

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

Mozart de Ávila Correa

**Propriedades estruturais e ópticas de células
solares InGaP/GaAs**

São Carlos - SP
2025

Mozart de Ávila Correa

**Propriedades estruturais e ópticas de células
solares InGaP/GaAs**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica do Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Área de concentração: Sistemas Elétricos e Eletrônicos

Orientador: Prof. Dr. Helder Vinicius Avanço Galeti



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Mozart de Ávila Corrêa, realizada em 25/02/2025.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Helder Vinicius Avanço Galeti (UFSCar)

Prof. Dr. Luís Alberto Mijam Barêa (UFSCar)

Prof. Dr. Miguel Angel Gonzalez Balanta (UFU)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica.

Dedicatória

*À minha esposa, **Milena**, pelo amor incondicional, pelo apoio inabalável e por acreditar em mim em cada passo desta jornada acadêmica. Seu amor e compreensão foram essenciais para que eu pudesse alcançar este objetivo.*

*Ao meu filho, **João Guilherme**, cuja curiosidade e energia renovam meu ânimo diariamente. Que este trabalho seja uma inspiração para que você sempre persista nos seus sonhos, com dedicação e determinação.*

A vocês, dedico esta conquista com todo o meu amor e gratidão.

.

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, a Deus, por me conceder força, sabedoria e perseverança ao longo desta caminhada acadêmica.

Ao meu orientador, Helder Vinícius Avanço Galeti, pela orientação precisa, paciência e incentivo, fundamentais para a realização deste trabalho.

Aos colegas de pesquisa e amigos que estiveram ao meu lado, compartilhando conhecimento, desafios e aprendizados, tornando esta caminhada mais leve e enriquecedora.

À minha família, pelo suporte inestimável e pelo incentivo constante para que eu jamais desistisse dos meus objetivos.

À Universidade Federal de São Carlos e a todos os professores, pelos ensinamentos e contribuições que foram essenciais para minha formação acadêmica.

Por fim, a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, meu mais sincero agradecimento.

*“Fé inabalável só o é a que pode encarar frente a frente a
razão, em todas as épocas da Humanidade.”*

(Allan Kardec)

Resumo

O aumento da demanda por fontes de energia renovável tem impulsionado o desenvolvimento de células solares de alta eficiência. As células solares de multijunção (ou tandem), compostas por semicondutores com diferentes gaps de banda, permitem um melhor aproveitamento do espectro solar e já demonstram eficiências superiores a 40%. No entanto, avanços ainda são necessários para otimizar a qualidade cristalina e reduzir perdas ópticas e eletrônicas nesses dispositivos. Este trabalho investiga o efeito da orientação do substrato de GaAs e da dopagem nos defeitos ópticos ativos em heteroestruturas de células solares p-(i/n)-n GaAs/In_{0.48}Ga_{0.52}P/GaAs crescidas por deposição química de vapor metalorgânico (MOCVD). A espectroscopia de fotoluminescência (PL) revelou diferentes bandas de emissão, associadas a transições excitônicas e de portadores livres em regiões desordenadas de InGaP. Além disso, foram identificadas transições espacialmente indiretas em domínios ordenados, envolvendo elétrons em doadores e lacunas fotoexcitadas. Adicionalmente, os espectros de PL também foram afetados pelos diferentes graus de ordenamento atômico entre as amostras, com aumento dos domínios ordenados para a orientação inclinada do substrato em comparação com a orientação exata dopada (100), sendo que o efeito da dopagem *n* mostrou um ordenamento reduzido em comparação com a amostra exata (100) não dopada. Esses achados contribuem para uma melhor compreensão da relação entre estrutura cristalina e propriedades ópticas do InGaP, auxiliando na otimização de dispositivos fotovoltaicos de alta eficiência.

Palavras-chave: InGaP; orientação do substrato; defeitos; características elétricas; fotoluminescência.

Abstract

The growing demand for renewable energy sources has driven the development of high-efficiency solar cells. Multijunction (or tandem) solar cells, composed of semiconductors with different bandgaps, allow for better utilization of the solar spectrum and have already demonstrated efficiencies exceeding 40%. However, further advances are still needed to optimize crystal quality and reduce optical and electronic losses in these devices. This work investigates the effect of GaAs substrate orientation and doping on optically active defects in p-(i/n)-n GaAs/In_{0.48}Ga_{0.52}P/GaAs solar cell heterostructures grown by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD). Photoluminescence (PL) spectroscopy revealed different emission bands, associated with excitonic transitions and free carriers in disordered regions of InGaP. In addition, spatially indirect transitions were identified in ordered domains, involving electrons in donors and photoexcited holes. Furthermore, the PL spectra were also influenced by different degrees of atomic ordering among the samples, with an increase in ordered domains observed for the misoriented substrate compared to the doped exact (100) orientation, while n-type doping resulted in reduced ordering relative to the undoped exact (100) sample. These findings contribute to a better understanding of the relationship between crystal structure and the optical properties of InGaP, supporting the optimization of high-efficiency photovoltaic devices.

Keywords: InGaP; substrate orientation; defects; electrical characteristics; photoluminescence.

Lista de ilustrações

- Figura 1 - Esquema simplificado dos níveis energéticos de átomos, moléculas, condutores, semicondutores e isolantes. Na figura, são ilustrados os níveis da banda de condução (bc), banda de valência (bv), o gap de energia (eg) e nível de fermi (ef)..... 30
- Figura 2 - Representação da densidade de estados (NE), função Fermi-Dirac $f(E)$ e concentração de portadores (n e p) nas bandas de valência e de condução de um semicondutor intrínseco. 33
- Figura 3 - Estrutura de bandas de energia para semicondutores de gap direto em a), como exemplo o InP, e de gap indireto em b), como exemplo o Si. 35
- Figura 4- (a) Diagrama da variação da constante de rede e do gap de banda do InGaP em função da composição de gálio (Ga). À esquerda da linha vermelha vertical o material apresenta gap de banda direto, enquanto à direita tem gap de banda indireto. (b) Diagrama da variação da constante de rede e do gap de banda de vários materiais semicondutores III-V. A linha azul vertical indica a posição no diagrama para a composição da liga ternária InGaP compatível com o parâmetro de rede do GaAs..... 37
- Figura 5 – Diagrama ilustrando a estrutura zinc-blende e as duas variantes da estrutura de ordenamento CuPt. Em (a) temos a estrutura cristalina de InGaP desordenada e em (b) Estrutura cristalina de InGaP ordenada. Aqui, assume-se o ordenamento perfeito dos átomos do grupo III, Ga e In, em diferentes camadas ou planos cristalinos. (c) Em sistemas binários, a estrutura zinc-blend. Já em (d) e (e), são apresentadas as duas variantes da estrutura de ordenamento CuPt. Planos {111} ricos em Ga e In estão indicados. (c) InGaP ordenado na direção [-111]. (d) InGaP ordenado na direção [1-11].. 39
- Figura 6 - Diagrama de bandas no ponto Γ do InGaP2 (a) Estrutura desordenada com o mínimo da banda de valência com níveis degenerados. (b) Estrutura

ordenada com a divisão do mínimo da banda de valência e redução do gap.....	41
Figura 7 - Dois modelos de recombinação discutidos para o InGaP ordenado. A esquerda as recombinações espacialmente indiretas (i) em competição com as recombinações diretas (d), A direita a recombinação espacialmente indireta após a captura de portadores em armadilhas localizadas.	42
2	
Figura 8 - Alinhamento de banda do GaAs e InGaP desordenado ou totalmente ordenado (CuPt), de acordo com cálculos de Froyen et al. ²¹ (imagem retirada de sua publicação). Os deslocamentos dos mínimos da banda de condução (CBM) e máximos da banda de valência (VBM) são dados em eV, bem como os gaps de banda do material.	43
Figura 9 - Gap de banda (E_g) e valence band splitting (EVBS) como funções do parâmetro de ordenamento η para ligas $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.52}\text{P}$ parcialmente ordenadas. Os rótulos próximos aos pontos de dados experimentais são números de amostra usados na Ref. 12. Para a amostra 1650; EVBS não pôde ser determinado na Ref. 12	44
Figura 10 - Diagrama do aparelho descrito por Becquerel.	45
Figura 11 – Estrutura do Si dopado do tipo n (a) e estrutura do Si dopado do tipo p (b).....	47
Figura 12- Ilustração do processo fotovoltaico em células solares	48
Figura 13 – Estrutura de uma célula solar de junção tripla	49
Figura 14 – O espectro solar AM1.5 e as partes do espectro que podem, em teoria, ser utilizadas por: (a) células solares de Si; (b) células solares de multijunção	50
Figura 15 – Relação entre parâmetro de rede e gap de banda de compostos ternários e quaternários da família III-V	52
Figura 16 - Esquema básico do reator MOCVD e princípio fundamental de funcionamento.....	56
Figura 17 - Representação esquemática da montagem utilizada na medição de fotoluminescência.	58

Figura 18 - Espectros normalizados de PL para as amostras S1, S2 e S3 em (a) 260K e (b) 15K, utilizando excitação de laser com potência de 1mW.	62
Figura 19 - (a) Espectros de PL para diferentes potências de laser, (b) Posição do pico de PL e (c) Intensidade integrada de PL para os picos A e pico B como funções da potência do laser, para a amostra S1 a 15K.	65
Figura 20 - Dependência da temperatura de (a) posição do pico de PL A (preenchido) e B (aberto), (b) ajuste de Arrhenius para o pico A.	67

Lista de tabelas

Tabela 1 - Largura da banda proibida (E_g) para isolantes e semicondutores.....	32
Tabela 2 - Diagramas esquemáticos das estruturas de células solares crescidas em substratos de GaAs com diferentes orientações: (a) dispositivo n-i-p crescida exatamente em (100) (amostra S1: região i não dopada); (b) dispositivo p-n-n crescida exatamente em (100) (amostra S2); (c) dispositivo p-n-n crescida com 2 graus de desvio em direção a (111)B (amostra S3).	57
Tabela 3 - Amostras , dopagem, grau de ordenamento, parâmetros de ajuste e energias de ativação E1 e E2 obtidos da Figura 20(b).....	69

Lista de siglas

AFM – Atomic Force Microscopy

AM1.5G – Air Mass 1.5 Global

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

BSF – Back Surface Field

CBM – Conduction Band Minimum

CVD – Chemical Vapor Deposition

EF – Energia de Fermi

GaAs – Arseneto de Gálio

GaP – Fosfeto de Gálio

IB – Intermediate Band

InGaAs – Arseneto de Gálio e Índio

InGaP – Fosfeto de Índio e Gálio

InP – Fosfeto de Índio

MOCVD – Metalorganic Chemical Vapor Deposition

Nd:YAG – Neodymium-doped Yttrium Aluminum Garnet

PL – Photoluminescence

RHEED – Reflection High-Energy Electron Diffraction

TED – Transmission Electron Diffraction

UV-Visível-NIR – Ultravioleta, Visível e Infravermelho Próximo

XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy

Sumário

1. Introdução	23
2. Estrutura eletrônica e bandas de energia em sólidos cristalinos	29
2.1 Gap de banda de energia direto e indireto	33
2.2 Estrutura eletrônica do InGaP.....	36
2.3 Defeitos na estrutura cristalina dos semicondutores	38
2.4 Célula Fotovoltaica	45
2.4.1 Funcionamento da célula fotovoltaica	46
2.4.2 Célula fotovoltaica de multijunção	48
3. MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.1 Crescimento epitaxial	54
3.1.1 Crescimento Epitaxial via MOCVD	54
3.1.2 Amostras GaAs/InGaP.....	56
3.2 Fotoluminescência	57
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60
4.1 PL em função da temperatura.....	61
4.2 PL em função da potência de excitação	61
Conclusão.....	71
Referências.....	74

Capítulo 1

Introdução

A busca por novos dispositivos optoeletrônicos que sejam mais eficientes do ponto de vista energético tem um papel cada vez mais importante na economia e sociedade[1]. O avanço tecnológico, aliado à preocupação com as mudanças climáticas e o esgotamento dos combustíveis fósseis, tem impulsionado o desenvolvimento de novas fontes de energia renovável. A energia solar aplicada a sistemas fotovoltaicos, tem se tornado uma das fontes mais eficientes.[2], [3]

Sendo o Sol responsável pelo fornecimento de praticamente toda a energia existente no planeta, direta ou indiretamente, a geração de energia elétrica através da iluminação proveniente desta estrela se vê como uma ótima alternativa às fontes não renováveis existentes atualmente. O espectro AM1.5G representa o espectro solar padrão na superfície terrestre, com uma distribuição energética que se assemelha significativamente à do espectro solar real. Esse espectro é amplamente utilizado como referência em testes de sistemas de conversão de energia solar. Considerando esse espectro, tem-se que o Sol irradia a superfície do planeta com uma energia média de 1 kW/m^2 [4].

Entre os pontos positivos da energia fotovoltaica podem-se destacar a capacidade de conversão direta da energia luminosa em energia elétrica – sem a necessidade de quaisquer partes móveis no aparato utilizado, o que traz maior durabilidade e robustez ao sistema; ausência de resíduos decorrentes do processo de conversão; fonte de matéria prima praticamente infinita; e a capacidade de produção (seja em maior ou menor escala) em basicamente todos os locais do globo terrestre.[5], [6].

O grande desafio para a conversão de energia fotovoltaica é o desenvolvimento de estruturas de alta eficiência e baixo custo, capazes de se aproximar do limite termodinâmico de conversão da luz solar, que é de aproximadamente 33,7% para células de junção única com gap de banda ideal ($\sim 1,34$ eV), como o InGaP. Esse limite teórico considera perdas por recombinação de portadores, não absorção de fótons com energia inferior ao gap e dissipação térmica de fótons com energia superior. Uma das estratégias mais eficazes para contornar essa limitação é a utilização de células solares do tipo tandem, também conhecidas como células multijunção. Essas estruturas são compostas por múltiplas camadas de semicondutores com diferentes gaps de energia, dispostas de forma a absorver seletivamente diferentes faixas do espectro solar. Com essa configuração, é possível aproveitar melhor a radiação incidente e minimizar as perdas energéticas. Células tandem de tripla junção já alcançaram eficiências superiores a 47% em condições laboratoriais, enquanto o limite teórico para estruturas com infinitas junções pode chegar a 87% sob iluminação solar concentrada [3]. Nesse contexto, o desenvolvimento de células tandem a partir de semicondutores III-V, como o InGaP e o GaAs, tem sido amplamente estudado, dada a possibilidade de engenharia precisa de suas propriedades ópticas e elétricas, fundamentais para maximizar a eficiência desses dispositivos. Os materiais semicondutores III-V são amplamente utilizados no campo da optoeletrônica e fotônica. Eles são usados para fabricar lasers, LEDs e células solares de alta qualidade, pois oferecem a possibilidade de sintonizar as faixas de comprimento de onda desses dispositivos a partir das composições do material e sua estruturação em escalas nanométricas [3]. Estas aplicações requerem excelente qualidade cristalina do material utilizado, que pode ser obtida através do crescimento epitaxial, onde os elementos do material são depositados sobre uma estrutura planar previamente preparada, copiando a estrutura cristalina do substrato.

As células solares multijunção construídas a partir de semicondutores III-V com diferentes gaps de energia tem demonstrado uma alta eficiência em termos de

conversão energética, atualmente superior a 40% em sistemas concentradores fotovoltaicos para as células em escala de laboratório, o que é maior que outros materiais baseados em silício [3].

O gap do material como os semicondutores III-V pode ser ajustado através da composição de uma liga semicondutoras. Esta introdução afeta fortemente a estrutura eletrônica do material III-V permitindo-se adaptar a estrutura, ajustando assim do gap de banda destes semicondutores. Desta forma estas ligas semicondutoras permitem a variação do comprimento de onda de absorção do fóton pelo material.

Sistemas de ligas semicondutoras III-V tem sido extensivamente investigadas como emissores e absorvedores de luz eficientes [7], [8] . Devido ao seu amplo intervalo de banda direta de 1,9 eV e superior resistência a radiação, o InGaP tem sido considerado um material promissor para aplicações espaciais e fotovoltaicas concentradas. Dispositivos fotônicos, optoeletrônicos de alta performance e eletrônica de alta confiabilidade baseados em InGaP/GaAs foram fabricados anteriormente [9], [10]. Durante o crescimento epitaxial de ligas semicondutoras como o InGaP sobre substratos de GaAs, pode ocorrer o fenômeno de ordenamento atômico estrutural. Esse ordenamento corresponde a uma organização preferencial dos átomos na rede cristalina, que reduz a simetria do cristal e pode alterar significativamente suas propriedades ópticas e elétricas [11]. Um dos tipos mais comuns de ordenamento em InGaP é o tipo CuPtB, caracterizado por planos alternados ricos em átomos de Ga e In ao longo das direções cristalográficas {111}. Esse ordenamento pode ser induzido por determinadas condições de crescimento, como temperatura, pressão parcial dos precursores e, especialmente, pela orientação do substrato [12]. A técnica de difração eletrônica de transmissão (TED) revelou que tal ordenamento ocorre tipicamente nos planos (111)B e (111) em epicamadas de InGaP, o que é chamado de ordenamento do tipo CuPtB [9]. Além disso, a localização e deslocalização de portadores podem existir simultaneamente devido às fronteiras de fase (APBs) na fronteira dos domínios ordenados, uma vez

que são comumente criadas por este ordenamento de dupla variante, que tem sido bem demonstrada por produzir um impacto pronunciado nas propriedades elétricas e ópticas dos materiais [12], [13]. Esses efeitos têm sido estudados extensivamente usando técnicas ópticas como espectroscopia de fotoluminescência (PL).

