

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**OTIMIZANDO A EFICIÊNCIA DE CÉLULAS
SOLARES BASEADAS EM NANOESTRUTURAS
SEMICONDUCTORAS QUATERNÁRIAS.**

Diana Maria Navroski Thomen

Orientador: Dr. Marcio Daldin Teodoro
Co-Orientador: Dr. J. Benito Alén Millán

São Carlos, SP
16 de Maio de 2020

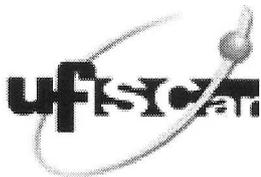
Diana Maria Navroski Thomen

**OTIMIZANDO A EFICIÊNCIA DE CÉLULAS
SOLARES BASEADAS EM NANOESTRUTURAS
SEMICONDUCTORAS QUATERNÁRIAS.**

Dissertação submetida ao programa
de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal de São Carlos
como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Daldin Teodoro

São Carlos, SP
16 de Maio de 2020



Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Diana Maria Navroski Thomen, realizada em 28/02/2020:

Prof. Dr. Márcio Daldin Teodoro
UFSCar

Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes
UNESP

Prof. Dr. Ariano de Giovanni Rodrigues
UFSCar

Dedico este trabalho ao meus pais, que sempre me incentivaram a buscar o melhor de mim.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a todas as pessoas que me ajudaram de alguma forma na realização deste trabalho. Aos meus pais que sempre estiveram do meu lado, me apoiando de todas as formas possíveis. Aos meus colegas do Grupo de Nanoestruturas Semicondutoras, que sempre me ajudaram com questões práticas ou físicas relacionadas ao trabalho. Ao meu orientador Prof. Dr. Márcio Daldin Teodoro, que me acolheu em seu grupo de pesquisa, e que apesar dos meus atrasos em alguns prazos, sempre confiou em mim. Ao Dr. J. Benito Alén Millán, que nos cedeu a oportunidade de trabalhar com estas amostras, além de nos auxiliar durante todo o trabalho. Ao instituto de micro y nanotecnología, o qual tive a oportunidade de visitar e trabalhar por duas vezes durante a realização do trabalho, sendo muito bem recebida. Também gostaria de agradecer aos demais professores e amigos que estiveram presentes nesta jornada de dois anos. Por fim, gostaria de agradecer às agências de fomento Capes, FAPESP e sobretudo a CNPq, pelo auxílio financeiro, sem o qual a realização deste trabalho não seria possível.

Resumo

Células Solares compostas por materiais semicondutores com energias de *gap* e estruturas diferentes, comumente conhecidas como Multijunção, vem sendo as recordistas de eficiência na conversão de energia solar para elétrica nos últimos anos. Contudo, o custo unido à dificuldade de produção destas células ainda é uma barreira a ser superada para implementação em larga escala diante dos dispositivos tradicionais baseados em Silício. Uma forma de torná-los mais atrativos é melhorar ainda mais sua eficiência através do uso dos materiais e das condições de fabricação apropriadas. Neste sentido, este trabalho propõem a otimização das células solares de Multijunção através do crescimento de super-redes compostas por ligas ternárias de GaAsSb/GaAsN e com diferentes espessuras de período, além de uma amostra, composta por GaAs/GaAsN, utilizada como referência para as demais. As caracterizações ópticas foram realizadas a partir de análises de fotoluminescência (PL) e fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL). Observou-se que as amostras com maior largura de período possuem melhor qualidade cristalina além de apresentarem maior tempo de recombinação óptica, em que o *gap* de energia do material também pode ser ajustado variando a largura do período das super-redes. Os tempo de decaimento médio foram avaliados, onde observou-se que variam da ordem de dezenas de nanosegundos até centenas de picosegundos de acordo com a região espectral de emissão óptica. Os resultados de fotoluminescência demonstraram que as super-redes estudadas são todas do tipo-II, que vislumbram a aplicação destas nanoestruturas em áreas como células solares de alta eficiência.

Abstract

Solar cells composed of semiconductor materials with *gap* energies and different structures, commonly known as Multijunction, have been the record holders for efficiency in converting solar to electric energy in recent years. However, the cost associated with the difficulty of producing these cells is still a barrier to be overcome for large-scale implementation in the face of traditional Silicon-based devices. One way to make them more attractive is to further improve their efficiency through the use of the appropriate materials and manufacturing conditions. In this sense, this work proposes the optimization of Multijunction solar cells through the growth of super-lattices composed of GaAsSb/GaAsN ternary alloys and with different period thicknesses, in addition to GaAs/GaAsN reference sample. Optical characterizations were carried out based on photoluminescence and time resolved photoluminescence. It was observed that the samples with larger period width have better crystalline quality in addition to having a slower optical recombination time, in which the gap of the material's energy can also be adjusted by varying the period width of the super-lattices. The lifetimes decay were evaluated, where the variation can be from tens of nanoseconds to hundreds of picoseconds, according to the spectral region of optical emission. The results of photoluminescence showed that the studied super-lattices are all type-II, which envision the application of these nanostructures in areas such as high efficiency solar cells.

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Revisão Teórica	4
2.1	Poço Quadrado Infinito	4
2.2	Poço Quadrado Finito	7
2.3	Super-Redes (SL)	10
2.4	Semicondutores	13
2.4.1	Estrutura cristalina	13
2.4.2	Estrutura de Bandas	15
2.4.3	GaAs	17
2.4.4	GaAs _{1-x} Sb _x	18
2.4.5	GaAs _{1-x} N _x	20
2.5	Células Solares de Super-Redes	22
2.6	Objetivos desta Dissertação	27
3	Técnicas Experimentais	28
3.1	Crescimento e Características das Super-Redes	28
3.2	Caracterização Óptica: Fotoluminescência	29
3.3	Fotoluminescência Resolvida no Tempo	31
3.4	Setup Experimental	33
4	Resultados e Discussões	35
4.1	Análises de PL e TRPL à baixa temperatura	35
4.2	Análises de PL variando Potência de Excitação	42
4.3	Análise de PL em função da Temperatura	48
5	Considerações Finais e Perspectivas Futuras	52

Lista de Figuras

2.1	(a) Representação esquemática do poço quadrado infinito juntamente com as (b) funções de onda para os três primeiros níveis de energia e suas (c) densidades de probabilidade.[1]	5
2.2	Representação esquemática do perfil de potencial de um poço quadrado finito. [Adaptado de [1]]	7
2.3	Solução gráfica das equações transcendentais para o poço quadrado finito.[2]	9
2.4	Representação da (a) estrutura de uma SL e dos (b) níveis de energias observados nestas nanoestruturas. A Figura à direita representa a energia dos níveis em função da densidade de estados.[3]	10
2.5	Resultados do cálculo da energia das três primeiras minibandas.[4]	12
2.6	(a) Estrutura do tipo blenda de zinco e (b) wurtzita, juntamente com (c) a fase conhecida como tetraédrica.[5, 6]	14
2.7	Primeira zona de Brillouin de uma estrutura cristalina do (a) tipo blenda de zinco e (b) wurtzita.[6]	15
2.8	Estrutura de bandas para o (a) Silício, (b) Arseneto de Gálio e (c) Antimoneto de Gálio, em que o Si possui <i>gap</i> indireto enquanto que o GaAs e o GaSb possuem <i>gap</i> direto.[7]	17
2.9	(a)Variação da energia de <i>gap</i> (E_g) e da (b) da contante de rede (a) em função da concentração x para a liga de antimoneto de gálio arsênio.[8]	19
2.10	Estrutura de banda para o Nitreto de Gálio para a estrutura cristalina (a) Wurtzita e (b) Blenda de Zinco.[9]	21
2.11	Possíveis ligações observadas na liga $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$, sendo elas (a) substitucional (ligação N-Ga), (b) ligação N-N e (c) ligação N-As. [10]	21
2.12	Variação da energia de <i>gap</i> (E_g) da liga GaAsN em função da concentração de N na liga.[11]	22
2.13	Variação da energia de <i>gap</i> (E_g) em função do parâmetro de rede a . [Adaptado de [12]]	23
2.14	Representação da estrutura e absorção de uma célula solar de multijunção em relação a irradiância solar.[13]	24
2.15	Avanço da eficiência de alguns tipos de células solares durante os anos.[14]	25
2.16	Representação de estruturas de super-redes do (a) tipo-I e (b) tipo-II.[15]	26

3.1	Representação esquemática da estrutura de super-redes de cada uma das amostras.	29
3.2	Representação dos princípios envolvidos na fotoluminescência. Um fóton de energia superior ao <i>gap</i> do material excita elétrons e buracos para as bandas de condução e valência, respectivamente. Após a relaxação intra-bandas, ocorre a recombinação do par elétron-buraco com a posterior emissão de luz. [16]	30
3.3	Transições para um elétron previamente excitado. 1- Transição direta; 2- Recombinação de um éxciton livre; 3- Transição entre um aceitador e um elétron livre; 4- Transição entre um doador e um elétron livre; 5- Transição entre um doador e um aceitador.[17]	31
4.1	Emissão de fotoluminescência à 7,7 K para todas as amostras.	36
4.2	Relação da variação da energia do pico mais intenso em função da largura do período para todos os casos investigados.	37
4.3	Curvas de TRPL medidas em cada pico de TRPL com a linha de ajuste feita para a função <i>Stretched-exponential</i> para as amostras (a) SL-N, (b) SL-II-20, (c) SL-II-12, (d) SL-II-6, (e) SL-II-3, (f) SL-II-1 para os picos de menor e maior energia, respectivamente. (A curva vermelha presente no gráfico corresponde ao ajuste.)	39
4.4	Comportamento dos parâmetros (a) $\tau_{1/e}$ e (b) β em relação a energia de emissão da PL obtidos a partir do ajuste da TRPL utilizando a função <i>Stretched-exponential</i>	40
4.5	Espectro de Fotoluminescência à temperatura de 7.7 K (curva preta) e seus correspondentes tempos de decaimentos médios (curva azul) em função da energia da PL.	41
4.6	Curva de PL (em preto) obtidas a 7,7 K e o resultado dos ajustes realizados para as amostras (a) SL-N, (b) SL-II-20, (c) SL-II-12, (d) SL-II-6, (e) SL-II-3 e (f) SL-II-1.	44
4.7	Evolução da PL em relação a potência de excitação para as amostras (a) SL-N, (b) SL-II-20, (c) SL-II-12, (d) SL-II-6, (e) SL-II-3 e (f) SL-II-1.	45

4.8	Variação do pico máximo (E_{max}) em relação à raiz cúbica da potência para a curva Assimétrica 1 (E_{max1}) associada a transição entre as mini-bandas das SLs.	46
4.9	Intensidade integrada em função da potência de excitação para as curvas (a) Assimétrica 1 (b) Assimétrica 2, (c) Gaussiana 1 e (d) Gaussiana 2. . .	47
4.10	Dependência da variação da temperatura dos espectros de fotoluminescência para as amostras (a) SL-N, (b) SL-II-20, (c) SL-II-12, (d) SL-II-6, (e) SL-II-3 e (f) SL-II-1.	49
4.11	(a)Variação da energia de emissão do estado fundamental das SLs em função da temperatura e (b) área integrada dos espectros de fotoluminescência em função do inverso da temperatura para todas as amostras. As linhas sólidas representam os ajustes de Arrhenius.	50

Lista de Abreviações

MJ	Multi J unção
MQWs	Mútiplos Poços Quânticos (<i>Multiple Quantum Wells</i>)
SL	Super-rede (<i>SuperLattice</i>)
EQE	Eficiência Quântica E xterna
PL	Fotoluminescência (<i>PhotoLuminescence</i>)
TRPL	Fotoluminescência Resolvida no Tempo (<i>Time Resolved PhotoLuminescence</i>)
TCSPC	<i>Time Correlated Single Photon Counting</i>
MBE	Epitaxia por Feixe Molecular (<i>Mecular Beam Epitaxy</i>)
ML	Monocamada (<i>MonoLayer</i>)
CFC	Rede Cúbica de F ace C entrada
CCC	Rede Cúbica de C orpo C entrado
BC	B anda de C ondução
BV	B anda de V alência
e-h	Par elétron-buraco (<i>electron-hole</i>)
E_g	Energia do <i>gap</i>
BAC	<i>Band Anticrossing</i>
P	Período das SL
IRF	<i>Internal Response Function</i>
FWHM	Largura de Linha à Meia Altura (<i>Full Width at Half Maximum</i>)

1 Introdução

O aumento no consumo da energia elétrica nas últimas décadas tem resultado em uma grande busca por fontes de geração de energia renováveis que minimizem os impactos ambientais, podendo ser utilizada em qualquer lugar do mundo. Uma forma de energia que se encaixa neste perfil é a solar, que comparada com outras formas, apresenta algumas vantagens, como geração de energia limpa e de grande aplicabilidade.

As células solares já são usadas no mercado, desde residências e indústrias até na utilização em satélites artificiais. O efeito fotovoltaico foi primeiramente observado por Edmond Becquerel em 1839, que ao analisar placas metálicas mergulhadas em um eletrodo, observou que a exposição à luz produzia uma pequena diferença de potencial. Em 1877, os norte-americanos W. G. Adams e R. E. Day, desenvolveram um dispositivo que era capaz de produzir eletricidade a partir da luz, porém o equipamento possuía eficiência de 0,5%. [18] Os estudos em torno deste fenômeno só se aprofundaram em 1905, a partir da explicação do efeito fotoelétrico feita por Albert Einstein. A primeira célula solar moderna foi apresentada em 1954 com eficiência de 6% produzindo até 5mW de potência elétrica. [18]

Desde então, houve grande evolução na confecção das células solares. Hoje em dia as células comerciais mais comuns são compostas de silício cristalino, devido ao preço reduzido do material. Porém a eficiência que este apresenta está em torno de 26,7% em condições AM1,5 G [19] (condição adotada como referência onde o ângulo solar zenith corresponde a $z = 48,2^\circ$). Existem opções mais eficientes, porém com um preço mais elevado, como é o caso das células solares feitas com filmes finos de Arseneto de Gálio (GaAs), que possuem eficiência de 29,1% em condições AM1,5 G. [19]

As células que vem apresentando melhor eficiência são chamadas de células de multijunção (MJ) compostas por materiais oriundos da família III-V da tabela periódica. Em 2012, as células de MJ compostas por GaInP/GaAs/GaInAsNSb, atingiram o recorde de eficiência de 43,5%, [13] o que gerou interesse e inúmeras pesquisas envolvendo a liga GaInAsNSb. Além disso, para que haja melhor eficiência destas células, é necessário que os materiais utilizados possuam parâmetro de rede próximos entre si. Neste sentido, ligas quaternárias de GaInNAs e GaAsSbN ganharam interesse, pois possuem parâmetro de rede compatível com GaAs/Ge, e ainda seu *gap* de energia é ajustável entre 1,0 eV e 1,15 eV, faixa de energia de interesse para a composição das células de MJ. Por outro

lado, essas duas ligas apresentam características que também podem afetar a eficiência do material, como o fato de possuírem três átomos da família V competindo pelo mesmo espaço na rede.

Uma forma de solucionar este problema é optar pelo crescimento periódico de duas ligas ternárias (GaAsSb/GaAsN) ao invés de uma liga quaternária. Esse tipo de crescimento resultará na formação de poços quânticos e barreiras de potencial devido a diferença no *gap* dos materiais. Esse tipo de estrutura pode ser classificada de duas formas: quanto a largura dos poços e barreiras, entre poços quânticos múltiplos (Multiple Quantum Wells – MQWs) ou super-redes (Superlattice – SL). No caso das SLs, a barreira é estreita o suficiente para que a função de onda das partículas contidas nos poços adjacentes se sobreponham na região da barreira. Haverá então o surgimento de uma *minibanda* de energia dentro da estrutura eletrônica, fazendo com que, além de solucionar alguns dos problemas associados à liga quaternária, a captura dos portadores seja favorecida, melhorando assim a eficiência de células solares. Porém, uma das desvantagens da utilização das SL em células solares é a recombinação rápida entre os portadores. Uma forma de contornar este problema é optar por SL do tipo II, onde o elétron e o buraco estão confinados em materiais diferentes, fazendo com que a recombinação seja mais lenta.

De fato, estudos recentes envolvendo super-redes de GaAsSb/GaAsN (Tipo II) foram realizados analisando amostras com período (soma da espessura de um poço quântico e de uma barreira) de 6nm e 12nm,[15] onde foi observado tempos de recombinação mais lentos, da ordem de grandeza de nanosegundos. A eficiência quântica externa (EQE) para essas amostras também foi avaliada, mostrando que a liga SL GaAsSb/GaAsN com período de 6nm apresentou a melhor EQE se comparada a liga com período de 12nm. Isso indica que a eficiência também pode ser melhorada quando a largura do período é alterada.

Desta forma, este trabalho é dedicado ao estudo optoeletrônico das SL compostas por GaAsSb/GaAsN, variando sua largura de período, podendo avaliar assim quais são os parâmetros estruturais que resultarão na melhor eficiência de conversão energética. Para melhor expor a problemática envolvida, neste texto primeiramente será feita uma revisão teórica sobre fenômenos físicos observados nos poços quânticos e nas SL. Também serão adicionadas informações sobre as propriedades estruturais e eletrônicas das ligas GaAs, GaAsSb e GaAsN. Posteriormente, serão apresentadas as amostras estudadas,

bem como as técnicas experimentais aplicadas - fotoluminescência e fotoluminescência resolvida no tempo. Ao final, os resultados obtidos serão apresentados e discutidos. Essa discussão será feita em três partes divididas da seguinte forma: análises de PL e TRPL à baixa temperatura; análise da PL variando potência de excitação do laser; análise da PL variando a temperatura criogênica das amostras, seguido pelas conclusões e perspectivas deste trabalho.

2 Revisão Teórica

Este trabalho é destinado a investigação de nanoestruturas semicondutoras do tipo super-redes como candidatas promissoras a aplicações em células fotovoltaicas. Este capítulo será dedicado, portanto, a exploração dos conceitos físicos individuais e fundamentais necessários para expor o panorama geral da problemática envolvida nesta área. Desta forma, serão explorados primeiramente o comportamento e as propriedades de poços de potencial, com uma descrição teórica abordando o comportamento de poços quânticos infinitos, finitos e super-redes. Na sequência, será apresentada uma revisão sobre as principais características dos materiais semicondutores empregados no desenvolvimento deste trabalho, sendo eles: GaAs, GaAsSb e GaAsN. Para finalizar, será apresentado o estado da arte dos resultados mais relevantes publicados pela comunidade científica, e os objetivos deste trabalho.

