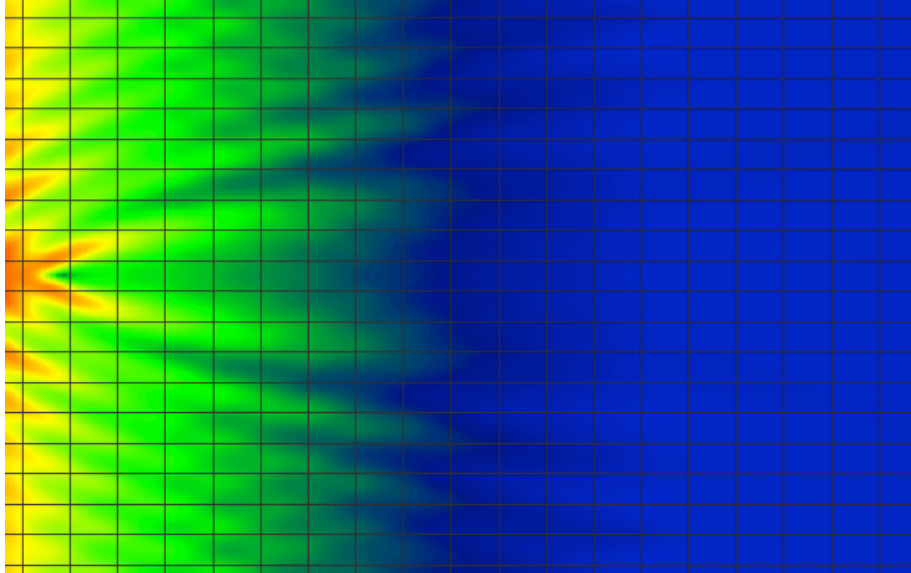


INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
Área Departamental de Engenharia de Electrónica e
Telecomunicações e de Computadores



Nanotech Thin Film Photovoltaics

Hugo Filipe Fernandes Leão
(Bacharel)

Trabalho Final de Mestrado para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Electrónica
e Telecomunicações

Orientadores:

Doutor Alessandro Fantoni
Doutora Paula Louro
Doutor Miguel Fernandes

Júri:

Presidente: Doutor Mário Pereira Véstias

Vogais:

Doutora Maria Manuela Almeida Carvalho Vieira
Doutor António Jorge Duarte de Castro Silvestre

Dezembro de 2013

i. Resumo

O percurso óptico num dispositivo optoelectrónico, como uma célula solar ou um fotodíodo, pode ser definido como a distância que um fotão (não absorvido) percorre com sucesso dentro do dispositivo sem sair para fora do mesmo. Esta característica é geralmente descrita como a espessura do dispositivo.

De qualquer modo, a luz que entra num dispositivo, projectado para ter boas características de captura de luz, tem múltiplas reflexões apresentando um percurso óptico muitas vezes superior ao da sua espessura física. Este efeito pode melhorar a absorção da luz e as características do dispositivo. Uma aproximação interessante para melhorar a captura da luz passa por introduzir nanoestruturas plasmónicas e, nos últimos anos, nanopartículas metálicas acopladas a semicondutores absorventes que têm sido utilizados para melhorar a absorção em células solares de filmes finos.

Este trabalho apresenta um estudo teórico que teve como objectivo identificar a condição de ressonância plasmónica para um sistema formado por nanopartículas metálicas embutidas numa matriz de a-Si:H. O estudo baseou-se no modelo de Tauc-Lorentz para a permitividade eléctrica do a-Si:H e no modelo de Drude para nanopartículas metálicas e para a polarizabilidade de uma partícula esférica com um raio de 10-20 nm.

Foram também feitas simulações FDTD da propagação da luz dentro desta estrutura apresentando uma comparação entre os efeitos causados por uma nanoesfera de alumínio, prata e, para a análise comparativa, um condutor perfeito ideal. Apresenta-se, também, a simulação de uma distribuição de luz numa linha de nanoesferas igualmente espaçadas, com os resultados da influência da distância média entre as nanopartículas.

Os resultados das simulações mostram que é possível obter ressonância plasmónica na parte, do espectro da luz, dos vermelhos (600-650 nm) quando são embutidas nanoesferas de alumínio de 20 nm em a-Si:H. Também é possível melhorar a absorção da luz, nesta parte do espectro, introduzindo uma distribuição linear de nanoesferas espaçadas de 180 nm.

ii. Abstract

The optical path length of an optoelectronic device like a solar cell or a photodiode can be defined as the distance that an (unabsorbed) photon can successfully travel within the device before escaping out. This feature is usually described in term of device thickness.

Anyway light entering a device engineered with good light trapping features may bounces back and forth many times, presenting an optical path dozen of times higher then its physical thickness. This effect may enhance light absorption and, generally speaking, device performance. An attractive approach to improve the light trapping involves the introduction of plasmonic nanostructures and in recent years, metallic nanoparticles coupled to absorbing semiconductors have been utilized to enhance absorption in thin film solar cells.

This work reports a theoretical study aimed to identify the plasmonic resonance condition for a system formed by metallic nanoparticles embedded in an a-Si:H matrix. The study is based on a Tauc-Lorentz model for the electrical permittivity of a-Si:H and a Drude model for the metallic nanoparticles and the polarizability of a sphere-shaped particle with radius of 10-20 nm.

We also performed FDTD simulations of light propagation inside this structure reporting a comparison among the effects caused by a single nanosphere of Aluminum, Silver and, as a comparison, an ideally perfectly conductor. Simulation of a distribution of a linear array of equally spaced nano spheres is also presented, presenting results about the influence of the average distance among the nano particles.

The simulation results shows that is possible to obtain a plasmonic resonance in the red part of the spectrum (600-650 nm) when 20 nm aluminum spheres are embedded into a-Si:H. Also, it is possible to enhance the light absorption in this part of the spectrum by introducing a distribution of a linear array of nanospheres having an average distance of 180 nm.

iii. Palavras-chave

Plasmónica, *plasmon*, *surface plasmon polariton*, polarizabilidade, células fotovoltaicas, absorção, Tauc-Lorentz, células solares, sistemas fotovoltaicos.

iv. Índice

i. Resumo.....	iii
ii. <i>Abstract</i>	v
iii. Palavras-chave.....	v
iv. Índice.....	vii
v. Lista de Figuras.....	ix
vi. Lista de Tabelas.....	xiii
vii. Lista de Siglas.....	xv
viii. Lista de Símbolos.....	xvii
Capítulo 1 - Introdução.....	1
Capítulo 2 - Células Solares.....	5
2.1. Células Solares.....	5
2.2. Células Solares de Silício amorfo.....	13
2.3. Absorção a-Si (Tauc-Lorentz).....	15
2.4. Simulações em MatLab.....	22
Capítulo 3 - Conceitos Introdutórios de Plasmónica.....	25
3.1. As equações de Maxwell na matéria.....	25
3.2. Modelo de Drude – $\epsilon(\omega)$	27
3.3. Constante de Propagação – β	31
3.4. <i>Plasmons</i> de superfície localizados.....	34
Polarizabilidade – α_p	34
Capítulo 4 - Efeitos Plasmónicos no a-Si:H e a-SiC:H.....	37
4.1. Partículas de cobre, prata e ouro em células solares de a-Si:H e a-SiC:H.....	37
4.2. Partículas de alumínio, magnésio e índio em células solares de a-Si:H e a-SiC:H.....	41
Capítulo 5 - Simulações FDTD.....	51
5.1. Guias de Onda.....	54
Guia de Onda Linear.....	54
Guia de Onda Elíptico.....	55
5.2. Sinal de entrada.....	56
5.3. Observação.....	58
Ponto de Observação.....	58
Área de Observação.....	59

Linha de Observação	59
5.4. Simulador	60
5.5. Analisador	61
Vector de Poynting	62
Capítulo 6 - Nanopartículas Metálicas para a Captura de Luz em a-Si:H	65
6.1. Modelos Dispersivos	65
Dispersão com Modelo Lorentz	66
Dispersão com Modelo Lorentz-Drude	68
Condutor Perfeito	71
6.2. Determinação da absorção α no FDTD e Validação dos Modelos Dispersivos.....	71
6.3. Reflexão de uma nanopartícula de materiais diferentes em posições diferentes	73
Plano XY	78
6.4. Efeito da nanopartícula sem o efeito do a-Si:H.....	78
Nanosfera com 10 nm de raio	79
Nanosfera com 20 nm de raio	82
6.5. Reflexão de uma linha de 10 nanopartículas com $\lambda=620$ nm para diferentes espaçamentos.....	87
6.6. Reflexão de uma linha de 10 nanopartículas com espaçamento de 180 nm para diferentes λ	92
Conclusões	95
Anexos.....	99
Anexo A	99
Anexo B – Parâmetros Modelo Lorentz-Drude	100
Anexo C.....	102
Referências	103

v. Lista de Figuras

Figura 1-1 – Formas de dispersão de acoplamento num guia de onda numa célula solar [4].....	2
Figura 2-1 – Célula solar com circuito exterior	5
Figura 2-2 - Padrão de um contacto de uma célula solar	6
Figura 2-3 - Ligação em série de células solares.....	6
Figura 2-4 – Curvas V-I de uma célula solar e de uma bateria	7
Figura 2-5 – Característica I-V de um díodo ideal com luz e no escuro	8
Figura 2-6 – Circuito equivalente de uma célula solar ideal.....	9
Figura 2-7 – Característica J-V célula ideal com a variação da densidade de potência.....	10
Figura 2-8 - Característica I-V de uma célula solar	10
Figura 2-9 – Representação gráfica dos valores de J_{SC} em função de V_{OC} da Tabela 2-1	11
Figura 2-10 – Circuito equivalente de uma célula solar com resistências parasitas	12
Figura 2-11 – Efeito de R_s no FF	12
Figura 2-12 - Efeito de R_{sh} no FF	12
Figura 2-13 – Variação parâmetros A , E_0 , Γ , E_g , E_p , E_u , E_t para diferentes iatos energéticos, ligas com a-Si:H.....	19
Figura 2-14 - Variações de $\epsilon_1(E)$, $\epsilon_2(E)$, $n(E)$ e $\alpha(E)$ para a-Si:H com $E_g(T\&R)=1,69$ [eV]... ..	22
Figura 2-15 – Valores de ϵ_1 , ϵ_2 , n e α em função da energia dos fotões [17][18]	23
Figura 2-16 - Variações de $\epsilon_1(E)$ e $\epsilon_2(E)$ para diferentes $E_g(T\&R)$	24
Figura 2-17 - Variações de $n(E)$ e $\alpha(E)$ para diferentes $E_g(T\&R)$	24
Figura 3-1 – Valores experimentais coeficientes n e k metais nobres em função de E	28
Figura 3-2 - Gráficos componentes real ϵ_1 e imaginária ϵ_2 , de cada metal, a variar com E	29
Figura 3-3 - Variação ϵ_1 e ϵ_2 do metal com E (Drude).....	30
Figura 3-4 - Variação ϵ_2 do metal com E (Drude).....	30
Figura 3-5 - Esquema de uma <i>interface</i> entre um metal e um dieléctrico.....	32
Figura 3-6 - Variação de ω com $Re(\beta)$ - cobre.....	32
Figura 3-7 - Variação de ω com $Re(\beta)$ - prata.....	33
Figura 3-8 - Variação de ω com $Re(\beta)$ - ouro	33
Figura 3-9 - Variação do valor absoluto e de fase de αp com E , de uma interface com metal e com ar.....	35
Figura 3-10 - Variação do valor absoluto e de fase de αp com E , de uma interface com metal e com sílica.....	35
Figura 4-1 - Curvas da relação de dispersão da propagação SPP em <i>interface</i> cobre/ar, cobre/sílica, cobre/a-Si:H e cobre/a-SiC:H	38
Figura 4-2 - Curvas da relação de dispersão da propagação SPP em <i>interface</i> prata/ar, prata/sílica, prata/a-Si:H e prata/a-SiC:H.....	38
Figura 4-3 - Curvas da relação de dispersão da propagação SPP em <i>interface</i> ouro/ar, ouro/sílica, ouro/a-Si:H e ouro/a-SiC:H.....	39
Figura 4-4 - Variação valor absoluto e fase de α com E , de uma <i>interface</i> metal/a-Si:H.....	40
Figura 4-5 - Variação valor absoluto e fase de α com E , de uma <i>interface</i> metal/a-SiC:H.....	40
Figura 4-6 - Verificação da existência de zeros para Cu, Ag e Au	42
Figura 4-7 - Verificação da existência de zeros para Al, Mg e In.....	43