Particularmente, um estudo anterior relatou o acúmulo de carga na interface InGaP/GaAs devido à presença de defeitos não identificados, o que resultou na formação de um canal de condução paralelo [15]. Esse canal paralelo pode oferecer uma rota alternativa para o fluxo de corrente elétrica, o que é indesejável em dispositivos fotovoltaicos, pois pode causar a degradação da eficiência da célula solar e aumentar as perdas energéticas. Esse comportamento interfere na coleta eficiente dos portadores foto gerados, comprometendo o desempenho final do dispositivo. Além disso, foi sugerido que uma superfície instável devido à presença de defeitos, como desorção de P, pode deteriorar a superfície do InGaP e levar a uma degradação de suas propriedades [15]. Em geral, defeitos podem ter um impacto significativo no desempenho de um dispositivo. Portanto, investigar defeitos (rasos) é essencial e crítico para o futuro da fabricação destes dispositivos [12].

O presente estudo tem como objetivo a caracterização das propriedades ópticas de heteroestruturas de células solares p-(i/n)-n GaAs/In_{0.48}Ga_{0.52}P/GaAs. Essas células pertencem à categoria de dispositivos fotovoltaicos baseados em semicondutores III-V, compostos por três camadas principais: uma camada tipo p (positiva), uma camada intrínseca (i) ou levemente dopada tipo n, e uma camada tipo n (negativa). Na estrutura p-(i/n)-n, a camada p é dopada com aceitadores de cargas (lacunas), a camada i é uma região intrínseca ou fracamente dopada, responsável pela separação eficiente dos pares elétron-lacuna gerados pela luz, e a camada n é dopada com excesso de elétrons livres. Essa configuração é amplamente empregada em dispositivos de alta eficiência, pois permite o controle preciso do perfil de dopagem e da interface entre os materiais, otimizando a coleta

de portadores fotogerados.

A escolha do sistema GaAs/In_{0.48}Ga_{0.52}P/GaAs se justifica por sua relevância em células solares de multijunção (tandem), especialmente por permitir o ajuste do gap de banda do InGaP para melhor aproveitamento do espectro solar. Além disso, essas heteroestruturas oferecem excelente qualidade cristalina e compatibilidade de rede, fatores cruciais para minimizar defeitos de interface e maximizar o desempenho optoeletrônico do dispositivo. Esta análise é crucial para aprofundar a compreensão das propriedades físicas desse material, visando a otimização de sua síntese. Tal aprimoramento é fundamental para a maximização da eficiência na utilização do espectro solar, o que por sua vez contribui significativamente para o desenvolvimento de arquiteturas mais eficazes de células solares multijunção. A técnica de PL foi empregada para investigar as propriedades ópticas de amostras de InGaP, as quais foram crescidas pelo método de deposição química de vapor metalorgânico (MOCVD).

Capítulo 2

Estrutura eletrônica e bandas de energia em sólidos cristalinos

Os materiais, em geral, podem ser categorizados com base em sua capacidade de conduzir corrente elétrica, sendo classificados como condutores, semicondutores ou isolantes [13]. Uma maneira simplificada de compreender as propriedades intrínsecas desses materiais é examinando a ocupação das bandas de energia pelos elétrons.

Em átomos isolados, os elétrons de valência ocupam níveis de energia discretos, localizados em orbitais ao redor do núcleo. Cada nível é característico do elemento e bem definido energeticamente. Já em um material sólido, a interação entre átomos vizinhos faz com que os orbitais se sobreponham, formando bandas de energia contínuas. Os elétrons de valência tornam-se delocalizados, espalhando-se por toda a estrutura cristalina [13].

Durante esse processo, os níveis de energia, que são bem espaçados em um átomo isolado, se sobrepõem em uma estrutura de bandas em um sólido. Os níveis de energia permitidos em cada átomo da rede se agrupam em conjuntos amplos de níveis de energia próximos, como ilustrado na Figura 1 [13], [16]. O princípio de exclusão de Pauli restringe o número de elétrons que podem ocupar cada banda de energia, que pode estar totalmente preenchida, parcialmente preenchida ou vazia.

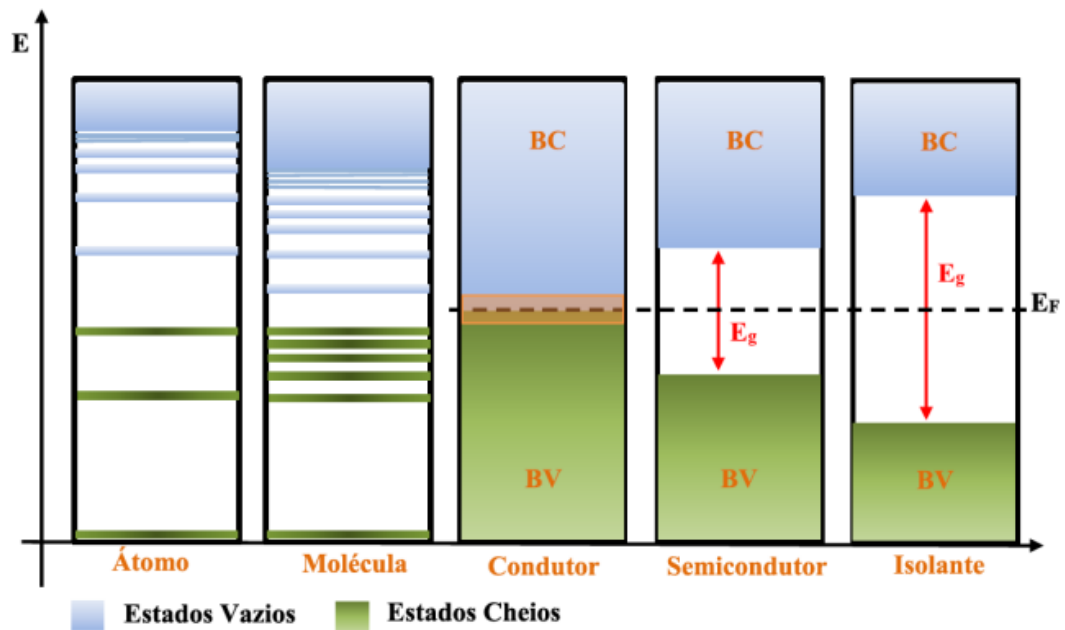


Figura 1 - esquema simplificado dos níveis energéticos de átomos, moléculas, condutores, semicondutores e isolantes. Na figura, são ilustrados os níveis da banda de condução (bc), banda de valência (bv), o gap de energia (eg) e nível de fermi (ef).

Fonte: Adaptado de [17]

A Teoria de Bandas de Energia foi desenvolvida pelo físico suíço-norte-americano Felix Bloch em 1928 [18], [19]. Segundo esse modelo, os sólidos possuem duas bandas de energia: a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) (Figura 1). À temperatura de 0 K, a BV é preenchida até o seu último nível de energia, onde os elétrons estão fortemente ligados à rede cristalina. Já na banda de condução (BC), que fica logo acima da BV em termos de energia, os elétrons são livres e podem se mover no material.

Entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, não há níveis de energia disponíveis para os elétrons ocuparem, criando uma região de energia proibida conhecida como gap de banda (E_g). O gap de banda é crucial, pois determina a energia mínima necessária para excitar os elétrons de uma banda para outra, podendo abranger energias correspondentes a comprimentos de onda que vão do ultravioleta (UV), passando pela região visível, até o infravermelho próximo (NIR, do inglês Near Infrared) [15,17]. De acordo com Kittel [13], esse intervalo de

energia depende exclusivamente da interação entre os átomos. Por outro lado, o número total de níveis de energia em uma banda está relacionado com o número total de átomos na rede cristalina.

Outro conceito crucial é o da energia de Fermi (E_F), também conhecida como nível de Fermi. Essa energia representa o máximo nível de energia ocupado pelos estados eletrônicos a 0 K. Nos materiais condutores, a E_F está localizada dentro da banda de condução, enquanto nos semicondutores e isolantes, ela está situada dentro do gap de banda.

As propriedades ópticas e elétricas de um material são grandemente influenciadas pela configuração das suas bandas de energia e pelo tamanho do gap de banda. Em materiais isolantes, por exemplo, a banda de valência está completamente preenchida (geralmente apenas à temperatura $T = 0$ K), enquanto a banda de condução está vazia, com um amplo gap de energia entre elas, tipicamente da ordem de 6 eV [16], [20].

Em materiais condutores, a distinção entre as bandas de valência e de condução não é clara. A banda de condução pode estar parcialmente ocupada por elétrons ou sobreposta à banda de valência. Isso permite que os elétrons na banda de condução (parcialmente ocupada) ou os elétrons sobrepostos na banda de valência se movam facilmente pela rede cristalina, permitindo a passagem de corrente elétrica quando um campo elétrico externo é aplicado [21].

Os materiais semicondutores, a 0 K, operam de forma semelhante aos isolantes, com a banda de valência completamente preenchida e a banda de condução totalmente vazia. No entanto, esses materiais têm um gap de energia entre as bandas muito mais estreito, geralmente inferior a 3 eV [22] A Tabela 1 apresenta alguns exemplos desses materiais.

Tabela 1 - Largura da banda proibida (E_g) para isolantes e semicondutores.

Material	E_g (eV) a 300K	Classificação
Ge	0,66	Semicondutor
Si	1,12	Semicondutor
GaAs	1,42	Semicondutor
Si ₃ N ₄	5,00	Isolante
C (diamante)	5,47	Isolante
SiO ₂	9,00	Isolante

Fonte: [23].

Devido a isso, quando os materiais absorvem energia (de fontes como radiação, temperatura, diferença de potencial, etc.), alguns elétrons podem adquirir energia suficiente para saltar para a banda de condução, deixando para trás na banda de valência, lacunas (ou buracos), que agem como partículas positivas. Esse processo cria dois tipos de portadores de carga: o elétron (e^-) na banda de condução e o buraco (h^+) na banda de valência, formando um par elétron-buraco. Esse fenômeno é conhecido como fotoexcitação [13]

Segundo Kittel [13], a produção desses portadores de carga dessa maneira caracteriza os semicondutores intrínsecos, que não possuem impurezas e nos quais o número de portadores de carga é igual nas bandas de valência (BV) e de condução (BC), ou seja, o número de elétrons é igual ao número de lacunas ($n_e = p_h$). A Figura 2 a seguir apresenta um esquema da estrutura de bandas desses semicondutores.

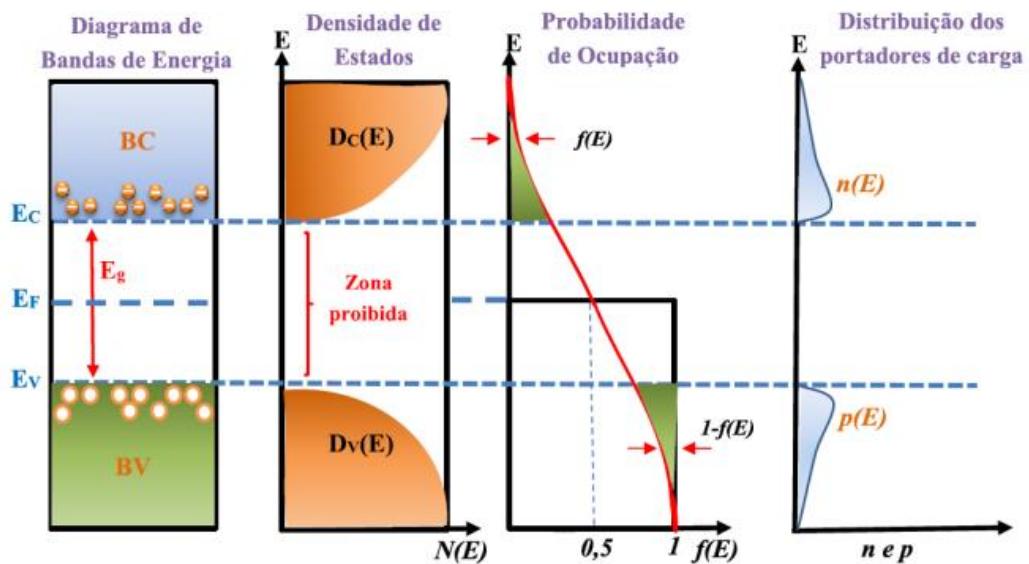


Figura 2 - Representação da densidade de estados (N_E), função Fermi-Dirac $f(E)$ e concentração de portadores (n e p) nas bandas de valência e de condução de um semicondutor intrínseco.

Fonte: Adaptado de [16]

A Figura 2 mostra a densidade de estados, N_E , dos semicondutores, que representa a quantidade de níveis de energia disponíveis para ocupação, juntamente com a função de distribuição Fermi-Dirac, $f(E)$, que indica a probabilidade de ocupação de elétrons para um determinado nível de energia. Também são apresentadas as concentrações de portadores (n e p) nas bandas de valência (BV) e de condução (BC) para cada um dos semicondutores discutidos nesta seção.

2.1 Gap de banda de energia direto e indireto

No campo da optoeletrônica, a forte interação entre a luz e a matéria é essencial. Por exemplo, as células solares devem absorver fortemente a luz, e para a emissão óptica em lasers e LEDs são necessários processos de emissão estimulada e espontânea, respectivamente. A fim de se obter interação com a luz, os portadores de carga, elétrons e buracos, devem ser capazes de mudar rapidamente seus estados de energia. A transição de portadores entre os estados de energia é causada por absorção ou emissão de um fóton no caso de uma transição radiativa. Em

semicondutores, tais transições ocorrem entre duas bandas de energia separadas, denominadas banda de valência e banda de condução. A separação de energia entre estas bandas é chamada de gap de banda, sendo que os estados de energia presentes dentro desta faixa energética não são passíveis de serem ocupados por portadores e, portanto, são denominados estados de energia proibidos da estrutura de banda do material (Figura 3). Os estados eletrônicos dos átomos formam essas bandas de energia a depender da forma pela qual a estrutura cristalina do sólido vai se formando. Para interação dos portadores de carga com a luz, é útil que o gap de banda seja do tipo direto. O gap de banda direto significa que a energia mais alta da banda de valência e a energia mais baixa da banda de condução estão localizadas no mesmo ponto no espaço-k. Isso significa que o portador conserva seu momento na transição entre bandas. Silício e germânio, que são os principais blocos de construção da indústria de semicondutores com elementos baratos e adequados para microprocessadores, possuem gap de banda indireto. Os compostos semicondutores III-V são ligas formadas a partir de um elemento do grupo III, e do grupo V. Esses materiais possuem gaps de banda diretos em uma ampla faixa de energias.

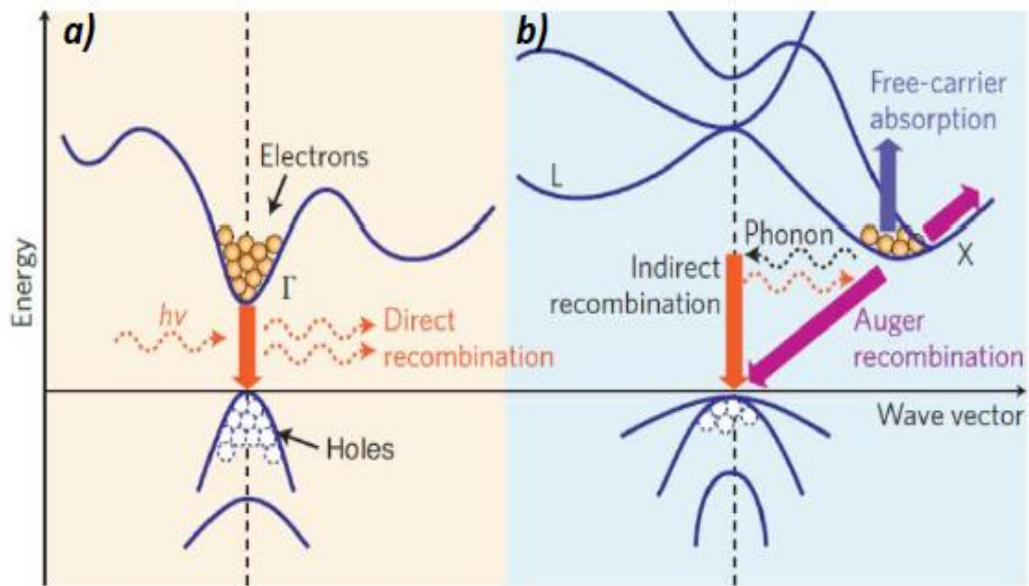


Figura 3 - Estrutura de bandas de energia para semicondutores de gap direto em a), como exemplo o InP, e de gap indireto em b), como exemplo o Si.

Fonte: [24]

A incorporação intencional de átomos de impurezas, por exemplo, dos grupos II, IV ou VI, em materiais do tipo III-V, é chamada de dopagem. A dopagem cria estados de energia adicionais dentro do gap de banda próximo à banda de condução (dopagem tipo-n) ou da banda de valência (dopagem tipo-p). Os dopantes do tipo-n são chamados de doadores e os dopantes do tipo-p são conhecidos como aceptadores. Em temperatura ambiente a energia térmica kT dos elétrons é adequada para estimulá-los dos níveis dos doadores para a banda de condução ou da banda de valência para os níveis aceptadores. Portanto, elétrons livres (tipo n) ou buracos (tipo p) são criados pela dopagem e a condutividade do semicondutor aumenta. Para o caso do GaAs, o gap de banda em temperatura ambiente é de 1,42 eV e os elementos utilizados como dopantes neste material são elementos do grupo III (aceptadores, por exemplo, o Be) e do grupo V (doadores, por exemplo, o Te).