2.1 Poço Quadrado Infinito

A Figura 2.1(a) representa o perfil de potencial de um poço quadrado infinito, sendo este um dos modelos mais simples encontrados na mecânica quântica. Este poço possui uma largura finita L e barreiras de energia potencial $U(x)$ de altura infinita para partículas contidas dentro deste poço, e que respeitam a seguinte condição:

$$U(x) = \begin{cases} 0, & \text{se } (0 \leq x \leq L) \\ \infty, & \text{se } (0 > x > L). \end{cases}$$

Se a largura do poço de potencial for comparável ao comprimento de onda da partícula confinada na caixa, efeitos de confinamento quântico surgirão ao longo de uma determinada direção dada pelas restrições impostas pelas barreiras. Para o caso específico de poços quânticos, a quantização ocorre em uma única direção (x), em que a partícula não possuirá nenhuma restrição de movimento nas outras duas coordenadas espaciais. A quantização em uma das direções leva ao surgimento de níveis discretos de energia, com funções de onda associada ($\psi_n(x)$) a cada um deles, cuja determinação é feita com o auxílio da equação de Schrödinger independente do tempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_n(x) + U(x) \psi_n(x) = E_n \psi_n(x). \quad (1)$$

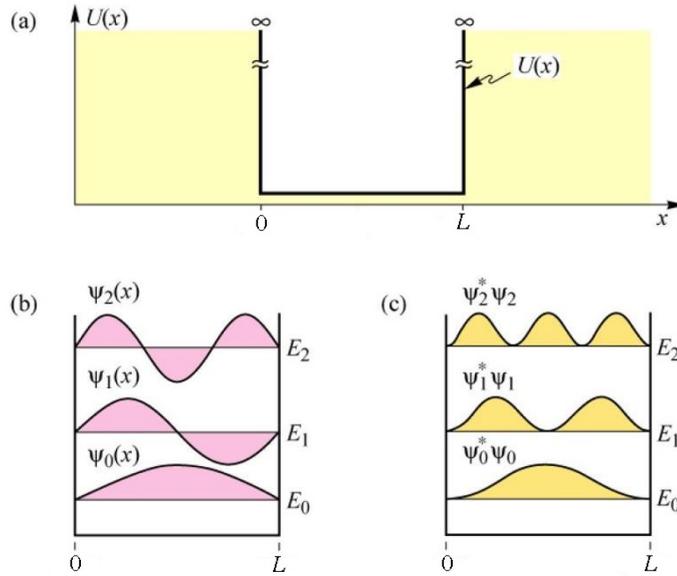


Figura 2.1: (a) Representação esquemática do poço quadrado infinito juntamente com as (b) funções de onda para os três primeiros níveis de energia e suas (c) densidades de probabilidade.[1]

Devido ao potencial infinitamente alto das barreiras, a probabilidade de encontrar a partícula fora do poço é nula, e assim, $\psi_n(x) = 0$ para $0 > x > L$. Dentro do poço, onde a energia potencial é zero ($U = 0$), a equação de Schrödinger independente do tempo será:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_n(x) = E_n \psi_n(x). \quad (2)$$

Esta equação também pode ser apresentada da seguinte forma:

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi_n(x) = -k^2 \psi_n(x), \text{ onde } k \equiv \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \quad (3)$$

A relação (3) também é conhecida por equação diferencial de um oscilador harmônico,[20] sendo assim, sua solução geral é conhecida e pode ser definida como:

$$\psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx), \quad (4)$$

em que A e B são constantes arbitrárias. Devido as condições de continuidade para $\psi(x)$, é possível afirmar que $\psi(0) = \psi(L) = 0$. Assim, no ponto $x = 0$ a equação (4) se torna:

$$\psi(0) = A \sin(k0) + B \cos(k0) = 0, \quad (5)$$

em que $B=0$ respeita esta condição. Portanto, a solução será:

$$\psi(x) = A \operatorname{sen}(kx). \quad (6)$$

Ainda, no ponto $x = L$, tem-se que $\operatorname{sen}(kL) = 0$, e para que esse resultado seja válido, é necessário que a seguinte condição seja imposta:

$$k = \frac{n\pi}{L}, \text{ com } n=1,2,3\dots \quad (7)$$

Além disso, com o auxílio da condição de normalização para ψ , é possível determinar o valor da constante A , onde $A = \sqrt{2/L}$. [20] Assim, a solução geral para esse sistema será:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{L}x\right). \quad (8)$$

A Figura 2.1(b) apresenta o comportamento da função de onda para o estado fundamental ($n=1$), primeiro ($n=2$) e segundo ($n=3$) estados excitados do poço. Nota-se que estas funções de onda tem nós nas paredes do poço, como o esperado pela imposição de barreiras de energia potencial infinita. Em outras palavras, não há penetração das funções de onda nas regiões das barreiras. Ainda, tratam-se de ondas estacionárias com comprimento de onda dado por um número múltiplo inteiro de meio comprimento de onda, começando pelo estado fundamental. Portanto, estes resultados são exatamente os mesmos observados no caso clássico de uma corda vibrante presa nas extremidades de duas paredes. A Figura 2.1(c) apresenta a densidade de probabilidade ($\psi_n * \psi_n$) referente a estes estados. Também é possível calcular a energia do sistema substituindo a equação (8) na eq. de Schrödinger, obtendo assim:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}. \quad (9)$$

A equação (9) descreve os níveis de energia quantizados, que aumenta de forma proporcional a n^2 em unidade de $((\hbar^2 \pi^2)/(2mL^2))$. Este resultado discorda do observado classicamente, pois a partícula dentro do poço quadrado infinito não pode obter qualquer energia, assumindo somente valores discretos. Apesar de poços quânticos semicondutores

reais possuem barreiras finitas, a análise de poços infinitos é um bom ponto de partida para a compreensão dos fenômenos e das propriedades destes poços, como será discutido na sequência.

2.2 Poço Quadrado Finito

Outro modelo amplamente discutido e estudado na mecânica quântica é o poço quadrado finito. A Figura 2.2 apresenta um modelo esquemático para um poço de potencial finito com barreiras simétricas. Este modelo se assemelha ao poço infinito, porém, as barreiras possuem potencial finito, podendo ser definido da seguinte forma:

$$U(x) = \begin{cases} 0, & \text{se } (-a \leq x \leq a) \\ U_0, & \text{se } (|x| > a). \end{cases}$$

Novamente, utiliza-se a equação de Schrödinger independente do tempo para determinar as informações do sistema. Neste modelo é possível observar tanto estados ligados ($E < 0$) (energia da partícula é menor do que a barreira), quanto estados espalhados ($E > 0$) (energia da partícula é maior do que a barreira). No primeiro caso ($E < 0$), a equação de Schrödinger para a Região II (dentro do poço), será:

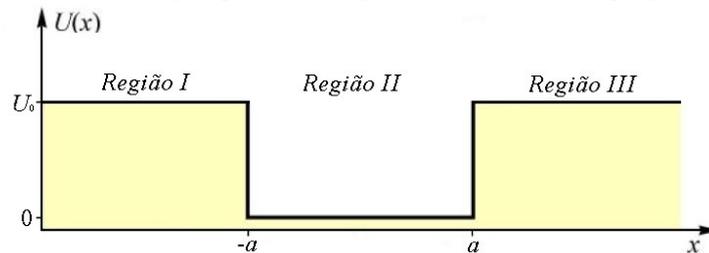


Figura 2.2: Representação esquemática do perfil de potencial de um poço quadrado finito. [Adaptado de [1]]

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x). \quad (10)$$

A equação (10) também pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -k^2\psi(x), \text{ onde } k \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (11)$$

Da mesma forma, como no poço quadrado infinito, a solução geral dentro do poço pode ser definida como:

$$\psi(x) = C\text{sen}(kx) + D\text{cos}(kx), \quad (12)$$

onde C e D são constantes. Para o poço finito, haverá probabilidade de encontrar a partícula fora do poço, assim, considerando que a $U_{RegiaoI} = U_{RegiaoIII}$ (poço quadrado finito simétrico), a equação de Schrödinger para $|x| > a$ será:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_b^*} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U_0\psi(x) = E\psi(x), \quad (13)$$

onde m_b^* é a massa efetiva da partícula na barreira de potencial. As soluções para essa equação serão em forma de exponenciais, como segue:

$$\psi(x) = \begin{cases} Be^{\alpha x}, \text{ se } x < -a \\ Fe^{-\alpha x}, \text{ se } x > a, \end{cases}$$

onde κ é definido como:

$$\alpha = \frac{\sqrt{2m_b^*(U_0 - E)}}{\hbar}. \quad (14)$$

Agora, cabe aplicar as condições de contorno para ψ e $d\psi/dx$. Porém, devido ao fato deste sistema possuir um potencial par, observa-se que as soluções serão pares ou ímpares. Assim, adotando primeiramente as soluções pares e aplicando as condições de contorno para o ponto onde $x = a$, observa-se que a continuidade de ψ leva a:

$$Fe^{-\alpha a} = D\text{cos}(ka). \quad (15)$$

Da mesma forma, a continuidade de $d\psi/dx$ impõe que:

$$-\kappa Fe^{-\alpha a} = -kD\text{sen}(ka). \quad (16)$$

Dividindo a equação (16) pela eq. (15) e organizando os termos, observa-se que:[2]

$$\tan(ka) = \frac{\alpha}{k}. \quad (17)$$

Substituindo os valores de α e k na equação (17) e considerando $m_b^* = m$, obtêm-se:

$$\tan\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}a\right) = \sqrt{\frac{U_0 - E}{E}}. \quad (18)$$

Seguindo o mesmo raciocínio para as soluções ímpares, onde $\psi(x) = C \sin(kx)$, tem-se:

$$-\cot(ka) = \frac{\alpha}{k}. \quad (19)$$

As soluções representadas por (17) e (19) são chamadas de equações transcendentais. Uma forma relativamente simples de determinar a solução destas equações é fazendo uso do método gráfico, onde busca-se os pontos de interseção entre $\tan(ka)$ e $-\cot(ka)$ com α/k . A Figura 2.3 apresenta as duas curvas para α/k que correspondem a valores diferentes de U_0 . [2] As energias (E) permitidas para o sistema são obtidas através dos valores de ka correspondentes ao ponto de interseção das curvas.

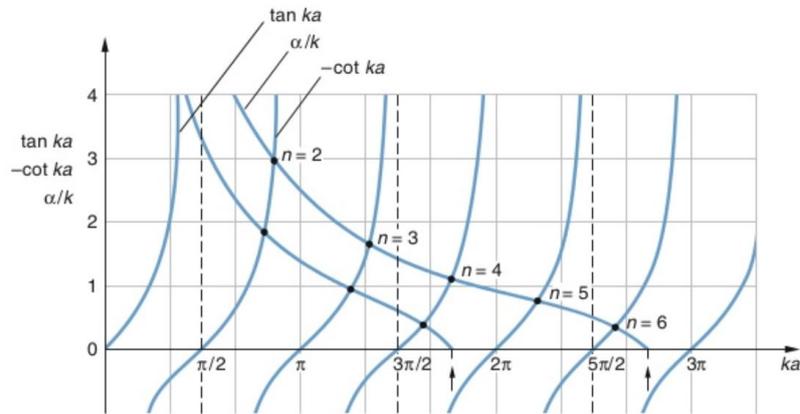


Figura 2.3: Solução gráfica das equações transcendentais para o poço quadrado finito. [2]

Portanto, a forma das funções de onda e as energias correspondentes diferem daquelas encontradas para o caso do poço de potencial infinito, pois ambas dependem da largura do poço, da altura da barreira e da penetração da função de onda dos portadores contidos no poço para dentro da barreira. Apesar de mais complexo sob o ponto de vista de solução, o poço quadrado finito pode ser observado em situações reais e é muito utilizado na física dos semicondutores, onde diferentes ligas semicondutoras com energias de *gaps* diferentes são utilizadas para gerar poços e barreiras de potencial com ampla variedade para estudos de física fundamental e aplicações.

2.3 Super-Redes (SL)

Super-redes (SL) são conjuntos de poços e barreiras que se alternam periodicamente, em que a espessura da barreira é estreita o suficiente para que as funções de onda associadas a partículas contidas nos poços se sobreponham nas regiões da barreira. Na Figura 2.4(a) está apresentado um esquema da estrutura de uma SL, em que A e B representam distintos materiais semicondutores com diferentes *gaps* de energia.

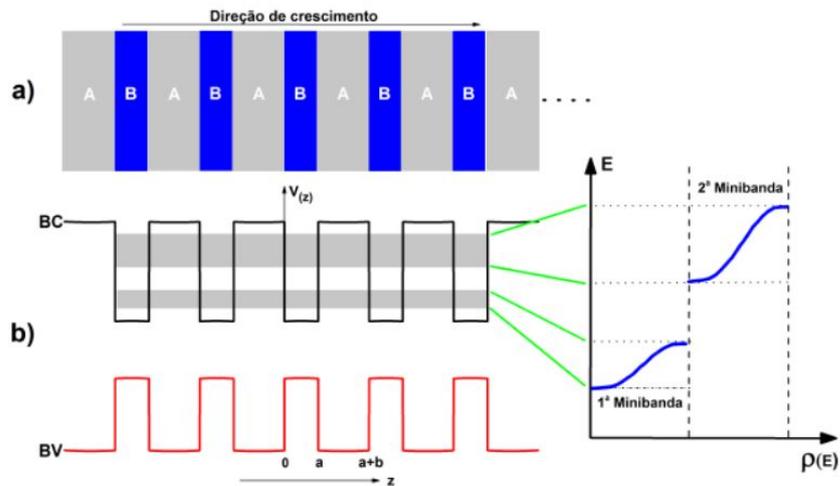


Figura 2.4: Representação da (a) estrutura de uma SL e dos (b) níveis de energias observados nestas nanoestruturas. A Figura à direita representa a energia dos níveis em função da densidade de estados.[3]

O efeito global da sobreposição das funções de onda dos poços adjacentes pelas barreiras é resultado em uma modificação da estrutura eletrônica do material em relação ao caso de poços isolados, o que altera significativamente as funções de onda da partícula contida no próprio poço. Assim, observa-se que os estados discretos dos poços se tornam bandas de energia com largura finita na direção de crescimento, cujo comportamento está representado na Figura 2.4(b). De forma similar, este efeito é também observado nas estruturas cristalinas, onde os níveis atômicos discretos se transformam em bandas de energia. Porém as bandas geradas na SL são muito mais estreitas que aquelas presentes em cristais, e por esta razão, são chamadas de minibandas, ressaltando assim a diferença entre os dois casos.

A SL pode ser estudada a partir dos métodos usuais utilizados para descrever estruturas eletrônicas em cristais. Para a caracterização dos estados eletrônicos, um número quântico p_{\perp} (quasi-momento) utilizado para descrever o movimento em z será empregado. Devido ao potencial dessa estrutura ser periódico, o teorema de Bloch pode

ser usado para resolver a equação de Schrödinger. Esse teorema mostra que a função de onda de um elétron se propagando em um potencial periódico dependerá de dois fatores. O primeiro representa o próprio potencial periódico e é chamado de amplitude de Bloch (u_{p_\perp}). O segundo é a função de onda da partícula livre, sendo representada pela forma $e^{i \cdot \vec{k} \cdot \vec{r}}$. Logo, as funções de onda da SL podem ser escritas como:

$$\psi_{p_\perp} = e^{\left(\frac{-i}{\hbar} p_\perp z\right)} u_{p_\perp}(z), \quad (20)$$

onde a amplitude de Bloch u_{p_\perp} pode ser definida como:

$$u_{p_\perp}(z + l) = u_{p_\perp}(z). \quad (21)$$

Para este sistema, u_{p_\perp} pode ser determinado pelo seguinte conjunto de equações:

$$\frac{(\hat{p}_z - p_\perp)^2}{2m} u_{p_\perp}(z) = E u_{p_\perp}(z), \text{ para } 0 < z < a \quad (22)$$

e

$$\left[\frac{(\hat{p}_z - p_\perp)^2}{2m} + \Delta E_0 \right] u_{p_\perp}(z) = E u_{p_\perp}(z), \text{ para } a < z < b, \quad (23)$$

onde a é a largura do poço e $a+b$ a soma da largura de um poço e de uma barreira. Nesta análise a energia cinética do movimento no plano foi omitida. Utilizando as condições de contorno observa-se que as soluções das equações (22) e (23) apresentam as formas exponencial decrescente (nas barreiras) e oscilatória (nos poços). Com esta solução, determina-se a relação de dispersão para o espectro de energia. Admitindo-se $E < \Delta E_c$ e $m = m'$, tem-se:

$$\cosh(\kappa b) \cos(qa) + \frac{\kappa^2 - q^2}{2\kappa q} \sinh(\kappa b) \sin(qa) = \cos\left(\frac{p_\perp}{\hbar} a\right), \quad (24)$$

onde q e κ são os valores dos vetores de onda dentro do poço e da barreira, respectivamente, sendo que:

$$q = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \text{ e } \kappa = \sqrt{\frac{2m'(\Delta E_c - E)}{\hbar^2}}. \quad (25)$$

A equação (24) pode ser simplificada para os casos extremos da SL, em que a barreira é muito estreita (com forte acoplamento eletrônico), e considerando a barreira muito espessa (acoplamento fraco), onde a penetração é fraca. Para o segundo caso, o espectro das minibandas pode ser definido por:

$$\epsilon_{n,p,p_{\perp}} = \epsilon_n + \frac{p^2}{2m} + \Delta_n^{SL} \cos\left(\frac{p_{\perp} b}{\hbar}\right), \quad (26)$$

onde ϵ_n é o centro da n-ésima minibanda. A energia cinética no plano foi adicionada na equação (26). A meia largura da minibanda (Δ_n^{SL}) pode ser determinada por um fator de sobreposição, a partir de:

$$\Delta_n^{SL} = \frac{8\epsilon_n}{\kappa a} e^{(-\kappa b)}. \quad (27)$$

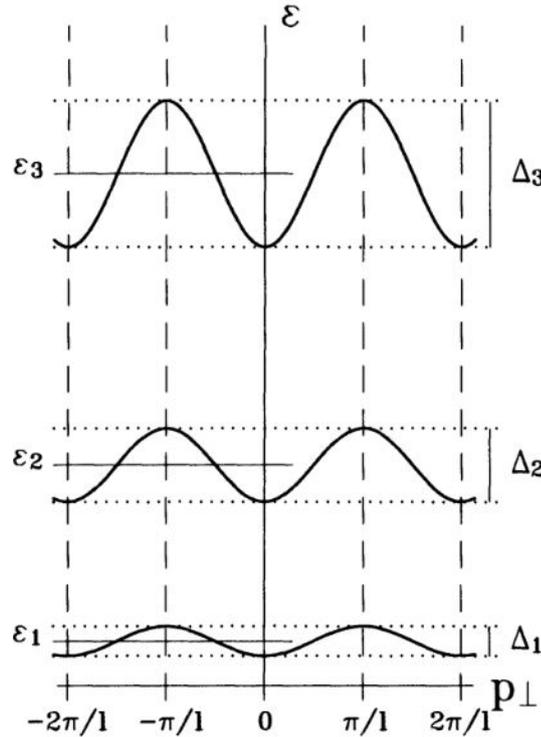


Figura 2.5: Resultados do cálculo da energia das três primeiras minibandas.[4]

A equação (26) está representada esquematicamente na Figura 2.5. Agora, com auxílio da equação para o espectro de energia da minibanda e de sua largura, é possível fazer algumas afirmações sobre as SL em relação à largura do poço e da barreira. Observa-se que quando a largura da barreira é pequena, a largura da minibanda aumenta, e se $b \rightarrow 0$,

$(\Delta_n^{SL}) \rightarrow \infty$. Esse resultado está de acordo com o esperado, pois se $b \rightarrow 0$, então não há barreira e a partícula é livre. Do contrário, quando b é grande, (Δ_n^{SL}) diminui, e caso $b \rightarrow \infty$, tem-se $(\Delta_n^{SL}) \rightarrow 0$, apresentando novamente estados discretos, como no poço quadrado finito. Da mesma forma para a largura do poço, quando a é pequeno, a largura da minibanda será grande, porém, se a for grande, (Δ_n^{SL}) será pequeno, e conforme $a \rightarrow \infty$, $(\Delta_n^{SL} \rightarrow 0)$, apresentando novamente o comportamento do poço quadrado finito.

Desta forma, foram apresentados até aqui os conceitos básicos dos perfis de potenciais que serão formados realisticamente através da junção de materiais semicondutores, cujas descrições serão feitas na sequência.

2.4 Semicondutores

Desde a invenção do primeiro transistor semicondutor, o avanço nos métodos de confecção de dispositivos e suas aplicações colocam os materiais semicondutores como protagonistas em diversas frentes de pesquisa na física de materiais. Esse interesse se deve às suas características únicas que os projetam em inúmeras aplicações nas mais diversas áreas.[5] Além disso, como citado anteriormente, as super-redes são feitas a partir de ligas semicondutoras. Desta forma, serão discutidas aqui as características desses materiais, como sua estrutura cristalina, estrutura de bandas, e o comportamento de partículas carregadas eletricamente dentro destas estruturas.[5]

2.4.1 Estrutura cristalina

Uma das formas de classificar os semicondutores é quanto a sua estrutura, sendo elas: cristalina, policristalina e amorfa. Apesar de serem empregadas largamente em dispositivos eletrônicos, a maioria das aplicações eletrônicas usam semicondutores que possuem estrutura cristalina.[5] É possível caracterizar esta estrutura devido a organização periódica de seus átomos ou de um conjunto de átomos nas três direções espaciais. O menor arranjo de átomos que se repete na estrutura é chamado de célula primitiva, que pode ser dimensionado por um parâmetro de rede a . [6] Todos os semicondutores e suas ligas pertencentes a Família III-V da tabela periódica, assim como vários outros semicondutores, possuem estruturas de rede chamadas de blenda de zinco ou diamante (exemplos: Silício (Si), Germânio (Ge), Arseneto de Gálio (GaAs)) que pertencem à fases tetraédricas. Isso significa que os átomos fazem ligações covalentes cercados por

quatro vizinhos equidistantes localizados nos vértices de um tetraedro.[5] A blenda de zinco e a de diamante são compostas por duas redes cúbicas de face centrada (CFC) que estão deslocadas entre si em um quarto ao longo da diagonal principal do cubo. A diferença entre essas duas estruturas é que para a diamante todos os átomos são iguais, enquanto que para a blenda de zinco uma sub-rede é formada pelo átomo de um elemento químico e a outra sub-rede é formada por átomos de outro elemento. Alguns materiais da família III-V também podem se cristalizar na forma Wurtzita, que pode ser definida como o empacotamento hexagonal compacto, com metade dos sítios tetraedrais. Logo, a estrutura Wurtzita, assim como a blenda de zinco, possui o arranjo tetraédrico com quatro vizinhos equidistantes. Nas Figuras 2.6(a), (b) e (c) são apresentados de forma esquemática a estrutura blenda de zinco, Wurtzita e a fase tetraédrica, respectivamente.