Figura 4-8 - Variação de n e k experimentais com E do Al, Mg e In	44
Figura 4-9 - Gráficos das componentes real ε_1 e imaginária ε_2 a variar com E para o Al, Mg e In.....	44
Figura 4-10 - Variação de ω com $\text{Re}(\beta)$ – alumínio.....	45
Figura 4-11 - Variação de ω com $\text{Re}(\beta)$ – magnésio.....	46
Figura 4-12 – Variação de ω com $\text{Re}(\beta)$ - índio.....	46
Figura 4-13 - Variação valor absoluto e fase de α com E , de uma <i>interface</i> metal/ar.....	47
Figura 4-14 - Variação valor absoluto e fase de α com E , de uma <i>interface</i> metal/sílica.....	48
Figura 4-15 - Variação valor absoluto e fase de α com E , de uma <i>interface</i> metal/a-Si:H.....	49
Figura 4-16 - Variação valor absoluto e fase de α com E , de uma <i>interface</i> metal/a-SiC:H...	50
Figura 5-1 – Diagrama de fluxo da simulação FDTD no OptiFDTD [22].....	52
Figura 5-2 - Planos de Saída.....	53
Figura 5-3 – Parâmetros de um guia de onda linear.....	55
Figura 5-4 - Raio maior, raio menor e ângulo de orientação	55
Figura 5-5 - Parâmetros de um guia de onda elíptico.....	56
Figura 5-6 - Parâmetros de um sinal de entrada de 550 [nm]	58
Figura 5-7 - Parâmetros de uma área de observação.....	59
Figura 5-8 - Parâmetros de uma linha de observação	60
Figura 5-9 - Simulador	61
Figura 5-10 - Analisador	62
Figura 6-1 - Parâmetros de entrada no <i>Profile Designer</i> para a-Si:H	67
Figura 6-2 - Parâmetros de entrada no <i>Profile Designer</i> para a-SiC:H.....	68
Figura 6-3 – Interface de entrada de dados para definição de material Lorentz-Drude Al.....	69
Figura 6-4 - Interface de entrada de dados para definição de material Lorentz-Drude Ag.....	70
Figura 6-5 - Interface de entrada de dados para definição de material Lorentz-Drude a-Si:H	71
Figura 6-6 - Comparação do α teórico com o α FDTD, do a-Si:H.....	72
Figura 6-7 - Comparação do α teórico com o α FDTD, do a-SiC:H.....	73
Figura 6-8 – Nanoesfera colocada na posição 0×0.250 [μm].....	74
Figura 6-9 – Escala da Figura 6-10, Figura 6-11 e Figura 6-12.....	74
Figura 6-10 - Dispositivo de a-Si:H 2×1 [μm] (XxZ), substrato de ar com 2×1.5 [μm] e esfera de 10 nm de raio posicionada em 0×0.125 [μm]:	75
Figura 6-11 - Dispositivo de a-Si:H 2×1 [μm] (XxZ), substrato de ar com 2×1.5 [μm] e esfera de 10 nm de raio posicionada em 0×0.250 [μm]:	76
Figura 6-12 - Dispositivo de a-Si:H 2×1 [μm] (XxZ), substrato de ar com 2×1.5 [μm] e esfera de 10 nm de raio posicionada em 0×0.500 [μm]:	77
Figura 6-13 – Campo eléctrico (E_y) no plano XY a 0.04 μm (Z) com nanoesfera colocada na posição $0 \times 0.05 \times 0.05$ [μm].....	78
Figura 6-14 – Subtracção dos Valores de S_z metal(10 nm de raio)/a-Si:H (à esquerda) e S_z do a-Si:H (centro) com os valores obtidos na subtração (à direita)	79
Figura 6-15 – Área de observação de S_z , junto à partícula na situação observada na Figura 6-14.....	80
Figura 6-16 - Subtracção dos Valores de E_y metal(10 nm de raio)/a-Si:H (à esquerda) e E_y do a-Si:H (centro) com os valores obtidos na subtração (à direita)	81

Figura 6-17 - Área de observação de E_y , junto à partícula na situação observada na Figura 6-16.....	82
Figura 6-18 - Subtração dos Valores de S_z metal(20 nm de raio)/a-Si:H (à esquerda) e S_z do a-Si:H (centro) com os valores obtidos na subtração (à direita)	83
Figura 6-19 - Área de observação de S_z , junto à partícula na situação observada na Figura 6-18.....	84
Figura 6-20 - Subtração dos Valores de E_y metal(20 nm de raio)/a-Si:H (à esquerda) e E_y do a-Si:H (centro) com os valores obtidos na subtração (à direita)	85
Figura 6-21 - Área de observação de E_y , junto à partícula na situação observada na Figura 6-20.....	86
Figura 6-22 - Espaçamento de 60 nm entre 10 nanoesferas, com $\lambda=620$ nm.....	87
Figura 6-23 - Espaçamento de 100 nm entre 10 nanoesferas, com $\lambda=620$ nm.....	88
Figura 6-24 - Espaçamento de 120 nm entre 10 nanoesferas, com $\lambda=620$ nm.....	88
Figura 6-25 - Espaçamento de 140 nm entre 10 nanoesferas, com $\lambda=620$ nm.....	89
Figura 6-26 - Espaçamento de 160 nm entre as nanoesferas, com $\lambda=620$ nm	89
Figura 6-27 - Espaçamento de 180 nm entre as nanoesferas, com $\lambda=620$ nm	90
Figura 6-28 - Espaçamento de 200 nm entre 10 nanoesferas, com $\lambda=620$ nm.....	90
Figura 6-29 - Espaçamento de 220 nm entre 10 nanoesferas, com $\lambda=620$ nm.....	91
Figura 6-30 - 10 nanoesferas espaçadas de 180 nm, com $\lambda=610$ nm.....	92
Figura 6-31 - 10 nanoesferas espaçadas de 180 nm, com $\lambda=615$ nm.....	93
Figura 6-32 - 10 nanoesferas espaçadas de 180 nm, com $\lambda=620$ nm.....	93
Figura 6-33 - 10 nanoesferas espaçadas de 180 nm, com $\lambda=625$ nm.....	94
Figura 6-34 - 10 nanoesferas espaçadas de 180 nm, com $\lambda=630$ nm.....	94

vi. Lista de Tabelas

Tabela 2-1 - Características de alguns tipos de células fotovoltaicas [11].....	11
Tabela 2-2 - Expressões de cálculo dos parâmetros A , E_0 , Γ , E_g , E_p , E_u , E_t	18
Tabela 3-1 - massas ópticas (m_0) e tempos de relaxação (τ) para o Cu, Ag e Au.....	30
Tabela 4-1 – Verificação da existência de zeros para Cu, Ag e Au	42
Tabela 4-2 - Verificação da existência de zeros para Al, Mg e In	43
Tabela 6-1 - Parâmetros de entrada no Modelo Lorentz	66
Tabela 6-2 - Parâmetros usados no Modelo Lorentz - a-Si:H [24]	67
Tabela 6-3 - Parâmetros usados no Modelo Lorentz - a-SiC:H [24].....	68
Tabela 0-1 – Intervalo de comprimentos de onda	99
Tabela 0-2 - Parâmetros Modelo Lorentz-Drude - Al em [eV], [22]	100
Tabela 0-3 - Parâmetros Modelo Lorentz-Drude - Al em [rad/s], [22]	100
Tabela 0-4 - Parâmetros Modelo Lorentz-Drude - Al em [μm], [22]	100
Tabela 0-5 - Parâmetros Modelo Lorentz-Drude - Ag em [eV], [22]	101
Tabela 0-6 - Parâmetros Modelo Lorentz-Drude - Ag em [rad/s], [22]	101
Tabela 0-7 - Parâmetros Modelo Lorentz-Drude – Ag em [μm], [22].....	101
Tabela 0-8 - Tabela de constantes ópticas para o cobre, prata e ouro [19]	102

vii. Lista de Siglas

a-Ge:H	germânio amorfo
AR	anti-reflectivo
a-Si:H	silício amorfo
a-SiC:H	silício carbono amorfo
c-Si	silício cristalino
CdTe	cádmio telúrio
CIGS	cobre índio seleneto gálio
f.e.m.	força electromotriz
FB	Forouhi e Bloomer
FDTD	<i>finite-difference time-domain</i>
MVHF	<i>modified VHF</i>
nc-Si:H	silício nano cristalino
R&D	pesquisa e desenvolvimento
Si	Silício
SPP	<i>surface plasmon polaritons</i>
TL	Tauc-Lorentz
VHF	<i>very high frequency</i>

viii. Lista de Símbolos

b_s	densidade de fluxo de fótons do espectro incidente
B	indução magnética ou densidade de fluxo magnético, $1 \text{ V s/m}^2 = 1 \text{ T} = 1 \text{ Wb/m}^2$
c	velocidade da luz em vácuo ($3 \times 10^8 \text{ m/s}$)
D	deslocamento eléctrico, $1 \text{ A s/m}^2 = 1 \text{ C/m}^2$
E	Energia
E	intensidade do campo eléctrico, $1 \text{ V/m} = 1 \text{ m kg s}^{-3} \text{ A}^{-1}$
E_F	energia de Fermi
E_k	energia de ressonância do meio
FF	factor de preenchimento
G_m	energia de cada termo ressonante
h	constante de Plank
H	intensidade do campo magnético, 1 A/m
I_{dark}	corrente no escuro
I_{SC}	corrente de curto-circuito
J_{ext}	densidade de corrente externa, 1 A/m^2
J_{SC}	densidade de corrente de curto-circuito
k	vector de onda
k_0	vector de onda da onda de propagação em vácuo
k_B	constante de Boltzmann
m	massa óptica efetiva de cada electrão
M	densidade de magnetização dum meio, 1 V s/m^2
n	índice de refração
\tilde{n}	índice de refração complexo
p	momento de um electrão livre
P	densidade de polarização dum meio, 1 A s/m^2
P_s	densidade de potência da luz incidente
q	carga eléctrica
QE	eficiência quântica
R_s	resistências parasitas em série
R_{sh}	resistências parasitas em paralelo
T	temperatura
u_{eff}	densidade de energia eléctrica efetiva
v_F	velocidade de Fermi
V_{OC}	tensão de circuito aberto
α	coeficiente de absorção
α_p	polarizabilidade
β	constante de propagação
γ	frequência de colisão característica
Γ_0	constante de amortecimento
Γ_m	factor de amortecimento ou frequência de colisão
δ	<i>skin depth</i>

δ_k	constante de amortecimento
$\Delta\epsilon_k$	diferença entre a permissividade à energia 0 e ϵ_∞
ϵ	constante dielétrica ou permissividade relativa
$\epsilon(\omega)$	função dielétrica do gás de electrões livres
ϵ_0	permissividade eléctrica no vazio (8.854×10^{-12} F/m)
ϵ_{ar}	constante dielétrica do ar (1,00059)
$\epsilon_{r,\infty}$	permissividade relativa com frequência infinita
ϵ_{silica}	constante dielétrica da sílica fundida (3,8)
η	eficiência
κ	coeficiente de extinção
λ	comprimento de onda
λ_0	comprimento de onda no vazio
$\mu=1$	permeabilidade relativa do meio não magnético
μ_0	permeabilidade magnética no vazio (1.257×10^{-6} H/m)
ρ	densidade de carga, $1 \text{ A s/m}^3 = 1 \text{ C/m}^3$
ρ_{ext}	densidade de carga externa
σ	condutividade
σ_0	condutividade dc
τ	tempo de relaxação do gás de electrões livres
ω_m	frequência de ressonância
ω_p^2	frequência do plasma do gás de electrões livres
ω_{sp}	frequência de superfície do plasma do gás de electrões livres
Ω_m	frequência de plasma
Ω_p	frequência de plasma associada às transições intrabanda com a energia do oscilador G_0

Capítulo 1 - Introdução

As fontes de energia “amigas do ambiente” ainda têm muitos e grandes desafios, nomeadamente a produção e fornecimento a baixo custo de equipamentos, assim como a diminuição do custo por Watt das energias renováveis e não renováveis face a um aumento de consumo e à limitação de recursos para a produção de energia elétrica, com melhor eficiência e desempenho [1].