A dopagem também afeta o valor do gap de banda, já que as bandas intrínsecas são modificadas. No entanto, a banda intrínseca não é afetada se a concentração de dopante for adequadamente baixa. Conforme a densidade de dopagem aumenta, o

gap de banda do material é gradualmente modificado, e a largura de linha da emissão óptica — resultante da recombinação radiativa de portadores — sofre alterações significativas. Em um primeiro momento, a introdução de dopantes aumenta a quantidade de portadores de carga (elétrons ou lacunas) e pode gerar defeitos ou estados intermediários dentro do gap, o que leva ao alargamento da linha de emissão devido à maior dispersão energética desses processos de recombinação. No entanto, à medida que a dopagem continua a aumentar, os efeitos de preenchimento das bandas tornam-se mais evidentes, e a recombinação tende a ocorrer de forma mais direta e eficiente. Como consequência, há uma redução da largura da linha de emissão, refletindo uma recombinação mais controlada e menos espalhada energeticamente. [25], [26]. A temperatura afeta o valor do gap de bandas, e a energia do gap é reduzida com o aumento de temperatura segundo a função de Varshni:

$$Eg(T) = E(0) - \alpha \cdot \frac{T^2}{T + \beta} \text{ eV} \quad (1)$$

onde $E(0)$ é a energia de gap em 0 K, T é a temperatura e α e β são constantes [27].

2.2 Estrutura eletrônica do InGaP

O fosfeto de índio e gálio (InGaP) é uma liga semicondutora ternária III-V composta de índio (In), gálio (Ga) e fósforo (P). É um material amplamente utilizado em optoeletrônica, particularmente em células solares de alta eficiência, diodos emissores de luz (LEDs) e dispositivos eletrônicos de alta frequência. O InGaP se cristaliza na estrutura de blenda de zinco (cúbica), semelhante às suas contrapartes binárias, o fosfeto de índio (InP) e o fosfeto de gálio (GaP). No entanto, a estrutura cristalina exata e as propriedades eletrônicas do material dependem da composição relativa de índio e gálio.

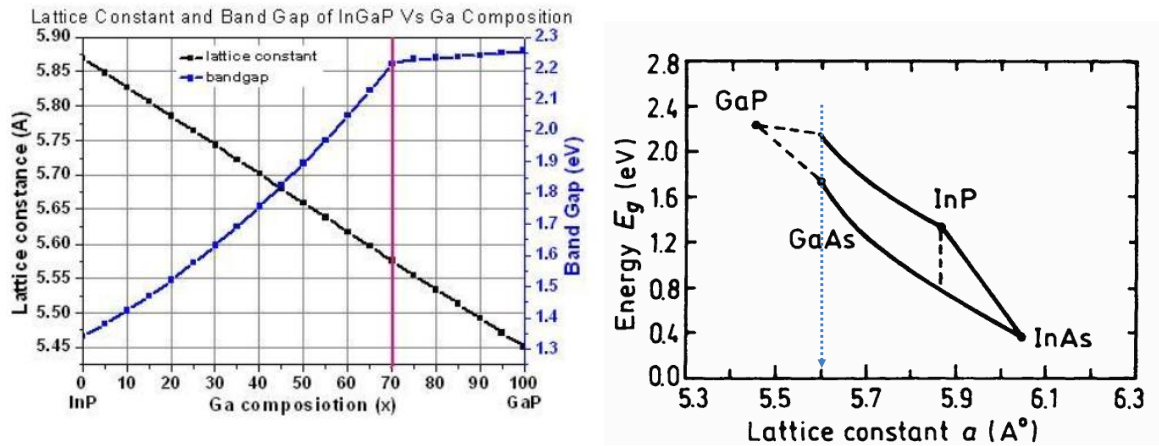


Figura 4- (a) Diagrama da variação da constante de rede e do gap de banda do InGaP em função da composição de gálio (Ga). À esquerda da linha vermelha vertical o material apresenta gap de banda direto, enquanto à direita tem gap de banda indireto. (b) Diagrama da variação da constante de rede e do gap de banda de vários materiais semicondutores III-V. A linha azul vertical indica a posição no diagrama para a composição da liga ternária InGaP compatível com o parâmetro de rede do GaAs.

Fonte: a) [28] b) [29].

O InGaP tem um gap de banda ajustável dependendo de sua composição, dada pela fração de índio e gálio presente. A figura 4(a) mostra a variação da constante de rede e do gap de banda do InGaP em função da composição de gálio (Ga), em temperatura ambiente (300K). O gap de banda varia aproximadamente entre 2,26 eV (para GaP) e 1,34 eV (para InP). É importante ressaltar que, para uma composição de $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$, comumente usada em aplicações optoeletrônicas, o gap de banda é de cerca de 1,85 eV e tem caráter direto, tornando este material altamente adequado para aplicações onde há uma excelente compatibilidade entre o parâmetro de rede deste material e o GaAs, conforme mostra a figura 4(b). O gap de banda direto é, assim, vantajoso para uma eficiente absorção e emissão de luz, tornando o InGaP um excelente material para células solares e dispositivos emissores de luz. Em contraste, GaP tem um gap de banda indireto (~2,26 eV), limitando sua eficiência óptica em comparação com InGaP e InP (que tem um gap de banda direto de ~1,34 eV).

Uma característica distinta do InGaP é a possibilidade de ordenamento espontâneo de sua rede cristalina em certas condições de crescimento. Os dois principais tipos de ordenamento observados no InGaP crescidos por MOCVD são o

tipo CuPt-B (resultando em uma redução do gap de banda de energia devido à formação de domínios ordenados) e distribuições aleatórias de liga. A estrutura ordenada afeta significativamente as propriedades eletrônicas e ópticas, tornando seu controle crítico para aplicações de dispositivos. O controle da forma pela qual a estrutura cristalina se apresenta no material sólido dependerá, em grande medida, das técnicas de crescimento epitaxial a que este é submetido, bem como estratégias para o aperfeiçoamento das suas propriedades físicas. Assim, é importante entender o crescimento epitaxial como técnica essencial para a síntese desse material.

2.3 Defeitos na estrutura cristalina dos semicondutores

A estrutura cristalina de um material nem sempre é perfeita e os defeitos mais evidentes podem ser observados em análises microestruturais como deslocamentos no cristal, que ocorre quando um plano atômico parcial em excesso ou ausente forma um deslocamento de borda entre planos. No entanto, os deslocamentos em redes reais são geralmente mais complicados e podem consistir em deslocamentos parciais, por exemplo [30]. Tais defeitos são frequentemente relacionados à tensão induzida por incompatibilidade de parâmetros de rede entre dois materiais ou sistemas. A incompatibilidade de parâmetros de rede é causada por uma interface de material dentro da estrutura cristalina, onde os materiais em lados diferentes da interface têm diferentes constantes de rede. Esta é uma situação típica no crescimento de filmes finos e heteroestruturas, onde diferentes camadas de material se alternam para formar estruturas funcionais. A tensão nas heteroestruturas varia também em função da temperatura porque materiais diferentes têm diferentes coeficientes de expansão térmica.

A maioria dos semicondutores binários III-V possui a estrutura de ordenamento zinc-blende (Figura 5 (c)), enquanto ternários como o InGaP podem apresentar outra estrutura de rede cristalina tipo CuPt. Ambas as estruturas são semelhantes e consistem em duas sub-redes FCC, com uma delas deslocada em $\frac{1}{4}$ do parâmetro

de rede na direção $\langle 111 \rangle$ da outra. Os elementos do grupo III ocupam uma sub-rede, enquanto os átomos do grupo V ocupam a outra sub-rede (figura 5 (c)). A composição mista dos átomos nas estruturas é derivada dos materiais binários, substituindo os átomos apropriados em suas respectivas sub-redes.

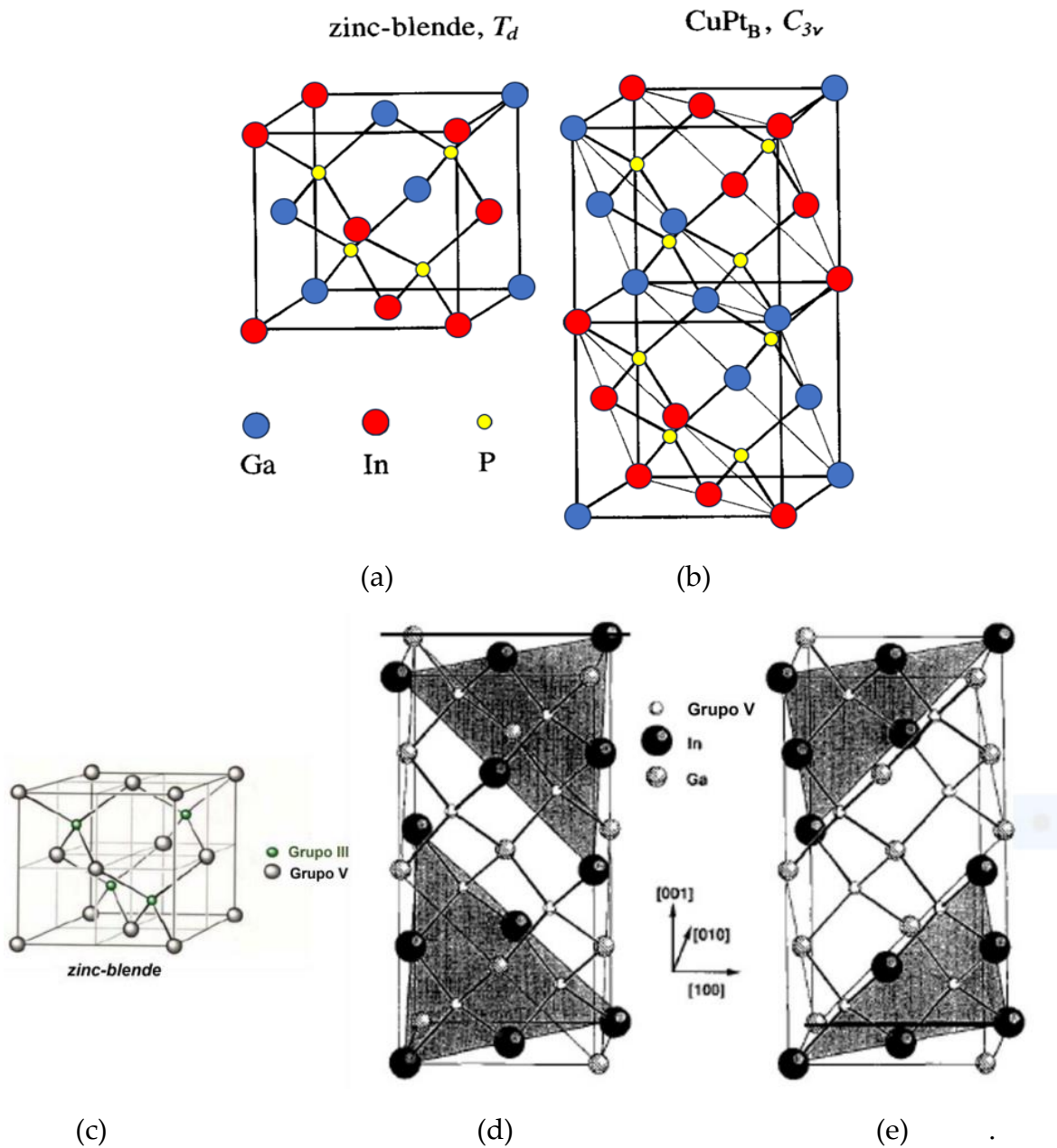


Figura 4 – Diagrama ilustrando a estrutura zinc-blende e as duas variantes da estrutura de ordenamento CuPt. . Em (a) temos a estrutura cristalina de InGaP desordenada e em (b) Estrutura cristalina de InGaP ordenada. Aqui, assume-se o ordenamento perfeito dos átomos do grupo III, Ga e In, em diferentes camadas ou planos cristalinos. (c) Em sistemas binários, a estrutura zinc-blende. Já em (d) e (e), são apresentadas as duas variantes da estrutura de ordenamento CuPt. Planos $\{111\}$ ricos em Ga e In estão indicados. (c) InGaP ordenado na direção $[-111]$. (d) InGaP ordenado na direção $[1-11]$.

Fonte: [14], [31]

A diferença fundamental entre as duas estruturas (figura 5 (a) e 5 (b)) é que, nos ternários que apresentam a estrutura CuPt, os átomos de cada plano {111} são iguais, pertencendo ao mesmo elemento do grupo III (figura 5 (d) e 5 (e)).

Um fenômeno curioso ocorre com o InGaP e alguns outros ternários, observado na década de 1980 [32]. Apesar de possuir o ordenamento CuPt, o InGaP também pode se apresentar completamente desordenado (figura 5(a)), isto é, dependendo das condições de crescimento como temperatura, razão V/III e da orientação do substrato, resultando em uma mudança de fase [33], [34]. A expressão “completamente desordenado”, neste contexto, não significa que o material não mantenha sua cristalinidade ou deixe de ter um estrutura tipo blenda de zinco como mostrado na figura 5(a), muito menos que seja um material amorfo. O que se deseja expressar aqui é que não há um ordenamento perfeito dos átomos do grupo III, Ga e In, onde determinados planos cristalinos são ocupados por elementos de um único tipo, como mostrado na figura 5(b). Este fenômeno foi estudado e relatado com base na observação de diferentes gaps para uma mesma concentração de índio neste material, inicialmente denominado como "problema dos 50 meV", devido à diferença de energia encontrada normalmente entre amostras de InGaP ordenado, que apresentam energia menor, e InGaP desordenado, com energia maior, na época.

Espera-se que, a 5K, o gap de banda da liga $In_{0,48}Ga_{0,52}P$ completamente desordenada seja de 2,01 eV [35], [36]. No entanto, quando ocorre o ordenamento, a simetria cristalina do InGaP é afetada e sua estrutura de banda eletrônica é modificada, com a divisão do mínimo da banda de valência. Esse efeito resulta em uma redução do gap para ligas mais ordenadas [37], [38]. A figura 6 mostra o diagrama de bandas no ponto Γ do InGaP (a) desordenado e (b) ordenado.

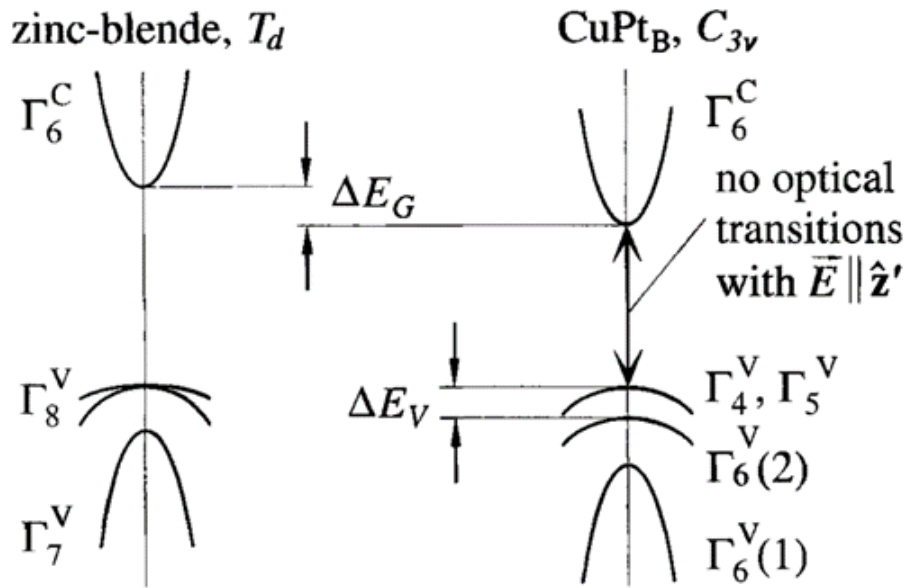


Figura 5 - Diagrama de bandas no ponto Γ do InGaP_2 (a) Estrutura desordenada com o mínimo da banda de valência com níveis degenerados. (b) Estrutura ordenada com a divisão do mínimo da banda de valência e redu o do gap.

Fonte: Adaptado [39].

Normalmente, o parâmetro de ordenamento do InGaP (que mede quão ordenados são os átomos na estrutura em questão) não   uniforme, resultando na forma o de domínios com diferentes níveis de ordenamento dentro de uma camada de InGaP desordenada [40]. Essa heterogeneidade leva a um gap de banda que varia espacialmente, resultando na localiza o dos portadores excitados nos domínios ordenados com menor energia de gap de banda. O tamanho desses domínios tem um impacto significativo nas propriedades de luminescência [38], já que a recombina o dos pares elétron-buraco ocorre tanto nos portadores confinados nos domínios ordenados quanto nas regiões desordenadas. A Figura 7 mostra os dois modelos de recombina o para o InGaP .