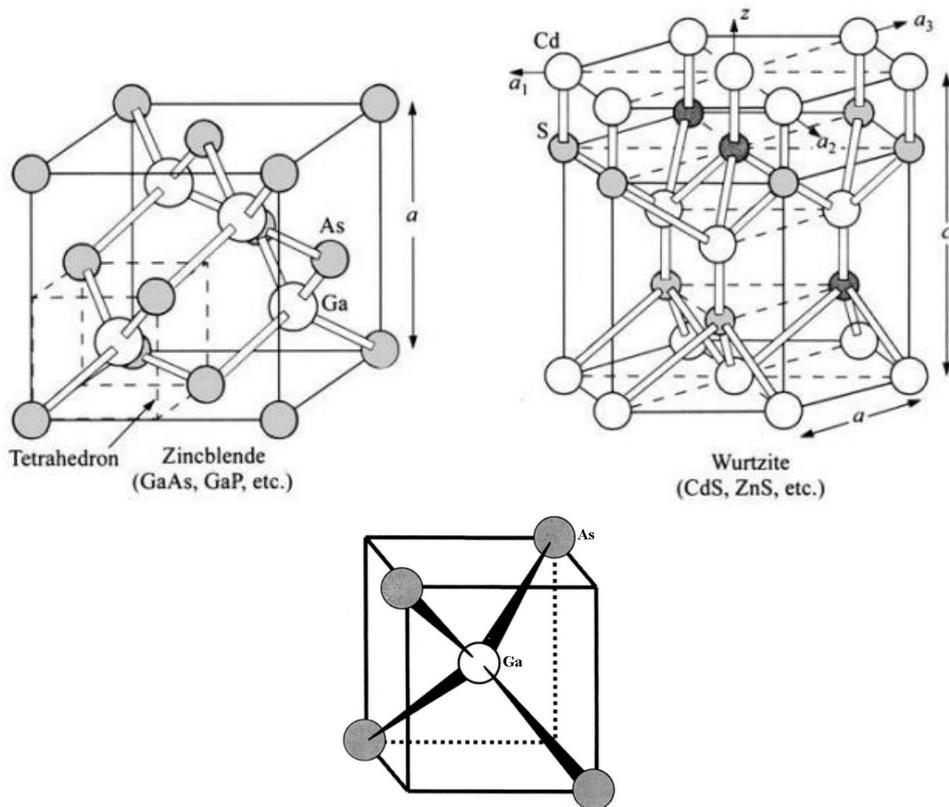


Figura 2.6: (a) Estrutura do tipo blenda de zinco e (b) wurtzita, juntamente com (c) a fase conhecida como tetraédrica.[5, 6]

O parâmetro de rede (a), presente nas estruturas blenda de zinco e wurtzita, e (c) presente somente para a estrutura wurtzita, são fatores que devem ser levados em consideração para confecção de heteroestruturas (como as super-redes) a partir de crescimento epitaxial. Isso se deve a grande precisão de métodos como a epitaxia por feixe

molecular (MBE - do inglês *Molecular Beam Epitaxy*), que permite a deposição de uma única camada de átomos por vez. Uma monocamada (ML) pode ser determinada como a metade de um parâmetro de rede da célula unitária. Além disso, o conhecimento desse parâmetro auxilia na seleção dos materiais para a fabricação de uma heteroestrutura, pois dois materiais com parâmetros de redes muito diferentes terão um elevado descasamento de rede, gerando tensão e problemas na interface da junção, afetando sua possível eficiência como um futuro dispositivo, por exemplo.

2.4.2 Estrutura de Bandas

Embora a rede cristalina seja definida no espaço real, diversas das mais importantes propriedades dos semicondutores são determinadas na rede recíproca, que pode ser definida no espaço dos momentos. Esta rede possibilita a visualização da relação energia-momento ($E - k$) e que fornece informações valiosas para o estudo da interação entre fótons e fônons,[6] bem como o comportamento de um elétron se movendo pela rede cristalina, por exemplo. Assim como no caso anterior, a rede recíproca também apresenta periodicidade, o que possibilita a sua definição em função de uma célula unitária. Neste caso, esta região é chamada de primeira zona de Brillouin. Para uma rede CFC, a rede recíproca é uma rede cúbica de corpo centrado (CCC), onde a primeira zona de Brillouin é representada por um octaedro truncado. Este modelo está representado na Figura 2.7(a), onde também são apresentados os pontos de alta simetria, identificados pelas notações específicas como Γ , X e L . Para a estrutura wurtzita, a zona de Brillouin é um prisma hexagonal, representado na Figura 2.7(b).

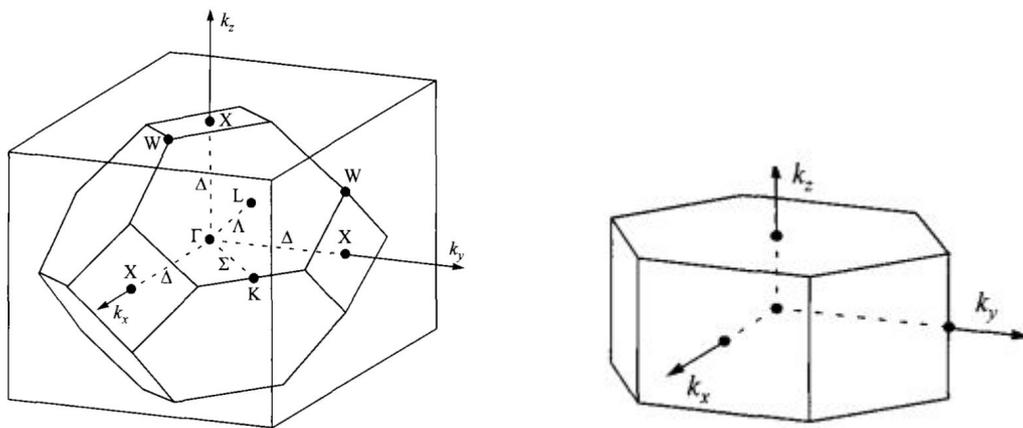


Figura 2.7: Primeira zona de Brillouin de uma estrutura cristalina do (a) tipo blenda de zinco e (b) wurtzita.[6]

A estrutura de banda (relação energia-momento $E - k$), que pode ser definida como a distribuição energética dos elétrons em função do vetor de onda, é determinada a partir da primeira zona de Brillouin, definida em cada uma das direções dos pontos de alta simetria.[6] Em particular para os semicondutores, existem alguns métodos mais utilizados para estudar a teoria de bandas, entre eles, é possível citar o método de onda plana ortogonalizada, o método do pseudopotencial e o método $k * p$.[6] Os resultados dessas análises estão apresentados na Figura 2.8(a), (b) e (c) para os semicondutores Si, GaAs e GaSb (Antimoneto de Gálio), respectivamente. É possível observar que para os semicondutores existe uma faixa de energia na qual não existem estados permitidos. Abaixo e acima dessa região as faixas de energia são permitidas, sendo que a região acima é conhecida como banda de condução (BC), e a região abaixo é chamada de banda de valência (BV). [6] A separação entre o mínimo da BC e o máximo da BV é chamada de *gap* de energia, sendo este parâmetro um dos mais relevantes na física dos semicondutores.

Considerando agora que a estrutura está em equilíbrio termodinâmico, os elétrons menos ligados do material preenchem completamente a BV. Se os elétrons receberem de alguma forma, energia externa com valor superior ao do *gap* de energia, os mesmos serão promovidos para a BC deixando uma lacuna na BV, chamada de buraco, que possui a mesma carga com sinal oposto a do elétron. Desta forma, é possível afirmar que o *gap* do material é sua impressão digital, tanto para semicondutores como para metais e isolantes, uma vez que cada material possui um valor característico para esse parâmetro, que depende tanto dos materiais e suas concentrações, como de fatores externos, dentre eles a temperatura. Além disso, os materiais semicondutores podem ser separados em duas categorias, que diferem entre si quanto ao formato da estrutura de banda. Quando o mínimo da BC e o máximo da BV estão situados no mesmo ponto de simetria, o *gap* é chamado de direto, porém, se o mínimo e máximo estão situados em pontos de diferentes simetrias, o *gap* é chamado de indireto. O Si (Figura 2.8(a)) é um exemplo de semicondutor que possui *gap* indireto, enquanto que o GaAs e o GaSb (Figura 2.8(b) e (c)) são semicondutores com *gap* direto.[1] Ainda, elétrons e buracos contidos em uma estrutura de bandas sujeitos a potenciais periódicos comportam-se sob a ação de campos externos com uma massa chamada de efetiva, cujo valor inverso é proporcional a curvatura da banda. Portanto, elétrons e buracos possuem massas efetivas de valores diferentes, e que sempre são dados com função da massa real do elétron. Para os três materiais

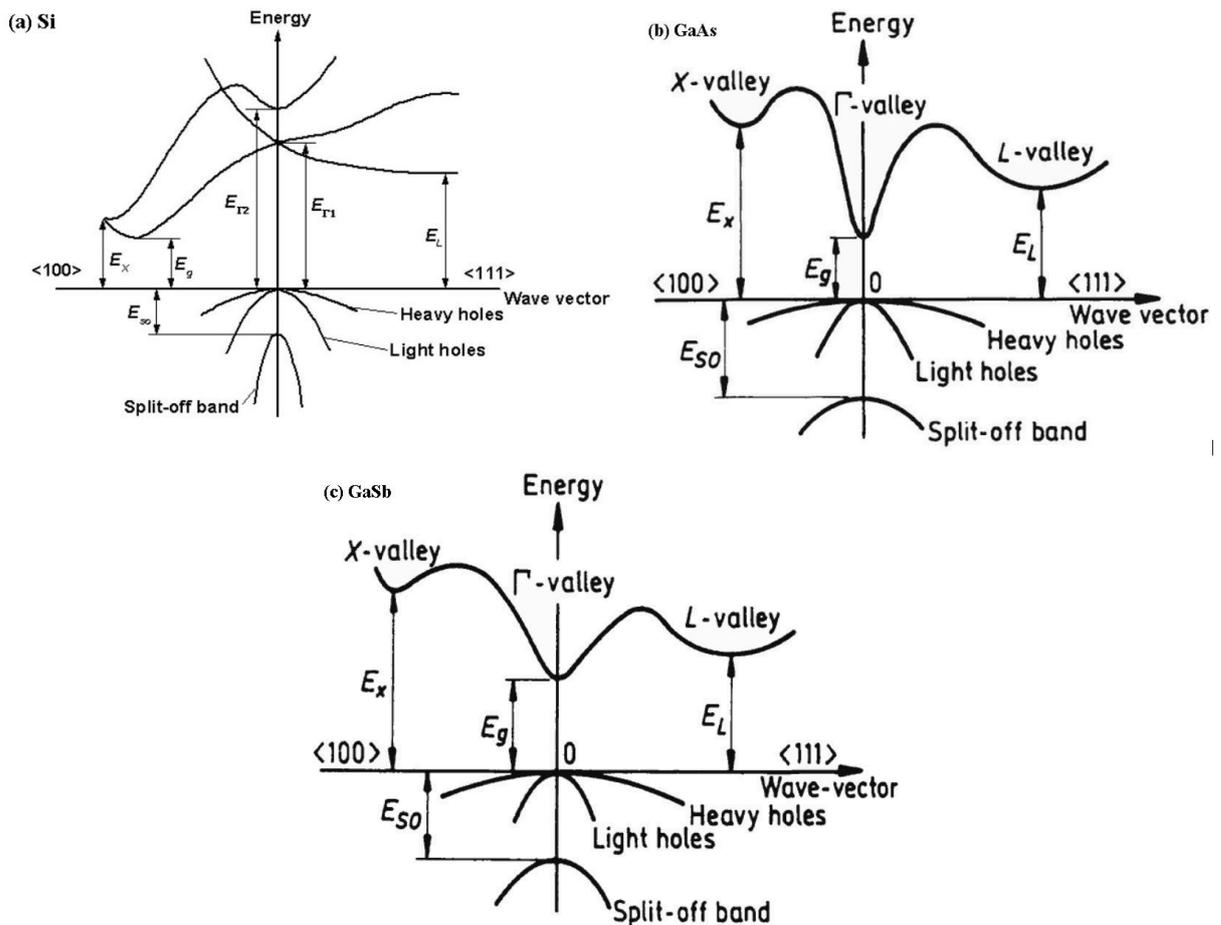


Figura 2.8: Estrutura de bandas para o (a) S lcio, (b) Arseneto de Gálio e (c) Antimoneto de Gálio, em que o Si possui *gap* indireto enquanto que o GaAs e o GaSb possuem *gap* direto.[7]

ilustrados na Figura 2.8, nota-se que na banda de valência há dois níveis com curvaturas diferentes, que são chamados respectivamente de buracos leves (*Light Holes*) e buracos pesados (*Heavy Holes*).[21]

As super-redes estudadas nesse trabalho foram crescidas usando como base três semicondutores diferentes: GaAs, $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ e $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$. Assim, cabe na sequência estudar as propriedades e apontar as características que cada um desses semicondutores apresenta individualmente.

2.4.3 GaAs

O Arseneto de Gálio (GaAs)   um dos semicondutores mais estudados   décadas, tendo aplica es em várias áreas, inclusive na composi o de células solares comerciais. Algumas das suas propriedades já foram listadas para ilustrar as subse es anteriores. Assim  

possível reafirmar que o GaAs possui uma estrutura cristalina do tipo blenda de zinco, com um parâmetro de rede a 300 K de $5,7 \text{ \AA}$. Além disso, sua estrutura de bandas foi apresentada na Figura 2.8(b), onde é possível observar que esse material possui um *gap* direto, com valor de $E_g = 1,519 \text{ eV}$ a 0 K .

2.4.4 GaAs_{1-x}Sb_x

Arseneto de Índio (InAs), Antimoneto de Índio (InSb), Antimoneto de alumínio (AlSb) e Antimoneto de Gálio (GaSb) formam juntos a chamada família 6.1 Angstrom. Os parâmetros de rede das células unitárias destas ligas são próximos entre si, permitindo o crescimento de heteroestruturas livres de strain, com resposta óptica no maior intervalo espectral (0,35 eV a 1,62 eV), a maior mobilidade eletrônica, o maior acoplamento spin-órbita, e o maior fator-g eletrônico dentre todos os semicondutores formados pela família III-V da tabela periódica. Como característica geral, a inserção de Antimônio em ligas III-V provoca um deslocamento da faixa espectral para a região do infravermelho médio e infravermelho distante,[22] tornando-os materiais extremamente interessantes para o desenvolvimento dos mais diferentes tipos de diferentes aplicações (fotodetectores, lasers, diodos, etc) nesta faixa espectral.[7, 23] Por todas estas razões, antimonetos estiveram no foco de pesquisa da comunidade especializada por volta dos anos 2000. Recentemente este tópico recebeu um novo ímpeto graças a comercialização de novas tecnologias de crescimento, que suprimem efeitos indesejados de difusão do antimônio ao longo das ligas e interfaces observados anteriormente, elevando significativamente a qualidade das ligas crescidas, e conseqüentemente, suas propriedades optoeletrônicas.[24] Como exemplo, o GaSb possui uma energia de interação spin-órbita comparável ao seu *gap* de energia, que induz um alto coeficiente de ionização de buracos, elevando assim a razão sinal ruído em comprimentos de onda acima da região utilizada para telecomunicação.[7]

Em especial, a liga ternária GaAs_{1-x}Sb_x tem atraído interesse para áreas como a optoeletrônica devido à algumas características como o fato de seu *gap* de energia incluir a faixa especial de comprimento de onda entre $1,3$ e $1,5 \mu\text{m}$, região de operação das telecomunicações.[25] Assim como o GaAs, essa liga também possui estrutura cristalina do tipo blenda de zinco, e transição óptica direta, como evidenciado na Figura 2.9(c).[8] Outro fato relevante sobre o GaAs_{1-x}Sb_x é que a energia de seu *gap* varia significativamente em função da concentração de antimônio (x). Caso $x = 0$, a liga volta a ser GaAs e a estrutura

de banda será a apresentada na Figura 2.8(b). Porém, se $x = 1$, a liga será GaSb e a estrutura de banda será a representada na Figura 2.8(c). Logo, a estrutura de bandas do $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ irá variar entre estes dois extremos, dependendo de x . Desta forma, a energia de *gap*, também irá variar com x , e considerando a temperatura de 300 K, essa variação irá ocorrer da seguinte forma:

$$E_g = 1,42 - 1,9x + 1,2x^2. \quad (28)$$

Esta equação está representada na Figura 2.9(a). Além disso, o parâmetro de rede dessa liga também varia em relação a x , sendo que essa variação esta representada na Figura 2.9(b).

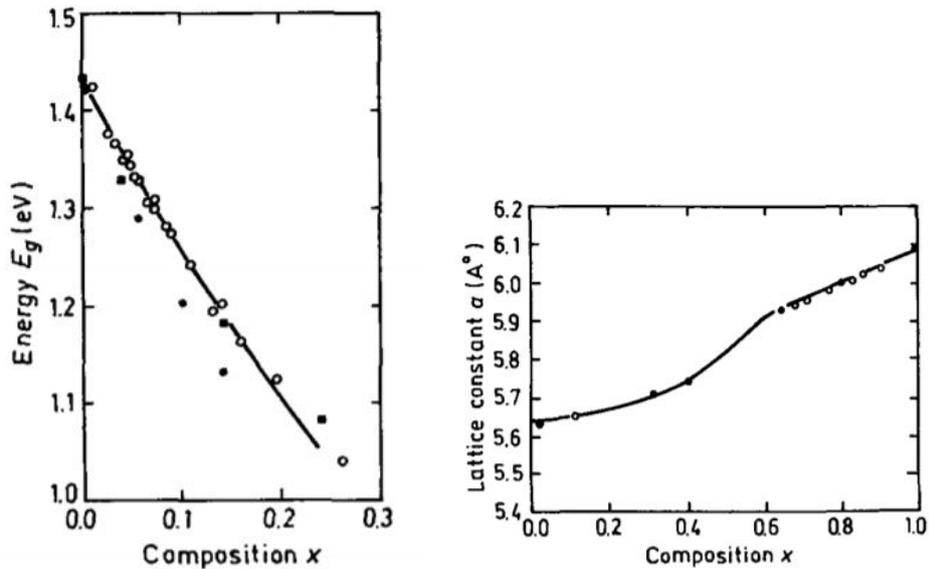


Figura 2.9: (a)Variação da energia de *gap* (E_g) e da (b) da contante de rede (a) em função da concentração x para a liga de antimoneto de gálio arsênio.[8]

Por todas estas características, a liga de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ quando combinada na forma de heteroestrutura com a liga de GaAs, pode ter a estrutura de bandas alterada de tipo-I para tipo-II (ver seção 2.5).[26, 27] Esta alteração eleva significativamente o tempo de recombinação do par elétron-buraco, tornando esta nanoestrutura um centro de atração para aplicação em células solares, e, portanto, uma das razões por ser uma das ligas escolhidas para o desenvolvimento deste trabalho.

2.4.5 GaAs_{1-x}N_x

Além da incorporação de Sb na liga GaAs, diversos outros elementos da tabela periódica tem sido utilizados para promover materiais com propriedades opto-eletrônicas distintas. Em especial, nas últimas décadas houveram vários estudos voltados para entender melhor as propriedades dos nitretos III-V. Alguns exemplos conhecidos são Nitreto de Índio (InN), Nitreto de Gálio (GaN) e Nitreto de Alumínio (AlN), que possuem *gaps* de energia entre 1,9 e 6,2 eV. Assim, diz-se que os nitretos III-V pertencem à classe geral de semicondutores de *gap* largo. Logo, essa classe se mostrou adequada para a fabricação de dispositivos de comprimento de onda curtos, como diodos emissores de luz (LED), lasers semicondutores, detectores ultravioleta (UV), entre outros. Ainda, a versatilidade destes materiais é amplificada através da redução do seu *gap* de energia para a região espectral do infravermelho próximo através da confecção de ligas ternárias ou heteroestruturas. Porém, a maioria dos trabalhos desenvolvidos giram em torno do Nitreto de Gálio, devido ao fato de seu *gap* ter um valor adequado para o desenvolvimento de lasers e LEDs UV, por exemplo.[28] O GaN pode ser encontrado com estruturas cristalinas do tipo wurtzita e blenda de zinco, que possuem, à 300 K, *gaps* de energia nos valores de 3,39 eV e 3,2 eV, respectivamente, cujas estruturas de bandas estão representadas nas Figuras 2.10(a) e (b). Além disso, GaN na estrutura Wurtzita, à temperatura de 300 K, possui parâmetros de rede *a* e *c* com valores aproximados de 3,19 e 5,18 Å, respectivamente, enquanto que para a estrutura de blenda de zinco o parâmetro de rede *a* possui o valor de 4,52 Å.