Uma das grandes vantagens que o planeta tem é a fonte de energia natural, Sol, que emite muito mais energia do que a que é consumida actualmente [2], sendo portanto muito importante a pesquisa e desenvolvimento de painéis fotovoltaicos, com melhor eficiência e desempenho.

Cerca de metade do custo dos painéis fotovoltaicos de silício cristalino (c-Si) deve-se ao material, sendo a outra metade para a produção. Este material é, comercialmente, um dos mais utilizados e é um absorvente de energia relativamente fraco, tendo de ser construído com uma espessura de cerca de 200-300 μm para que seja possível absorver a luz solar incidente, tendo de ser de alta qualidade de construção de forma a que os portadores não sejam perdidos. De forma a minimizar estes custos foram desenvolvidas células fotovoltaicas de filmes finos com espessuras de vários nm, com outros materiais dos quais, nos mais eficientes, encontram-se o cádmio telúrio (CdTe), o cobre índio seleneto gálio (CIGS) e o silício amorfo (a-Si:H), sendo os dois primeiros componentes escassos no planeta e portanto não são solução para corresponder às necessidades de mercado [3] [4]. Outro factor importante do a-Si:H é a redução da degradação do material.

Com a implementação de nanoestruturas metálicas em células fotovoltaicas torna-se possível capturar a luz em filmes finos, fenómeno suportado pelas oscilações electromagnéticas dos electrões (*plasmons* de superfície) na fronteira entre um metal e um material dieléctrico, o que provoca o efeito interessante de guiar e confinar a luz em pequenos volumes.

A expectativa de melhoria destes dispositivos recai assim na plasmónica que permitirá melhorar as propriedades de captura de luz em células solares de filmes finos pela integração de nanopartículas metálicas, as quais irão actuar como nanoestruturas plasmónicas. A plasmónica tem sido investigada, recentemente, como um meio para melhorar a absorção de luz nas células solares e a eficiência na conversão para energia eléctrica [5][6].

Esta integração, da plasmónica com as células fotovoltaicas, é um tema que se encontra em rápida expansão, visto que as propriedades de localização da luz em nanoestruturas metálicas são usadas para reduzir a espessura da camada e possivelmente expandir o conjunto de materiais que também poderão ser utilizados na camada absorvente. Com vista ao melhoramento desta absorção, em semicondutores que usam a dispersão plasmónica, são criadas diversas vantagens relativamente às células solares padrão. A primeira é a de que a maioria dos revestimentos AR (anti-reflexo) industriais são otimizados para o pico do espectro solar e muitas vezes são ineficazes em regiões de comprimento de onda maior. A incorporação destes dispersores plasmónicos no topo da superfície oferece um tipo de

revestimento diferente de AR que pode ser usado em conjunto ou em substituição de revestimentos padrão. A segunda remete-nos para o facto de, hoje em dia, muitas das células de filmes finos fabricadas usarem contactos posteriores com textura rugosa, de forma a espalhar a luz solar de comprimento de onda maior e aumentar a absorção. Desta forma e desenhando a “nanopadronização” obtém-se um método alternativo para acoplar a luz incidente no modo de guia de onda propagado mais convenientemente [4].

Assim, a plasmónica pode ser usada de diferentes maneiras nas células fotovoltaicas. A Figura 1-1 demonstra várias formas possíveis de integrar nanopartículas de dispersão em dispositivos fotovoltaicos, sendo a sua forma variável assim como a altura relativa no guia de onda, a disposição relativa a outras partículas de dispersão e o uso de dieléctrico ou metal em torno das camadas. Nas Figura 1-1 (a-c), a posição relativa das partículas de dispersão dentro da camada de semiconductor pode variar consoante a dispersão. São localizadas na parte superior, interna ou traseira da camada absorvente. Na Figura 1-1 (d) está presente outra variável que representa o arranjo das partículas de dispersão em relação a outras partículas, estando também incluídos vários formatos que são eficientes e independentes da polarização.

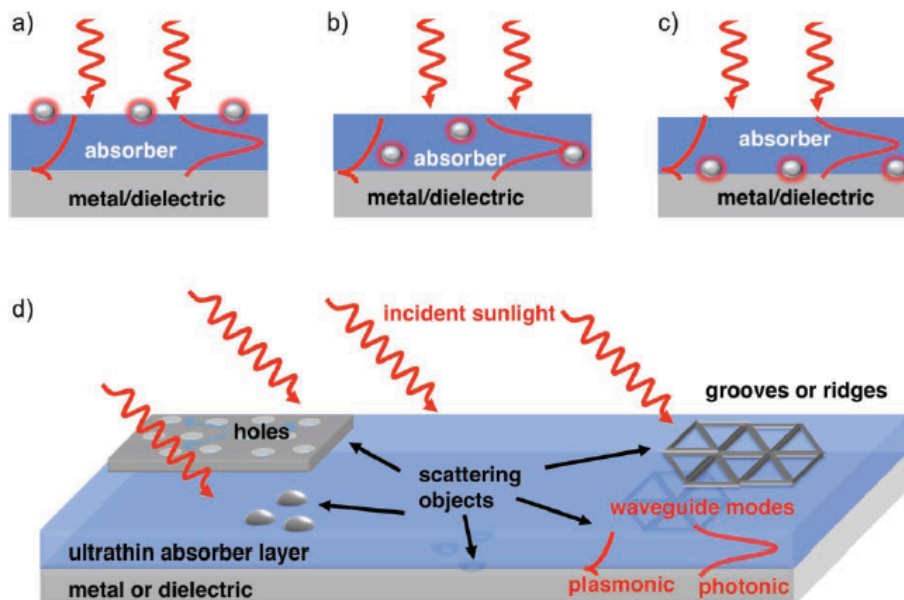


Figura 1-1– Formas de dispersão de acoplamento num guia de onda numa célula solar [4]

A otimização de células solares passa por analisar os resultados que poderão ser obtidos pela implementação de nanopartículas metálicas nas mesmas.

Assim, o principal objectivo deste trabalho é a simulação e análise do impacto da nanotecnologia no desempenho de silício amorfo (a-Si:H) de células solares de filmes finos.

As nanopartículas metálicas introduzidas num semiconductor permitem controlar a propagação da luz, à nanoescala, tornando possível a construção de células solares ultrafinas sendo a luz capturada na camada activa e absorvida eficientemente. Para esta optimização torna-se necessário encontrar a melhor forma que a nanopartícula metálica deverá ter.

Posto isto, pretende-se desenvolver, neste trabalho, o estudo sobre diferentes metais a implementar numa célula fotovoltaica com melhoria plasmónica.

Actualmente a estrutura mais comum das células solares com melhoramento plasmónico consiste na dispersão provocada por nanopartículas metálicas, com variadas formas, depositadas no topo de uma célula solar já fabricada. Este método tem a vantagem de que o processo de fabrico não tem de ser muito alterado para a deposição das nanopartículas, em contrapartida tem como desvantagem o facto das partículas estarem no topo e, caso a densidade seja grande, existe o risco de sombreamento. A presença de partículas no topo também modifica o uso de revestimentos AR (anti-reflectivos) devendo, desta forma, para uma utilização mais eficaz, ser criado um equilíbrio. Têm sido estudadas várias formas de implementar a plasmónica, em células solares, com vista à introdução das nanopartículas no processo de fabrico destas células e para o melhoramento da absorção, não limitando este efeito apenas ao topo, opta-se pela incorporação de grades, nanocavidades e antenas [4].

O estudo da plasmónica tem produzido métodos para guiar e localizar a luz à nanoescala, bem abaixo da escala do comprimento de onda da luz no espaço livre. Os investigadores desta área viraram a sua atenção para os sistemas fotovoltaicos, onde o desenho da plasmónica pode ser utilizado para melhorar a absorção nos dispositivos fotovoltaicos, permitindo uma redução considerável da espessura das camadas absorventes das células solares. Assim, a habilidade de construir camadas absorventes fotovoltaicas opticamente espessas, mas fisicamente muito finas irá certamente revolucionar o desenho extremamente eficiente dos dispositivos fotovoltaicos. Isto torna-se possível pela captura da luz através da dispersão ressonante e concentração de luz em matrizes de nanopartículas metálicas. Como é pretendido que as camadas absorventes sejam finas, os materiais semicondutores são relativamente impuros e defeituosos como é o caso, por exemplo, das películas policristalinas de Si, Cu₂O, Zn₃P₂ ou SiC. A utilização de camadas finas de absorção evita alguns dos problemas de escassez de materiais semicondutores e custos de produção [2].

Uma das evoluções verificadas neste estudos é a de que as células solares de filme ultrafino (p-i-n a-Si:H) com nanopartículas plasmónicas padronizadas são mais eficientes e produzem mais fotocorrente do que células aleatoriamente texturadas. Os padrões periódicos são construídos por métodos de baixo custo e de produção em escala por métodos de nano impressão directamente no contacto metálico posterior. Este tipo de células solares (padronizadas) apresentam maiores densidades de corrente de curto-circuito e um melhoramento de todas as eficiências quando comparadas com células solares de texturas aleatórias e lisas no contacto posterior [7].

Não foi observada uma dispersão acentuada de luz em nanopartículas de forma regular (esferas, hemisférios, discos, etc.), como fora previsto em simulações. Este facto foi atribuído às não idealidades no fabrico dos filmes de nanopartículas tais como as suas formas irregulares, uma larga variedade de tamanhos de nanopartículas e uma elevada cobertura de superfície. Se esta cobertura de superfície é alta, o espaçamento entre partículas é baixo provocando um acoplamento de campo próximo entre as mesma em vez de se comportarem isoladamente, como pretendido [8].

Foi também descoberto que o nanoelipsóide é melhor para a ressonância, perto do iato energético da sílica, do que uma nanoesfera. Os cálculos mostraram que a ressonância pretendida, cerca dos 1000 nm, pode ser atingida com uma partícula de 15 nm e uma distância entre o substrato e o nanoelipsóide de cerca de 2-3 nm. Quanto maior a dispersão do nanoelipsóide maior é a captura de luz e maior a absorção na célula solar de Si, conseqüentemente maior será a eficiência da célula solar de Si. Verificou-se, ainda, que o aumento do tamanho do nanoelipsóide leva a uma maior eficiência de dispersão e que esta eficiência diminui a cada comprimento de onda de ressonância [9].

Capítulo 2 - Células Solares

Neste capítulo será feita uma abordagem aos conceitos básicos das células solares, ao estado da arte de células solares de a-Si:H, ao estudo da absorção no a-Si:H pelo método Tauc-Lorentz e por fim com base neste estudo são mostradas as simulações efectuadas no MatLab para diferentes materiais semicondutores.