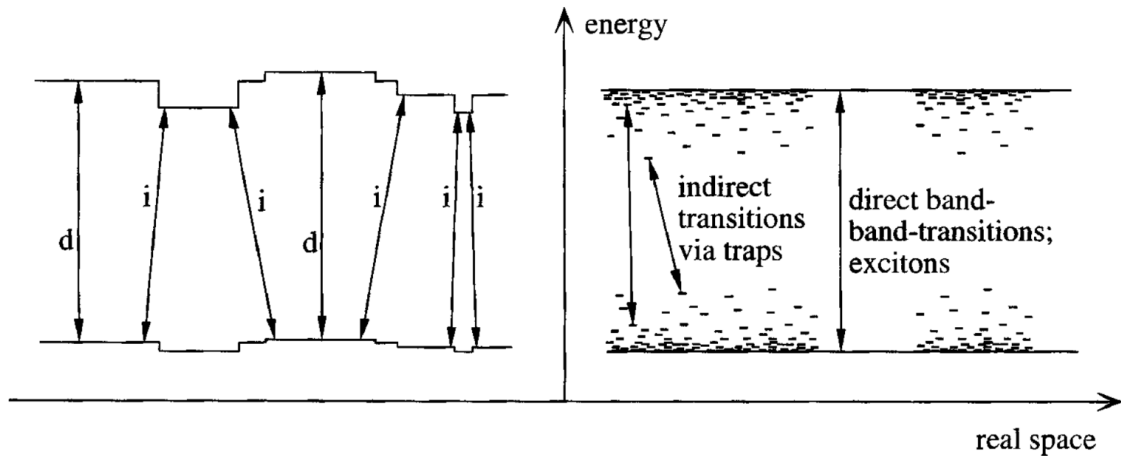


Figura 6 - Dois modelos de recombinação discutidos para o InGaP ordenado. A esquerda as recombinações espacialmente indiretas (i) em competição com as recombinações diretas (d), A direita a recombinação espacialmente indireta após a captura de portadores em armadilhas localizadas.

Fonte: Adaptado [39].

O gap de banda do InGaP que apresenta uma distribuição totalmente aleatória de átomos de In e Ga foi medida com valores entre 1,96 eV a 1,98 eV a uma temperatura de 4,2 K [41], [42] e calculada como 2,01 eV a 0 K [35]. Já o GaAs tem um gap de banda de 1,52 eV a 0 K. A figura 8 abaixo ilustra as diferenças geralmente observadas entre os gaps de banda desses materiais. Com isso, o gap de banda do InGaP crescido sobre um substrato de GaAs [100] por MOCVD é considerado fortemente dependente das condições de crescimento.

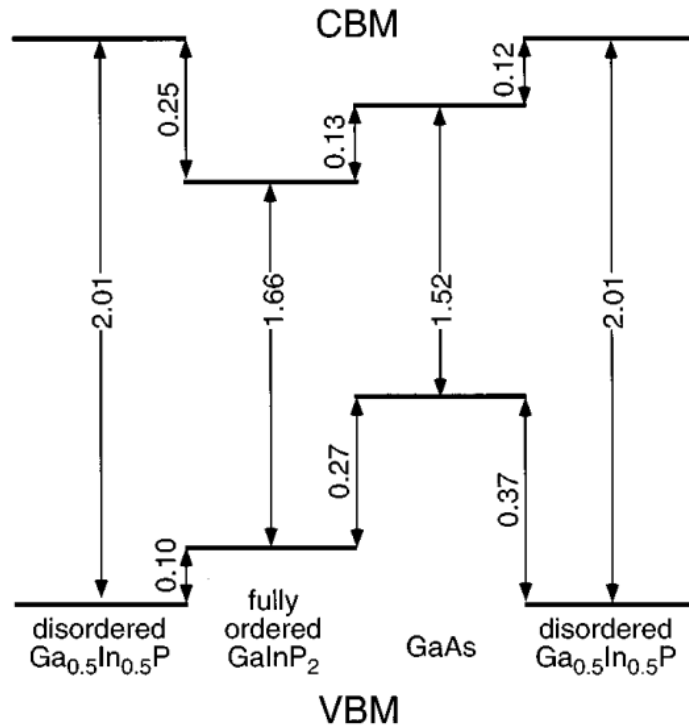


Figura 8. Alinhamento de banda do GaAs e InGaP desordenado ou totalmente ordenado (CuPt), de acordo com cálculos de Froyen et al.21 (imagem retirada de sua publicação). Os deslocamentos dos mínimos da banda de condução (CBM) e máximos da banda de valência (VBM) são dados em eV, bem como os gaps de banda do material.

Fonte : [43]

O parâmetro de ordenamento η é definido como sendo 1 para um material com ordenamento completo e 0 para uma amostra completamente desordenada. Tal parâmetro mostra uma dependência complexa com a temperatura de crescimento [44], [45], a taxa de crescimento [45], a orientação do substrato [46] e presença de surfactantes [47]. Este ordenamento tem sido entendida como o estado termodinâmico estável de semicondutores III-V sob certas condições [48]. Assim, o termo "InGaP ordenado" se refere a um material com a estrutura de super-rede CuPt. A formação da estrutura de super-rede dobra o tamanho da célula unitária do cristal, reduzindo assim o tamanho da zona de Brillouin ao longo de uma direção (111). O ponto L da zona de Brillouin é dobrado para o ponto Γ e a interação resultante de portadores nesses estados eleva a degeneração do buraco leve e do buraco pesado no centro da zona, o que é frequentemente referido como divisão de

banda de valência. O buraco leve está associado a uma banda de valência com curvatura menos acentuada, o que implica em menor massa efetiva e, conseqüentemente, maior mobilidade. Já o buraco pesado está relacionado a uma banda com curvatura mais acentuada, resultando em maior massa efetiva e menor mobilidade. Essa separação de bandas influencia diretamente as propriedades ópticas e de transporte do material semiconductor. Além disso, o ordenamento reduz o gap de banda deste material [49]. Esses efeitos podem ser usados para determinar o grau de ordenamento, como mostra a figura 9 com dados calculados e medidos experimentalmente.

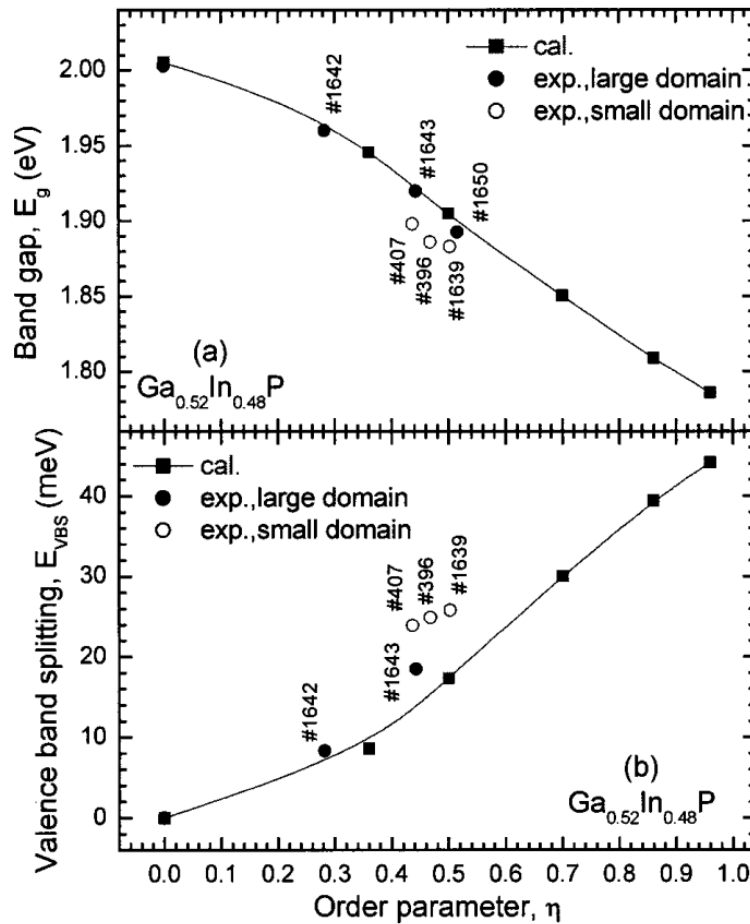


Figura 9. Gap de banda (E_g) e valence band splitting (E_{VBS}) como funções do parâmetro de ordenamento η para ligas $Ga_{0.52}In_{0.48}P$ parcialmente ordenadas. Os rótulos próximos aos pontos de dados experimentais são números de amostra usados na Ref. 12. Para a amostra 1650; E_{VBS} não pôde ser determinado na Ref. 12

Fonte: [50].

2.4 Célula Fotovoltaica

Uma célula fotovoltaica ou célula solar é um dispositivo elétrico que converte luz diretamente em eletricidade por efeito fotovoltaico. O efeito fotovoltaico é definido como a produção ou mudança de potencial entre dois eletrodos separados por um eletrólito adequado ou outra substância quando os eletrodos são iluminados de forma assimétrica [51]. Também era chamado de “efeito Becquerel” em homenagem ao seu descobridor, Becquerel [52]. Em 1839, Alexandre Edmond Becquerel observou que uma corrente elétrica era produzida quando ele iluminava um dos dois eletrodos semelhantes de haleto de platina, ouro, latão ou prata imersos em ácido diluído [53]. Em seu experimento (Figura 10), observou-se que uma corrente elétrica era produzida na iluminação de um sistema constituído por eletrodos de platina revestidos com AgCl ou AgBr onde cada eletrodo estava imerso em dois líquidos estratificados que continham duas substâncias que reagiam entre si sob a influência da luz; esta foi considerada por Lange como a data de nascimento dos fotoelementos [52], [53]. Este efeito está intimamente relacionado ao efeito fotoelétrico, onde é criada a excitação de um elétron ou outro portador de carga para um estado de energia mais alto quando a luz é absorvida [54].

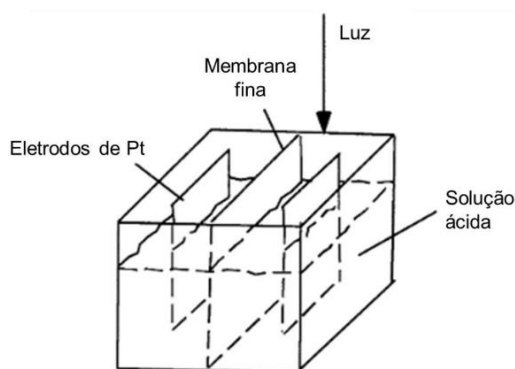


Figura 10 - Diagrama do aparelho descrito por Becquerel.

Fonte: Adaptado de [53]

Seguindo essa lógica, as células fotovoltaicas são tipicamente compostas por uma junção p-n, na qual a luz incidente gera uma corrente elétrica ao excitar os elétrons, enquanto as lacunas resultantes são deslocadas em direções opostas pelo campo elétrico presente na região de depleção. No campo da conversão de energia solar em energia elétrica, várias categorias de células solares foram desenvolvidas por meio de pesquisas intensivas, tais como células solares de silício, células solares de filme fino, células solares de multijunção, células solares de pontos quânticos, células solares orgânicas/poliméricas, entre outras [54].

2.4.1 Funcionamento da célula fotovoltaica

Tomando o silício cristalino (c-Si) como exemplo, um átomo desse material pode formar até quatro ligações covalentes. Quando se introduzem átomos de elementos do grupo V, que possuem cinco elétrons de valência, em uma rede cristalina de silício, cada átomo dopante forma quatro ligações covalentes com os átomos vizinhos de silício, completando a estrutura da rede. No entanto, o quinto elétron do átomo dopante não é necessário para formar essas ligações e permanece livre no cristal, contribuindo com carga negativa (elétrons livres, e^-). Esse excesso de elétrons caracteriza o material do tipo n. Por outro lado, se o elemento dopante introduzido na estrutura cristalina do silício possui apenas três elétrons de valência, como ocorre com elementos do grupo III, uma das ligações covalentes com os átomos vizinhos de silício não será completada. Isso gera lacunas na estrutura, que atuam como portadoras de carga positiva, uma vez que representam a ausência de elétrons e permitem o movimento de carga pela rede cristalina. Esse tipo de dopagem caracteriza o material do tipo p.[55], [56]. A Figura 11 mostra uma representação da estrutura do c-Si dopado do tipo n (a) e tipo p (b).

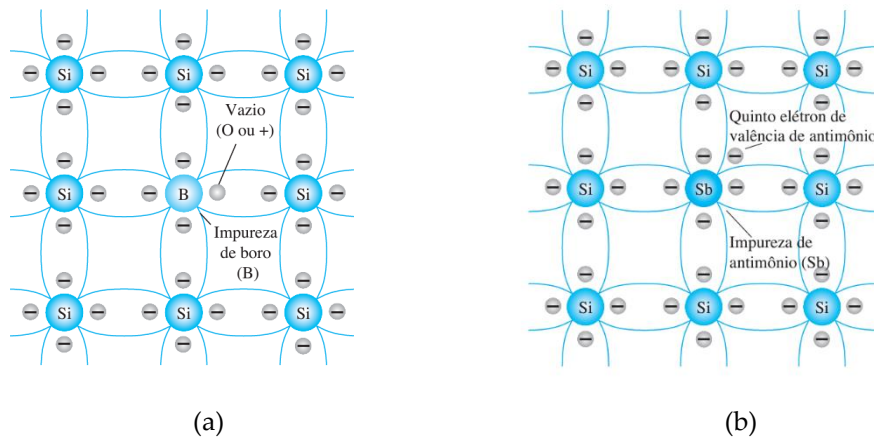


Figura 11 – Estrutura do Si dopado do tipo n (a) e estrutura do Si dopado do tipo p (b).
Fonte: [57].

Quando um material do tipo p é colocado ao lado de um material do tipo n, ocorre a formação de uma junção p-n. Nessa junção, há um acúmulo de cargas de cada tipo na região de interface, criando uma região de depleção com carga nula. Essa região impede que as cargas do tipo n migrem para o material tipo p e vice-versa, devido à barreira de potencial criada. Esse fenômeno cria condições propícias para o efeito fotovoltaico [56], [58].

Quando a luz incide sobre uma junção p-n, ocorre a geração de pares elétron-lacuna no semiconductor, devido ao efeito fotovoltaico. Esses pares elétron-lacuna, gerados pela incidência de luz, são separados pelo campo elétrico associado à barreira de potencial existente na região de depleção da junção p-n.

Sob essas condições, quando os contatos elétricos são unidos por um material condutor, uma corrente elétrica flui. A separação de cargas na região de depleção, gerada pelo processo fotovoltaico, possibilita o fluxo de corrente elétrica através da carga resistiva, entre os contatos elétricos superiores e inferiores das células [59]. A Figura 12 ilustra esses mecanismos.

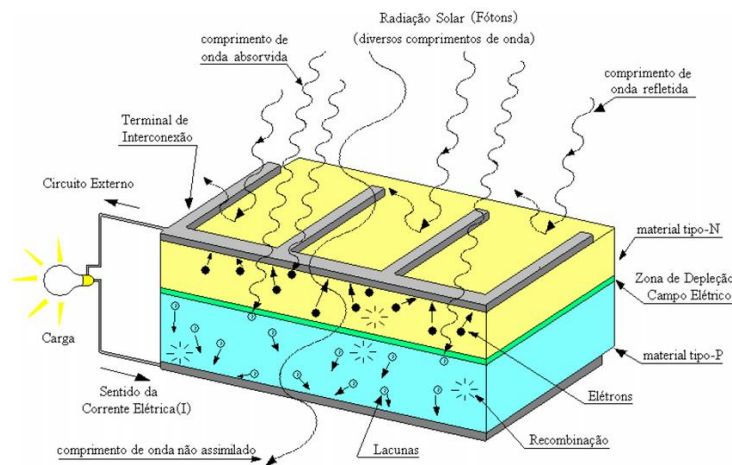


Figura 12- Ilustração do processo fotovoltaico em células solares

Fonte: [59].

2.4.2 Célula fotovoltaica de multijunção

Para superar limitações como absorção parcial de luz solar, espessura da camada absorvedora e instabilidade dos dispositivos, foram adotadas ao longo do desenvolvimento tecnológico destes dispositivos algumas abordagens de multijunção. As células solares de multijunção, baseadas em materiais das famílias III-V da tabela periódica (como GaAs, AlInP, AlGaInP, InGaP, InP, etc.), geralmente demonstram eficiência superior a 35% [60].

Os gaps de banda desses materiais abrangem uma ampla faixa espectral, com muitos deles apresentando uma estrutura eletrônica com gap direto, resultando em um alto coeficiente de absorção óptica. Além disso, suas estruturas complexas podem ser crescidas com alta qualidade cristalina e optoeletrônica por meio de técnicas de crescimento de alto volume [61]. O GaAs é frequentemente utilizado em células solares de multijunção em combinação com outros materiais [60].

A técnica de empilhamento de células solares compostas por diferentes semicondutores III-V, cada uma contendo múltiplas junções p-n com gap de banda de tamanhos distintos, permite que a célula solar absorva uma faixa espectral mais

ampla, aumentando assim sua eficiência global [54]. Para um empilhamento eficiente da célula solar, o material com o maior gap de banda deve ser posicionado no topo, seguido por materiais com gap de banda sucessivamente menores para formar as camadas subsequentes. Essa disposição permite que comprimentos de onda de luz correspondentes a gap de banda menores atravessem a célula até que o material adequado seja alcançado [62]. Uma célula solar com uma variedade de gap de banda pode absorver uma proporção maior do espectro solar [54].