Como dito anteriormente, é possível reduzir o *gap* de energia dos nitretos da família III-V confeccionando ligas ternárias. Assim, a ideia principal seria introduzir N em outros materiais semicondutores da família III-V, como o GaAs, gerando a nova liga GaAs_{1-x}N_x. Porém, devido à grande diferença nas energias orbitais atômicas entre As e N, o *gap* de energia do material possui uma dependência composicional incomum. Observa-se que a incorporação de N na liga de GaAs tem a capacidade de reduzir o *gap* de energia, tornando-o assim um material com aplicações em diversas áreas, como detectores e emissores de luz de longos comprimentos de onda, dispositivos eletrônicos de alto desempenho, e também na confecção de células solares.[29] Essa redução no *gap* é explicada pelo modelo de banda Anticrossing (BAC), que relata esse comportamento como resultado de uma forte interação entre a banda de condução da matriz e os estados localizados de N.[30] Além disso, quando incorporado a liga, nem todo N ocupará o

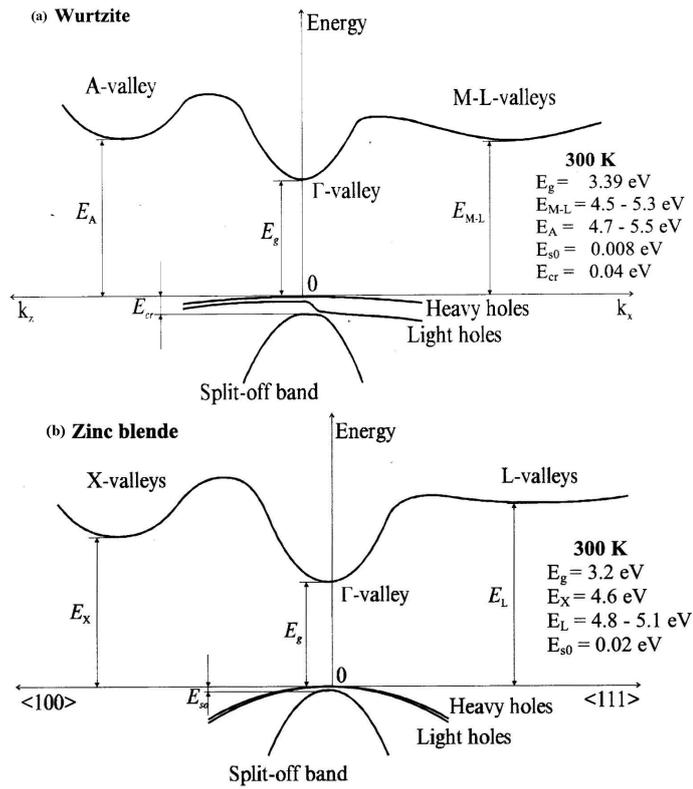


Figura 2.10: Estrutura de banda para o Nitreto de Gálio para a estrutura cristalina (a) Wurtzita e (b) Blenda de Zinco.[9]

lugar do arsênio, produzido uma estrutura de blenda de zinco a partir de uma ligação nitrogênio-gálio (N-Ga), conhecida como substitucional. Observa-se que alguns átomos de N se ligam tanto a átomos de As quanto a outros átomos de N, produzindo ligações nitrogênio-arsênio (N-As) e nitrogênio-nitrogênio (N-N), respectivamente. Essas duas ligações, chamadas de intersticiais, tornam o material dopado, o que pode alterar suas propriedades físicas.[10] Esses três tipos de ligação possíveis estão representados na Figura 2.11.

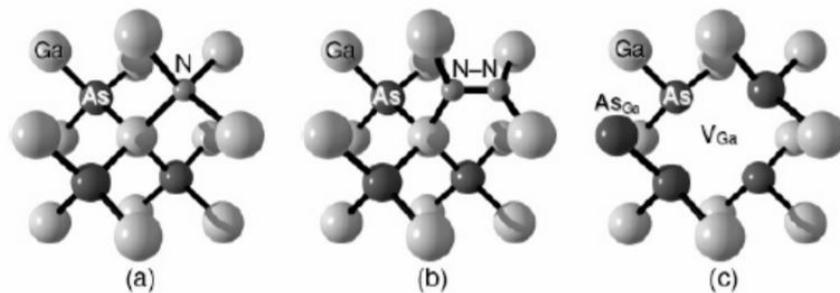


Figura 2.11: Possíveis ligações observadas na liga $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$, sendo elas (a) substitucional (ligação N-Ga), (b) ligação N-N e (c) ligação N-As. [10]

Desta forma, observa-se que a incorporação de N na liga GaAs introduz defeitos na estrutura, como estados eletrônicos localizados, que são refletidos nas propriedades ópticas, que ocorrem, também devido a fatores como baixa miscibilidade com outros materiais. Assim, os estudos recentes estão voltados para ligas com baixa concentração de N, entre 0 e 3%. [11, 31, 32, 33] A Figura 2.12 apresenta as energias de *gap* da liga GaAsN obtidas para baixa concentração de N, sendo que os quadrados na imagem são as medidas experimentais e a linha é o ajuste feito utilizando o modelo BAC.

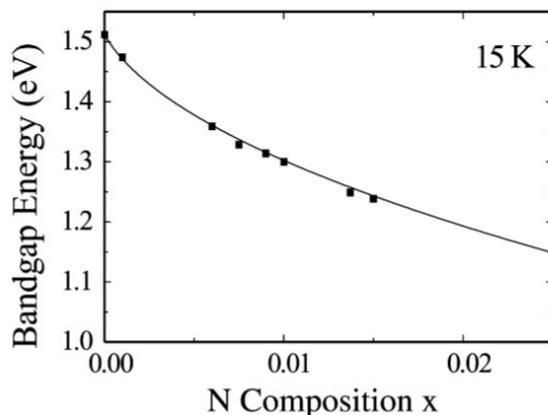


Figura 2.12: Variação da energia de *gap* (E_g) da liga GaAsN em função da concentração de N na liga.[11]

Nas últimas subseções foram apontadas as propriedades e características das ligas GaAs, $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ e $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$. Como foi possível notar, as ligas $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ e $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ possuem a energia de *gap* e o parâmetro de rede ajustáveis. A Figura 2.13 apresenta como a energia de *gap* desses dois materiais varia em relação ao parâmetro de rede, sendo que a linha vermelha representa a liga $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$, enquanto que a linha azul representa a liga $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$. A capacidade de ajustar esses dois parâmetros e a faixa em que estão inseridos os torna interessantes para a confecção de super-redes com aplicação em células solares de multijunção, escopo central deste trabalho de mestrado.

2.5 Células Solares de Super-Redes

Uma das áreas de maior atividade dentro da comunidade de física de semicondutores certamente é a relacionada a células solares, dada a importância estratégica em escala mundial. O principal objetivo desta área é o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos que apresentem a maior eficiência possível de conversão de energia solar em elétrica, com o

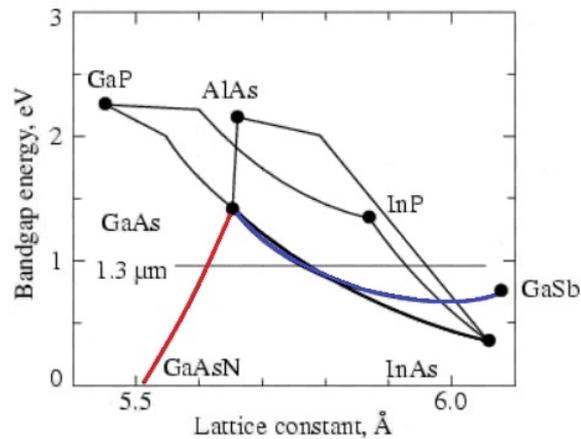


Figura 2.13: Variação da energia de *gap* (E_g) em função do parâmetro de rede a . [Adaptado de [12]]

menor custo. Os conceitos apresentados até aqui serão agora unificados para a exploração de células solares baseadas em nanoestruturas semicondutoras de super-redes.

Atualmente, existem vários tipos de células solares disponíveis no mercado, que se diferenciam tanto ao material utilizado, quanto a sua estrutura. No caso das células formadas por somente um material, a eficiência esta diretamente ligada à sua energia de *gap*. Assim, de maneira geral, observa-se que para materiais com menor *gap* de energia haverá maior absorção de fótons, porém, a recombinação eletrônica tende a ser mais rápida, não havendo tempo para o portador ser capturado. Neste sentido, há um equilíbrio entre absorção de fótons e obtenção de uma corrente elétrica maior.

Outra classe encontrada no mercado são as chamadas células de multijunção (MJ), que são compostas por camadas de materiais com *gap* de energia diferentes, porém, possuem um comportamento parecido ao de uma célula simples. As MJ são formadas por múltiplas células crescidas de forma progressiva em relação ao *gap* de energia.[13] Assim, fótons com maior energia, como a luz visível, são absorvidos pela camada superior, e fótons com menor energia são absorvidos pela segunda camada, e assim por diante. A Figura 2.14 apresenta a configuração de uma célula solar de MJ e sua absorção em relação à irradiância solar.[13] Essa configuração torna as células solares MJ muito mais eficientes em relação às células compostas por um único material, como as comercializadas atualmente baseadas no elemento Silício.

As pesquisas em torno das células solares se concentram em melhorar tanto seu desempenho e quanto seu custo-benefício. Dentre as mais utilizadas comercialmente, a célula fotovoltaica a base de silício cristalino apresenta eficiência de 26,7% em condições

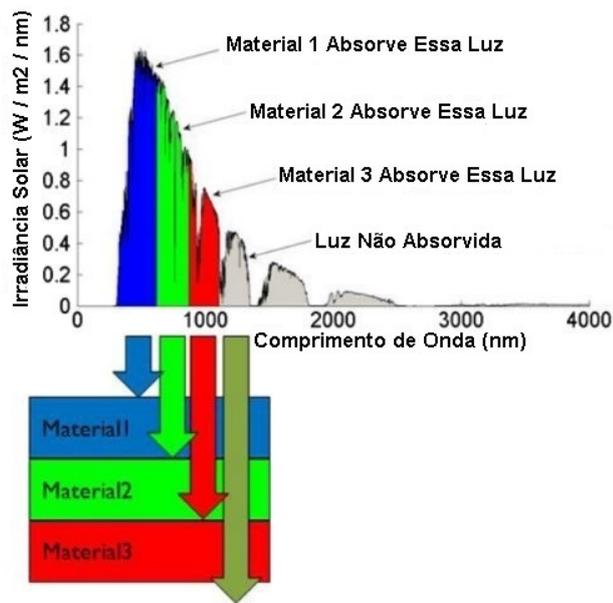


Figura 2.14: Representação da estrutura e absorção de uma célula solar de multijunção em relação a irradiância solar.[13]

AM1.5 G. Células mais caras, utilizadas em painéis solares de satélites artificiais, compostas por filmes finos de Arseneto de Gálio (GaAs) podem apresentar eficiência de 29,1% em condições AM1.5 G.[19]. A Figura 2.15 mostra o avanço da eficiência para algumas estruturas aplicadas à células solares, em que se observa que as células multijunção baseadas nos elementos constituídos da família III-V da tabela periódica têm apresentado ótimos resultados para a eficiência. Depois do recorde de 43,5% obtido em 2012 pelas células compostas por GaInP/GaAs/GaInAsNSb, as ligas baseadas nos elementos GaIn, como GaInNAsSb ganharam destaque. Porém, este valor ainda está abaixo do esperado.

Um dos problemas que afetam o desempenho das células solares de MJ é a tensão (*strain*), causada devido aos diferentes parâmetros de rede das diferentes ligas que compõem cada camada. O efeito da tensão é modificar a estrutura de banda do material. Caso a tensão seja muito grande, o relaxamento da estrutura irá provocar a formação de deslocamentos (*dislocations*), o que afetará a qualidade e o desempenho do dispositivo. Neste sentido, materiais que possuem parâmetro de rede (*lattice-matched*) compatível com GaAs / Ge e com energia de *gap* entre 1,0 eV ou 1,15 eV, vem sendo muito estudados. Nesta classe de materiais encontram-se as ligas quaternárias GaInNAs e GaAsSbN. Porém, a liga de GaAsSbN apresenta vantagem em relação a liga de GaInNAs. Dentre estas,

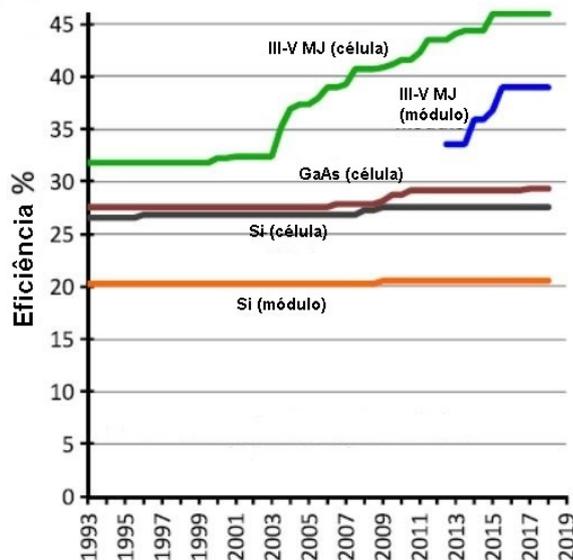


Figura 2.15: Avanço da eficiência de alguns tipos de células solares durante os anos.[14]

observa-se que o Sb possui efeito surfactante, o que reduz a tensão superficial na liga, facilitando assim o crescimento bidimensional.[34] Ainda, é possível ajustar de forma independente os perfis das bandas de condução e de valência através da concentração de Sb e N, como já visto na seção anterior. Além disso, se a composição respeitar a condição de $[Sb] \approx 2,8 \times [N]$, poderá permanecer em casamento de rede com o GaAs, reduzindo os problemas de tensão já citados acima.[35]

Desta forma, a liga GaAsSbN vem sendo muito estudada, porém, ainda não apresenta os resultados de eficiência esperados. Isso se deve a problemas intrínsecos de crescimento para ligas quaternárias. Dentre estes, é possível citar a grande dificuldade em controlar a composição, sendo que se tem 3 átomos do grupo-V competindo pela mesma posição. Também ocorrem problemas de separação de fase devido à dificuldade de miscibilidade dos elementos. Além disso, é importante ressaltar que a adição de N na liga introduz defeitos que levam a atenuação das propriedades ópticas, sendo proporcional ao aumento da concentração de Nitrogênio, fato esse que também afeta a eficiência de possíveis dispositivos compostos pela liga.

Mais recentemente foram utilizadas ligas quaternárias crescidas na forma de super-redes com o objetivo de aumentar a eficiência destes materiais no seu uso como células solares.[15] Uma solução viável tem sido demonstrada através do crescimento de duas ligas ternárias (GaAsSb/GaAsN) periodicamente ao invés de uma liga quaternária, em forma de super-redes (SL). Manter Sb e N separados pode apresentar resultados

interessantes, como reduzir o problema da miscibilidade. Ademais, haverá uma redução pela metade da concentração de N na liga, o que reduzirá os efeitos indesejáveis associados. Outro benefício é que as bandas de condução e de valência podem ser controladas a partir da quantidade de Sb e N presentes na liga. Por outro lado, SLs podem apresentar uma grande desvantagem quanto à captura dos portadores, já que em alguns casos o par elétron-buraco gerado pelo fóton incidente se recombina de forma muito rápida. Este problema pode ser resolvido utilizando uma SL do tipo-II, por exemplo.

As SL podem ser classificadas em tipo-I e tipo-II quanto ao confinamento do par elétron-buraco (e-h) na estrutura. Nas estruturas SL do tipo-I, representada na Figura 2.16(a), o par $e-h$ está confinado no mesmo material. Esse tipo de estrutura favorece a recombinação do par e-h. Para a SL do tipo-II (Fig. 2.16 (b)), os elétrons e buracos são localizados em materiais diferentes, tornando a recombinação do par e-h mais lenta.

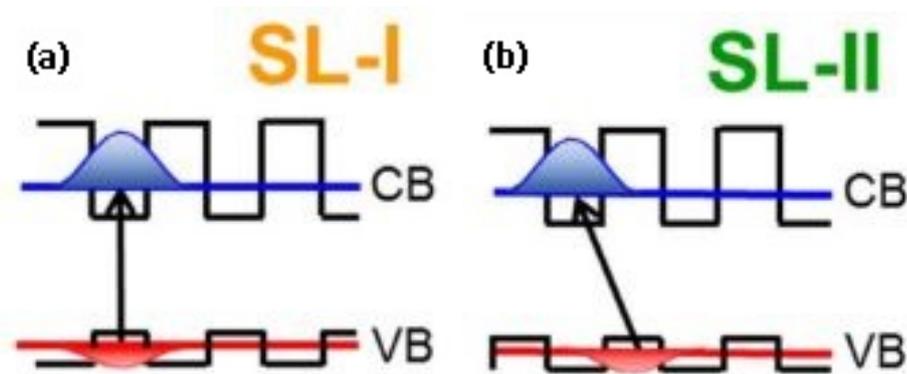


Figura 2.16: Representação de estruturas de super-redes do (a) tipo-I e (b) tipo-II.[15]

Estudos sobre a SL GaAsSb/GaAsN já foram realizados, onde foram analisadas amostras com período (largura de uma camada de GaAsSb + uma camada de GaAsN) de 6 nm e 12 nm em relação a super-rede, além de uma amostra bulk (liga quaternária) utilizada como comparação.[15] Análises de Difração de Raio-X de Alta Resolução e Microscopia Eletrônica de Transmissão mostraram que estas SL ternárias apresentam menor tensão e homogeneidade superior da composição em comparação com a liga SL GaAs/GaAsSbN.[15] A eficiência quântica externa (EQE) também foi analisada, mostrando que a liga SL GaAsSb/GaAsN com período de 6 nm apresentou a melhor EQE comparando com a amostra de GaAsSbN e SL GaAsSb/GaAsN com período de 12 nm, devido ao acoplamento eletrônico mais intenso, tornando a captura do elétron mais eficaz.

2.6 Objetivos desta Dissertação

Tendo em vista os resultados observados por Gonzalo (2017), onde a variação do período da SL aumentou a EQE, surgiu o interesse na avaliação deste comportamento. Assim, este trabalho é dedicado a otimização de SL de GaAsSb/GaAsN através da determinação dos períodos necessários para o aprimoramento destes materiais como células solares. Para isso, torna-se necessário a caracterização de algumas das propriedades optoeletrônicas das SL e isto pode ser feito realizando medidas de PL. Os estudos serão realizados desde temperaturas criogênicas até altas temperaturas, em que para os menores valores a investigação torna-se mais simples, pela redução dos efeitos térmicos e alta eficiência de emissão.

Outro fator que possui informações de suma relevância para a avaliação da aplicabilidade em células solares é o tempo de vida óptico do material, ou tempo de recombinação. A caracterização deste fator pode ser feito com o auxílio medidas de TRPL. Assim, para cada amostra será determinado o tempo de recombinação ao longo de toda a emissão com o intuito de identificar em que região espectral a emissão óptica é mais lenta. A partir dessas análises será possível estudar a variação do comportamento das propriedades das SL em relação a mudança da espessura do período.

3 Técnicas Experimentais

Este capítulo é dedicado a descrição das amostras e da apresentação das técnicas experimentais ópticas utilizadas para a caracterização das SLs, a saber, fotoluminescência e fotoluminescência resolvida no tempo. Será também apresentado o setup experimental usado para realização das medidas citadas.