2.1. Células Solares

A energia solar consiste em gerar energia eléctrica pela conversão da energia da luz, através das células solares. A luz, com base na teoria quântica, é constituída por fotões (“pacotes” de energia), em que a energia desses fotões depende da frequência (“cor”) da luz. Os fotões têm energia suficiente para excitarem electrões, em materiais sólidos, de forma a que estes passem para níveis superiores de energia onde será mais fácil deslocarem-se e contribuir para a corrente eléctrica. Quando a luz é absorvida pela matéria e os fotões excitam os electrões, provocando a sua passagem para níveis de energia mais altos, estes depressa voltam ao estado inicial de repouso. No entanto, na construção de um dispositivo fotovoltaico existem “assimetrias” (junção PN) que fazem com que os electrões excitados alimentem um circuito externo antes destes voltarem ao estado de repouso. Assim, a energia extra dos electrões excitados produz uma força electromotriz (f.e.m.) que os conduz pela carga no circuito externo, criando energia eléctrica. As “assimetrias” de construção nos dispositivos fotovoltaicos são criadas, *e.g.*, por contactos com diferentes propriedades electrónicas, sendo os mais utilizados os dispositivos baseados numa junção PN (Figura 2-1).

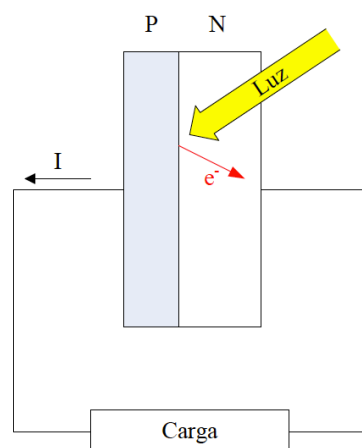


Figura 2-1 – Célula solar com circuito exterior

Com o crescente interesse nas energias alternativas aos combustíveis fósseis, o interesse nos sistemas fotovoltaicos cresceu muito, em especial nos anos 90. Esta tendência coincide com a desregulação generalizada dos mercados de energia. Neste período a economia dos sistemas fotovoltaicos melhorou com a economia de escala, sendo que no final dos anos 90 a produção cresceu (com uma taxa de 15-25% por ano), reduzindo desta forma o seu custo [4].

A célula solar é o bloco base de um painel fotovoltaico e pode ser considerada como um dispositivo de dois terminais, que conduz no escuro como um diodo. No entanto, quando é iluminado pelo sol gera uma fotocorrente. Normalmente esta célula é uma junção de um material semiconductor com cerca de 100 cm² de área. A Figura 2-2 mostra o contacto eléctrico que é constituído por um contacto metálico impresso, com um determinado padrão.

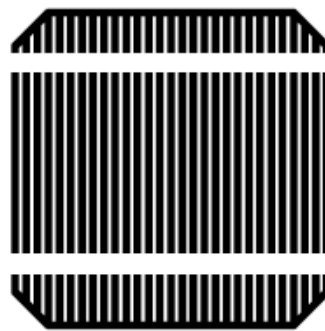


Figura 2-2 - Padrão de um contacto de uma célula solar

Esta célula produz uma tensão em circuito aberto entre 0,5 e 1 V e em curto-circuito uma fotocorrente na ordem das dezenas de mA/cm². De forma a ser gerada uma tensão de saída que sirva para várias aplicações, as células são ligadas em série de forma a gerar uma tensão de saída de cerca de 12 V (Figura 2-3).

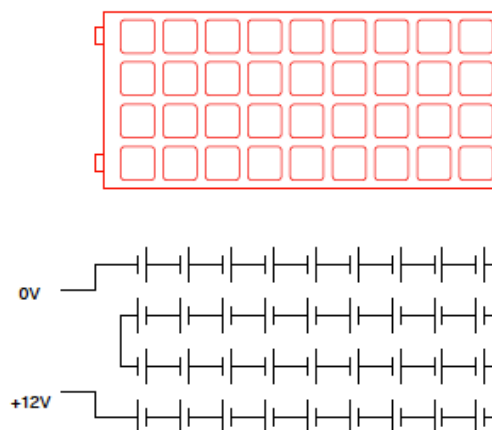


Figura 2-3 - Ligação em série de células solares

A célula solar pode substituir uma fonte de alimentação num circuito eléctrico simples. Quando o circuito está em aberto, a tensão aos terminais designa-se por **tensão de circuito**

aberto V_{OC} . Quando esses terminais são curto-circuitados aparece a **corrente de curto-circuito** I_{SC} . Enquanto a corrente for proporcional à área iluminada, a densidade de corrente de curto-circuito J_{SC} é a medida mais útil de comparação. A corrente (I) e a tensão (V) são determinados pela iluminação e pela carga do circuito. Contrariamente à representação de uma bateria num circuito, como fonte de tensão devido ao facto da carga ser relativamente constante, uma célula solar é melhor representada por uma fonte de corrente porque a corrente consumida é, na maioria das situações, independente da carga e muito dependente da intensidade de luz incidente. A Figura 2-4 mostra as curvas tensão-corrente de uma bateria e de uma célula solar com diferentes níveis de iluminação [10] [11].

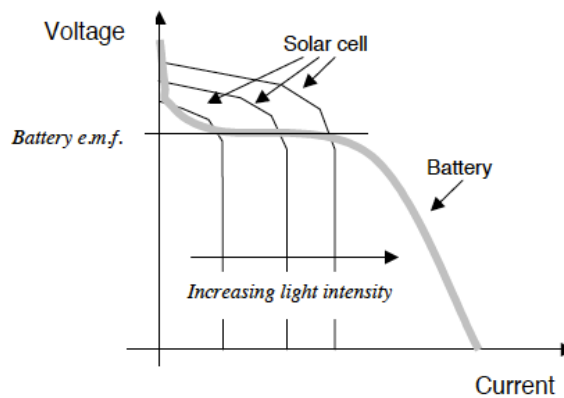


Figura 2-4 – Curvas V-I de uma célula solar e de uma bateria

A relação da **densidade de fotocorrente** (J_{SC}) com o espectro incidente é feita pela **eficiência quântica** (QE) que é a probabilidade que a energia de fotões incidente (E) tem para entregar um electrão ao circuito externo e dada pela equação

$$J_{SC} = q \int b_S(E)QE(E)dE \quad (2.1)$$

onde $b_S(E)$ é a densidade de fluxo de fotões do espectro incidente e q a carga eléctrica.

A QE depende do coeficiente de absorção do material da célula solar, da eficiência da separação de carga e da eficiência da carga acumulada no dispositivo, sem depender do espectro incidente.

As funções QE e de espectro de uma célula são normalmente expressas em função da energia do fóton E , assim como, em função do comprimento de onda λ e relacionam-se conforme a equação

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.2)$$

em que h é a constante de Plank e c a velocidade da luz no vácuo. A conversão entre estas grandezas, com E em eV e λ em nm, é dada pela relação $E = 1240/\lambda$.

Quando existe uma carga entre os terminais de célula cria-se uma diferença de potencial que gera uma corrente que actua no sentido oposto ao da fotocorrente. Esta corrente inversa é também designada por **corrente no escuro** $I_{dark}(V)$, a qual flui pelo dispositivo sob uma tensão aplicada, V , no escuro. A maior parte das células solares comportam-se no escuro como um diodo. Num diodo ideal a **densidade de corrente no escuro** $J_{dark}(V)$ é dada pela equação

$$J_{dark}(V) = J_0(e^{qV/k_B T} - 1) \quad (2.3)$$

onde J_0 é a densidade de corrente de saturação que depende de T , k_B é a constante de Boltzmann, q é a carga do electrão e T a temperatura em graus Kelvin.

A resposta genérica de corrente e tensão de uma célula é dada pela característica corrente-tensão e é, aproximadamente, a soma da fotocorrente de curto-circuito e da corrente escura, como mostra a Figura 2-5.

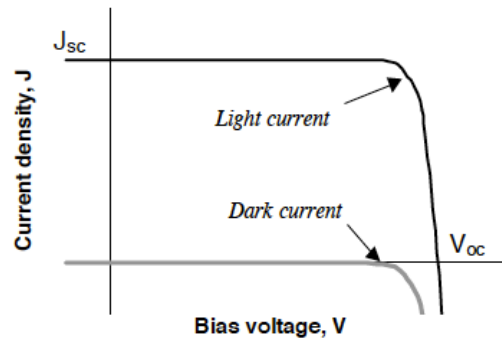


Figura 2-5 – Característica I-V de um diodo ideal com luz e no escuro

O sinal convencional para a corrente e tensão nos dispositivos fotovoltaicos é tal que a fotocorrente é positiva, ou seja, é o oposto do utilizado normalmente na análise de circuitos eléctricos. Assim, a densidade de corrente na malha para uma célula é dada pela equação

$$J(V) = J_{SC} - J_{dark}(V) \quad (2.4)$$

que para um diodo ideal é expresso pela equação seguinte

$$J = J_{SC} - J_0(e^{qV/k_B T} - 1) \quad (2.5)$$

Em condições de circuito aberto, a diferença de potencial nesses terminais é máxima, sendo V_{OC} . Para um diodo ideal teremos

$$V_{OC} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{J_{SC}}{J_0} + 1 \right) \quad (2.6)$$

onde se pode constatar que V_{OC} aumenta logaritmicamente com a intensidade de luz.

A Figura 2-6 representa o circuito equivalente de uma célula solar ideal. Quando iluminada produz uma fotocorrente proporcional à intensidade da luz. Essa fotocorrente é dividida entre a resistência variável do diodo e a carga, num rácio que depende da resistência da carga e o nível de iluminação. Para resistências elevadas existirão mais fluxos de fotocorrente no diodo provocando uma diferença de potencial maior nos terminais das células, mas uma corrente baixa através da carga.

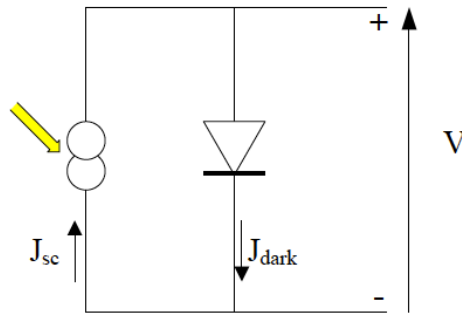


Figura 2-6 – Circuito equivalente de uma célula solar ideal

O regime de operação de uma célula solar situa-se numa tensão entre 0 e V_{OC} onde a célula entrega potência (fora destes valores de tensão a célula consome potência). A densidade de potência da célula é dada por $P=JV$, atingindo o seu valor máximo nos valores V_m e J_m , ou seja, é dada pela área do retângulo interior ($V_m \times J_m$) da Figura 2-7. A carga óptima é atingida quando V_m/J_m . O **factor de preenchimento FF** é dado pela equação

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} \quad (2.7)$$

e descreve a “perpendicularidade” da curva J-V. Se FF fosse igual a 1, a curva da densidade de corrente-tensão seria coincidente com o rectângulo exterior da Figura 2-7. A Figura 2-8 trata-se da mesma representação mas com a corrente I, em função de V.

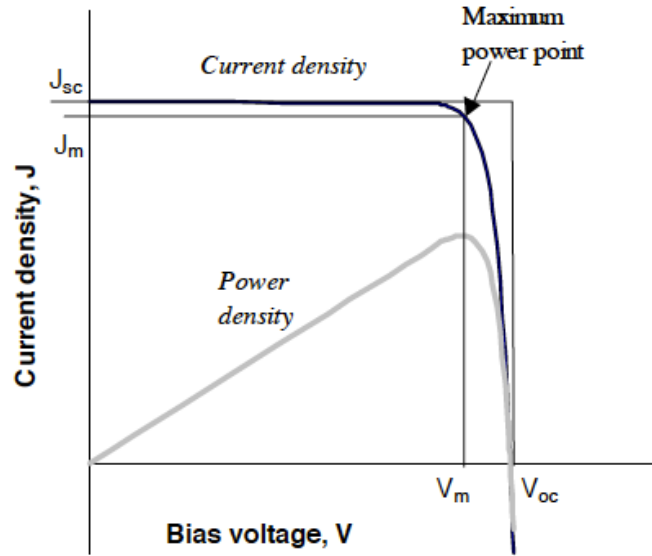


Figura 2-7 – Característica J-V célula ideal com a variação da densidade de potência

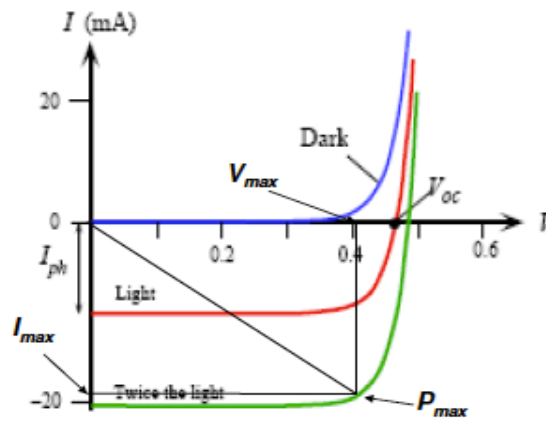


Figura 2-8 - Característica I-V de uma célula solar

A **eficiência η** de uma célula é a densidade de potência entregue no ponto de operação como uma fração da densidade de **potência da luz incidente P_s** , e pode ser expressa pela equação

$$\eta = \frac{P_m}{P_s} \tag{2.8}$$

ou se substituirmos P_m pela expressão (2.7), virá:

$$\eta = FF \frac{I_{sc} V_{oc}}{P_s} \tag{2.9}$$

Assim, as características de uma célula solar são dadas pelas grandezas J_{sc} , V_{oc} , FF e η .