A Figura 13 ilustra uma célula solar de junção tripla feita de InGaP, InGaAs e Ge [63]. Esta célula é composta por seis tipos importantes de camadas, incluindo junções p-n, camadas de campo de superfície traseira (BSF), camadas de janela, junções de túnel, revestimento antirreflexo e contatos metálicos [54].

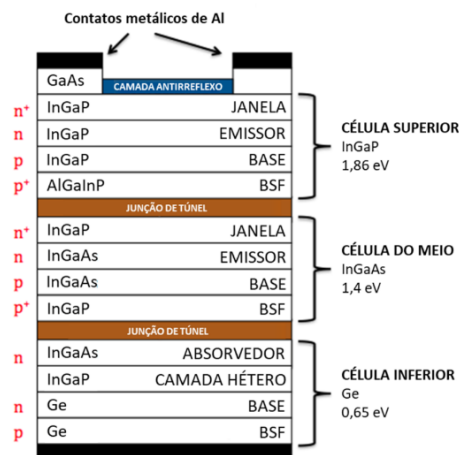


Figura 13 – Estrutura de uma célula solar de junção tripla

Fonte: Adaptado de [63]

Para minimizar a recombinação, é essencial incluir camadas inativas com gap de banda maiores, como camadas de passivação frontal e traseira, na estrutura. As junções de túnel são necessárias para conectar cada subcélula no dispositivo em polarização direta e reversa (forward/backward bias), enquanto as camadas de janela são importantes para reduzir a recombinação de superfície. Além disso, uma

camada de campo de superfície traseira (BSF) é usada para reduzir a dispersão de portadores em direção à junção de túnel [2].

A limitação fundamental na eficiência de uma célula solar convencional de uma única junção é o gap de energia, que é a diferença de energia entre o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência. Os fótons com energia maior que a do gap têm o excesso de energia convertido em calor, enquanto os fótons com energia inferior não são absorvidos e sua energia é perdida. O conceito de célula solar de múltiplas junções consiste em dividir o espectro solar em diferentes regiões, de modo que a radiação de cada parte seja absorvida em uma das junções, aquela que possua o gap de energia mais adequado à absorção daquela parcela específica do espectro solar, conforme ilustrado na Figura 14 [64]. Dessa forma, os materiais que compõem uma célula solar de múltiplas junções possuem uma variedade de gap de banda, resultando na absorção de uma maior parte do espectro solar e, conseqüentemente, em maiores eficiências [54].

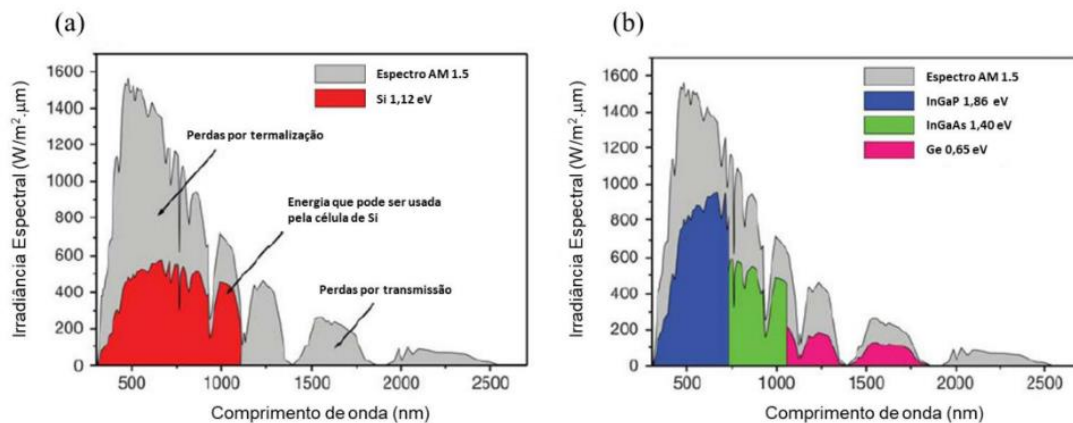


Figura 14 – O espectro solar AM1.5 e as partes do espectro que podem, em teoria, ser utilizadas por: (a) células solares de Si; (b) células solares de multijunção

Fonte: Adaptado de [65].

Para maximizar a eficiência de conversão de uma célula fotovoltaica, é importante que ela absorva o máximo possível do espectro solar. Portanto, os gaps de banda dos materiais utilizados na célula devem cobrir uma ampla faixa do espectro solar.

Além disso, os gaps de banda das camadas adjacentes devem ser ajustados para diferir o mínimo possível, pois a quantidade de energia da luz convertida em calor é igual à diferença entre a energia do fóton e o gap de banda do material absorvente [66]. No entanto, o ajuste dos gaps de bandas deve ser feito considerando também as restrições dos parâmetros de rede dos materiais utilizados na célula solar [67].

Normalmente, as células solares de multijunção III-V são construídas usando uma estrutura de empilhamento monolítico epitaxial, onde cada subcélula feita de um material semicondutor diferente é conectada por junções de túnel. Para garantir um crescimento cristalino ordenado, é essencial que cada material utilizado tenha parâmetros de rede cristalina compatíveis, para que os dispositivos tenham correspondência de rede [68].

Para garantir transparência óptica e máxima condutividade de corrente em células solares de multijunção monolíticas, onde diferentes camadas de semicondutores são crescidas diretamente sobre as outras usando o mesmo substrato, é necessário que todas as camadas tenham estrutura cristalina semelhante. O parâmetro de rede descreve o espaçamento entre os átomos em uma estrutura cristalina. Portanto, a incompatibilidade nos parâmetros da rede cristalina de diferentes camadas pode resultar em deslocamentos na rede, o que pode levar à degradação das propriedades eletrônicas e, conseqüentemente, à redução significativa da eficiência da célula solar [68], [69].

Os parâmetros de rede e os gap de banda dos materiais semicondutores mais comuns são apresentados na Figura 15. As linhas conectando diferentes materiais representam semicondutores que podem ser produzidos pela combinação de diferentes proporções dos dois materiais. Por exemplo, o germânio (Ge), o arseneto de gálio (GaAs) e o arseneto de alumínio (AlAs) possuem parâmetros de rede aproximadamente iguais, mas diferentes gap de banda. Atualmente, essas

combinações de materiais são utilizadas para fabricar células solares de junção tripla de alta eficiência [65].

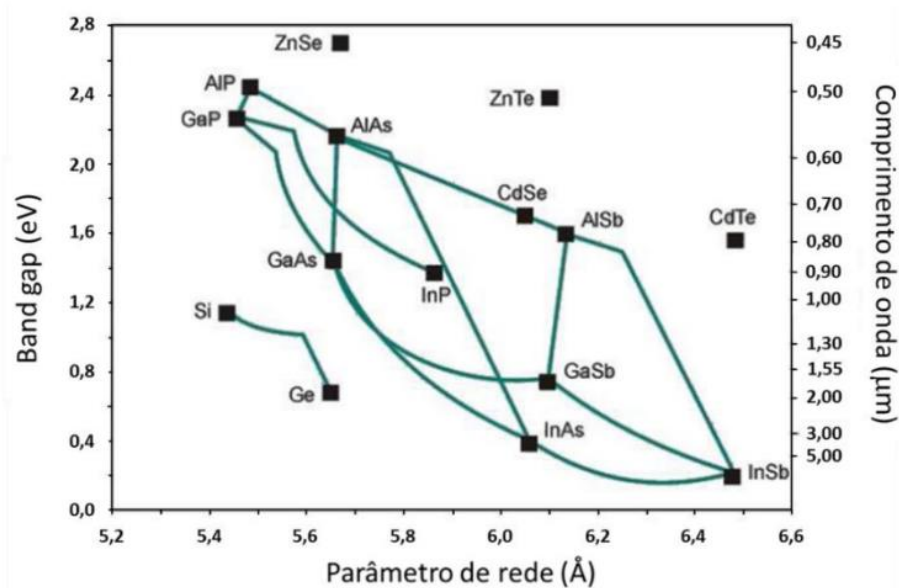


Figura 15 – Relação entre parâmetro de rede e gap de banda de compostos ternários e quaternários da família III-V

Fonte: Adaptado de [65].

Após a seleção dos materiais com os gaps de banda e parâmetros de rede desejados, a espessura de cada camada deve ser determinada com base na constante de absorção do material e no número de fótons incidentes com uma determinada energia, garantindo assim que cada camada contribua de forma equivalente para a corrente fotogerada [70].

O InGaP é amplamente utilizado em células solares multijunção, particularmente em estruturas tandem III-V de alta eficiência usadas em fotovoltaicos espaciais e concentradores. É frequentemente usado em combinação com arseneto de gálio (GaAs) e germânio (Ge) para formar células multijunção, onde InGaP atua como a célula superior (topo da célula) devido ao seu maior gap de banda (~1,85 eV) e excelente correspondência de parâmetro de rede com GaAs (5,653 angstroms). Esta estrutura permite a absorção eficiente de fótons de alta energia, minimizando as perdas por termalização. Adicionalmente, a alta resistência à radiação do InGaP

também o torna ideal para aplicações espaciais, onde as células solares devem suportar exposição prolongada à radiação cósmica.

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Crescimento epitaxial

O crescimento epitaxial é um processo de deposição de camadas de material sobre um substrato, onde os átomos depositados seguem a estrutura cristalina do substrato, resultando em uma interface ordenada. Esse processo é essencial na fabricação de dispositivos semicondutores de alta qualidade, permitindo o controle preciso da estrutura e das propriedades dos materiais [71].

Existem várias técnicas de crescimento epitaxial amplamente utilizadas, incluindo epitaxia por feixe molecular (MBE), epitaxia por feixe de elétrons (EBE), epitaxia por feixe de íons (IBE) e epitaxia por deposição química de vapor (CVD). Cada uma dessas técnicas tem suas vantagens e aplicações específicas, dependendo dos materiais e das estruturas desejadas [72].

O crescimento epitaxial é amplamente utilizado na fabricação de dispositivos semicondutores, incluindo diodos emissores de luz (LEDs), transistores de efeito de campo (FETs) e células solares. Em LEDs, por exemplo, o crescimento epitaxial é empregado para depositar camadas de materiais semicondutores com diferentes gaps de energia, possibilitando a emissão de luz em diferentes cores [73].

3.1.1 Crescimento Epitaxial via MOCVD

Essa técnica de crescimento epitaxial de semicondutores da família III-V, é

utilizada desde 1967 devido a sua capacidade de produzir nanoestruturas em grande escala, controlar parâmetros e oferecer facilidade no manuseio do equipamento [74]. Em resumo, essa técnica baseia-se na natureza metalorgânica dos precursores utilizados [75], [76], depositando filmes finos ou nanoestruturas por meio de reações químicas entre o precursor organometálico e os átomos do substrato. Entre suas vantagens estão a simplicidade na troca de organometálicos, o controle dos gases durante o crescimento, a capacidade de mudar pressão e temperatura, a facilidade na produção de diversos materiais e a obtenção de uma grande variedade de ligas semicondutoras.

Os substratos são posicionados sobre um susceptor de grafite, o qual é aquecido por indução com o auxílio de lâmpadas de infravermelho localizadas dentro da câmara de reação. Essas lâmpadas têm a função de aquecer as paredes do reator. As moléculas do precursor organometálico são transportadas até a câmara de reação por meio de um gás de arraste e interagem com os átomos na superfície dos substratos, promovendo reações de catálise que resultam no crescimento de diversas nanoestruturas.

O processo de MOCVD ocorre de forma simplificada com as seguintes etapas e como mostrado na figura 16.:

1. Introdução de reagentes específicos (em fase gasosa) e gases diluentes inertes em uma câmara de reação, com fluxo controlado.
2. Transporte dos reagentes pelo gás de arraste até a superfície do substrato.
3. Adsorção dos reagentes na superfície do substrato.
4. Reação dos átomos adsorvidos, formando o filme desejado.
5. Remoção dos subprodutos da reação, que retornam à fase gasosa e são retirados da câmara.

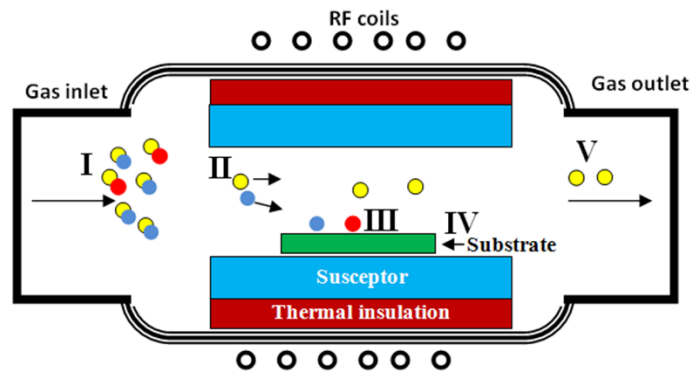


Figura 16 - Esquema básico do reator MOCVD e princípio fundamental de funcionamento

Fonte: [77]

MOCVD é uma técnica derivada da CVD que utiliza compostos organometálicos e hidretos. Enquanto o CVD utiliza haletos como compostos para o crescimento [76].

Durante o crescimento epitaxial dos componentes semicondutores pelo método MOCVD, podem ser observados defeitos na estrutura cristalina que irão dar propriedades estruturais e ópticas, influenciados pela composição, temperatura e direção de crescimento do material [30].

3.1.2 Amostras GaAs/InGaP

Nesta dissertação foram investigadas amostras de heteroestruturas de células solares p-(i/n)-n GaAs/In_{0.48}Ga_{0.52}P/GaAs. A composição In_{0.48}Ga_{0.52}P escolhida possui uma excelente adequação ao parâmetro de rede do GaAs, que possui uma constante de rede de 0,565 nm a 0,567 nm e, portanto, pode ser crescida em camadas de GaAs sem tensões de interface.

O crescimento das amostras foi realizado pelo grupo de pesquisa do Prof. Masakazu Sugiyama, da Universidade de Tóquio, em um reator planetário MOCVD (AIXTRON, AIX2000) equipado com o sistema de medição óptica in-situ Laytec Epicurve DA-IR-T. Trimetilgálio, trimetilíndio, terc-butilarsina e terc-butilfosfina foram utilizados como fontes para os elementos Ga, In, As e P, respectivamente. As camadas epitaxiais tipo p e tipo n foram dopadas com Zn e Te, respectivamente,

utilizando dimetilzinco e dietiltelureto como dopantes. Durante o crescimento, a pressão no reator foi mantida em 100 mbar e a temperatura do substrato foi de 560 °C. Foram utilizados substratos de GaAs tipo p (100) dopados com Zn a uma concentração de $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, com orientação exata e desvio de 2° em relação ao plano (111)B, conforme ilustrado na Tabela 2. As taxas de crescimento de GaAs e InGaP foram de 27 nm/min e 21 nm/min, respectivamente. As razões V/III durante o crescimento de ambos os materiais foram de 20. Para os contatos ôhmicos, foram utilizados Ag/Au e AuGe/Au com p-GaAs e n-GaAs, respectivamente. A técnica de Difração de Elétrons de Alta Energia por Reflexão (RHEED) foi empregada para monitorar o processo de crescimento e determinar as composições de In/Ga, fornecendo evidências da cristalinidade das estruturas investigadas.

Amostra S1	Amostra S2	Amostra S3
Contato ôhmico AuGe/Au	Contato ôhmico AuGe/Au	Contato ôhmico AuGe/Au
300nm n-GaAs ($5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)	300nm n-GaAs ($5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)	300nm n-GaAs ($5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)
1000 nm não dopado $\text{In}_{48}\text{Ga}_{52}\text{P}$	1000 nm n- $\text{In}_{48}\text{Ga}_{52}\text{P}$	1000 nm n- $\text{In}_{48}\text{Ga}_{52}\text{P}$
100 nm p-GaAs ($1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)	100 nm p-GaAs ($1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)	100 nm p-GaAs ($1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)
p-GaAs ($1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) exato (100) substrato	p-GaAs ($1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) exato (100) substrato	p-GaAs ($1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) (100) 2° inclinado (111)B substrato
Contato Ohmico Ag/A	Contato Ohmico Ag/A	Contato Ohmico Ag/A
a	b	c

Tabela 2 - Diagramas esquemáticos das estruturas de células solares crescidas em substratos de GaAs com diferentes orientações: (a) dispositivo n-i-p crescida exatamente em (100) (amostra S1: região i não dopada); (b) dispositivo p-n-n crescida exatamente em (100) (amostra S2); (c) dispositivo p-n-n crescida com 2 graus de desvio em direção a (111)B (amostra S3).

3.2 Fotoluminescência

A PL é uma técnica óptica de caracterização que permite determinar a diferença entre o estado de energia mais alto na banda de valência e o estado de energia mais

baixo na banda de condução. Através da PL, é possível obter informações como a energia do gap do semicondutor, a composição da liga, os níveis de energia de impurezas e defeitos, entre outros. Ela consiste em uma técnica não destrutiva que ocorre em duas etapas principais: primeiro, um feixe de fótons com energia maior que o gap do semicondutor incide sobre o material, causando a transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução. Em seguida, o elétron "relaxa" para um estado de energia mais baixa na banda de condução, emitindo um fóton com energia igual à diferença de energia entre esses estados.

No presente trabalho, as amostras foram investigadas como função da potência do laser de excitação e da temperatura da amostra, utilizando um criostato de hélio de circuito fechado Janis. A Figura 17 ilustra o esquema da montagem experimental empregada para realizar a medição da PL das amostras.