3.1 Crescimento e Características das Super-Redes

Neste trabalho foram analisadas amostras de SL compostas pelas ligas de GaAsSb/GaAsN e GaAs/GaAsN, que serão descritas ao longo deste texto como (SL-II-x) e (SL-N), respectivamente. As amostras foram crescidas no *Institute for Systems based on Optoelectronics and Microtechnology (ISOM)* utilizando o método de Epitaxia por Feixes Moleculares (MBE) utilizando um sistema Riber 32. O fluxo de N foi fornecido por uma fonte de plasma de radiofrequência, enquanto que o fluxo de Sb foi provido por uma célula de efusão do tipo Kundsén. A concentração de Sb e N nas super-redes são de, respectivamente, 3,25% e 1,20%. O crescimento foi monitorado *in-situ* por difração de elétrons de alta energia por reflexão (do inglês *RHEED*). As camadas das SL foram crescidas à temperatura de 470°C com uma taxa de crescimento de uma monocamada por segundo (ML/s). As SL possuem espessura total ($n^\circ \times P$) de aproximadamente 200 nm, sendo que este parâmetro pode ser calculado a partir do número de períodos (n°) e da largura do período (P). O período é definido como a junção de uma camada de GaAsSb+GaAsN para as amostras SL-II-x, e GaAs+GaAsN para a amostra SL-N. A relação do conjunto total de amostras é apresentada na Tabela 3.1 e representada esquematicamente na Figura 3.1. Ao todo foram crescidas seis amostras de SL, sendo uma amostra de SL-N com $P = 12,85$ nm e $n^\circ = 18$ e cinco do tipo SL-II-x com larguras de período diferentes, sendo elas: SL-II-20 com $P = 19,10$ nm e $n^\circ = 12$; SL-II-12 com $P = 12,63$ nm e $n^\circ = 18$; SL-II-6 com $P = 6,36$ nm e $n^\circ = 36$; SL-II-3 com $P = 3,13$ nm e $n^\circ = 72$; SL-II-1 com $P = 1,13$ nm e $n^\circ = 180$.

Com o intuito de facilitar estudos futuros, as super-redes foram incorporadas a um dispositivo composto por uma base contendo um substrato de GaAs (001) n+, em condições de sobrepressão de As_4 , e uma camada de GaAs:n com espessura de 250 nm. A concentração de dopagem do tipo-n no GaAs é da ordem de 10^{18} cm^{-3} . No topo do

dispositivo há uma camada de GaAs com 50 nm de espessura. Sendo assim, a configuração do dispositivo é uma junção p-i-n.

Tabela 1: Características estruturais das amostras, com o número (n°) de período e a largura de cada período.

Amostra	n°	Largura do Período: P(nm)
SL-II-20	12	19,10
SL-II-12	18	12,63
SL-II-6	36	6,36
SL-II-3	72	3,13
SL-II-1	180	1,13
SL-N	18	12,85

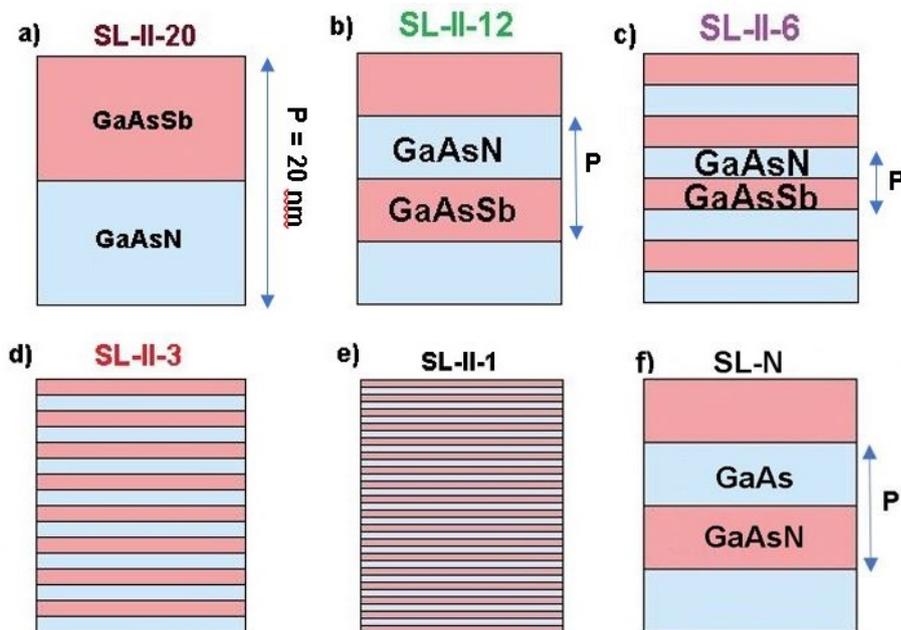


Figura 3.1: Representação esquemática da estrutura de super-redes de cada uma das amostras.

3.2 Caracterização Óptica: Fotoluminescência

A principal técnica empregada nesta dissertação para caracterizar as amostras foi a Fotoluminescência (PL), cujo os princípios gerais estão representados de forma esquemática na Figura 3.2. Como discutido no capítulo anterior, semicondutores possuem *gap* de energia, definido como a banda proibida que se situa entre a BV e a BC do material. Quando fótons com energia superior ao *gap* são absorvidos por um semicondutor, elétrons (e) são excitados da banda de valência para a banda de condução, gerando uma partícula

carregada positivamente na banda de valência chamada de buraco (h). Após acontecer a excitação, os portadores relaxam para os níveis de menor energia da BV e BC por canais não radiativos, com a posterior recombinação do par e-h, gerando a emissão de um fóton.

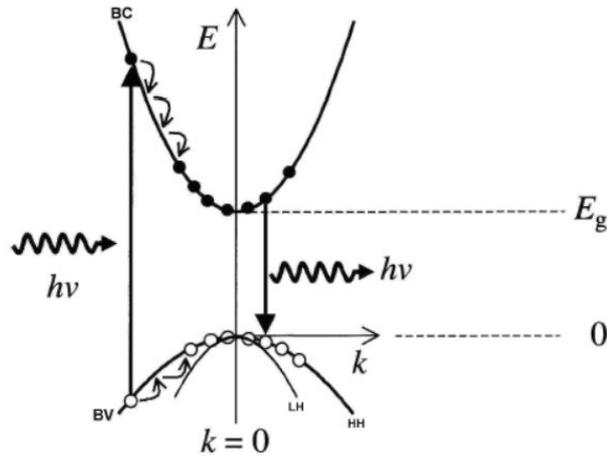


Figura 3.2: Representação dos princípios envolvidos na fotoluminescência. Um fóton de energia superior ao *gap* do material excita elétrons e buracos para as bandas de condução e valência, respectivamente. Após a relaxação intra-bandas, ocorre a recombinação do par elétron-buraco com a posterior emissão de luz. [16]

Desta forma, o processo de fotoluminescência pode ser classificado em três etapas, excitação, relaxação e recombinação. A recombinação, em particular, pode ocorrer basicamente de cinco formas, representadas na Figura 3.3, sendo elas: transição direta (banda-banda), recombinação excitônica, transição entre doador e um elétron livre, transição aceitador e um elétron livre e transição aceitador doador. O tipo de recombinação irá depender de algumas características do material, como níveis de impureza que podem introduzir estados aceitadores e doadores, o que leva ao surgimento de níveis de energia diferentes da BV e BC, respectivamente.[17] Além disso, pode ocorrer outro fenômeno no material, observado quando surge a formação de um par e-h que interage devido à um potencial Columbiano, gerando um novo estado associado como quasi-partícula conhecido como éxciton.[17] Ainda, existem diversos outros possíveis processos, onde por exemplo, um éxciton se liga a uma impureza neutra ou carregada, formando complexos que emitirão com sua própria energia.

De maneira geral, as medidas de fotoluminescência são feitas utilizando luz monocromática (lasers) para excitar a amostra. Essa escolha se deve ao fato de seu comprimento de onda ser ajustável, e por consequência, sua energia também. Após a recombinação, os fótons emitidos pela amostra são capturados pelo sistema,

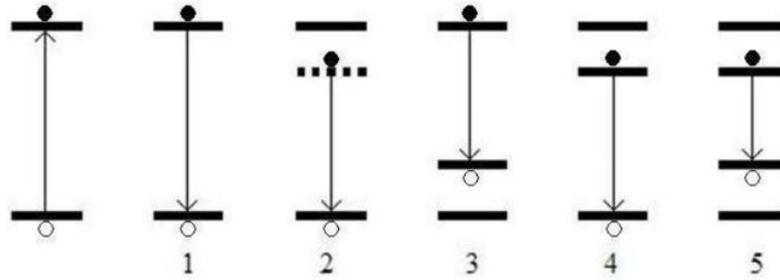


Figura 3.3: Transições para um elétron previamente excitado. 1- Transição direta; 2- Recombinação de um éxciton livre; 3- Transição entre um aceitador e um elétron livre; 4- Transição entre um doador e um elétron livre; 5- Transição entre um doador e um aceitador.[17]

e posteriormente analisados. Essas análises possibilitam a determinação de seu comprimento de onda e a confecção de uma curva de fotoluminescência. A curva de PL possui informações importante do material, que promove a obtenção do valor de seu *gap*, bem como a presença de nível de defeitos e impurezas, além de ser possível a caracterização de interfaces, entre outras aplicações.

3.3 Fotoluminescência Resolvida no Tempo

Uma técnica derivada da fotoluminescência é aquela utilizada para a determinação da dinâmica dos portadores de carga, como por exemplo, o tempo de recombinação dos pares elétron-buraco, e é conhecida pelo nome de fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL do inglês - *Time Resolved Photoluminescence*). Sua realização é muito similar a PL: utiliza-se um laser pulsado com energia superior ao *gap* do material para a excitação dos portadores, que posteriormente relaxam e recombinaem, emitindo um fóton. Porém, neste caso, a recombinação é detectada temporalmente com auxílio de um detector e um sistema de contagem de fótons. Desta forma é possível construir uma curva de decaimento temporal dos portadores, que é gerada a partir de valores estatísticos do tempo entre a emissão do pulso do laser e a detecção do fóton emitido. Este tipo de análise permite a determinação do tempo de vida óptico de portadores eletrônicos, o que é muito relevante para o estudo dos células solares. Quanto maior o tempo de recombinação, mais tempo haverá para a captura dos portadores, resultando em uma maior eficiência da célula solar.

Sob o ponto de vista técnico, a TRPL pode ser implementada através de diversos tipos de equipamentos, que são escolhidos principalmente em termos da resolução temporal almejada e da balança entre custo e benefício. A técnica temporal utilizada

nesta dissertação é conhecida como TCSPC (do inglês - *Time Correlated Single Photon Counting*), que de fato tem sensibilidade para a contagem de fótons únicos. Os diversos equipamentos envolvidos são interconectados por uma eletrônica temporal TCSPC, que possui canais virtuais chamados de *time bin*, com resolução que tipicamente varia entre nanosegundos até femtosegundos. As fontes de excitação geralmente são escolhidas entre uma imensa variedade de lasers e lâmpadas. Neste trabalho foi feito uso de lasers de diodo, que são compactos, emitem em um único comprimento de onda, possuem frequência de pulso modulável entre poucos kHz e dezenas de MHz, e largura de pulso entre 70 e 100 ps, dependendo da potência utilizada. Os detectores também são escolhidos de acordo com a faixa espectral e resolução temporal necessárias.

O funcionamento da técnica é simples. Primeiramente é determinado o espectro de fotoluminescência. Na sequência, escolhe-se a região em comprimento de onda onde será investigado o tempo de vida, cuja resolução espacial é dada pelas características do espectrômetro, grade de difração e abertura das fendas de entrada e saída de luz. Na sequência, a frequência do laser é determinada em função do tempo de vida esperado. Este parâmetro determina a distância temporal entre dois pulsos de laser. Por exemplo, para uma frequência de 80 MHz, a separação será de 12.5 ns. Portanto, a frequência dos pulsos determina também a janela temporal de aquisição de dados, em que a probabilidade de detecção deve ser máxima para os fótons cujo tempo de recombinação estejam no intervalo entre o primeiro e o segundo pulso do laser. Ao emitir o primeiro fóton de luz, o laser dispara um processo de contagem temporal na eletrônica TCSPC, que é interrompido quando um fóton de luz emitido pela amostra atinge o detector. Esta diferença temporal do tipo *start-stop* é gravada no *time bin* correspondente. Com o processo repetido em ciclo, obtém-se o transiente temporal, composto por uma curva de intensidade versus tempo de decaimento, que possui um formato dado por uma elevação inicial muito rápida seguida por um decaimento exponencial.

A resolução final da técnica, conhecida como IRF (do inglês *Internal Response Function*) é calculada pelo atraso temporal de cada um dos componentes envolvidos pela seguinte equação:

$$IRF = \sqrt{Laser^2 + Eletrônica^2 + Detector^2 + Optica^2}, \quad (29)$$

em que Laser representa a largura temporal do pulso (70 a 100 ps), eletrônica a resolução

por *time bin* (4 ps), Detector a resolução temporal do detector (400 ps), e Óptica a dispersão temporal causada pelos demais componentes envolvidos, como fibras ópticas, dispersão do espectrômetro, etc. Levando-se em consideração todos estes parâmetros, o valor do IRF calculado é em torno de 400 ps, ou seja, determinado principalmente pela resolução do detector. Porém, a técnica TCSPC possui a grande vantagem de ter a capacidade de resolver tempos de vida muito inferiores a este limite máximo, através de um processo matemático de reconvolução. Após as medidas do tempo de vida, mede-se a resposta temporal do sistema, que consiste em medir alguma amostra que possua um tempo de vida conhecido muito mais rápido que o sistema é capaz de resolver, ou mesmo o tempo de vida do laser refletido pela amostra. O tempo de decaimento é finalmente reconvoluído tomando como base o atraso temporal medido do sistema através de um software (geralmente comercial), em que são extraídos os tempos finais de decaimentos ópticos. De maneira geral, após a reconvolução, é possível resolver tempos de vida que são até dez vezes inferiores aqueles medidos pelo IRF. Neste setup experimental, foi determinado a possibilidade de resolver tempos de vida de até 100 ps.

Portanto, trata-se de uma técnica de medidas de tempos de decaimento ópticos bastante versátil, de alta resolução e de fácil implementação.

3.4 Setup Experimental

As caracterizações citadas acima foram realizadas em todas as amostras. Estas medidas foram feitas para as amostras SL-II-x no laboratório do Grupo de Nanoestruturas Semicondutoras (GNS). As medições relativas à amostra SL-N realizadas no laboratório de óptica do Instituto de Micro y Nanotecnología. As análises provenientes das medidas irão possibilitar o melhor entendimento das propriedades das SLs estudadas. As medidas iniciais, tanto para PL quanto para TRPL, foram feitas mantendo baixas temperatura e a potência do laser constante. As curvas de TRPL, foram feitas para os comprimentos de onda correspondente ao espectro da PL. Além disso, para a PL foram realizadas medidas alterando alguns parâmetros externos do sistema, como a potência do laser, que variou entre 0,00025mW e 1 mW. Outro parâmetro alterado nas análises da PL foi a temperatura da amostra, que variou entre 7 K e 200 K. As medidas de TRPL foram feitas com as amostras inseridas em um criostato de ciclo fechado de Hélio (Janis CCS-100/204N) que permite a variação de temperatura entre 7 e 300 K. A excitação das amostras foi feita com

o auxílio de um laser pulsado de 440 nm e com frequência variável (PicoQuant – LDH), focalizado em um *spot* de 30 μm de diâmetro .

Após a recombinação, o fóton liberado pela amostra (sinal luminescente) foi dispersado por um espectrômetro de 50 cm (Andor Shamrock). Para as medidas em ondas contínuas o sinal é captado por um detector do tipo *diode array* de InGaAs (Andor Idus). Para o caso do decaimento temporal, este sinal é detectado por uma fotomultiplicadora (Hamamatsu H10330-75). Para as medidas de TRPL, a eletrônica TCSPC utilizada foi do modelo PicoHarp – 300, fabricada pela empresa PicoQuant. Posteriormente, as curvas obtidas com a TRPL foram analisadas com o auxílio do software comercial FluoFit / PicoQuant.

4 Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados optoeletrônicos das amostras de SLs descritas no capítulo anterior. Foram feitas medidas de PL e TRPL mantendo temperatura criogênica e potência de laser constante. Estes resultados possibilitaram uma análise qualitativa da PL e quantitativa da TRPL, que levou à obtenção dos valores de tempo de decaimento de cada uma das amostras. Na sequência, serão demonstrados o comportamento fotoluminescente em função da potência de excitação e da temperatura. Combinados, estes resultados serão avaliados em comparação com as condições de crescimento para determinação direta da possibilidade de aplicação destas super-redes como candidatas promissoras a aplicações no campo de células solares.

4.1 Análises de PL e TRPL à baixa temperatura

As medidas iniciais de PL e TRPL foram realizadas em temperaturas criogênicas de $T = 7,7K$, com um valor constante para potência de excitação do laser de 0,225 mW. A priori serão apresentados e discutidos qualitativamente os resultados obtidos com as análises de PL das SLs. Na Figura 4.1 estão apresentadas as curvas de PL em função da energia de emissão obtidas com os parâmetros citados acima. A primeira análise que cabe ser feita é quanto a largura de linha à meia altura (FWHM - do inglês *full width at half maximum*) de cada sinal de PL. Este parâmetro fornece informações diretas sobre a qualidade cristalina e de interfaces das amostras, em que observa-se que as amostras com maior largura do período, sendo elas SL-II-20 e SL-II-12, são as que apresentam os menores valores de FWHM. Este resultado também é evidenciado pela ocorrência de recombinação eletrônica majoritariamente na mesma energia de emissão. Para as demais amostras, incluindo a SL-N, a FWHM apresenta um perfil mais largo em comparação com as outras duas amostras. Desta forma, é possível constatar que o crescimento de SL da forma proposta e em longos períodos, induz a uma maior uniformidade das interfaces e qualidade cristalina superior. Este resultado é condizente, pois quanto menor for a espessura da estrutura, maior serão os efeitos das irregularidades das interfaces sob os portadores eletrônicos foto-excitados nestas SLs. Nota-se ainda que existe um alargamento na base da PL nas regiões de menores energias, induzindo um perfil de emissão assimétrico. Esta característica é oriunda de recombinações feitas a partir de defeitos estruturais, migração

dos elementos químicos que compõem as ligas entre as interfaces adjacentes e variações nas larguras das barreiras e poços. Estes efeitos somados levam as chamadas flutuações de potencial, que de fato, são reflexos das imperfeições gerais oriundas das condições de crescimento dos materiais na energia de confinamento dos portadores eletrônicos. Como consequência, portadores em condições de baixas temperaturas e no regime de baixas potências de excitação, são aprisionados em mínimos locais nas regiões das interfaces, recombinando em energias menores do que a esperada, o que provoca o alargamento da curva de PL na região de baixa energia.[36] Portanto, de maneira geral, nota-se que o alargamento da PL na região de mais baixa energia é mais pronunciado para as amostras com menor período, sendo que para a amostra SL-II-1, há inclusive a formação clara de um segundo pico de emissão associado a recombinação a partir destas flutuações de potencial.

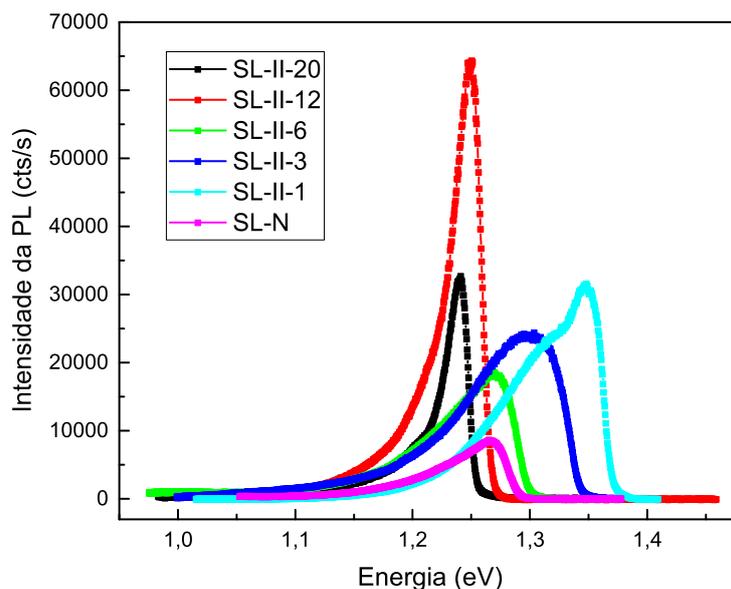


Figura 4.1: Emissão de fotoluminescência à 7,7 K para todas as amostras.