Na Tabela 2-1 estão listadas as características dos materiais mais comuns na construção de células solares.

Cell Type	Area (cm ²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	Efficiency (%)
crystalline Si	4.0	0.706	42.2	82.8	24.7
crystalline GaAs	3.9	1.022	28.2	87.1	25.1
poly-Si	1.1	0.654	38.1	79.5	19.8
a-Si	1.0	0.887	19.4	74.1	12.7
CuInGaSe ₂	1.0	0.669	35.7	77.0	18.4
CdTe	1.1	0.848	25.9	74.5	16.4

Tabela 2-1 - Características de alguns tipos de células fotovoltaicas [11]

Pela observação dos valores de J_{sc} e de V_{oc}, na Tabela 2-1 verifica-se que os materiais com o valor V_{oc} mais elevado tendem a ter um valor J_{sc} mais baixo, devendo-se este facto à *bandgap* do material semiconductor. Estes valores encontram-se representados na Figura 2-9.

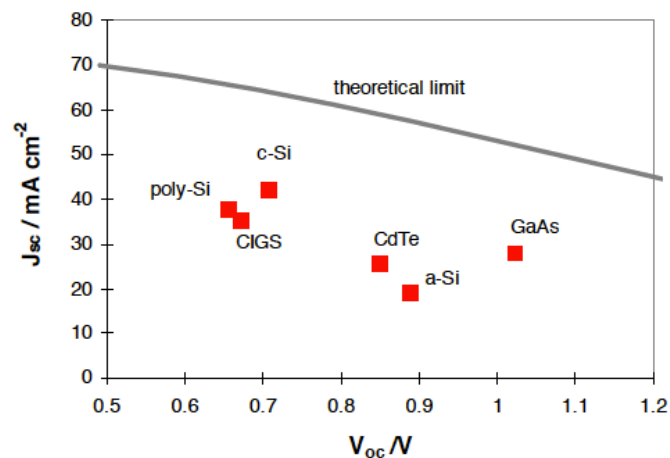


Figura 2-9 – Representação gráfica dos valores de J_{sc} em função de V_{oc} da Tabela 2-1

Em células solares reais a potência é dissipada através da resistência dos contactos e das correntes de fuga. Estes efeitos são electricamente equivalentes a termos duas **resistências parasitas em série (R_s)** e **em paralelo (R_{sh})** com a célula, conforme representado na Figura 2-10.

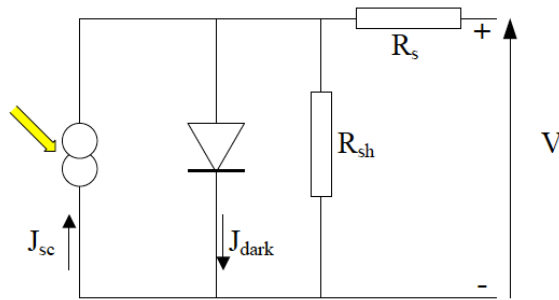


Figura 2-10 – Circuito equivalente de uma célula solar com resistências parasitas

A R_s aparece, devido à resistência do material ao fluxo de corrente, nomeadamente pela superfície frontal dos contactos e dos contactos resistivos. A R_s representa um problema nas densidades de corrente elevadas (*e.g.* concentração de luz).

A R_{sh} aparece devido às correntes de fuga. A R_{sh} representa um problema para sistemas solares com pouca capacidade de rectificação.

As resistências R_s e R_{sh} reduzem o FF conforme representado na Figura 2-11 e na Figura 2-12. Para que uma célula seja eficiente R_s deverá ser muito pequena e R_{sh} deverá ser muito elevada.

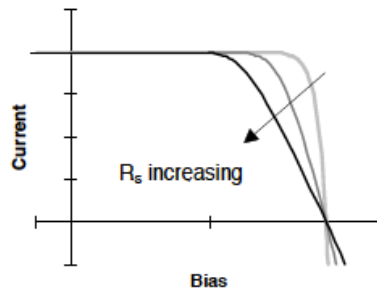


Figura 2-11 – Efeito de R_s no FF

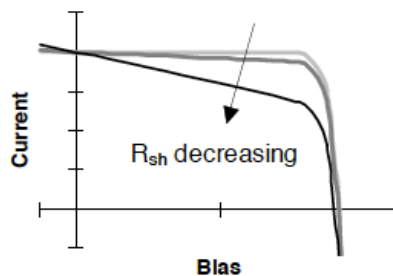


Figura 2-12 - Efeito de R_{sh} no FF

Quando estas resistências são consideradas no circuito equivalente, a densidade de corrente é expressa pela seguinte equação, em que A é a área da célula:

$$J = J_{SC} - J_0 \left(e^{q(V + JAR_s)/k_B T} - 1 \right) - \frac{V + JAR_s}{AR_{sh}} \quad (2.10)$$

2.2. Células Solares de Silício amorfo

A primeira célula solar de filmes finos de silício, baseada em silício amorfo hidrogenado (a-Si:H), foi reportada no final dos anos 70. Desde essa altura a pesquisa e desenvolvimento (R&D) focaram a sua atenção nas células solares de multijunção e módulos de grandes áreas, baseados em a-Si:H bem como noutras ligas derivadas, *e.g.*, a-Si_{1-x}Ge_x:H. Esses módulos encontram-se hoje em dia no mercado. A diluição de hidrogénio é uma técnica fundamental para a produção de dispositivos de silício amorfo (e as ligas com germânio ou carbono) e o silício-germânio amorfo. Com os melhores materiais e estruturas de células solares otimizadas, foi atingida uma eficiência de área activa inicial de 15,4% usando uma estrutura de tripla junção com a-Si:H/a-SiGe:H/nc-Si:H. Da mesma forma, quando utilizada uma estrutura de tripla junção com a-Si:H/nc-Si:H/nc-Si:H foi alcançada uma eficiência de área activa estável de 13,3%. Ambas as eficiências excederam as anteriormente obtidas, com silício amorfo e ligas de silício e germânio.

Apesar deste material carecer de elevada mobilidade de portadores de carga e comprimento de difusão devido à desordem na estrutura, o hidrogénio diminui os potenciais defeitos com as suas ligações aos electrões livres associados aos mesmos, o que torna este material atrativo para filmes finos de grande área. Por causa do *bandgap* do a-Si:H ser largo (1,7-2,1 eV), quando comparado com o silício cristalino (c-Si, 1,1 eV), são alcançadas tensões de circuito aberto V_{OC} elevadas, não obstante a fotocorrente ser limitada pela absorção insuficiente do espectro solar, ficando de fora os infravermelhos. Os módulos baseados em células de multijunções empilhadas (a-Si:H/a-SiGe:H/a-SiGe:H) têm demonstrado ao longo do tempo recordes de eficiência, nesta classe de materiais [12][13][14].

No estudo apresentado na referência [13][14][15] é indicado que é possível chegar a uma eficiência inicial na área activa de 15,1% e uma eficiência estável na área activa de 13,0% utilizando células solares de junção tripla de a-Si:H/a-SiGe:H/nc-Si:H. De modo a mostrar que a utilização de nc-Si:H, como camada intrínseca na célula inferior de células solares de multijunção, irá melhorar a eficiência do módulo solar, demonstra-se que as células solares de pequena área com nc-Si:H na parte inferior das células têm uma eficiência estável muito maior do que as células convencionais de estrutura de tripla junção a-Si:H/a-SiGe:H/a-SiGe:H. A principal contribuição para a alta eficiência nas células solares de tripla junção a-Si:H/a-SiGe:H/nc-Si:H é um alto desempenho do material nc-Si:H, com qualidade, na parte inferior da célula.

Verificou-se, no referido estudo, que o FF geralmente diminui com o aumento da espessura da camada intrínseca, devido à redução do campo eléctrico embutido e de uma maior taxa de recombinação. A J_{sc} aumenta com o aumento da espessura da camada intrínseca desde que a absorção de luz seja aumentada (sendo de ressaltar que isto é verdade para as células com uma determinada espessura). Comparando o FF e J_{sc} , o efeito da espessura da camada intrínseca na V_{OC} é mais complexo. A V_{OC} diminui com o aumento da espessura mais notoriamente em células solares com materiais nc-Si:H do que com a-Si:H. Uma explicação

possível é a evolução da fracção de volume cristalino com a espessura da camada intrínseca. A razão para uma pequena mudança na V_{OC} com a espessura da camada intrínseca das células sem ou com junção fina das camadas i/p é, provavelmente, devido à grande densidade de corrente desviada ou de uma grande densidade de corrente de recombinação na *interface* i/p. Além disso, verificou-se que o aumento da fração de volume cristalino com a espessura da camada intrínseca é pequena, o que não poderia ser o fator dominante para a redução da V_{OC} nas células mais grossas feitas com perfis de diluição de hidrogénio. Em vez disso, o aumento significativo da densidade de corrente no escuro pode ser a principal razão para a redução V_{OC} nas células mais espessas. Foi ainda verificado que o FF não é melhorado nestas células quando a camada intrínseca é implementada, provavelmente porque a junção i/p de a-Si:H é demasiado espessa e introduz uma resistência em série adicional. Uma outra observação interessante é que a junção i/p tem um efeito maior nas células finas do que nas espessas.

A boa qualidade do material é uma condição necessária, mas não suficiente para atingir as células solares de alta eficiência. Um dispositivo com um desenho otimizado é também muito importante para a construção de células solares de alta eficiência, especialmente para células solares de junções múltiplas.

Uma elevada velocidade de deposição de camadas intrínsecas na construção de células solares é sempre desejável para aumentar o rendimento e reduzir o custo de produção. No entanto, as células solares de a-Si:H feitas com rádio-frequência convencional (RF), com descargas luminescentes a velocidades elevadas, apresentam má qualidade. Os materiais contêm uma elevada densidade de defeitos, micro vazios e estruturas di-hidreto, que conduzem a uma baixa eficiência inicial e uma fraca estabilidade em células solares. A fim de reduzir os custos de fabrico, são necessárias novas técnicas de deposição para aumentar a sua taxa, sem comprometer a qualidade do material. É óbvio que, aumentando a taxa de deposição aumenta directamente a capacidade de produção anual ou reduz o investimento inicial de capital para a aquisição da máquina. A descarga luminescente em VHF (*very high frequency*) tem sido amplamente utilizada na deposição de a-Si:H e nc-Si:H em materiais e dispositivos. Em comparação com a técnica convencional de RF, a VHF tem uma maior densidade de electrões e iões de energia mais baixa, que aumenta a velocidade de deposição e melhora a qualidade do material. Verificou-se [15][13][14] que a técnica MVHF (*modified VHF*) de deposição de a-Si:H em células solares, mostrou boa eficiência inicial e estabilidade. O resultado mais importante é que o rendimento e a estabilidade da célula não depende da taxa de deposição (até 14 Å/s). Este fenómeno é completamente diferente das células fabricadas com altas taxas de RF. A taxa de degradação das células RF geralmente aumenta com a taxa de deposição.