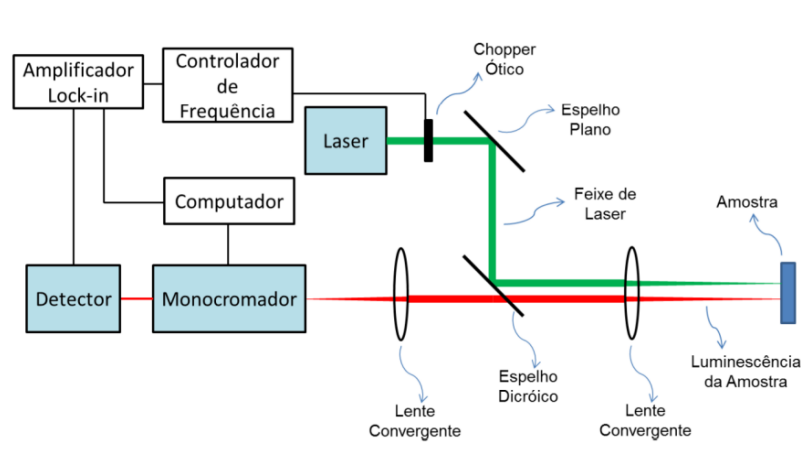


Figura 17 - Representação esquemática da montagem utilizada na medição de fotoluminescência.

Fonte: [25]

O laser empregado neste experimento foi de estado sólido Nd:YAG, com comprimento de onda de 532 nm (equivalente a 2,3 eV) com um diâmetro de ponto de laser na amostra de cerca de 400 μm . O feixe emitido pelo laser passa por um chopper com uma frequência selecionada e é focalizado na amostra por meio de lentes, espelhos e um filtro óptico (edge passa-alta 550nm). A detecção do sinal de

PL emitido pelo semicondutor é direcionada para um monocromador por meio de filtros e lentes. O monocromador contém uma grade de difração que varre um espectro de comprimentos de onda, permitindo apenas que o sinal de luminescência do material chegue ao detector. Este sinal é então convertido de luminoso para elétrico por um detector, sendo utilizado uma fotomultiplicadora. Neste caso, o sinal de PL foi coletado utilizando um monocromador Spex 500M acoplado com um fotomultiplicador de GaAs com cooler termoelétrico refrigerado a água.

O sinal elétrico do detector é enviado para um amplificador lock-in e convertido para um dado de intensidade de PL versus comprimento de onda em um computador, onde é armazenado. A resolução do experimento varia de acordo com os parâmetros do monocromador, como a abertura das fendas de entrada e saída, e o passo do motor que controla a angulação da grade de difração. A Figura 17 mostra o laser, em verde, sendo focalizado na amostra por meio de um conjunto óptico de espelhos e lentes. A emissão da amostra, em vermelho, é focada na entrada do monocromador também por meio de espelhos, lentes e filtros de densidade neutra.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho foram especificamente determinados por meio da técnica de PL. Para isso, foram realizadas diversas medições sobre três amostras: S1, S2 e S3, com o objetivo de investigar as propriedades ópticas e eletrônicas a partir da análise dos espectros de PL, sob diferentes condições e regimes de ocupação dos estados eletrônicos.

As amostras diferem quanto à estrutura da célula solar e à orientação cristalográfica do substrato de GaAs:

- Amostra S1: estrutura do tipo n-i-p, com camada intermediária de $\text{In}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{P}$ não dopada, crescida exatamente sobre substrato (100).
- Amostra S2: estrutura p-n-n, com camada de $\text{In}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{P}$ dopada tipo n, também crescida exatamente sobre substrato (100).
- Amostra S3: estrutura idêntica à S2 (p-n-n), mas crescida sobre substrato (100) com desvio de 2° na direção (111)B, permitindo investigar o efeito da inclinação do substrato no comportamento optoeletrônico.

Em particular, buscou-se sistematizar a análise de cada amostra e entre as diferentes amostras, através de informações obtidas pela PL em função da temperatura e da PL em função da potência do laser de excitação. Ambos resultados serão apresentados nas subseções abaixo

4.1 PL em função da temperatura

Inicialmente, foram obtidos os espectros típicos de PL em função da temperatura das amostras, variando-se essa temperatura desde 15K até 260K. Estes são dois regimes bastantes distintos para ocupação de portadores e configuração da estrutura eletrônica, conforme mostrados na Figura 18. Em temperaturas mais altas, todas as amostras mostram um único pico de PL, com emissão de uma banda larga e assimétrica. Por outro lado, em baixas temperaturas (15K) todas as amostras exibem três bandas de emissão distintas. Os picos de cada uma dessas bandas foram denominados aqui por picos A, B e C, e estão indicados no espectro da amostra S3 conforme mostra a Figura 18(b). Os espectros de PL das três amostras estão normalizados com relação ao pico A, que tem a menor largura de banda a meia altura (FWHM) e a maior energia de pico entre elas. Os valores do pico A são 1,954 eV, 1,970 eV e 1,979 eV para as amostras S3, S1 e S2, respectivamente. O pico de energia mais baixa, na sequência, é o pico B e está localizado cerca de 30-40 meV abaixo do pico A. Enquanto isso, o pico menos intenso e energético, pico C, possui grande largura a meia altura (FWHM) e está localizado a 80 meV abaixo do pico A, para todas as amostras. A natureza de cada pico de emissão será discutida abaixo, analisando a PL como função da temperatura e da potência do laser.

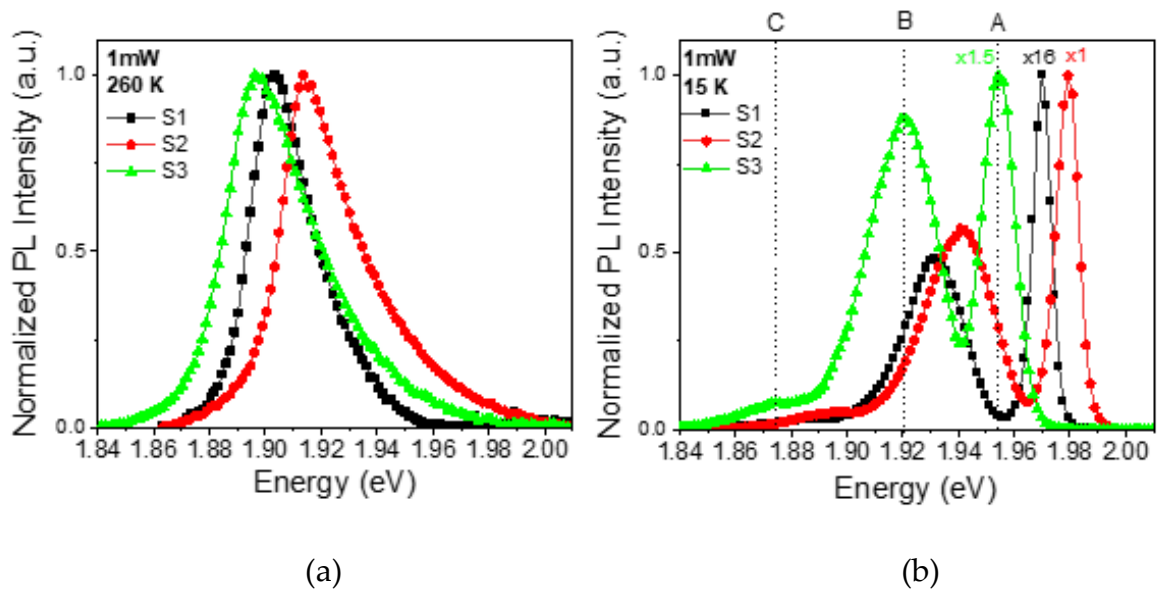


Figura 18 - Espectros normalizados de PL para as amostras S1, S2 e S3 em (a) 260K e (b) 15K, utilizando excitação de laser com potência de 1mW.

Como dito inicialmente, as camadas de InGaP crescidas em substratos de GaAs por MOCVD geralmente sofrem de ordenamento do tipo CuPt, o que significa uma estrutura de super-rede CuPt de camadas alternadas ricas em In ($\text{In}_{0.5+\eta}/2\text{Ga}_{0.5-\eta}/2\text{P}$) e ricas em Ga ($\text{In}_{0.5-\eta}/2\text{Ga}_{0.5+\eta}/2\text{P}$) formadas ao longo das direções $[-111]$ e $[1-11]$. [31]. A formação dessa super-rede é comumente referida como ordenamento, que é fortemente influenciado pela temperatura de crescimento, razão V/III, dopagem e efeitos de surfactantes. [7], [78]. Por outro lado, o InGaP desordenado denota uma distribuição totalmente aleatória de átomos de Ga e In.

Quando comparados ao InGaP, uma liga completamente desordenada ($\eta=0$), os materiais parcialmente ordenados apresentam propriedades luminescentes degradadas, como intensidade de emissão mais fraca, largura de linha de emissão mais ampla e taxa de recombinação mais lenta, além da redução do gap de banda [79], [80]. A largura de banda esperada para a liga $\text{In}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{P}$ completamente desordenada é de aproximadamente 2,01 eV a 5K [35], [36], enquanto o ordenamento reduz a simetria cristalina do GaInP e altera sua estrutura eletrônica de bandas, onde o mínimo da banda de condução é reduzido e a banda de valência

se divide, resultando em uma redução na largura da banda proibida para ligas mais ordenadas.[37], [38]. O parâmetro de ordenamento η do InGaP geralmente não é homogêneo. Em vez disso, são formados domínios com diferentes graus de ordenamento dentro de uma camada de InGaP desordenada [40]. Isso leva a uma flutuação espacial na largura do gap de banda e, conseqüentemente, a uma localização de portadores excitados em domínios ordenados com energia de gap de banda mais baixa. O tamanho desses domínios ordenados tem uma forte influência nas propriedades de PL [38], uma vez que a recombinação de pares elétron-buraco ocorre tanto nos portadores confinados quanticamente nos domínios ordenados tipo superrede quanto nas regiões desordenadas restantes.

A observação desses dois picos de PL (A e B), separados por 20 meV a 40 meV, é uma característica comum em camadas de InGaP parcialmente ordenadas em baixas temperaturas, onde o pico A e o pico B são tipicamente atribuídos a transições nas regiões desordenadas e nos domínios ordenados, respectivamente [36], [37], [38].

O pico de energia mais alta, denominado A, é comumente atribuído à transição de exciton livre, cuja energia está próxima do gap de banda a baixa temperatura, variando entre 1,96 e 1,98 eV em camadas de InGaP desordenadas [42], [43]. Essa faixa de energia está associada a um grau de ordenamento atômico parcial, com valores de η entre 0,1 [82] e 0,3 [83]. Em uma liga GaInP parcialmente ordenada, domínios locais de ordenamento atômico de super-redes de monocamadas de InP/GaP são embutidos dentro de uma matriz de rede desordenada onde os átomos de Ga e In são distribuídos aleatoriamente. Eles podem ter diferentes períodos (tamanhos) e levar a estados localizados com mínimos de energia potencial mais profundos, de modo que os portadores prefiram ocupar em baixas temperaturas e exibam um mecanismo de luminescência dominante a partir da recombinação radiativa de portadores dentro dos domínios de ordenamento atômico local [81]. Deve-se notar que tais estados localizados ainda têm mínimos de energia potencial mais baixos em comparação com a largura da banda proibida da região

desordenada.

O pico de baixa energia B geralmente tem origem na recombinação radiativa espacialmente indireta de portadores localizados nos estados de confinamento quântico pelo ordenamento atômico local.[36], [82]. O pico de PL C pode estar associado a uma réplica de fônon LO (longitudinal optical phonon), para a qual é prevista uma separação de energia de aproximadamente 46,8 meV em relação ao pico ordenado B. Essa réplica surge da interação entre excitons e modos vibracionais da rede cristalina, sendo característica da emissão assistida por fônons ópticos longitudinais. [83], [84].

4.2 PL em função da potência de excitação

A dependência da excitação da PL por potência do laser foi investigada para todas as amostras a 15K para entender a natureza dos picos de emissão A e B. A Figura 19 mostra a típica dependência da potência do laser dos espectros de PL (a) apenas para a amostra S1 e a correspondente dependência da posição do pico de PL (b) a 15K.

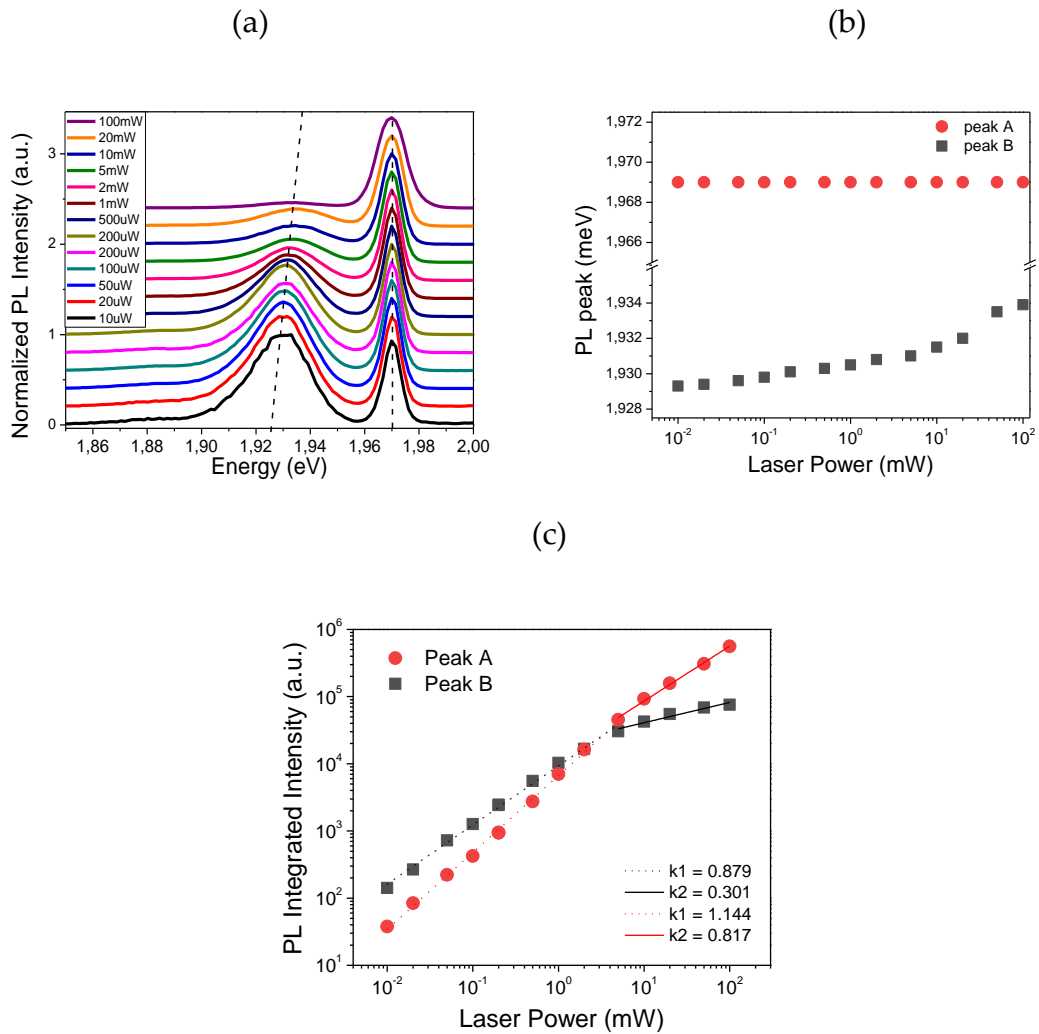


Figura 19 - (a) Espectros de PL para diferentes potências de laser, (b) Posição do pico de PL e (c) Intensidade integrada de PL para os picos A e pico B como funções da potência do laser, para a amostra S1 a 15K.

Pode-se observar que, à medida que a potência do laser aumenta, o pico B apresenta um notável deslocamento para o azul, enquanto a energia do pico A permanece praticamente inalterada. O deslocamento para o azul do pico B com o aumento da potência de excitação é atribuído ao efeito de preenchimento de bandas, em que os portadores fotogerados ocupam estados localizados em regiões desordenadas do InGaP. Esse comportamento é característico de recombinação espacialmente indireta, na qual os elétrons e lacunas estão separados por barreiras locais de energia associadas à desordem estrutural. Por outro lado, o pico A, que não apresenta deslocamento significativo, está relacionado a uma recombinação direta, em que elétrons e lacunas se recombinam no mesmo local da estrutura

cristalina. Isso sugere que o pico A é originado em regiões mais ordenadas do material, onde os portadores não enfrentam barreiras significativas para recombinar. Esse efeito foi observado para todas as amostras e já foi identificado anteriormente como o pico B sendo a PL de transições espacialmente indiretas [36], [82], enquanto o pico A, que mostra que a recombinação de elétrons e lacunas não está separada espacialmente [85], confirma a origem da recombinação de picos ordenados e desordenados, respectivamente.

A intensidade integrada da PL para os picos A e B, a 15K, foi plotada como função da potência de excitação do laser, conforme mostrado na Figura 19 (c), onde um ponto de cruzamento existe em torno de 5 mW e está entre dois regimes de excitação diferentes, similar ao observado nas epicamadas de GaInP por DeLong et al. [36].

