

Configuração	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF (%)	η (%)
A	15,96	1,39	90,2	17,21
B	23,06	1,54	87,0	26,52

De acordo com o gráfico da Fig. 5b, a J_{SC} otimizada para a CSTJ é de cerca de 25 mA/cm². Com a estrutura otimizada encontrada, chegamos bem perto deste valor. Desta forma, estamos prontos a produzir os dispositivos e caracterizá-los antes da implementação na CSTJ.

Em paralelo à simulação, o processo de calibração do crescimento epitaxial dos materiais para atingir as composições corretas nas ligas e as espessuras e níveis de dopagem de cada material está sendo realizado.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

O desenvolvimento das CSTJ para aplicações espaciais no LabSem está em curso. Além das simulações computacionais, já estamos realizando o crescimento epitaxial das estruturas buscando os resultados ótimos obtidos até agora com os *softwares*.

A junção de germânio é a mais trabalhosa de produzir, uma vez que, além da formação da junção *pn* no substrato, é necessário reunir as condições de crescimento ideais para uma heteroepitaxia livre de defeitos. Atualmente, obtivemos bons resultados na difusão de As e P no substrato de Ge tipo *p*, mas, infelizmente, a estrutura está repleta de defeitos. Para melhorar essa condição, estamos adquirindo novos substratos com a direção cristalográfica mais adequada para a realização de uma heteroepitaxia de melhor qualidade.

Para os materiais da junção intermediária com poços quânticos múltiplos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{P}$, realizamos simulações computacionais e obtivemos a estrutura ótima para CSMJ para aplicações espaciais em dispositivos com números diferentes de junções (simuladas até 5). Mostramos que é possível sintonizar o *gap* de energia efetivo entre 0,7 e 1,3 eV com a compensação da tensão mecânica da estrutura e, com isso, o sistema pode ser utilizado em CSMJ com 3, 4 e 5 junções. Para a CSTJ, a estrutura ótima é aquela que apresenta espessura do poço de 9 nm, espessura da barreira de 10 nm, $x = 0,27$ e $y = 0,25$. O crescimento epitaxial das estruturas já foi iniciado, onde já conseguimos atingir $x = 0,10$ no material do poço. Estruturas mais complexas com camadas intermediárias para aliviar a tensão mecânica na estrutura estão sendo estudadas.

Por fim, simulações computacionais para a estrutura da junção do topo de InGaP foram realizadas e a melhor estrutura obtida até agora foi apresentada. A corrente de curto-circuito dessa configuração é bem próxima à ótima para a CSTJ. A calibração do crescimento epitaxial dos materiais para compor essa junção já foi realizada. Assim, estamos prontos para a fabricação da célula do topo.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro das agências de fomento brasileiras CNPq, FAPERJ, FINEP e CAPES. Daniel Micha agradece a bolsa de pós-doutorado júnior do CNPq (400038/2017-0) para atuar nesse projeto.

REFERÊNCIAS

- Beinik, I. et al. Journal of Vacuum Science and Technology B, 2010. C5G5-C5G10.
- Birner, S. et al. Nnextnano: General Purpose 3-D Simulations. IEEE Transactions on Electron Devices, 2007. 2137-2142.
- Brotzmann, S.; Bracht, H. Intrinsic and extrinsic diffusion of phosphorus, arsenic, and antimony in germanium. Journal of Applied Physics, 103, 2008. 033508.
- Ekins-Daukes, N. Strained and strain-balanced quantum well devices for high-efficiency tandem solar cells. Solar Energy Materials & Solar Cells, 68, 2001. 71-87.
- Friedman, D.; Olson, J. Progress in Photovoltaics, 9, n. 3, 2001. 179-189.
- Galiana, V. et al. Solar Energy Materials and Solar Cells, 95, 2011. 1949-1954.