Outro ponto interessante que pode ser analisado é o pico mais intenso de cada PL (ponto onde ocorre o maior número de recombinações) que cada curva apresenta e como este irá variar com a largura de período da super-rede. Este parâmetro representa a energia de recombinação a partir das minibandas de energias associadas a elétrons e buracos contidos nas bandas de condução e valência, respectivamente. Na Figura 4.2, estão dispostos os valores de energia observados para o pico mais intenso em relação a

largura do período da super-rede. Assim, nota-se que as amostras com maior espessura de período apresentaram valores menores de energia para o pico mais intenso, sendo que para as amostras SL-II-20 e SL-II-12, este pico está situado em aproximadamente 1,23 eV e 1,25 eV, respectivamente. Para SL-II-3 e SL-II-6, o maior número de recombinações ocorreu para as energias de 1,30 eV e 1,27 eV, respectivamente. Além disso, na amostra SL-II-1 foi possível visualizar dois picos, sendo um mais intenso que o outro, que serão posteriormente estudados de forma separada. O primeiro e o segundo pico estão situados no ponto de energia aproximada de 1,32 eV e 1,35 eV, respectivamente. Para a confecção do gráfico da Figura 4.2 optou-se por utilizar o pico com maior energia e intensidade para a amostra SL-II-1, pois o mesmo descreve a transição associada a minibanda, e, portanto, pode ser comparado diretamente com a mesma emissão das demais amostras. Assim, observou-se que conforme o tamanho do período aumenta, o valor de energia diminui rapidamente. Este comportamento é esperado - a energia de recombinação é reduzida com o aumento da largura do poço e barreira - e já foi observado em trabalhos anteriores utilizando a técnica de fotorefletância em temperatura ambiente.[15] Este resultado torna-se interessante, pois demonstra que realmente o *gap* da SL pode ser ajustável com o valor desejado a partir da espessura do período. Aqui também cabe apontar que o pico de maior intensidade para a amostra SL-N corresponde a energia de 1,27 eV.

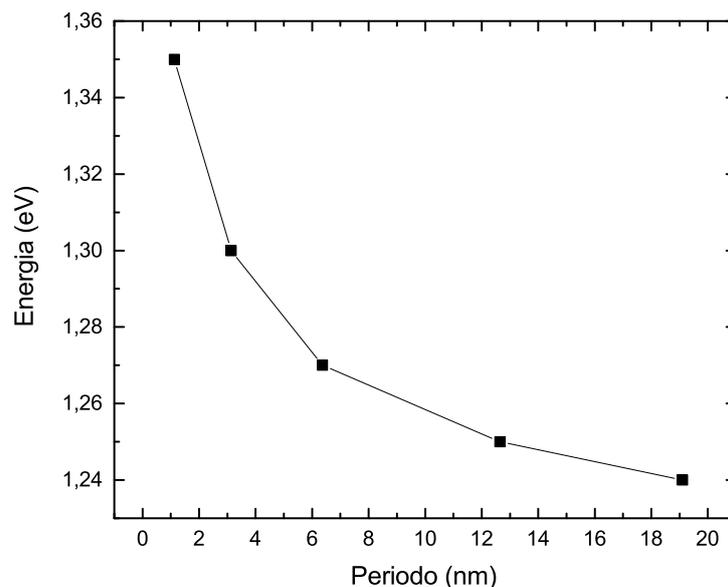


Figura 4.2: Relação da variação da energia do pico mais intenso em função da largura do período para todos os casos investigados.

Além disso, a intensidade dos picos também é um ponto a ser observado. O setup experimental foi calibrado de maneira que a unidade apresentada para a intensidade é dada em contagens/segundo, assim, a intensidade de emissão pode ser diretamente comparada entre todas as amostras. Comparando somente as amostras SL-II-x, nota-se que a amostra SL-II-12 possui o pico mais intenso enquanto que a amostra SL-II-6 possui o pico menos intenso. Para as amostras com P menor que SL-II-6 observa-se um leve aumento na intensidade. Ainda, em comparação com as demais, a amostra SL-N apresenta um pico menos intenso que SL-II-6. Esses resultados mostram de fato, que as condições de crescimento para as amostras com maiores períodos levam a maiores intensidades de emissão, em acordo com as conclusões sobre melhoramento das qualidades de interface e cristalinidade destas amostras em relação as demais. Contudo, salienta-se que embora as amostras com menor período tenham uma menor intensidade de emissão, este parâmetro ainda assim apresenta valores superiores a dez mil contagens de fótons por segundo, o que mostra a alta eficiência óptica geral destas nanoestruturas semicondutoras.

As medidas de TRPL foram feitas sob as mesmas condições de temperatura e potência descritas até aqui. Estas curvas, chamadas também de transientes temporais, foram medidas em função da energia de emissão de todo o espectro de PL. Para isso, o sinal de PL foi dispersado pelo espectrômetro e a grade de difração centrada na energia correspondente do espectro de PL para obtenção da TRPL. Estas medidas foram feitas com passo em intervalo espectral de 2 nm. Para questão de comparação, as medidas de TRPL realizadas no máximo de emissão de cada pico de PL estão apresentadas na Figura 4.3 (curvas em cor preta e azul). Para a amostra SL-II-1 foram apresentadas as TRPL medidas nos dois picos já citados acima.

Com a intenção de determinar o tempo de recombinação, foi necessário realizar o ajuste das curvas de TRPL utilizando modelos teóricos. Este ajuste, feito para cada curva, corresponde a linha vermelha observada na Figura 4.3. A curva mais simples possível de ser observada em uma medida de TRPL é aquela que apresenta um decaimento do tipo mono-exponencial. Porém, os resultados obtidos neste trabalho não apresentam esse perfil, indicando que os transientes não decaem com uma exponencial única. Desta maneira, foi utilizada a função de Kohlrausch-William-Watts (KWW), ou também conhecida como *Stretched-exponential* para o ajuste. Essa função pode ser definida da seguinte forma:

$$I_{TRPL}(t) = I_{0(TRPL)} \exp[-(t/\tau_{1/e})^\beta] \quad (30)$$

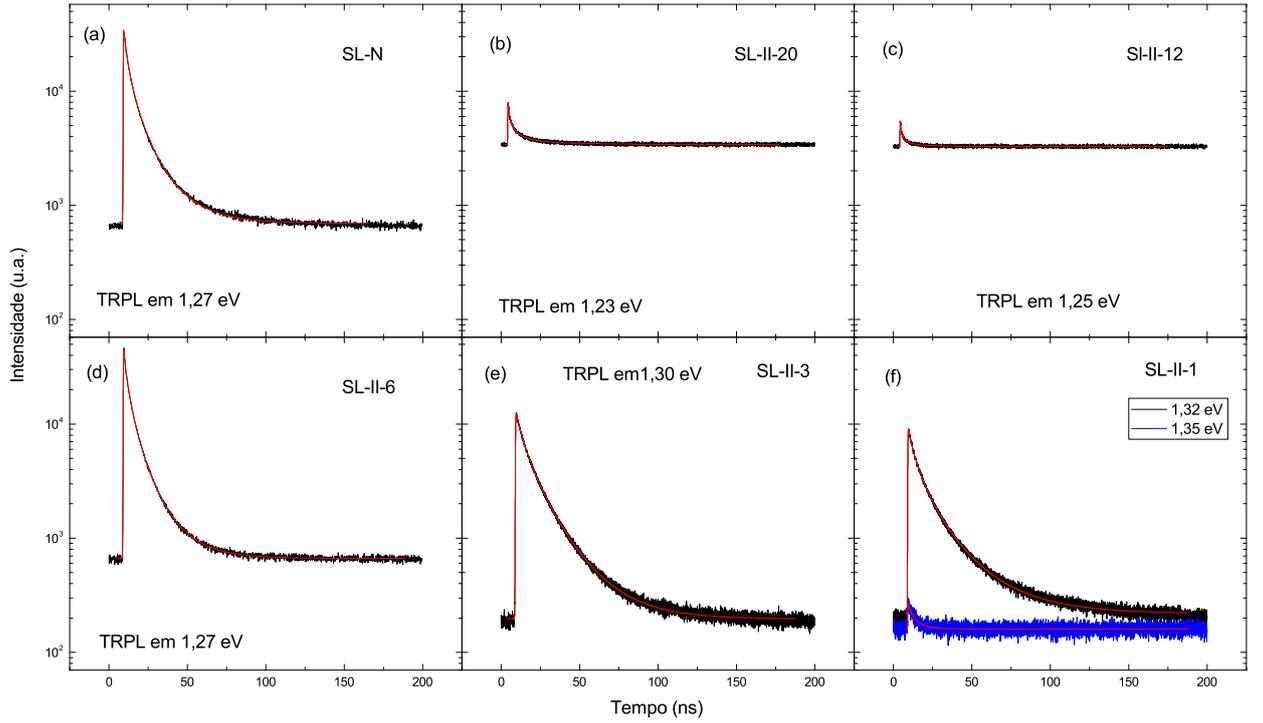


Figura 4.3: Curvas de TRPL medidas em cada pico de TRPL com a linha de ajuste feita para a função *Stretched-exponential* para as amostras (a) SL-N, (b) SL-II-20, (c) SL-II-12, (d) SL-II-6, (e) SL-II-3, (f) SL-II-1 para os picos de menor e maior energia, respectivamente. (A curva vermelha presente no gráfico corresponde ao ajuste.)

A equação (30) descreve o comportamento da intensidade $I_{TRPL}(t)$, que, após um tempo de $\tau_{1/e}$, decai para $1/e$ do seu valor inicial ($I_{0(TRPL)}$), para qualquer valor do expoente de relaxação β . O expoente β , que varia entre $0 < \beta \leq 1$, representa as taxas de relaxação que estão envolvidas no processo de decaimento da fluorescência. Assim, quando β apresenta valores menores, tem-se uma taxa de distribuição mais ampla, porém, para valores mais próximos de 1, a taxa de distribuição é mais estreita.[37] Os resultados obtidos para $\tau_{1/e}$ e β com as análises da TRPL para as SLs estão dispostos na Figura 4.4. É possível notar que os maiores valores de $\tau_{1/e}$ foram observados na região de menor energia de emissão para todos os espectro de PL. Além disso, as amostras que apresentaram maior valor de $\tau_{1/e}$ nesta região foram SL-II-12 e SL-II-20, porém, para as regiões de maior energia, $\tau_{1/e}$ decai rapidamente enquanto que para as outras amostras decai de forma mais suave. Esse comportamento é esperado devido ao maior número de recombinação na região do pico para as amostras com maior largura de P. Quanto ao parâmetro β , observa-se que para baixas energias, este se mantém entre 0,5 e 0,9.

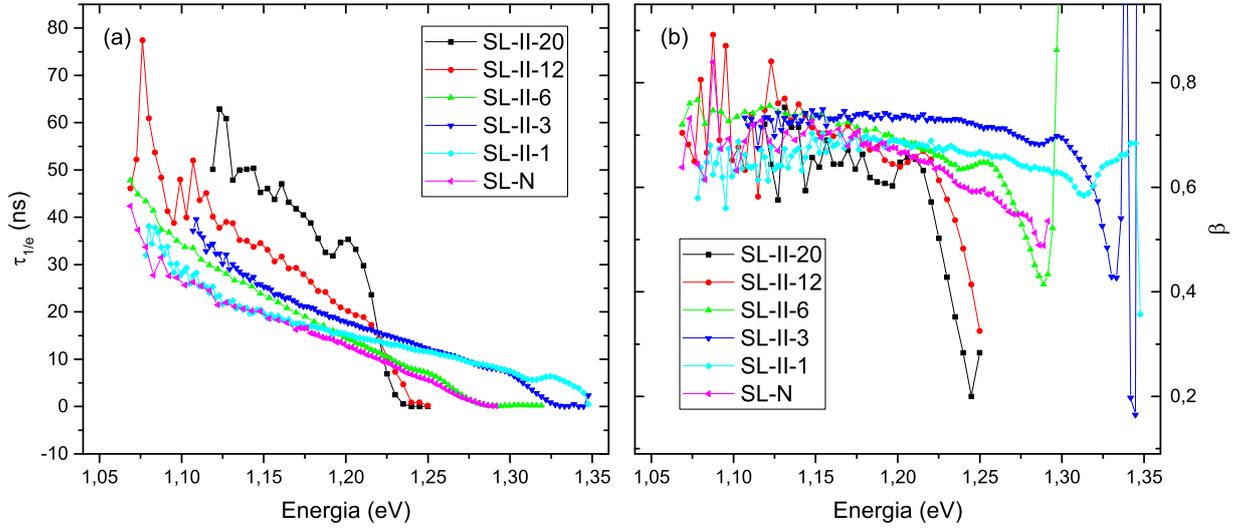


Figura 4.4: Comportamento dos parâmetros (a) $\tau_{1/e}$ e (b) β em relação a energia de emissão da PL obtidos a partir do ajuste da TRPL utilizando a função *Stretched-exponential*.

A partir dos parâmetros $\tau_{1/e}$ e β obtidos com o ajuste da TRPL, é possível determinar o tempo de vida médio (*average lifetime*) $\langle \tau \rangle$, a partir da seguinte relação:[38]

$$\langle \tau \rangle = \left(\frac{\tau_{1/e}}{\beta} \right) \Gamma \left(\frac{1}{\beta} \right), \quad (31)$$

onde Γ é a função que, para números inteiros, pode ser definida da seguinte forma:[37]

$$\Gamma(n) = (n - 1)!. \quad (32)$$

Substituindo os parâmetros na equação (31), foi possível determinar $\langle \tau \rangle$ para cada ponto de energia analisado. Estes valores estão dispostos na Figura 4.5 ao longo da emissão de PL de cada amostra. Esta Figura foi confeccionada para melhor avaliar o comportamento do tempo de vida médio ao longo da PL. Primeiramente é válido lembrar que nas células solares é interessante que os tempos de recombinação óptico sejam os maiores possíveis para que haja tempo dos portadores serem drenados quando sujeitos a aplicação de um campo elétrico. Assim, na Figura 4.5 é possível notar que o tempo de vida médio segue o mesmo padrão observado para $\tau_{1/e}$ da Figura 4.4, isto é, todas as amostras apresentam maior tempo de decaimento para a região de menor energia com valores na ordem de dezenas de nanosegundos. Cabe apontar ainda, que mesmo que

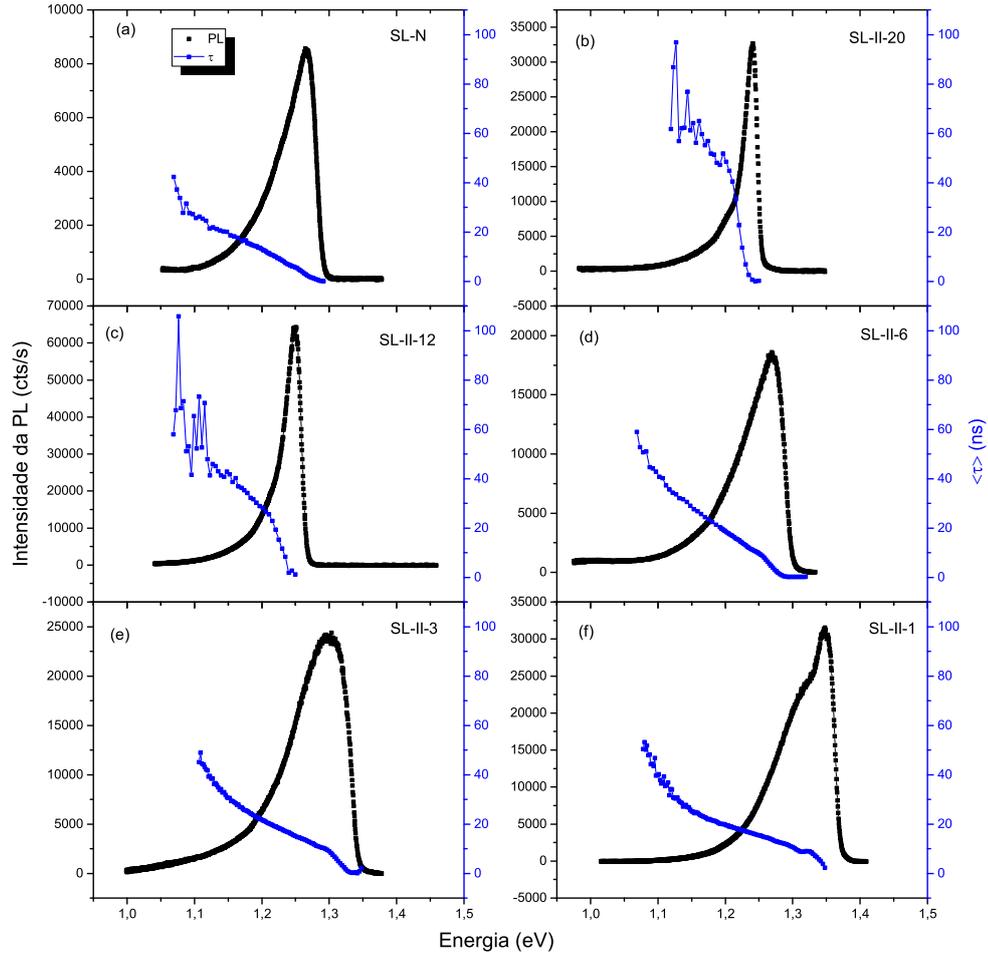


Figura 4.5: Espectro de Fotoluminescência à temperatura de 7.7 K (curva preta) e seus correspondentes tempos de decaimentos médios (curva azul) em função da energia da PL.

haja uma baixa intensidade de PL nas regiões de menor energia de emissão (entre 1 e 1,15 eV), ainda assim é possível determinar o tempo de decaimento. Esta região, como já citada, é interessante para a confecção de células solares de multijunção, sendo que é exatamente nela que se observa o maior tempo médio de decaimento. Através da análise já realizada dos espectros de PL, fica evidenciado que todas apresentam uma cauda no lado de menor energia. Tal comportamento é a assinatura da presença de flutuações de potencial oriundas da migração de materiais nas interfaces, flutuações nas larguras dos poços e presença de defeitos. Estas características tendem a aprisionar portadores eletrônicos aumentando seus tempos de recombinação. Embora a intensidade de emissão nestas regiões é pouco intensa quando comparadas aos seus máximos de fotoluminescência, note que as magnitudes das escalas atingem até 10^4 contagens de fótons por segundos que, portanto, são valores significativos para estas classes de materiais.

Além disso, conforme o período P diminui, o tempo de recombinação também diminui

na região de menor energia (entre 1 e 1,15 eV). Isso ocorre devido ao fato de o acoplamento eletrônico ser mais intenso nessas amostras quando P é suficientemente pequeno. Assim, é possível afirmar que o tempo de recombinação do material também é ajustável. Também nota-se que o tempo de decaimento médio para as amostras SL-II-12 e SL-II-20 decai de forma brusca para regiões próximas do pico. De fato, os tempos são reduzidos, em geral, de dezenas de nanosegundos para centenas de picosegundos - a taxa de decaimento dos portadores eletrônicos tende a ser mais rápida no máximo da PL. Porém, para as outras amostras observa-se menor tempo de recombinação para regiões de baixa energia, e este decai de forma mais suave para a região de mais alta energia devido ao maior confinamento quântico para as super-redes de menores períodos.

Devido a todos os pontos apresentados até aqui, esta região espectral de menor energia provocou grande interesse no estudo feito neste trabalho. Assim, para realizar uma análise quantitativa das curvas de PL, foi necessário adotar modelos teóricos capazes de ajustar o comportamento assimétrico das curvas, possibilitando, desta forma, o estudo de todo o espectro da PL. O modelo utilizado será introduzido na próxima subseção.