Em cada regime de excitação isoladamente, as intensidades de PL aumentam de acordo com a lei de potência $I_{PL} = \beta P_{EXC}^k$ [86]. I_{PL} é a intensidade de PL integrada e β e k são parâmetros de ajuste. Dois valores de k (k_1 e k_2) para cada pico (A e B) foram obtidos e plotados como curva de ajuste usando linhas sólidas e pontilhadas. Sob excitação de baixa potência (regime k_1 , onde nossa dependência de temperatura de PL foi realizada), o pico A mostra que o valor de k_1 é > 1 , indicando que tanto os excitons livres quanto os portadores livres contribuem para o processo de recombinação e no qual processos paralelos sem emissão de radiação participam.[84], [86]. O pico B mostra que o valor de k_1 é aproximadamente 0,88, indicando recombinação espacialmente separada entre elétrons em doadores nas regiões ordenadas e lacunas fotoexcitadas (D-h) [84], [86]. No entanto, à medida que P_{EXC} aumenta para um regime de alta potência (regime k_2), os níveis de defeitos podem saturar, levando ao ponto de cruzamento observado na figura 19(c). Os valores obtidos do parâmetro k_2 para os picos A e B revelam diferentes mecanismos de recombinação radiativa. Para o pico A, o valor de $k_2 < 1$ indica que a recombinação dominante ocorre entre portadores livres e estados ligados. Nesse caso, os processos principais envolvem recombinação do tipo livre-para-ligado (free-to-bound) e

recombinação entre pares doador-aceitador (donor-acceptor pair, DAP), em que elétrons livres recombinaem com lacunas ligadas a impurezas, ou elétrons e lacunas presos em pares próximos de dopantes interagem radiativamente. Já para o pico B, o valor de $k_2 < 0,5$ sugere um mecanismo de recombinação fortemente localizado. Isso está associado a transições do tipo doador-ligado, nas quais elétrons presos em níveis doadores recombinaem com lacunas fortemente localizadas, possivelmente relacionadas a defeitos estruturais ou impurezas profundas no material. Esse tipo de recombinação é típico de regiões desordenadas, em que os estados eletrônicos são espacialmente confinados [84], [86].

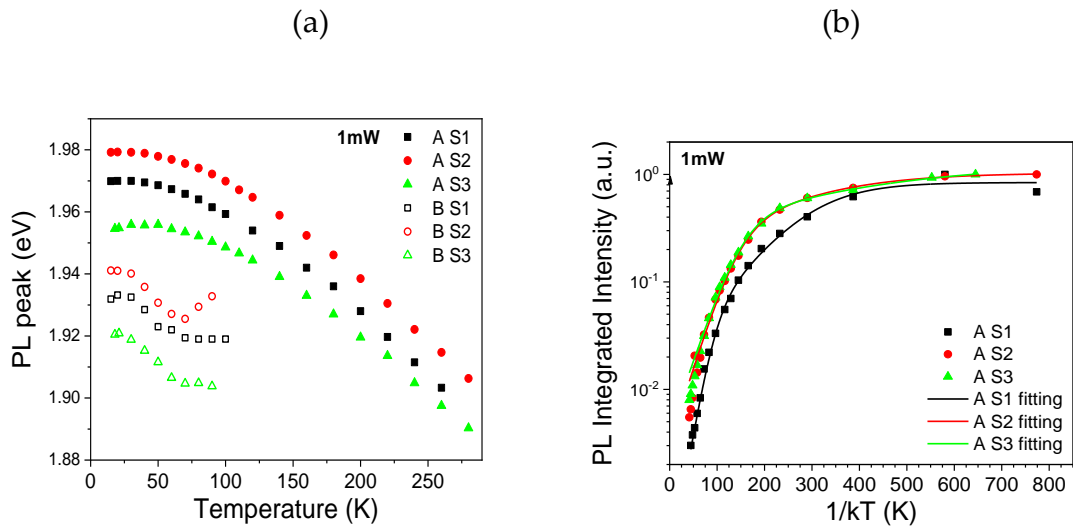


Figura 20 - Dependência da temperatura de (a) posição do pico de PL A (preenchido) e B (aberto), (b) ajuste de Arrhenius para o pico A.

A Figura 20(a) mostra a típica dependência da temperatura ($T = 15 - 280$ K) dos picos de PL (apenas A e B) das amostras S1, S2 e S3. Observamos que o pico A exibe um deslocamento para o vermelho monótono com o aumento da temperatura devido à redução da largura da banda pela expansão térmica das redes, conforme esperado pela relação típica de Varshni.

O pico B tem um comportamento diferente. Especificamente, essa banda é observada apenas em uma faixa limitada de temperatura. Ela tem uma intensidade

significativa de PL em baixas temperaturas, mas sua intensidade diminui quando a temperatura é aumentada até 90 K. Para $T > 90$ K, observamos apenas o pico A, como mostrado na Figura 20(b). Além disso, o pico B também mostra um comportamento em forma de S, ou seja, é primeiro deslocado para o vermelho e depois para o azul.[87], [88]. A dependência anômala da temperatura do pico ordenado (B) é atribuída à recombinação radiativa dos portadores em estados fortemente localizados com energias mais baixas, ou seja, estados de confinamento quântico criados pelo ordenamento atômico local embutido em uma matriz desordenada com maior energia potencial [89].

Foi analisado também a dependência da temperatura da intensidade de PL (Figura 20 (b)) usando uma equação de Arrhenius modificada (2), considerando dois processos de recombinação não radiativos, rotulados como 1 e 2 na equação abaixo [80], [88]:

$$\frac{I_{PL}(T)}{I_0} = \frac{1}{1 + A_1 e^{\frac{-E_1}{k_B T}} + A_2 e^{\frac{-E_2}{k_B T}}} \quad (2)$$

onde I_{PL} é a intensidade de PL integrada, A_1 e A_2 são constantes relacionadas à densidade de centros de recombinação não radiativa, E_1 e E_2 são energias de ativação, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e I_0 é a intensidade aproximada de PL quando $T \rightarrow 0$. A Tabela 3 mostra os resultados obtidos do ajuste de Arrhenius e os valores de energia de ativação para todas as três amostras. Os valores obtidos para a energia de ativação mais baixa, E_1 , variam de 4 a 13 meV e são característicos de portadores aprisionados que se termalizam a partir de regiões localizadas de flutuações na borda da banda induzidas por ordem, seguidas de recombinação não radiativa. O aumento da temperatura permite que os portadores ganhem energia cinética suficiente para difundir para a vizinhança de um centro de recombinação não radiativa [80] em camadas de GaInP desordenadas [36]. Além disso, as energias de ativação mais altas, E_2 , variam de 30 a 60 meV e sugerem ser indicativas de uma armadilha de nível profundo, originada de um possível

aceitador profundo, impureza neutra ou mesmo um defeito relacionado a vacância [80].

A diferença na largura da banda proibida de PL entre as amostras a 15K na figura 18(b) poderia ser explicada em termos do grau de ordenamento, uma vez que a composição da flutuação da liga de In e Ga é a mesma para todas as amostras[38], [39], [44], [49]. A amostra dopada S2, crescida em substrato de GaAs exato (100), mostra a maior energia do pico de PL A, em comparação com a amostra não dopada S1 (intermediária) e a amostra dopada inclinada S3 (mais baixa).

Além disso, é possível usar a medição de PL em baixas temperaturas para estimar quantitativamente o grau de ordenamento atômico de longo alcance (η), que é caracterizado pela (1) fração atômica de átomos de Ga e In em um plano de rede (111)B dentro do domínio ordenado; (2) o tamanho; e (3) a densidade do domínio ordenado, de acordo com a fórmula de η [45]:

$$\eta = \sqrt{\frac{2.005 - E_g(\eta)}{0.471}} \quad (3)$$

onde $E_g(\eta)$ representa a largura do gap de banda do GaInP ordenado caracterizado por η e pode ser encontrada pela energia do pico de PL (pico A) no regime de baixa temperatura, e 2.005 eV representa o valor da largura da gap de banda da epicamadas de GaInP nominalmente totalmente desordenadas na mesma temperatura [39], [47]. Os valores estimados do grau de ordenamento resultante para cada amostra são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Amostras , dopagem, grau de ordenamento, parâmetros de ajuste e energias de ativação E1 e E2 obtidos da Figura 20(b).

Amostra	Dopagem nominal (cm ⁻³)	Pico A (eV)	Pico A relativo intensidade PL	η	I_0	A_1	E_1 (meV)	A_2	E_2 (meV)
S1	Não dopada	1.970	1/16	0.27	0.84	42.00	12.9	3995.00	59.66
S2	1×10^{17}	1.979	1	0.25	1,03	5.00	6.98	319.00	32.86
S3	1×10^{17}	1.954	1/1.5	0.33	1.24	3.58	4.22	292.00	30.34

O grau de ordenamento reduz da amostra S1 (não dopada) para a amostra menos ordenada S2 (dopada com n), o que poderia evidenciar uma mudança no ordenamento atômica devido à dopagem. A presença de impurezas de dopagem do tipo n influencia a estabilidade da superfície durante o crescimento e reduz significativamente a dimensão dos domínios, tornando-os, portanto, menos ordenados[48], [90]. Em particular, uma densidade de impurezas de dopagem de $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ poderia destruir completamente o ordenamento, enquanto esta última é apenas reduzida no caso de baixa dopagem [91].

Por outro lado, a amostra inclinada S3 (dopada com n) mostra um grau de ordenamento mais alto do que a amostra S1 (não dopada), o que não é explicado apenas pelas diferenças de dopagem nas amostras. Neste caso, a amostra dopada crescida com inclinação de substrato (S3), o grau de ordenamento seria maior do que nas amostras S1 e S2, uma vez que uma notável dependência da inclinação do substrato é atribuída a diferentes graus de ordenamento atômico da subrede do grupo III são causados pela diferente taxa de reconstrução da superfície atômica durante o crescimento [46].

Em particular, o grau de ordenamento aumenta de zero até um ângulo de inclinação máximo, alcançado em valores de 4° a 5° ; depois disso, o grau de ordenamento começa a diminuir. Em pequenos ângulos de inclinação, espera-se um aumento na ordem com o aumento dos ângulos de inclinação simplesmente devido à velocidade mais lenta das etapas, permitindo mais intercâmbio atômico na etapa para produzir a estrutura ordenada [46].

Conclusão

Neste trabalho, foram investigadas as propriedades estruturais e ópticas de heteroestruturas de células solares p-(i/n)-n GaAs/In_{0.48}Ga_{0.52}P/GaAs, crescidas por MOCVD. O foco principal foi a análise da caracterização por PL em função da temperatura e da potência do laser, correlacionando os resultados com o grau de ordenamento atômico das amostras e os efeitos da dopagem tipo-n.

Os resultados demonstraram a presença de três picos distintos na PL, denominados picos A, B e C, cujas energias variaram conforme o grau de ordenamento do material. O pico A foi atribuído a recombinações de portadores não separadas espacialmente, características de regiões ordenadas, enquanto o pico B esteve associado a transições espacialmente indiretas em domínios desordenados, apresentando um deslocamento para o azul à medida que a potência do laser aumentava, devido ao preenchimento progressivo de estados localizados. Já o pico C foi identificado como uma possível réplica de fônon óptico longitudinal, o que indica a presença de interação elétron-fônon no material.

A análise da dependência da PL com a potência do laser revelou que o deslocamento energético do pico **B** resulta da ocupação progressiva de estados localizados, enquanto o pico **A** manteve sua posição energética, reforçando sua associação a recombinações diretas. A extração do expoente k_2 a partir do ajuste da intensidade da PL em função da potência confirmou que, para o pico **A**, os processos dominantes envolvem recombinação livre-para-ligado e de pares doador-aceitador, enquanto o pico **B** esteve associado a transições doador-ligado, reforçando a hipótese de que sua origem está ligada a estados desordenados do material.

Por essa razão, investigou-se o grau de ordenamento atômico nessas amostras, o que revelou que a amostra crescida sobre substrato inclinado (S3) apresentou o maior grau de ordenamento, seguida pela amostra não dopada (S1), enquanto a amostra dopada tipo-n (S2) teve o menor ordenamento. Esses resultados indicam que a dopagem tipo-n reduz o ordenamento da super-rede CuPt, possivelmente devido à desestabilização da superfície durante o crescimento epitaxial. O parâmetro de ordenamento foi estimado a partir da energia do pico A da PL em baixas temperaturas, confirmando que a redução do ordenamento afeta diretamente a estrutura eletrônica do material, modificando seu gap de banda e alterando as transições ópticas observadas.

Os achados deste estudo são relevantes para a otimização de dispositivos fotovoltaicos, pois demonstram que o ordenamento atômico influencia diretamente a absorção óptica e a eficiência das células solares baseadas em InGaP. A correlação entre o grau de ordenamento e a distribuição dos estados eletrônicos pode ser explorada para minimizar perdas ópticas e aprimorar a qualidade dos dispositivos semicondutores III-V. Além disso, os efeitos observados na PL fornecem diretrizes importantes para ajustar o crescimento epitaxial e melhorar a estabilidade estrutural desses materiais.

Como perspectivas para trabalhos futuros, sugere-se a realização de medições de difração de raios X (XRD) e espectroscopia Raman para validar a relação entre ordenamento atômico e estrutura eletrônica, bem como a investigação do impacto do ordenamento na mobilidade eletrônica e nas propriedades elétricas da heteroestrutura, utilizando técnicas como espectroscopia de impedância ou medidas Hall. Além disso, a relação entre dopagem e desordem estrutural poderia ser explorada em diferentes concentrações de dopantes, a fim de identificar um ponto ótimo para a fabricação de células solares de alta eficiência. Finalmente, seria interessante estender a análise para dispositivos completos, correlacionando o ordenamento do material com a eficiência quântica externa e as curvas corrente-

voltagem (I-V) das células solares fabricadas.

Dessa forma, os resultados obtidos não apenas contribuem para uma compreensão mais profunda das propriedades ópticas do InGaP, mas também fornecem diretrizes valiosas para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos mais eficientes. As implicações deste estudo se estendem a aplicações que vão desde células solares de alta eficiência até lasers e LEDs baseados em semicondutores III-V.

Referências

- [1] Strategic Research Agenda in Photonics, “Photonics21”.
- [2] H. Cotal, “Energy Environ. Sci. 2, 174 (2009).”
- [3] K. Tanabe, “Addendum: Tanabe, K. A Review of Ultrahigh Efficiency III-V Semiconductor Compound Solar Cells: Multijunction Tandem, Lower Dimensional, Photonic Up/Down Conversion and Plasmonic Nanometallic Structures. *Energies*, 2009, 2, 504-530.”, *Energies (Basel)*, vol. 2, nº 3, p. 504, ago. 2009, doi: 10.3390/en20300695.
- [4] “Air Mass | PVEducation”. Acessado: 7 de março de 2024. [Online]. Disponível em: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/properties-of-sunlight/air-mass>
- [5] “About Solar Energy | SEIA”. Acessado: 7 de março de 2024. [Online]. Disponível em: <https://www.seia.org/initiatives/about-solar-energy>
- [6] “Solar Energy | PVEducation”. Acessado: 7 de março de 2024. [Online]. Disponível em: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/introduction/solar-energy>
- [7] A. Gomyo, T. Suzuki, e S. Iijima, “Observation of Strong Ordering in alloy semiconductors”, *Phys Rev Lett*, vol. 60, nº 25, p. 2645–2648, jun. 1988, doi: 10.1103/PhysRevLett.60.2645.
- [8] S. H. Jung, C. Z. Kim, Y. Kim, D. H. Jun, H. Kim, e H. K. Kang, “Te Doping Effect of InGaP in Tunnel Junction on the Performance of InGaP/InGaAs/Ge Triple-Junction Solar Cells”, *IEEE Trans Electron Devices*, vol. 63, nº 4, p. 1594–1599, abr. 2016, doi: 10.1109/TED.2016.2529698.
- [9] R. Oshima, Y. Nagato, Y. Okano, e T. Sugaya, “Effects of substrate miscut on the properties of InGaP solar cells grown on GaAs(001) by solid-source molecular beam epitaxy”, *Jpn J Appl Phys*, vol. 56, nº 8S2, p. 08MC08, ago. 2017, doi: 10.7567/JJAP.56.08MC08.
- [10] P. Ernst, C. Geng, F. Scholz, H. Schweizer, Y. Zhang, e A. Mascarenhas, “Band-gap reduction and valence-band splitting of ordered GaInP₂”, *Appl Phys Lett*, vol. 67, nº 16, p. 2347–2349, out. 1995, doi: 10.1063/1.114340.
- [11] J. Novák, S. Hasenöhrl, R. Kúdela, M. Kučera, D. Wüllner, e H.-H. Wehmann, “Resistivity anisotropy in ordered In_xGa_{1-x}P grown at 640 °C”, *Appl Phys Lett*, vol. 73, nº 3, p. 369–371, jul. 1998, doi: 10.1063/1.121837.
- [12] A. Knauer, P. Krispin, V. R. Balakrishnan, e M. Weyers, “Defect study of MOVPE-grown InGaP layers on GaAs”, *J Cryst Growth*, vol. 272, nº 1–4, p. 627–632, dez. 2004, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2004.08.062.
- [13] C. Kittel, P. McEuen, e P. e McEuen, *Introduction to Solid State Physics*, vol. 8. 2004.
- [14] Ernst, P., Geng, C., Hahn, G. et al. Optical Properties of Ordered GaInP. MRS Online Proceedings Library 417, 19–30, 1995. doi: 10.1557/PROC-417-19
- [15] R. Jakomin, A. Parisini, L. Tarricone, M. Longo, B. Fraboni, e S. Vantaggio, “On the electrical properties of Si-doped InGaP layers grown by low pressure-metalorganic vapor phase epitaxy”, *Thin Solid Films*, vol. 520, nº 21, p. 6619–6625, ago. 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2012.07.009.
- [16] S. M. Sze e K. Kwok, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons., vol. 1. 2006.
- [17] R. B. Serpa, “Filmes de TiO₂ eletrossintetizados sobre ITO com aplicabilidade em células fotoeletroquímicas e fotovoltaicas.”, Dissertação (Mestrado em Física), Florianópolis, 2013.
- [18] J. M. F. Bassalo, “Prêmio Nobel de 2016: Química e Física”, *Caderno Brasileiro de Ensino de Física v. 34*, p. 479–508, 2017.