- Green, M. et al. Progress in Photovoltaics, v. 25, n. 1, p. 3-13, 2017.
- Jakomin, R. et al. InAs quantum dot growth on Al_xGa_{1-2x}As by metalorganic vapor phase epitaxy for intermediate band solar cells. Journal of Applied Physics, v. 116, p. 093511 (1-7), 2014.
- K., A. W. H. et al. A bottom-up cost analysis of a high concentration PV module. 11th International Conference on Concentrator Photovoltaic Systems. Aix-le-Bains, France: [s.n.]. 2015.
- Landi, S. et al. InAs/InGaAs/InP structures for quantum dot infrared photodetectors. Physica Status Solidi. C, Current Topics in Solid Sta, 2, 2005. 3171-3174.
- Lazzarini, L. et al. Micron, 31, 2001. 217-222.
- 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.
- Michaelis, J. S.; Souza, P. L.; Yavich, B. Optical Investigation of Interdiffusion in Narrow GaAs/AlGaAs Quantum Wells. Brazilian Journal of Physics, 27A, 1997. 173-176.
- Nozik, A. J.; Conibeer, G.; Beard, M. C. (Eds.). Advanced concepts in photovoltaics. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, v. 11, 2014.
- Pennelo, G. M. et al. Exploring parity anomaly for dual peak infrared photodetection. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1, 2016. 1.
- Pires, M. P. et al. On the optimization of InGaAs-InAlAs quantum-well structures for electroabsorption modulators. Journal of Lightwave Technology, 18, 2000. 598-603.
- Pires, M. P. et al. InAs quantum dots over InGaAs for infrared photodetectors. Journal of Crystal Growth, 272, 2004. 192-197.
- Pires, M. P.; Yavich, B.; Souza, P. L. Chirp dependence in InGaAs/InAlAs multiple quantum well electro-absorptive modulators near polarization independent conditions. Applied Physics Letter, 75, 1999. 271-273.
- Ribas, P. R. et al. Effects of high energy radiation on group III-V compound semiconductors. Materials Science And Engineering B, 28, 1994. 465-468.
- Souza, P. L. et al. Amplitude modulators based on the Stark effect. Microelectronics (Luton), 33, 2002. 341-348.
- Souza, P. L. et al. Quantum dot structures grown on Al containing quaternary material for infrared photodetection beyond 10- μ m. Applied Physics Letters, 90, 2007. 173510.
- Takamoto, T. et al. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 13, 2005. 495-511.
- Ting, S.; Fitzgerald, E. Journal of Applied Physics, 87, 2000. 618.
- Toprasertpong, K. et al. Absorption threshold extended to 1.15 eV using InGaAs/GaAsP quantum wells for over-50%-efficient lattice-matched quad-junction solar cells. Progress in Photovoltaics, 24, 2016. 533-542.
- Vurgaftman, I.; Meyer, J. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. Journal of Applied Physics, 89, n. 11, 2001. 5815-5875.
- 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, v. 120, p. 034301, 2016.
- Yamaguchi, M. et al. Applied Physics Letters, 70, 1997. 1566.
- Yavich, B. et al. Photoluminescence and Mobility of Single and Periodically Si delta doped InP Grown by LP-MVPE. Brazilian Journal of Physics, 27A, 1997. 189-193.

DEVELOPMENT OF MULTI-JUNCTION SOLAR CELLS FOR SPATIAL APPLICATIONS AT THE SEMICONDUCTOR LABORATORY OF PUC-RIO

Abstract. *Multijunction solar cells are an alternative to the traditional simple junction solar cells to increase the conversion efficiency of photovoltaic devices. As they are expensive and have a complex production process, there are few viable applications for such devices. In this work, we present the current status of development of triple junction solar cells for spatial applications at Laboratório de Semicondutores, in PUC-Rio. We report results on the optimization of the three junctions individually. The active material for the bottom junction is germanium, with a bandgap energy of 0.7 eV. This junction is produced by diffusion of type n dopants in p type substrates. Moreover, since the second and third cells are based on III-V semiconductors, we have investigated the heteroepitaxy of III-V semiconductors on Ge substrates. For the second solar cell we propose to use a set of InGaAs/InGaP multiple quantum wells. This approach allows for the control of the effective bandgap energy. The advantage of this approach is that there is no bulk material with a compatible lattice parameter that has a bandgap energy that matches the theoretical optimum value (1,18 eV). Furthermore, it is expected that the proposed materials for the quantum well system show a higher cosmic radiation resistance than the ones commonly used. Finally, the active material of the top junction is InGaP, with a bandgap energy of 1,8 eV. The optimization of this junction emphasizes the improvement of the short circuit current, which can be a limiting factor to the whole device.*

Key words: *Multijunction Solar Cells, Nanotechnology, Spatial Applications of Photovoltaics.*