Com a concretização de optimizações, foi feita a deposição em grandes áreas de células solares de tripla junção a-Si:H/a-SiGe:H/a-SiGe:H sob as restrições de fabrico com uma mistura dos gases SiH_4 e GeH_4 nos refletores posteriores de Al/ZnO, sendo alcançada uma eficiência estável de 8,6% numa zona da abertura (416 cm^2). Com a optimização de células solares de dupla junção a-Si:H/nc-Si:H depositado nos refletores posteriores de Ag/ZnO com descarga luminescente RF em altas velocidades de deposição. Foi conseguida uma eficiência da área da abertura inicial de 11,7% utilizando o tempo de deposição de nc-Si:H de 50 minutos [15][13][14].

O efeito Staebler-Wronski tem também um grande impacto nas células solares de a-Si:H, sendo reduzido por uma nanoestrutura favorável (pequena espessura) e baixo teor de hidrogénio.

2.3. Absorção a-Si (Tauc-Lorentz)

As expressões analíticas para as funções ópticas dos semicondutores de filmes finos ((2.17) e (2.20)) são muito importantes na caracterização dos materiais, bem como para a simulação de desempenho do dispositivo. Estas expressões descrevem a parte real e imaginária de uma **função dieléctrica** (ϵ_1, ϵ_2) em função da energia de fóton E , sendo possível determinar o **índice de refração n** e o **coeficiente de absorção α** , também em função de E .

Assim, são consideradas as seguintes relações para a determinação de $\epsilon(\omega)$ e de $\tilde{n}(\omega)$:

$$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad (2.11)$$

$$\epsilon_2 = 2n\kappa \quad (2.12)$$

$$n^2 = \frac{\epsilon_1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \quad (2.13)$$

$$\kappa = \frac{\epsilon_2}{2n} \quad (2.14)$$

em que κ determina a absorção óptica de ondas electromagnéticas que se propagam no meio e é designado por **coeficiente de extinção**. Relaciona-se com o coeficiente de absorção α da lei de Beer-Lambert que descreve a atenuação exponencial da intensidade de um feixe de propagação através do meio: $I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$, pela expressão

$$\alpha(\omega) = \frac{2\kappa(\omega)\omega}{c} \quad (2.15)$$

sendo c a velocidade da luz no vazio.

As expressões que descrevem a função dieléctrica são utilizadas, assim, em análises de regressão de dados ópticos obtidos experimentalmente em quadrados mínimos, tais como transmitância, reflectância e espectros elipsoimétricos, de forma a extrair parâmetros físicos úteis. Na simulação de desempenho são especificados parâmetros independentes da energia de fóton como entrada, sendo estes parâmetros utilizados para calcular as funções ópticas de cada camada de um dispositivo óptico de multicamada.

A expressão analítica Tauc-Lorentz (TL) é, de momento, a mais utilizada para descrever as funções ópticas dos semicondutores amorfos. No entanto, esta expressão apresenta algumas limitações:

- no início, aplica uma absorção interbanda derivada, assumindo bandas parabólicas;

- o coeficiente de absorção α reduz abaixo do *bandgap* E_g de forma exponencial com uma diminuição de E (ou seja, uma cauda Urbach é observada experimentalmente para $E < E_g$), devido à desordem da rede

Isto sugere que faltam algumas componentes na aproximação de TL, como por exemplo a energia de transição entre o espaço perto do comportamento Tauc e o espaço acima do comportamento do oscilador de Lorentz [16].

De forma a realizar o *fit* das funções dieléctricas (ϵ_1 e ϵ_2) do silício amorfo hidrogenado (a-Si:H), baseadas em medidas utilizando a combinação da fotocondutividade, transmissão, reflexão e espectroscopias “elipsométricas”, foram desenvolvidas as expressões analíticas apresentadas mais à frente. Estas expressões abrangem as seguintes regiões:

- *sub-bandgap* ou extremidade de Urbach, onde o coeficiente de absorção aumenta exponencialmente com a energia do fóton;
- *band-to-band onset* onde se assume que ocorrem as transições entre as bandas parabólicas com o elemento da matriz dipolo constante;
- *above-bandgap* onde se aplica o modelo do oscilador de Lorentz.

As expressões do modelo UTL (Urbach, Tauc, Lorentz) descrevem a parte real (ϵ_1) e a parte imaginária (ϵ_2) da função dieléctrica, sendo possível determinar o índice de refração (n) e/ou o coeficiente de absorção (α), em função da energia (E).

Assim, estas expressões são utilizadas em simulações de dispositivos optoelectrónicos como é o caso das células solares [17].

Nos últimos 15 ou mais anos têm sido feitas tentativas, de sucesso variável, para desenvolver expressões úteis para as propriedades ópticas dos semicondutores amorfos. Os materiais usados nestes semicondutores com maior interesse têm sido os hidrogenados de filme de camada fina do grupo IV (da tabela periódica), tais como o carbono amorfo (a-C:H), o silício amorfo (a-Si:H) e o germânio amorfo (a-Ge:H). A primeira tentativa foi feita por Forouhi e Bloomer (FB), que desenvolveram uma expressão para o índice de refração $n(E)$ e para o coeficiente de extinção,

$$k(E) = \frac{\hbar c \alpha(E)}{2E} \quad (2.16)$$

onde c é a velocidade da luz e \hbar é a constante de Plank reduzida ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$).

Recentemente Jellison e Modine abordaram os problemas das expressões FB em detalhe, nas quais se incluem um aumento parabólico de $k(E)$ com a diminuição da energia abaixo do *gap* até $E=0$ e um tratamento incorrecto da transformação Kramers-Kronig (que permite determinar uma expressão da parte real de um número a partir da expressão da parte imaginária) de $k(E)$ para $n(E)$. Deste estudo, resulta a expressão Tauc-Lorentz (TL) em que a parte imaginária da função dieléctrica $\epsilon_2(E)$ ($=2n(E)k(E)$) é dada pelo produto da função da lei de Tauc com a função do oscilador de Lorentz. A parte real da função dieléctrica $\epsilon_1(E)$ ($=n^2(E)-k^2(E)$) é obtida com uma transformação Kramers-Kronig de $\epsilon_2(E)$. A expressão de Tauc-Lorentz mostrou-se melhor para o a-Si:H, comparativamente à expressão FB, sendo a

mais utilizada para funções ópticas de semicondutores amorfos, no entanto apresenta algumas limitações resolvidas por Ferlauto [17] com a introdução da cauda de Urbach e nova definição de energia de transição entre a zona Tauc e a zona Lorentz.

As modificações simples na expressão de TL permitiram melhorar as capacidades do modelo analítico. As equações (2.17) e (2.18) representam a parte imaginária da função dielétrica

$$\varepsilon_2(E) = \frac{E_1}{E} \exp\left\{\frac{(E - E_t)}{E_u}\right\}; \quad 0 < E \leq E_t \quad (2.17)$$

$$\varepsilon_2(E) = G(E)L(E) = G(E) \frac{AE_0\Gamma E}{[(E^2 - E_0^2)^2 + \Gamma^2 E^2]}; \quad E > E_t \quad (2.18)$$

onde E_t é a energia de demarcação entre a cauda de Urbach, com inclinação E_u , e as transições *band-to-band* do *gap* óptico E_g , $L(E)$ é a função do oscilador de Lorentz, A a amplitude, E_0 a energia de ressonância, Γ a largura e $G(E)$ a função de limite de banda. O valor de E_1 é dado pela equação

$$E_1 = E_t L(E_t) G(E_t) \quad (2.19)$$

A segunda transição de energia E_p separa o comportamento de início de absorção ($E < E_p + E_g$) do comportamento de oscilador de Lorentz ($E > E_p + E_g$). Esta segunda transição de energia proporciona uma maior flexibilidade na expressão TL.

Para as equações (2.17) e (2.18) são requeridos sete parâmetros em que três (A , E_0 , Γ) estão associados com o oscilador de Lorentz, $L(E)$, dois (E_g , E_p) com a função de banda limite [$G_c(E)$] e dois (E_u , E_t) com a cauda de Urbach.

Na Tabela 2-2, encontram-se os coeficientes lineares que ligam o *bandgap* $E_g(T\&R)$, determinados por espectroscopia T&R (transmissão e reflexão), e os sete parâmetros independentes de energia de fóton, P_j ($j=1, \dots, 7$). Os valores B_j ($j=1, \dots, 7$) são as intercepções das relações em $E_g(T\&R)=1.803\text{eV}$ (a-Si:H) e C_{jk} ($j=1, \dots, 5$; $k=1, 2, 3$) e C_j ($j=6, 7$) são os declives. Para cinco dos sete parâmetros são requeridas três relações lineares, cada uma com diferentes declives (com o subscrito k), mas com a mesma intercepção. Estas relações são correctas na liga a-Si_{1-x}Ge_x:H para o óptimo ($k=1$) e não óptimo ($k=2$), e para a liga a-Si_{1-x}C_x:H ($k=3$). Para os restantes 2 parâmetros é considerada apenas uma relação.

Na Tabela 2-2 encontram-se as expressões de cálculo dos parâmetros A , E_0 , Γ , E_g , E_p , E_u , E_t .

j	k	P _j	B _j	C _{jk}	E _g (T&R)	P _j =B _j +C _{jk} [E _g (T&R)-1,803 eV]
1	1	A [eV]	74,94	1,505	<=1,8 eV, Optimum	A [eV]=74,94+1,505*(Eg_T_R-1,803)
2	1	E ₀ [eV]	3,832	0,2914	<=1,8 eV, Optimum	E ₀ [eV]=3,832+0,2914*(Eg_T_R-1,803)
3	1	G [eV]	2,122	-0,9931	<=1,8 eV, Optimum	G [eV]=2,122-0,9931*(Eg_T_R-1,803)
4	1	E _p [eV]	1,134	1,001	<=1,8 eV, Optimum	E _p [eV]=1,134+1,001*(Eg_T_R-1,803)
5	1	E _u [meV]	49,03	-4,866	<=1,8 eV, Optimum	E _u [meV]=49,03-4,866*(Eg_T_R-1,803)
1	2	A [eV]	74,94	-60,7	<=1,8 eV, Non-optimum	A [eV]=74,94-60,7*(Eg_T_R-1,803)
2	2	E ₀ [eV]	3,832	0,0155	<=1,8 eV, Non-optimum	E ₀ [eV]=3,832+0,0155*(Eg_T_R-1,803)
3	2	G [eV]	2,122	-2,197	<=1,8 eV, Non-optimum	G [eV]=2,122-2,197*(Eg_T_R-1,803)
4	2	E _p [eV]	1,134	-0,3157	<=1,8 eV, Non-optimum	E _p [eV]=1,134-0,3157*(Eg_T_R-1,803)
5	2	E _u [meV]	49,03	-28,31	<=1,8 eV, Non-optimum	E _u [meV]=49,03-28,31*(Eg_T_R-1,803)
1	3	A [eV]	74,94	387,3	>1,8 eV	A [eV]=74,94+387,3*(Eg_T_R-1,803)
2	3	E ₀ [eV]	3,832	-0,9354	>1,8 eV	E ₀ [eV]=3,832-0,9354*(Eg_T_R-1,803)
3	3	G [eV]	2,122	4,737	>1,8 eV	G [eV]=2,122+4,737*(Eg_T_R-1,803)
4	3	E _p [eV]	1,134	9,731	>1,8 eV	E _p [eV]=1,134+9,731*(Eg_T_R-1,803)
5	3	E _u [meV]	49,03	90,63	>1,8 eV	E _u [meV]=49,03+90,63*(Eg_T_R-1,803)
6	0	E _{g_fit} [eV]	1,727	0,8153		E _{g_fit} [eV]=1,727+0,8153*(Eg_T_R-1,803)
7	0	E _t [eV]	1,85	0,8601		E _t [eV]=1,85+0,8601*(Eg_T_R-1,803)

Tabela 2-2 - Expressões de cálculo dos parâmetros A, E₀, Γ, E_g, E_p, E_u, E_t

De forma a reproduzir o trabalho efectuado na referência [17], utilizou-se o Matlab para simular e obter a Figura 2-13, onde se encontram representadas as variações dos parâmetros A, E₀, Γ, E_g, E_p, E_u, E_t para diferentes iatos energéticos, E_g(T&R), de ligas com a-Si:H.