- [19] J. Bassalo, "A Crônica da Física do Estado Sólido III. Teoria de Bandas", 16, p. 63–75, 1994.
- [20] S. M. Rezende, "Materiais e dispositivos eletrônicos. Editora Livraria da Física, 2004.
- [21] E. A. Floriano, "Uma contribuição para o estudo da estrutura de bandas de energia em filmes finos de SnO₂", Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais), Bauru, 2008.
- [22] P. Y. Yu e M. Cardona, "Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties, 4th Edition".
- [23] J. W. Swart, *Materiais Elétricos: fundamentos e semicondutores*. rel. téc., Campinas, SP: Unicamp, 2003.
- [24] B. Romain, "Laser induced quantum well intermixing: reproducibility study and fabrication of superluminescent diodes.", 2015. Acessado: 18 de março de 2024. [Online]. Disponível em: https://www.researchgate.net/figure/Energy-band-diagrams-and-major-carrier-transition-processes-in-indium-phosphide-direct_fig3_327835082
- [25] T. H. Gfroerer, "Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces", em *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Wiley, 2000. doi: 10.1002/9780470027318.a2510.
- [26] Y. Zhang, A. Mascarenhas, e L.-W. Wang, "Systematic approach to distinguishing a perturbed host state from an impurity state in a supercell calculation for a doped semiconductor: Using GaP:N as an example", *Phys Rev B*, vol. 74, nº 4, p. 041201, jul. 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.74.041201.
- [27] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, e L. R. Ram-Mohan, "Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys", *J Appl Phys*, vol. 89, nº 11, p. 5815–5875, jun. 2001, doi: 10.1063/1.1368156.
- [28] Nicole Antonette Kotulak, "PhD thesis. Growth and analysis of gallium phosphide on silicon for very high efficiency solar cells", 2011.
- [29] "https://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaInAsP/bandstr.html#Basic".
- [30] R. Jones, "Do we really understand dislocations in semiconductors?", *Materials Science and Engineering: B*, vol. 71, nº 1–3, p. 24–29, fev. 2000, doi: 10.1016/S0921-5107(99)00344-X.
- [31] B. A. Philips *et al.*, "Mechanism for CuPt-type ordering in mixed III–V epitaxial layers", *J Cryst Growth*, vol. 140, nº 3–4, p. 249–263, jul. 1994, doi: 10.1016/0022-0248(94)90297-6.
- [32] W. F. Nelson, I. Siegel, e R. W. Wagner, "X-Ray Absorption Spectra of Germanium in Crystalline and in Amorphous Ge", *Physical Review*, vol. 127, nº 6, p. 2025–2027, set. 1962, doi: 10.1103/PhysRev.127.2025.
- [33] D. Ramachari, L. Rama Moorthy, e C. K. Jayasankar, "Phonon sideband spectrum and vibrational analysis of Eu³⁺-doped niobium oxyfluorosilicate glass", *J Lumin*, vol. 143, p. 674–679, nov. 2013, doi: 10.1016/j.jlumin.2013.05.025.
- [34] D. Lezal, J. Pedlíková, e J. Horák, "GeO₂-PbO glassy system for infrared fibers for delivery of Er:YAG laser energy", *J Non Cryst Solids*, vol. 196, p. 178–182, mar. 1996, doi: 10.1016/0022-3093(95)00582-X.
- [35] S. Froyen, A. Zunger, e A. Mascarenhas, "Polarization fields and band offsets in GaInP/GaAs and ordered/disordered GaInP superlattices", *Appl Phys Lett*, vol. 68, nº 20, p. 2852–2854, maio 1996, doi: 10.1063/1.116346.
- [36] M. C. DeLong *et al.*, "Band gap of "completely disordered" Ga_{0.52}In_{0.48}P", *Appl Phys Lett*, vol. 66, nº 23, p. 3185–3187, jun. 1995, doi: 10.1063/1.113717.
- [37] J. E. Fouquet, V. M. Robbins, S. J. Rosner, e O. Blum, "Unusual properties of photoluminescence from partially ordered Ga_{0.5}In_{0.5}P", *Appl Phys Lett*, vol. 57, nº 15, p. 1566–1568, out. 1990, doi: 10.1063/1.103355.
- [38] P. Ernst *et al.*, "Influence of domain size on optical properties of ordered GaInP₂", *J Appl Phys*, vol. 79, nº 5, p. 2633–2639, mar. 1996, doi: 10.1063/1.361099.
- [39] P. Ernst, C. Geng, F. Scholz, e H. Schweizer, "Ordering in GaInP studied by optical spectroscopy", *physica status solidi (b)*, vol. 193, nº 1, p. 213–229, jan. 1996, doi: 10.1002/pssb.2221930123.

- [40] J. Zeman, S. Jullian, G. Martinez, P. Y. Yu, e K. Uchida, "Nanometer size determination of type-II domains in CuPt-ordered GaInP with high-pressure magneto-luminescence", *Europhysics Letters (EPL)*, vol. 47, nº 2, p. 260–266, jul. 1999, doi: 10.1209/epl/i1999-00381-x.
- [41] C. Nozaki, Y. Ohba, H. Sugawara, S. Yasuami, e T. Nakanisi, "Growth temperature dependent atomic arrangements and their role on band-gap of InGaAlP alloys grown by MOCVD", *J Cryst Growth*, vol. 93, nº 1–4, p. 406–411, 1988, doi: 10.1016/0022-0248(88)90560-X.
- [42] W. T. Masselink, M. Zachau, T. Hickmott, e K. Hendrickson, "Electronic and optical characterization of InGaP grown by gas-source molecular-beam epitaxy", *ournal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 2, p. 966–968, 1992.
- [43] S. Froyen, A. Zunger, e A. Mascarenhas, "Polarization fields and band offsets in GaInP/GaAs and ordered/disordered GaInP superlattices", *Appl Phys Lett*, vol. 68, nº 20, p. 2852–2854, maio 1996, doi: 10.1063/1.116346.
- [44] S. R. Kurtz, J. M. Olson, e A. Kibbler, "Effect of growth rate on the band gap of Ga_{0.5}In_{0.5}P", *Appl Phys Lett*, vol. 57, nº 18, p. 1922–1924, out. 1990, doi: 10.1063/1.104013.
- [45] J. D. Song, J. M. Kim, e Y. T. Lee, "Growth of highly disordered InGaP on (100) GaAs by molecular beam epitaxy with a GaP decomposition source", *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 72, nº 5, p. 625–627, maio 2001, doi: 10.1007/s003390100848.
- [46] L. C. Su, I. H. Ho, e G. B. Stringfellow, "Effects of substrate misorientation and growth rate on ordering in GaInP", *J Appl Phys*, vol. 75, nº 10, p. 5135–5141, maio 1994, doi: 10.1063/1.355759.
- [47] T. S. Moss e C. Hilsum, *Handbook on semiconductors*. 1993.
- [48] L. Francesio, L. Alagna, B. Capelle, C. Ferrari, P. Franzosi, e M. Sauvage, "X-ray diffraction study on the correlation between ordered domains size and ordering degree in InGaP/GaAs alloy layers", *Il Nuovo Cimento D*, vol. 19, nº 2–4, p. 537–543, fev. 1997, doi: 10.1007/BF03041014.
- [49] G. R. Moriarty *et al.*, "Optical and structural properties of InGaP heterostructures", *Thin Solid Films*, vol. 364, nº 1–2, p. 244–248, mar. 2000, doi: 10.1016/S0040-6090(99)00894-9.
- [50] Y. Zhang, A. Mascarenhas, e L.-W. Wang, "Dependence of the band structure on the order parameter for partially ordered", *Phys Rev B*, vol. 63, nº 20, p. 201312, maio 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.63.201312.
- [51] A. L. Hughes e L. A. Dubridge, *Photoelectric phenomena*. New York: McGraw- Hill Book Company, 1932.
- [52] A. W. Copeland, O. D. Black, e A. B. Garrett, "The photovoltaic effect", *Chem Rev*, vol. 31, nº 1, p. 177–226, ago. 1942, Acessado: 22 de março de 2024. [Online]. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr60098a004>
- [53] A. E. Becquerel, "Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques", *Comptes Rendus de L'Academie des Sciences*, vol. 9, 1839.
- [54] A. K. Pal e H. C. Potter, "Advances in Solar Energy: Solar Cells and Their Applications", 2019, p. 75–127. doi: 10.1007/978-981-13-3302-6_4.
- [55] B. G. Streetman e S. Banerjee, *Solid state electronic devices*, vol. 4. New Jersey: Prentice Hall, 2000.
- [56] M. Villalva, *Energia Solar Fotovoltaica - Conceitos e Aplicações*. 2012.
- [57] R. Boylestad e L. Nashelsky, *Dispositivos Eletrônicos e Teoria de Circuitos*, 11ª ed. Prentice-Hall do Brasil, 2013.
- [58] J. A. M. Garcia, "Estudo de vidros de telureto dopados com íons de terras raras e nanopartículas de prata aplicados como cobertura em células solares.", Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019. doi: 10.11606/D.3.2019.tde-30012019-110753.
- [59] A. GHENSEV, "Materiais e processos de fabricação de células fotovoltaicas", Monografia,

Departamento de Pesquisa da Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2006.

- [60] S. Sundaram, D. Benson, e T. Mallick, *SOLAR PHOTOVOLTAIC TECHNOLOGY PRODUCTION Potential Environmental Impacts and Implications for Governance SOLAR PHOTOVOLTAIC TECHNOLOGY PRODUCTION*. 2016.
- [61] M. Yamaguchi, T. Takamoto, e K. Araki, "Present and future of super high efficiency multi-junction solar cells", @*BULLET Theory (Con.) & Theory*, vol. 6889, maio 2011, doi: 10.1117/12.784117.
- [62] S. P. Philipps, D. Frank, e A. Bett, "High-efficiency III-V multijunction solar cells", em *McEvoy's Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*, 2017, p. 439–472. doi: 10.1016/B978-0-12-809921-6.00012-4.
- [63] Ncouniot, "Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems", 2010.
- [64] A. C. Sermarini e M. A. H. Leite, *Estado da arte das tecnologias de painéis solares*. In: *INSTITUTO DE ENERGIA DA PUC-RIO. O sol vai voltar amanhã: um espectro de análises sobre a energia fotovoltaica*. Rio de Janeiro : Lexikon, 2020.
- [65] J. M. Román, "State-of-the-art of III-V Solar Cell Fabrication Technologies, Device Designs and Applications".
- [66] P. Hersch, K. Zweibel, e S. Energy Research Institute, "Basic Photovoltaic Principles and Methods", 1982.
- [67] B. Burnett, "The basic physics and design of III-V multijunction solar cells", *National Renewable Energy Laboratory*, p. 1–18, 2002.
- [68] D. J. Friedman, "Progress and challenges for next-generation high-efficiency multijunction solar cells", *Curr Opin Solid State Mater Sci*, vol. 14, nº 6, p. 131–138, dez. 2010, doi: 10.1016/j.cossms.2010.07.001.
- [69] S. Linsel, "Technology and future of III-V multi-junction solar cells.", *Iraqi Journal of Applied Physics*, vol. 3, p. 3–8, 2010.
- [70] N. V Yastrebova, "High-efficiency multi-junction solar cells: Current status and future potential", 2007.
- [71] J. Y. Tsao e R. Jammy, *Epitaxial growth of advanced materials: principles, simulation, and practice*. John Wiley & Sons, 2003.
- [72] M. Willander e N. Balkan, *Epitaxy of semiconductors: an introduction to the physical principles*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [73] Pallab. Bhattacharya, "Semiconductor optoelectronic devices", p. 613, 1997.
- [74] P. D. Dapkus, H. M. Manasevit, K. L. Hess, T. S. Low, e G. E. Stillman, "High purity GaAs prepared from trimethylgallium and arsine", *J Cryst Growth*, vol. 55, nº 1, p. 10–23, out. 1981, doi: 10.1016/0022-0248(81)90265-7.
- [75] M. Sacilotti *et al.*, "Structural studies of nano/micrometric semiconducting GaInP wires grown by MOCVD", *J Cryst Growth*, vol. 272, nº 1–4, p. 198–203, dez. 2004, doi: 10.1016/j.jcrysgr.2004.08.114.
- [76] M. Sacilotti *et al.*, "Organometallic precursors as catalyst to grow three-dimensional micro/nanostructures: Spheres, clusters & wires", *Surf Coat Technol*, vol. 201, nº 22–23, p. 9104–9108, set. 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.03.056.
- [77] J. Palisaitis, kemi och biologi. Linköpings universitet. Institutionen för fysik, e LiU-tr.), "Electron energy loss spectroscopy of III-nitride semiconductors", 2011.
- [78] B. Gelmont, V. Gorfinkel, e S. Luryi, "Theory of the spectral line shape and gain in quantum wells with intersubband transitions", *Appl Phys Lett*, vol. 68, nº 16, p. 2171–2173, abr. 1996, doi: 10.1063/1.116002.
- [79] J. S. Song *et al.*, "High external emission efficiency in intentionally ordered GaInP/GaAs structures", *Appl Phys Lett*, vol. 94, nº 5, fev. 2009, doi: 10.1063/1.3077013.
- [80] J. Lambkin, L. Considine, e S. Walsh, "GM O'connor, CJ McDonagh and TJ Glynn", *Appl. Phys. Lett*,

vol. 65, p. 73, 1994.

- [81] Z. C. Su *et al.*, "Transition of radiative recombination channels from delocalized states to localized states in a GaInP alloy with partial atomic ordering: a direct optical signature of Mott transition?", *Nanoscale*, vol. 8, n° 13, p. 7113–7118, 2016, doi: 10.1039/C5NR07252B.
- [82] A. Sasaki *et al.*, "Ordering dependence of carrier lifetimes and ordered states of Ga_{0.52}In_{0.48}P/GaAs with degree of order ≤ 0.55 ", *J Appl Phys*, vol. 89, n° 1, p. 343–347, jan. 2001, doi: 10.1063/1.1322592.
- [83] D. As, S. Korf, Z. Wang, J. Windscheif, K. Bachem, e W. Jantz, "Low-temperature photoluminescence topography of MOCVD-grown InGaP, AlGaAs and AlGaAs/GaAs single quantum wells", *Semicond Sci Technol*, vol. 7, p. a27, 1992.
- [84] F. A. J. M. Driessen, G. J. Bauhuis, S. M. Olsthoorn, e L. J. Giling, "Effects of confined donor states on the optical and transport properties of ordered GaInP 2 alloys", *Phys Rev B*, vol. 48, n° 11, p. 7889–7896, set. 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.48.7889.
- [85] F. A. J. M. Driessen, G. J. Bauhuis, S. M. Olsthoorn, e L. J. Giling, "Effects of confined donor states on the optical and transport properties of ordered GaInP 2 alloys", *Phys Rev B*, vol. 48, n° 11, p. 7889–7896, set. 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.48.7889.
- [86] T. Schmidt, K. Lischka, e W. Zulehner, "Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors", *Phys Rev B*, vol. 45, n° 16, p. 8989–8994, abr. 1992, doi: 10.1103/PhysRevB.45.8989.
- [87] Z. C. Su *et al.*, "Transition of radiative recombination channels from delocalized states to localized states in a GaInP alloy with partial atomic ordering: a direct optical signature of Mott transition?", *Nanoscale*, vol. 8, n° 13, p. 7113–7118, 2016, doi: 10.1039/C5NR07252B.
- [88] T. Kita *et al.*, "Cooling Process of Hot Excitons in Ordered Ga_{0.5}In_{0.5}P", *Jpn J Appl Phys*, vol. 39, n° S1, p. 328, jan. 2000, doi: 10.7567/JJAPS.39S1.328.
- [89] J. Q. Ning, S. J. Xu, Z. Deng, e Z. C. Su, "Polarized and non-polarized photoluminescence of GaInP 2 alloy with partial CuPt-type atomic ordering: ordered domains vs. disordered regions", *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, n° 30, p. 6119–6124, 2014, doi: 10.1039/C4TC00450G.
- [90] L. Francesio *et al.*, "Investigation of the cationic ordering in InGaP/GaAs epilayers grown by low-pressure, metal organic vapour phase epitaxy", *Materials Science and Engineering: B*, vol. 28, n° 1–3, p. 219–223, dez. 1994, doi: 10.1016/0921-5107(94)90051-5.
- [91] S. Kurtz, J. Olson, D. Friedman, A. Kibbler, e S. Asher, "Ordering and disordering of doped Ga_{0.5}In_{0.5}P", *Journal of Electronic Materials - J ELECTRON MATER*, vol. 23, p. 431–435, jan. 1994.