4.2 Análises de PL variando Potência de Excitação

Como dito anteriormente, as curvas de PL das SLs possuem um padrão assimétrico, sendo possível notar um alongamento da curva para o lado de menor energia. Assim, foi necessário utilizar um modelo matemático adequado para o ajuste dessas curvas, sugerido e utilizado por Almosti et. al. para o ajuste de curvas da PL da liga GaPN,[39] que apresenta um comportamento similar ao observado para as PL das SLs, sendo este descrito da seguinte forma:

$$I_T(E) = I_{noise} + I_T \frac{\exp\left(\frac{E-E_{max}}{E_{long}}\right)}{E_{long}} \exp\left(-\exp\left(\frac{E-E_{max}}{E_{long}}\right)\right), \quad (33)$$

onde I_{noise} é a escala associada ao ruído durante as medições de PL, I_T é a intensidade integrada à temperatura T, E_{long} é a inclinação da cauda da PL para o lado de menor energia, E_{max} é a energia máxima que a curva atinge, ou seja a energia do seu pico. Neste texto, a curva obtida com a equação (33) será chamada de Curva Assimétrica. O ajuste feito para cada amostra está apresentado na Figura 4.6. O pico principal das curvas de PL à baixa temperatura e em 0,250 mW das amostras SL-N, SL-II-12, SL-II-6

e SL-II-3 foram ajustados usando duas curvas assimétricas. Porém, notou-se que para o lado de menor energia existia um terceiro pico, que pode ser ajustado utilizando uma curva gaussiana. O modelo utilizado para estas três amostras está apresentado na Figura 4.6(a), (c), (d) e (e). As outras duas amostras apresentaram comportamentos diferentes. Para o ajuste da curva de PL da amostra SL-II-20 em 0,250 mW foi necessário, além das duas curvas Assimétricas e da curva gaussiana, a introdução de mais uma gaussiana para o lado de maior energia. Este ajuste pode ser visualizado na Figura 4.6(b). Na amostra SL-II-1, o primeiro pico gaussiano não foi visível, desta forma as curvas foram ajustadas utilizando somente as duas curvas assimétricas, como mostra a Figura 4.6(f). Notavelmente, o pico de maior energia e em geral, de maior intensidade, é relacionado a transição dos portadores de cargas a partir das minibandas de energia formadas nas bandas de condução e valência, respectivamente. Como discutido até aqui, os demais picos formados nas regiões de menores energias podem ser associados as recombinações eletrônicas que ocorrem nas interfaces e a partir de defeitos.

As medidas variando a potência de excitação foram feitas entre $0,25\mu W$ até $1mW$. A evolução da PL em relação à potência do laser de todas as amostras esta apresentada na Figura 4.7. De inicio, nota-se que o aumento da potência faz com que o pico seja descolado para o lado de maior energia para todas as amostras. Este comportamento é mais evidente para SL-N, SL-II-6, SL-II-3 e SL-II-1, sendo que para as outras duas amostras, apesar de ser sutil, também ocorre. Esse deslocamento, chamado de *blueshift*, é apontado como um dos indícios característicos para heteroestruturas com alinhamento de bandas do tipo-II. [40][41][42][43] Esse fenômeno pode ser atribuído ao efeito de flexão de bandas (em tradução literal do inglês *band-bending*), que é causado pelo espaçamento entre os portadores fotoexcitados, que estão confinados em camadas diferentes. Isso leva ao surgimento de um campo elétrico interno que induz a flexão da BV e BC, alterando a sobreposição da função de onda dos portadores de carga (elétron e buraco).[42] Assim, o aumento na potência faz com que a flexão se torne mais pronunciada, tornando a região de confinamento do elétron e do buraco mais estreita perto da interface. Desta forma, haverá um aumento no grau de confinamento do par elétron-buraco, resultando no desvio para o azul. Existe ainda a hipótese relacionada a tensão de interfaces que também desloca a energia do pico de PL para a região de maior energia quando a potência de excitação é aumentada. Porém, como discutido ao longo deste trabalho, as condições de crescimento

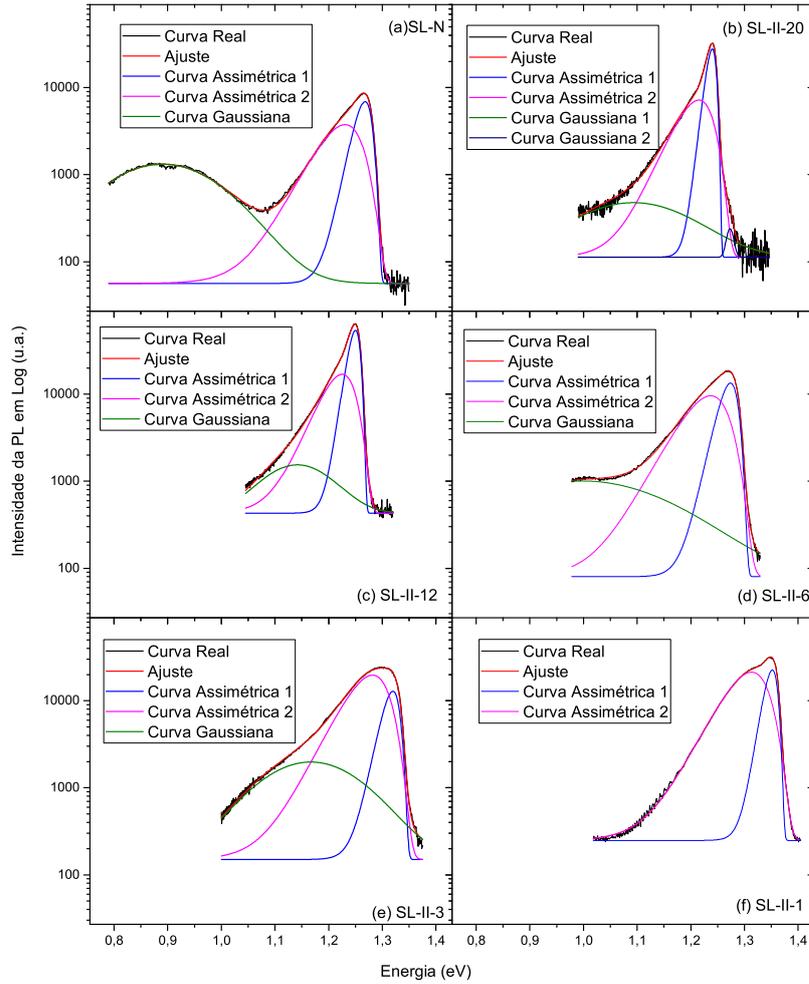


Figura 4.6: Curva de PL (em preto) obtidas a 7,7 K e o resultado dos ajustes realizados para as amostras (a) SL-N, (b) SL-II-20, (c) SL-II-12, (d) SL-II-6, (e) SL-II-3 e (f) SL-II-1.

utilizadas mostram que os efeitos da tensão foram minimizados, e, portanto, podem ser desprezados.

O desvio da energia do pico de emissão para valores mais altos observado nas heteroestruturas de tipo-II geralmente apresentam um comportamento linear em função da raiz cúbica da potência de excitação. Na Figura 4.8 está apresentada a variação observada para o pico de maior intensidade e maior energia para cada amostra. A partir deste momento as discussões dos resultados serão focadas principalmente (a não ser em casos específicos) na recombinação eletrônica do pico de PL associado as minibandas de energia, pois os demais picos estão associados as impurezas e defeitos de interfaces, cujo comportamento já é bem conhecido na literatura. Analisando E_{max1} (Energia do pico da curva associada a recombinação das mini-bandas) é possível notar que as curvas das amostras SL-II-x apresentam um crescimento linear até $0,01 W^{1/3}$. Esse comportamento

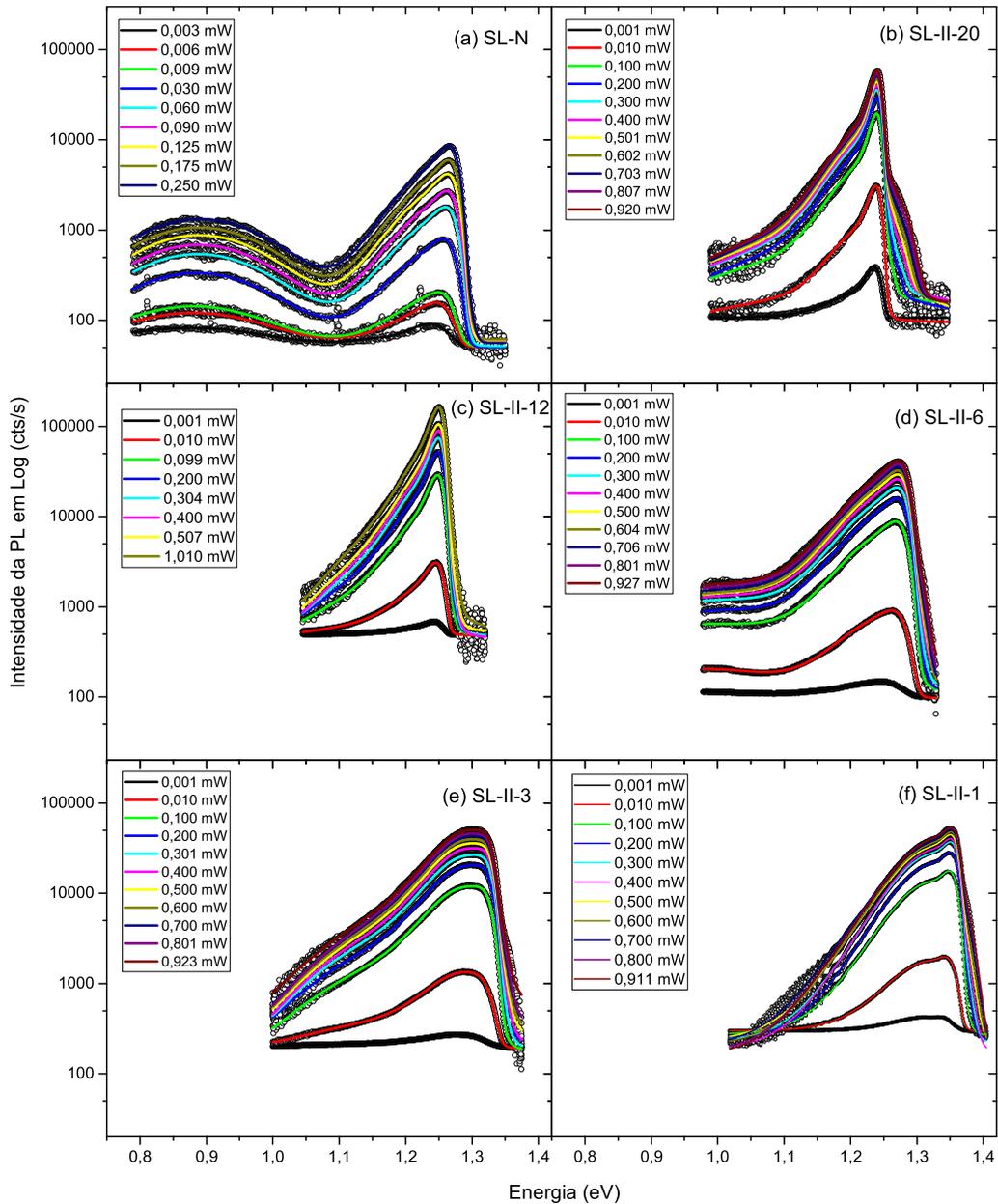


Figura 4.7: Evolução da PL em relação a potência de excitação para as amostras (a) SL-N, (b) SL-II-20, (c) SL-II-12, (d) SL-II-6, (e) SL-II-3 e (f) SL-II-1.

é mais visível na amostra SL-II-6, ocorrendo para as demais de maneira mais sutil. Acima desse valor, ocorre uma saturação, que para a amostra SL-N começa a ser visível a partir de $0,021 W^{1/3}$. A saturação também pode ser explicada utilizando a teoria de flexão das bandas, que sob valores muito altos, a barreira poderá impedir a transferência do elétron, fazendo com que o desvio torne-se saturado.[42] Para as SL-II-6 e SL-II-3 o aumento na energia é mais acentuado devido a maior sobreposição das funções de ondas nas regiões das barreiras associada ao menor período das SLs, o que resulta em um esperado aumento

no grau de confinamento do par elétron-buraco.

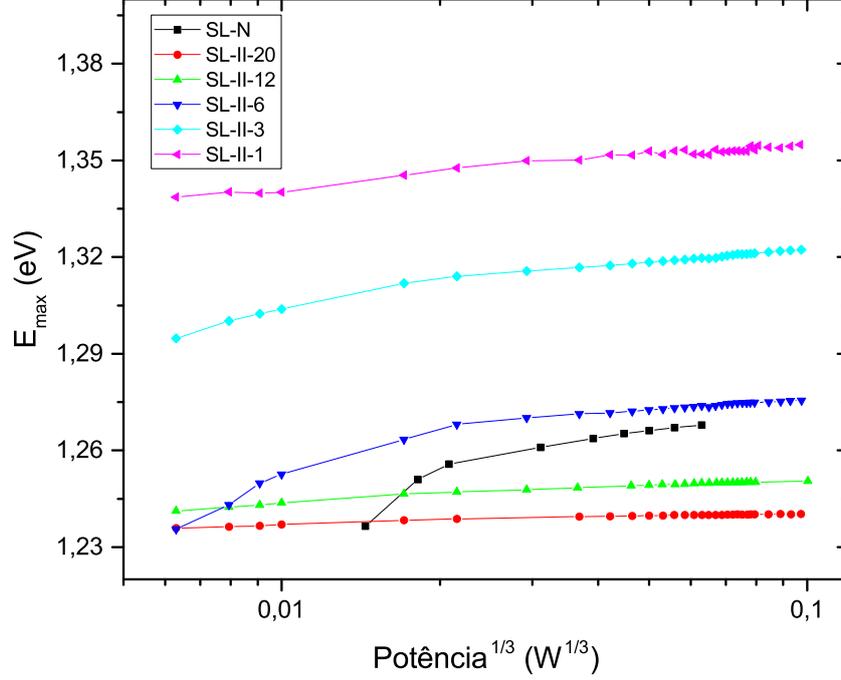


Figura 4.8: Variação do pico máximo (E_{max}) em relação à raiz cúbica da potência para a curva Assimétrica 1 (E_{max1}) associada a transição entre as mini-bandas das SLs.

A Figura 4.9 apresenta agora a variação da Intensidade Integrada (área sob a curva da emissão de PL) em função da potência de excitação. Estas curvas foram ajustadas utilizando a seguinte relação:

$$I_{PL} = \eta I_0^\alpha, \quad (34)$$

onde I_{PL} é a intensidade integrada da PL, I_0 é a intensidade de excitação do laser e os parâmetros η e α são coeficientes de ajuste. O expoente α está ligado aos mecanismos de recombinação radiativa da amostra. Quando este valor está próximo de um, significa que trata-se de recombinação de éxcitons, enquanto que se está em torno de dois, indica recombinação óptica a partir de cargas livres.[44] O coeficiente η está relacionado a eficiência de recombinação da PL.

Na Tabela 4.1 estão apresentados os valores de α obtidos para a Curva Assimétrica 1 e 2 e para a Curva Gaussiana 1. Como a Curva Gaussiana 2 somente foi observada para a amostra SL-II-20, o valor de α está adicionado na Figura 4.9(d), onde foi observado

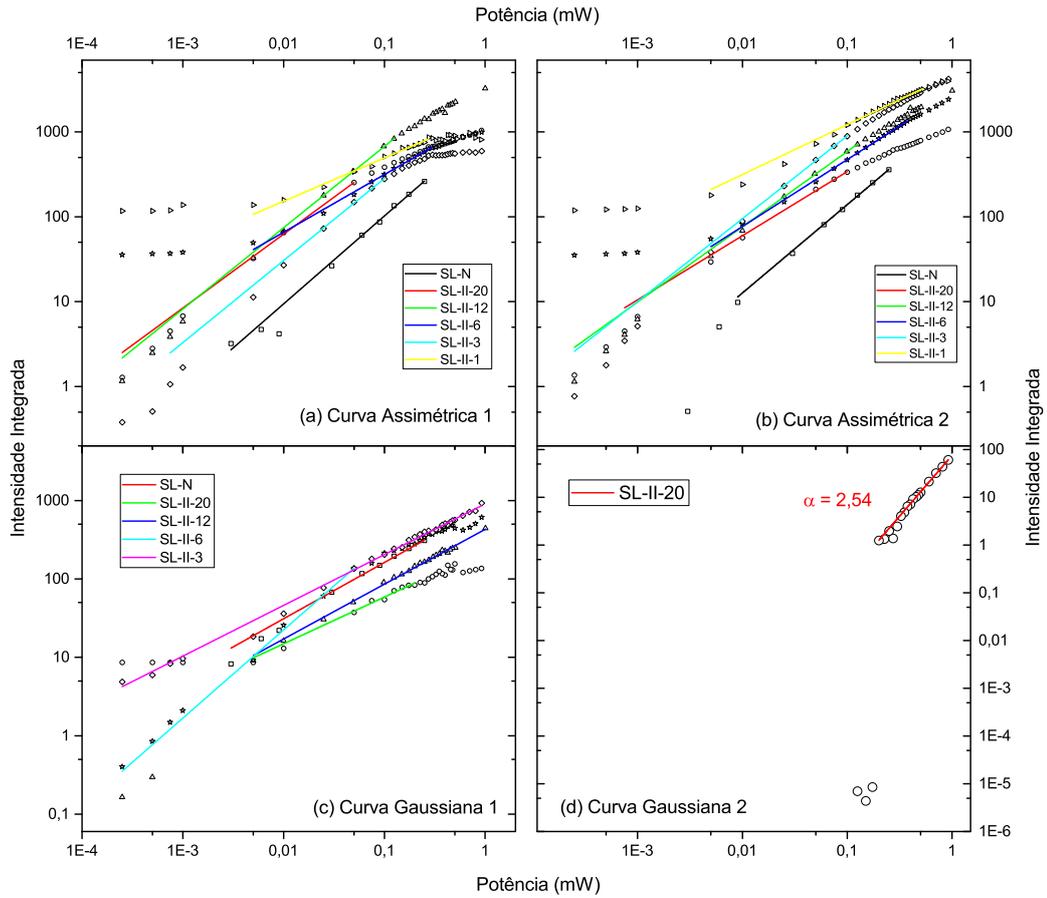


Figura 4.9: Intensidade integrada em função da potência de excitação para as curvas (a) Assimétrica 1 (b) Assimétrica 2, (c) Gaussiana 1 e (d) Gaussiana 2.

$\alpha = 2,54$, mostrando que esta transição ocorre a partir de portadores livres, possivelmente associado a transição banda a banda da liga GaAsSb. Na Tabela 4.1 também nota-se que todos os valores estão próximos da unidade, o que indica que estas recombinações tem origem excitônicas.

Tabela 4.1: Valores dos parâmetros obtidos a partir dos ajustes realizados com a equação (34).

Amostra	α_{Assim1}	α_{Assim2}	α_{Gauss1}
SL-N	$1,04 \pm 0,02$	$1,04 \pm 0,02$	$0,71 \pm 0,02$
SL-II-20	$0,87 \pm 0,02$	$0,76 \pm 0,03$	$0,59 \pm 0,04$
SL-II-12	$0,96 \pm 0,01$	$0,89 \pm 0,01$	$0,70 \pm 0,02$
SL-II-6	$0,68 \pm 0,01$	$0,79 \pm 0,01$	$1,13 \pm 0,03$
SL-II-3	$0,97 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,02$	$0,65 \pm 0,02$
SL-II-1	$0,51 \pm 0,02$	$0,59 \pm 0,02$	-

Assim, com as análises da PL variando a potência de excitação foi possível comprovar

que as estruturas estudadas podem realmente ser classificadas como super-redes do tipo II. De fato, isso era esperado devido ao longo tempo de recombinação observado na subseção anterior, pois apesar das super-redes possuírem defeitos na interface, os tempos observados na ordem de nanossegundos somente seriam compatíveis para estruturas do tipo II.

4.3 Análise de PL em função da Temperatura

As SLs foram sujeitas a medidas de PL variando a temperatura no intervalo de 7,7 K até 140 K. Para temperaturas superiores, o sinal foi muito reduzido devido à baixa potência de excitação utilizada, mantida sempre abaixo do valor onde a saturação da energia da PL em função da potência de excitação saturava. Estes resultados também foram submetidos a ajustes da forma de linha da emissão fotoluminescente para sua avaliação quantitativa. Os espectros normalizados correspondentes para cada amostra estão apresentados na Figura 4.10. É possível notar que para todas as amostras, há uma diminuição na intensidade conforme a temperatura aumenta, comportamento característico de semicondutores. Ainda, para SL-II-12, SL-II-3 e SL-II-1 existe o surgimento de um novo pico para temperaturas mais altas na região de maior energia, cuja origem é associada a transição envolvendo buracos leves - a degenerescência entre buracos pesados e leves existente em temperaturas criogênicas é quebrada pelos efeitos térmicos. Esse novo pico, observado nas três amostras, foi ajustado utilizando uma curva gaussiana. Para as temperaturas inferiores, onde não há a presença deste, as curvas de PL foram ajustadas utilizando duas curvas assimétricas e uma curva gaussiana, assim como para as demais amostras.