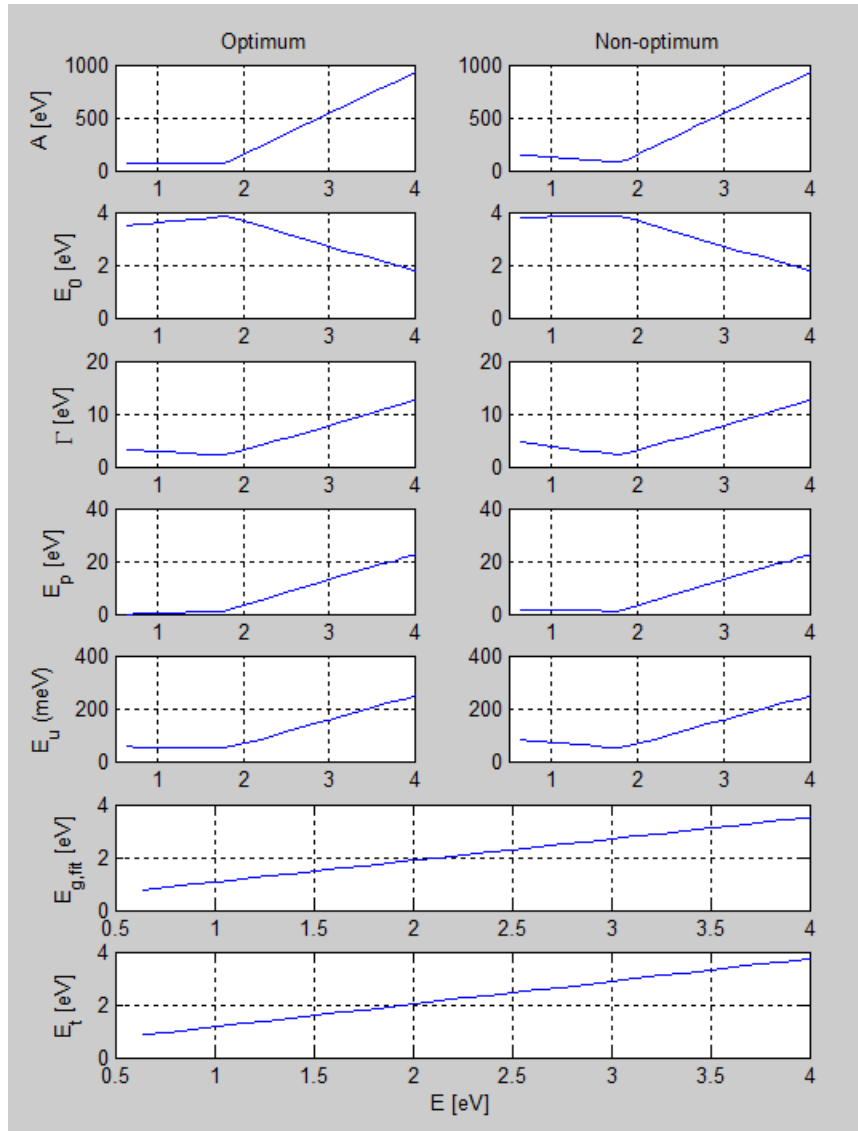


Figura 2-13 – Variação parâmetros A, E_0 , Γ , E_g , E_p , E_u , E_t para diferentes iatos energéticos, ligas com a-Si:H

Como referido anteriormente o cálculo de $\epsilon_1(E)$, parte real da função dielétrica, pode ser calculado com base em $\epsilon_2(E)$ (transformação Kramers-Kronig)

$$\epsilon_1 = \epsilon_{1\infty} + I_U(E) + I_L(E) \quad (2.20)$$

onde $I_U(E)$ e $I_L(E)$ representam os integrais da cauda de Urbach e do oscilador de Lorentz, respectivamente. O valor de $\epsilon_{1\infty}$ pode variar, no entanto a expressão TL é melhorada quando esta constante tem um valor próximo da unidade, pelo que foi utilizado $\epsilon_{1\infty}=1$, nas simulações [16][17].

A contribuição do valor de I_U para materiais e/ou ligas baseados em a-Si:H é muito pequena. A magnitude de $\epsilon_2(E_t)$ é pequena para as ligas baseadas em a-Si:H, sendo que a característica resultante de $\epsilon_1(E)$, para valores de E próximos de E_t , encontra-se abaixo da

sensibilidade das técnicas de medição. Posto isto considerou-se $I_0=0$ nas simulações efectuadas [16][17].

Como modificação da teoria de Tauc, Cody propôs a aplicação de uma matriz de elementos de dipolo permanente em vez de uma matriz de elementos de impulso constante, sendo a expressão resultante a que melhor expressa a absorção de a-Si:H. Esta modificação produz uma função dieléctrica logo acima do aparecimento de absorção, mas a expressão diverge com a variação de E, o que faz com que $G(E)$ tenha uma expressão alternativa [16][17]

$$G_C(E) = \frac{(E - E_g)^2}{(E - E_g)^2 + E_p^2} \quad (2.21)$$

Para o cálculo de I_{CL} consideraram-se as seguintes expressões [16][17]:

$$\begin{aligned} I_{CL}(a_{iC}; i = 0,1,2,3; b_{0C}; b_{1C}; c_{0C}; d_{0C}) \\ = I_{TL}(a_{iC}; i = 0,1,2,3; c_{0C}; d_{0C}) \\ + \frac{2AE_0\Gamma}{\pi} \left[b_{1C} \left\{ E_g I_{0C} - \ln \left[(E_t - E_g)^2 + E_p^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \right. \\ \left. + b_{0C} I_{0C} \right] \end{aligned} \quad (2.22)$$

sendo

$$I_{0C} = \frac{1}{E_p} \left[\frac{\pi}{2} - \operatorname{tg}^{-1} \left(\frac{E_t - E_g}{E_p} \right) \right] \quad (2.23)$$

$$c_{0C} = \frac{EG_C(E)}{2L_D(E)} \quad (2.24)$$

$$d_{0C} = \frac{-E(E + E_g)^2}{2L_D(E) \left[(E + E_g)^2 + E_p^2 \right]} \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned} b_{0C} \\ = \frac{Y^4 F^2 \{ L_D(E) [E^{-1}(c_{0C} - d_{0C}) + 2E_g K^2 Y^{-4} (c_{0C} + d_{0C})] - 1 \}}{(K^2 - F^2) F^2 Y^4 + E_0^4 Y^4 + 4E_g^2 F^2 K^4} \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$b_{1C} = Y^{-4} [2E_g K^2 b_{0C} - L_D(E) (c_{0C} + d_{0C})] \quad (2.27)$$

$$a_{3C} = -(b_{1C} + c_{0C} + d_{0C}) \quad (2.28)$$

$$a_{2C} = -[b_{0C} + 2E_g b_{1C} + E(c_{0C} - d_{0C})] \quad (2.29)$$

$$a_{1C} = -[2E_g b_{0C} - (K^2 - F^2) b_{1C} + (E^2 - 2\zeta^2) (c_{0C} + d_{0C})] \quad (2.30)$$

$$a_{0C} = 1 + (K^2 - F^2)b_{0C} + 2E_g K^2 b_{1C} - E(E^2 - 2\zeta^2)(c_{0C} - d_{0C}) \quad (2.31)$$

$$F^2 = E_p^2 + E_g^2 \quad (2.32)$$

$$K^2 = 2F^2 + 2\zeta^2 - 4E_g^2 \quad (2.33)$$

$$Y^4 = E_0^4 + F^2(K^2 - F^2) - 4E_g^2 K^2 \quad (2.34)$$

e

$$\begin{aligned} I_{TL}(a_{iC}; i = 0,1,2,3; c_{0C}; d_{0C}) \\ = \frac{2AE_0\Gamma}{\pi} \left[a_{3C} \left\{ \zeta^2 I_{1T} - \ln[L_D(E_t)]^{\frac{1}{4}} \right\} \right. \\ \left. + a_{2C}(I_{0AT} + I_{0BT}) + a_{1C}I_{1T} + a_{0C} \left(\frac{I_{0AT} - I_{0BT}}{E_0^2} \right) \right. \\ \left. - c_{0C} \ln|E - E_t| - d_{0C} \ln(E + E_t) \right] \quad (2.35) \end{aligned}$$

$$I_{1T} = \frac{1}{2\chi\Gamma} \left[\pi - 2tg^{-1} \left(2 \frac{E_t^2 - \zeta^2}{\chi\Gamma} \right) \right] \quad (2.36)$$

$$I_{0AT} = \frac{1}{2\Gamma} \left[\pi - tg^{-1} \left(\frac{2E_t + \chi}{\Gamma} \right) + tg^{-1} \left(\frac{-2E_t + \chi}{\Gamma} \right) \right] \quad (2.37)$$

$$I_{0BT} = \frac{1}{4\chi} \ln \left(\frac{E_t^2 + E_0^2 + \chi E_t}{E_t^2 + E_0^2 - \chi E_t} \right) \quad (2.38)$$

$$\zeta = \left[E_0^2 - \left(\frac{\Gamma^2}{2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.39)$$

$$\chi = (4E_0^2 - \Gamma^2)^{\frac{1}{2}} \quad (2.40)$$

$$L_D(E) = (E^2 - E_0^2)^2 + \Gamma^2 E^2 \quad (2.41)$$

Após a realização dos cálculos anteriores foi possível calcular os valores de ε_1 (equação (2.20)) e ε_2 (equações (2.17) e (2.18)), assim como, os valores do índice de refração $n(E)$ e o coeficiente de absorção $\alpha(E)$ pelas seguintes expressões:

$$n(E) = \left\{ \frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_1}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.42)$$

$$\alpha(E) = \frac{2E}{\hbar c} \left(\frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_1}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.43)$$

2.4. Simulações em MatLab

Nos gráficos da Figura 2-14 apresentam-se as variações de $\varepsilon_1(E)$, $\varepsilon_2(E)$, $n(E)$ e $\alpha(E)$, para o a-Si:H em que $E_g(T\&R)=1,69$ [eV]. Para condições óptimas em que as películas são mais espessas ($>1\mu\text{m}$) os dados obtidos experimentalmente, e que permitiram deduzir as expressões (2.17)-(2.43), são unidos para obter a função dieléctrica (ε_1 , ε_2) ou o índice de refração e um coeficiente de absorção (n , α) ao longo de toda a banda sem qualquer lacuna. No entanto, para filmes finos ($\sim 0,5\mu\text{m}$) existem limitações, ou seja, existem valores que não são possíveis determinar experimentalmente, conforme descrito na referência [16][17].