Na Figura 4.11 (a) estão apresentados os valores obtidos para a energia do pico da transição fundamental das minibandas de energia, chamadas anteriormente de curva assimétrica 1. A partir deste momento, o foco das análises será mantido nesta transição óptica, pois como já observado, as demais são ligadas a defeitos e interfaces, cujas intensidades diminuem rapidamente com o aumento da temperatura. O comportamento geral observado é o esperado para semicondutores, cuja intensidade de emissão tende a diminuir de forma quadrática na região de baixas temperaturas e linear para temperaturas mais altas, devido a expansão térmica da rede e interação elétron fônon.[45] Nota-se que à baixas temperaturas, os comportamentos das curvas entre as amostras são muito próximos. A mudança mais brusca é observada para a amostra SL-II-20, que apresenta uma redução de 152,4 meV em 100 K, efeito associado a maior largura de período, que

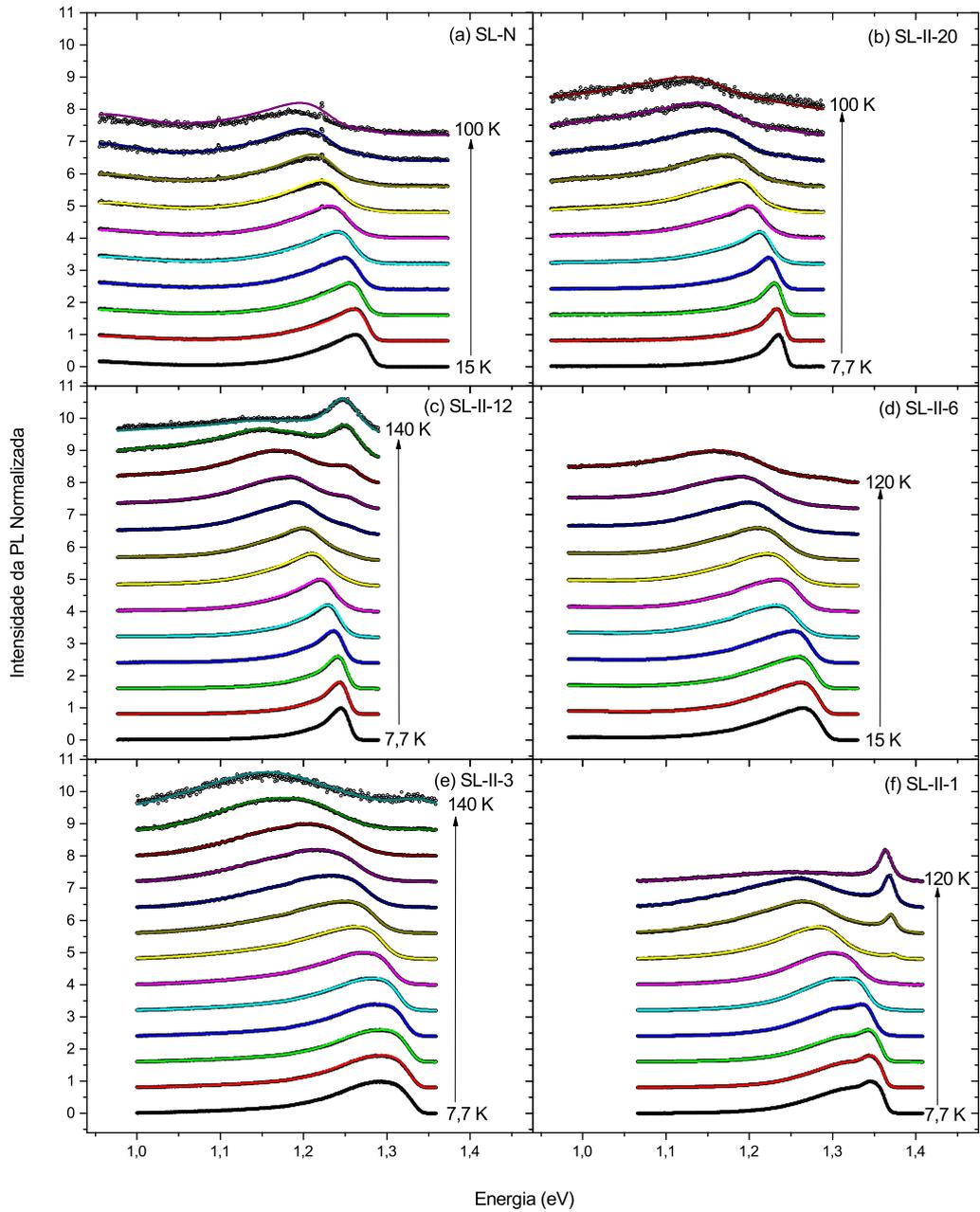


Figura 4.10: Dependência da variação da temperatura dos espectros de fotoluminescência para as amostras (a) SL-N, (b) SL-II-20, (c) SL-II-12, (d) SL-II-6, (e) SL-II-3 e (f) SL-II-1.

reflete em uma redução mais acentuada na queda da energia do pico de emissão quando comparado a SLs de períodos mais estreitos.

A intensidade integrada da PL de cada amostra em relação ao inverso da temperatura ($1000/k_B T$) está apresentado na Figura 4.11(b). A partir deste gráfico, é possível obter a energia térmica de ativação (E_n) utilizando o ajuste de Arrhenius, definido como:

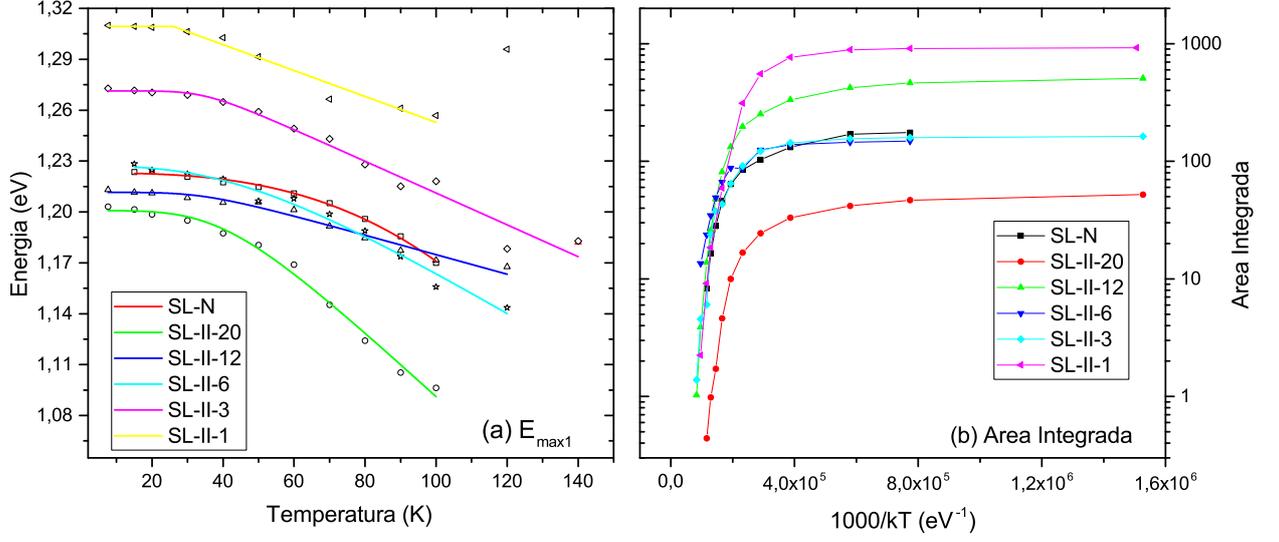


Figura 4.11: (a) Variação da energia de emissão do estado fundamental das SLs em função da temperatura e (b) área integrada dos espectros de fotoluminescência em função do inverso da temperatura para todas as amostras. As linhas sólidas representam os ajustes de Arrhenius.

$$I_{PL}(T) = \frac{I_{0(PL)}}{1 + A_1 e^{\frac{-E_1}{k_B T}} + A_2 e^{\frac{-E_2}{k_B T}}}, \quad (35)$$

onde $I_{0(PL)}$ é a intensidade de PL a $T = 0K$, A_n representa a densidade do centro de recombinação não-radiativa, e k_B é a constante de Boltzman. Os resultados obtidos para as energias de ativação térmica para cada amostra estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Valores obtidos com o ajuste de Arrhenius para E_{max1}

Amostra	E_1 (meV)	E_2 (meV)
SL-N	$7,75 \pm 0,61$	$55,77 \pm 7,62$
SL-II-20	$4,73 \pm 0,45$	$36,94 \pm 4,23$
SL-II-12	$5,45 \pm 0,35$	$40,02 \pm 3,37$
SL-II-6	$12,39 \pm 3,35$	$59,72 \pm 29,94$
SL-II-3	$16,27 \pm 1,12$	$187,69 \pm 181,31$
SL-II-1	$10,17 \pm 0,64$	$38,18 \pm 1,89$

Para este tipo de ajuste, a energia de ativação térmica pode ser obtida através de um ou dois valores, dependendo dos processos físicos que ocorrem com a variação da temperatura. Neste trabalho os melhores ajustes foram obtidos com duas energias, em que a primeira é relacionada a energia de ligação do par elétron-buraco, e a segunda, com a energia térmica

necessária para a quebra da ligação deste mesmo par. Para todas as amostras do tipo-II, nota-se que a primeira energia aumenta com a redução do período devido ao aumento do confinamento quântico, exceto para a SL-II-1, cujo período é tão estreito que os efeitos de interface podem se tornar predominantes. Estes valores, assim como os encontrados para a segunda energia também são compatíveis com outros trabalhos encontrados na literatura, que usaram o mesmo ajuste em estruturas similares, porém, para as SL-II-6, as incertezas nos valores encontrados são altos o suficiente para não permitirem uma análise qualitativa para estes casos. [46]

5 Considerações Finais e Perspectivas Futuras

Neste trabalho foram estudadas cinco amostras de SL compostas por GaAsSb/GaAsN, com tamanhos de período diferentes e uma amostras de SL composta por GaAs/GaAsN. As técnicas experimentais utilizadas foram PL e TRPL. A partir das medidas de PL em temperatura criogênica, observou-se que as amostras que possuem melhor qualidade cristalina são as com período maior, sendo elas SL-II-20 e SL-II-12. Isso foi evidenciado tanto pela FWHM mais estreita, quanto pela recombinação majoritária na mesma região espectral. Também observou-se que todas as amostras apresentaram uma cauda distribuída para o lado de menor energia, que trata-se de um reflexo proveniente de imperfeições que aprisionam os portadores de cargas em mínimos de potencial. Ainda em relação a PL, avaliou-se o comportamento de pico de maior intensidade, constatando-se que o aumento na largura da SL faz com que a energia do pico diminua de forma exponencial. Este resultado indica que o *gap* do material pode ser ajustado com a variação da largura do período da SL. A partir dos resultados de TRPL, avaliou-se os tempos de decaimento médios ($\langle \tau \rangle$) em relação ao espectro de PL de cada amostra. Os maiores valores de $\langle \tau \rangle$ (da ordem de dezenas de nanosegundos) foram observados para as regiões de menor energia, entre 1,0 e 1,15 eV, região de interesse para aplicação em células solares de MJ.

As curvas de PL foram ajustadas utilizando modelos teóricos. Os ajustes aliados às variações de alguns parâmetros (potência de excitação do laser e temperatura) forneceram informações que possibilitaram a realização de análises quantitativas das SL. Em relação a variação da potência de excitação, observou-se um deslocamento para o azul dos picos de energia. Esse deslocamento é comum em heteroestruturas do tipo-II e estima-se que ocorra devido ao efeito de flexão de bandas. Este desvio para o azul geralmente possui dependência linear com a raiz cúbica da potência para as estruturas tipo-II, cujo comportamento foi observado para a curva Assimétrica 1, (correspondente a recombinação das minibandas) até o ponto de saturação. As curvas de intensidade integradas também foram avaliadas com a mudança da potência, onde, com o ajuste adequado, obteve-se valores condizentes com recombinações de origem excitônicas.

Em relação a variação da temperatura, primeiramente observou-se o surgimento de um novo pico do lado de maior energia para as amostras SL-II-12, SL-II-3 e SL-II-1 associado a transições entre elétron e buraco leve. Além disso, observou-se o comportamento do pico

relacionado a transição entre as mini-bandas, onde foi possível confirmar a diminuição de sua energia em função do aumento da temperatura.

Portanto, este trabalho faz parte do campo de materiais semicondutores com potencial aplicação em células solares. Estas mesmas ligas no formato de super-redes detêm um dos maiores valores de eficiência de conversão energética. Os resultados apresentados até o momento pela comunidade científica eram limitados a super-redes com poucos períodos com a análise temporal sendo feita a partir da emissão global de cada amostra. Desta forma, esta dissertação contribuiu para a elucidação do entendimento dos processos de recombinação eletrônico a partir de um conjunto sistemático de amostras do ponto de vista de crescimento, em que ficou demonstrado um único tipo de transição (desejável para dispositivos fotovoltaicos) para qualquer que seja a largura do período da SL. Ainda, ficou demonstrado a grande variação dos tempos de vida de acordo com as possíveis recombinações ao longo do espectro de fotoluminescência, demonstrando ainda o quão complexa podem ser a dinâmica eletrônica existente.

Como perspectivas futuras, há um leque enorme de exploração interessante para estes materiais, como a confecção final como dispositivos fotovoltaicos e avaliação da capacidade real como conversores de energia solar em elétrica, a partir inclusive sob a excitação de diferentes comprimentos de onda, com valores adequados dos parâmetros que induzam sua resposta mesmo a temperatura ambiente.

Referências

- [1] E. F. Schubert. *Quantum Mechanics Applied to Semiconductor Devices*. Rensselaer Polytechnic Institute.
- [2] P. A. Tipler and R. A. Llewellyn. *Física Moderna*. LTC, 6 edition, 2017.
- [3] M. A. T. Patricio. Análise da estrutura energética e da dinâmica de portadores fotogerados em heteroestruturas semicondutoras de InGaAs/InP e AlGaAs/GaAs, 2018.
- [4] F. T. Vasko and A. V. Kuznetsov. *Electronic States and Optical Transitions in Semiconductor Heterostructures*. Springer, 1999.
- [5] B. G. Yacobi. *Semiconductor Materials*. Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [6] S. M. Sze and K. Ng, Kwok. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley-Interscience, 3 edition, 2007.
- [7] IOFFE. *New Semiconductor Materials. Characteristics and Properties: Electronic archive*, 2011.
- [8] M. Levinshtein and S. Rumyantsev. *Handbook Series on Semiconductor Materials*, volume 2. World Scientific, 1999.
- [9] M. Suzuki and T. Uenoyama. First-principles calculations of effective-mass parameters of AlN and GaN. *Physical Review B*, 52(11):8132–8139, 1995.
- [10] J. F. Teixeira. Estudo de filmes finos de GaAs(1-x)N(x)/GaAs por espectroscopia Raman e de fotoluminescência. Master's thesis, 2008.
- [11] F. Bousbih. Effect of nitrogen in the electronic structure of GaAsN and GaAs_{1-x}N_x compounds. *Materials Science and Engineering C*, 21:251–254, 2002.
- [12] V. M. Ustinov. GaAs-based long-wavelength lasers. *Semiconductor Science and Technology*, 15(8):41–54, 2000.
- [13] D. Derkacs. Lattice-matched multijunction solar cells employing a 1 eV GaInNAsSb bottom cell. *Journal Of Photonics For Energy*, 2(1), 2012.

- [14] M. A. Green. Solar cell efficiency tables (version 51). *Progress In Photovoltaics: Research and Applications*, 26(1):3–12, 2017.
- [15] A. Gonzalo. Strain-balanced type-ii superlattices for efficient multi-junction solar cells. *Scientific Reports*, 7(1):1–10, 2017.
- [16] A. M. Fox. *Optical Properties of Solids*. OXFORD University Press, 2001.
- [17] F. S. Machado. Análise de espectroscopia de fotoluminescência de nanotubos de carbono em filmes de sílica e em solução de naddbs. Master’s thesis, 2010.
- [18] A. M. Vallêra and M. Brito. Meio sÉculo de histÓria fotovoltaica. *Gazeta de Física*, 29(1-2):10–15, 2005.
- [19] M. A. Green. Solar cell efficiency tables (version 53). *Progress In Photovoltaics: Research an Applications*, 27(1):3–12, 2018.
- [20] D. J. Griffiths. *Mecânica Quântica*. Pearson, 2 edition, 2011.
- [21] R. Eisberg and R. Resnick. *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles*. John Wiley and sons, 1985.
- [22] F. Hartmann. *International Society for Optics and Photonics*, (1040306), 2017.
- [23] P. S. Dutta. *J. Appl. Phys*, 81, 1997.
- [24] A. Pfenning. *Appl. Phys. Lett.*, 111, 2017.
- [25] R. Lukic-Zrnica, B. P. Gorman, and R. J. Cottier. Temperature dependence of the band gap of gaassb epilayers. *Journal of Applied Physics*, 92(11):6939–6941, 2002.
- [26] W. S. Liu, H. M. Wu, and F. H. Tsao. Improving the characteristics of intermediate-band solar cell devices using a vertically aligned inas/gaassb quantum dot structure. *Sol. Energy Mater. Sol. Cell*, 105, 2012.
- [27] J. M. Ulloa, J. M. Llorens, and M. del Moral. Analysis of the modified optical properties and band structure o gaas(1-x)sb(x) capped inas/gaas quantum dots. *J. Appl. Phys*, 112, 2012.
- [28] A. K. Viswanath. Optical properties of gallium nitride nanostructures. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 8:179–217, 2004.

- [29] I. A. Buyanova. Electronic properties of Ga(In)N alloys. *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, 6, 2001.
- [30] W. Shan. Band anticrossing in GaInN alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 82:1221–1224, 1999.
- [31] T. S. Kim, T. V. Cuong, and C. S. Park. Composition dependence of the band-gap energy of GaInN alloys. *Journal of Korean Physical Society*, 43(2):273–276, 2003.
- [32] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle. Electronic structure and phase stability of GaAs_{1-x}N_x alloys. *Physical Review B*, 51(16):10568–10571, 1994.
- [33] M. Weyers, M. Sato, and H. Ando. Red shift of photoluminescence and absorption in dilute GaInN alloy layers. *Journal of Applied Physics*, 31(7A):853–855, 1992.
- [34] W. K. Cheah. Surfactant and impurity properties of antimony on GaAs and GaAs_{1-x}N_x on GaAs [100] by solid source molecular beam epitaxy. *Thin Solid Films*, 488:56–61, 2005.
- [35] S. Wicaksono, S. F. Yoon, and Tan K. H. Concomitant incorporation of antimony and nitrogen in GaAs_{1-x}N_x lattice-matched to GaAs. *J. Cryst. Growth*, 274:355–361, 2005.
- [36] M. D. Teodoro, I. F. L. Dias, and E. Laureto. Substrate orientation effect on potential fluctuations in multiquantum wells of GaAs-AlGaAs. *Journal of Applied Physics*, 103:093508, 2008.
- [37] G. Schegel, J. Bohnenberger, and I. Potapova. Fluorescence decay time of single semiconductor nanocrystals. *Physical Review Letters*, 88(13):137401, 2002.
- [38] C. P. Lindsey and G. D. Patterson. Detailed comparison of the Williams-Watts and Cole-Davidson functions. *J. Chem. Phys.*, 73(7):3348–3357, 1980.
- [39] S. Almosni, P. Rale, and C. Cornet. Correlations between electrical and optical properties in lattice-matched GaAs_{1-x}N_x/GaAs solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 147:53–60, 2016.
- [40] J. Masafumi, S. Mitsuru, and S. Miyamura. Origin of the blueshift of photoluminescence in a type-II heterostructure. *Nanoscale Research Letters*, 7:654, 2012.

- [41] D. A. Álvarez, B. Alén, and J. M. García. Optical investigation of type ii gasb/gaas self-assembled quantum dots. *Applied Physics Letters*, 91:263103, 2007.
- [42] Y. S. Chiu, M. H. Ya, and Y. F. Chen. Properties of photoluminescence in type-ii gaassb-gaas multiple quantum wells. *Journal of Applied Physics*, 92:5810, 2002.
- [43] T. T. Chen, C. H. Chen, and W. Z. Cheng. Optical studies of strained type ii gaas(0.7)sb(0.3)-gaas multiple quantum wells. *Journal of Applied Physics*, 93:9655, 2003.
- [44] S. Martini, A. A. Quivy, A. Tabata, and J. R. Leite. Influence of the temperature and excitation power on the optical properties of ingaas-gaas quantum wells grown on vicinal gaas(001) surfaces. *Journal of Applied Physics*, 90:2280, 2001.
- [45] R. Pässler. Basic model relations for temperature dependencies of fundamental energy gaps in semiconductors. *phys. stat. sol.*, 200:155, 1997.
- [46] Y. Fang, L. Wang, and Q. Sun. Investigation of temperaturedependent photoluminescence in multi-quantum wells. *Scientific Reports*, 5(1), 2015.