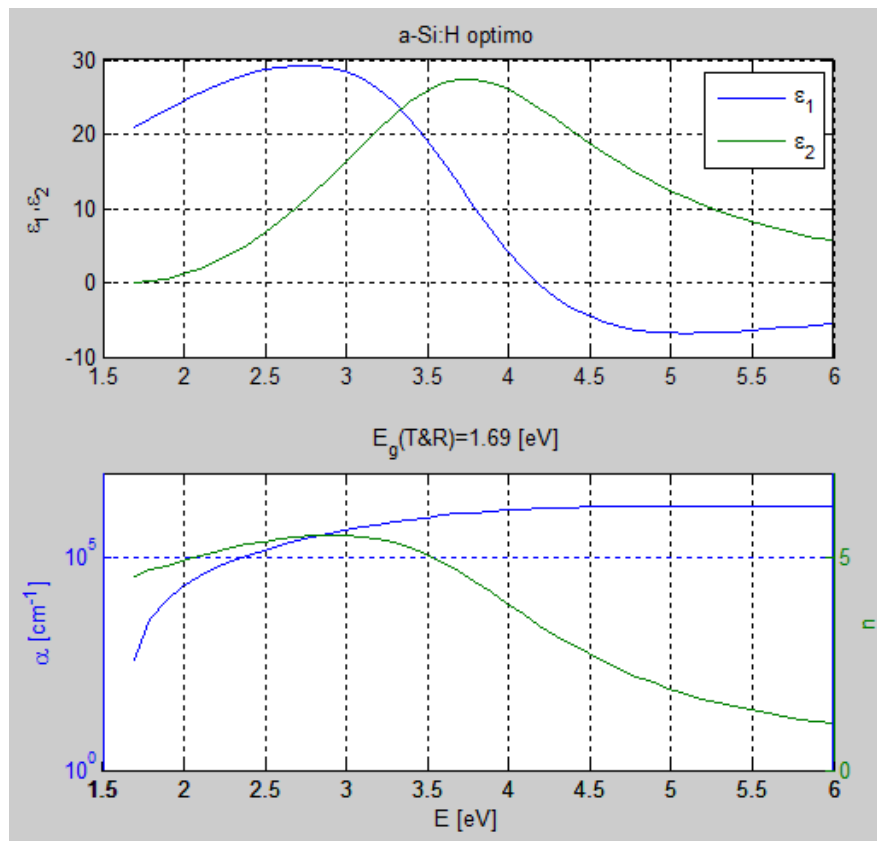


Figura 2-14 - Variações de $\varepsilon_1(E)$, $\varepsilon_2(E)$, $n(E)$ e $\alpha(E)$ para a-Si:H com $E_g(T\&R)=1,69$ [eV]

A Figura 2-15 foi retirada de um artigo de Ferlauto [16][17] e serve para comparar com os valores obtidos na Figura 2-14.

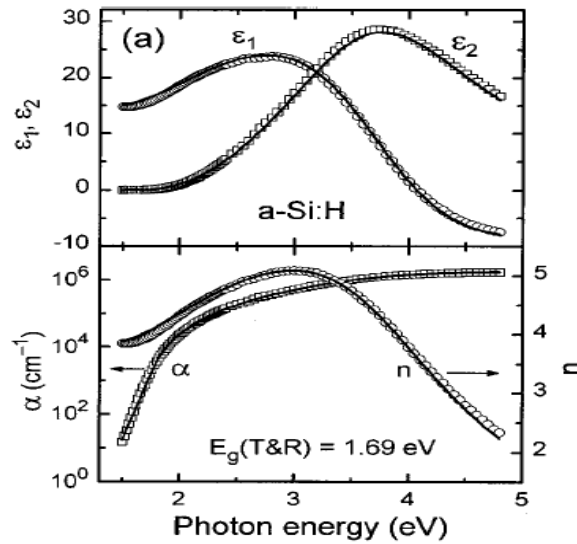


Figura 2-15 – Valores de ϵ_1 , ϵ_2 , n e α em função da energia dos fótons [16][17]

Na Figura 2-16 e na Figura 2-17 encontram-se as variações das grandezas dos gráficos da Figura 2-14, mas agora com $n(E)$ e $\alpha(E)$ para uma hipotética qualidade óptima de ligas baseadas em a-Si:H para valores $E_g(\text{T\&R}) = \{1,4; 1,6; 1,8; 2,1\}$ [eV]. Estes valores são obtidos a partir das expressões analíticas (2.17)-(2.43) com a aplicação dos coeficientes da Tabela 2-2.

Os parâmetros ópticos estão relacionados com as funções ópticas, sendo de grande importância na concepção de dispositivos fotovoltaicos e estão directamente relacionados com as ligas de materiais a utilizar.

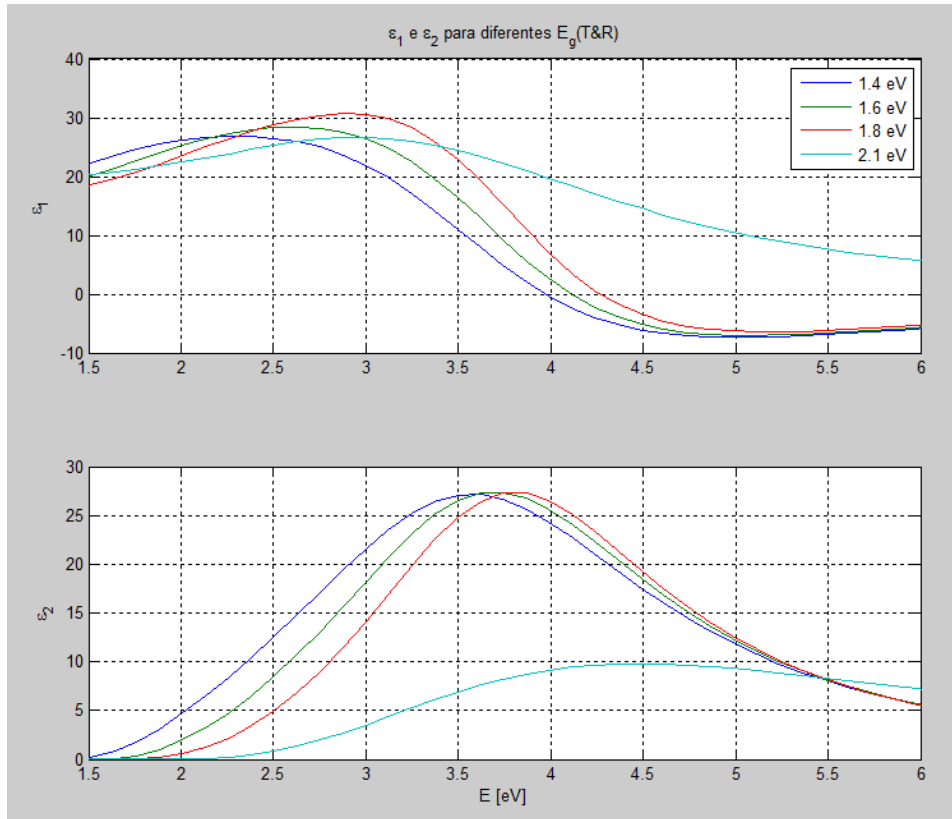


Figura 2-16 - Variações de $\epsilon_1(E)$ e $\epsilon_2(E)$ para diferentes $E_g(T\&R)$

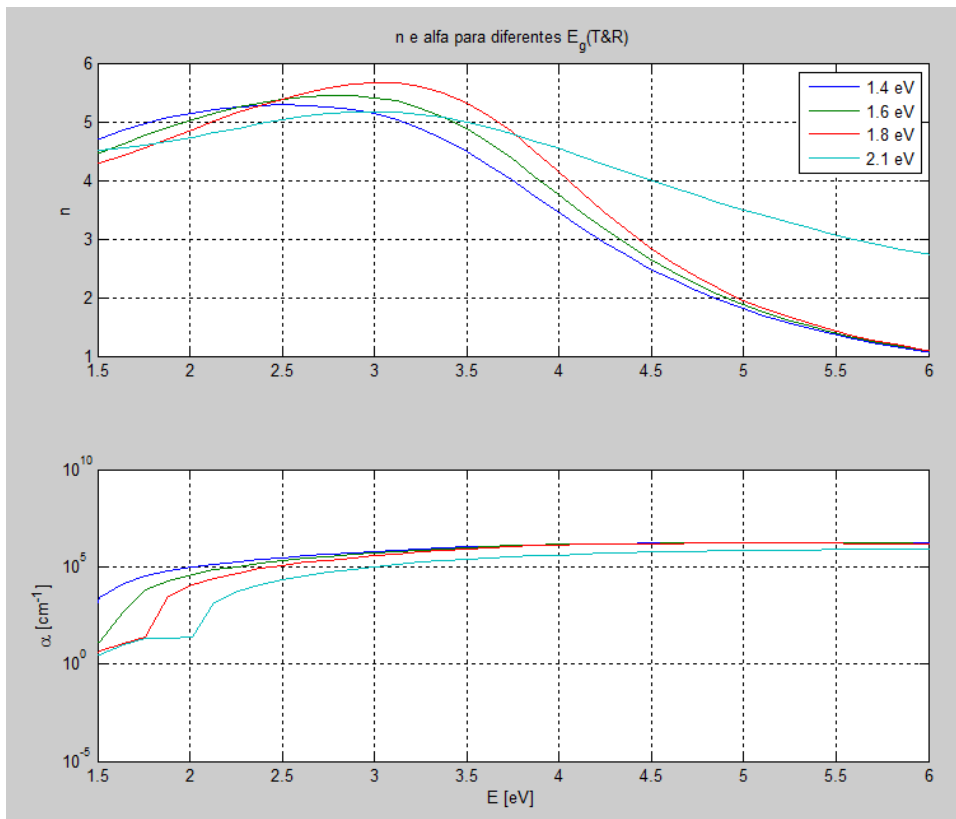


Figura 2-17 - Variações de $n(E)$ e $\alpha(E)$ para diferentes $E_g(T\&R)$

Capítulo 3 - Conceitos Introdutórios de Plasmónica

Neste capítulo serão introduzidas as equações de Maxwell como base ao estudo da Plasmónica e de forma a chegar ao Modelo de Drude. Para uma melhor percepção destes conceitos e tendo por base a análise de dados obtidos experimentalmente [18] de forma a obter a função dieléctrica do gás de electrões livres (Modelo de Drude) de cada um dos metais, foi feito um estudo para três metais nobres (cobre, prata e ouro). Deste estudo foi possível determinar a constante de propagação de cada um desses metais em *interfaces* com o ar e com a sílica. A **constante de propagação (β)** é o vector de onda com componente na direcção de propagação, para uma frequência angular ω e para constantes dieléctricas de dois materiais.

Por fim será vista a **polarizabilidade (α_p)**, para cada um dos referidas *interfaces*, tratando-se da capacidade de mudar a distribuição electrónica, de uma nuvem de electrões, em resposta a um campo eléctrico externo.

3.1. As equações de Maxwell na matéria

Tendo por base as equações de Maxwell, na sua forma diferencial, é possível chegar às equações que relacionam os quatro campos: o deslocamento dieléctrico (**D**), o campo eléctrico (**E**), o campo magnético (**H**) e o campo de indução magnética (**B**). Nestas relações entram a **densidade de carga externa (ρ_{ext})** e a densidade de corrente eléctrica externa (J_{ext}). Os caracteres a bold simbolizam vectores enquanto que os outros representam grandezas escalares [19]:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{ext} \quad (3.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (3.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (3.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_{ext} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (3.4)$$

As equações (3.1) e (3.2) mostram que ρ_{ext} é a fonte do deslocamento eléctrico e que não existem monopólos magnéticos, respectivamente. As equações (3.3) e (3.4) refletem as variações do campo magnético e eléctrico com o tempo, mostrando também que o campo magnético é criado por uma densidade de corrente externa.

As relações entre estas grandezas são feitas via a polarização (**P**), a magnetização (**M**), a **permissividade eléctrica no vazio (ϵ_0)** e a **permeabilidade magnética no vazio (μ_0)** e relacionam-se pelas seguintes equações de ligação:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (3.5)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{M} \quad (3.6)$$

Em que o \mathbf{M} representa a resposta magnética e o \mathbf{P} descreve o momento de dipolo eléctrico por unidade de volume dentro do material, causado pelo alinhamento dos dipolos microscópicos com o campo eléctrico. Destas equações, (3.5) e (3.6), pode-se constatar que o deslocamento dieléctrico é dado pela soma do campo eléctrico com a polarização e a densidade de fluxo magnético é obtida pela soma do campo magnético com a magnetização.

O operador *Nabla* (∇) em coordenadas cartesianas é igual a $(\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$.

Quando analisada a propagação da luz no vácuo, verifica-se que $P=0$, $M=0$, $\rho=0$ e $j=0$ pelo que se obtém nesta situação, a seguinte relação:

$$\frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{1}{\varepsilon_0 \mu_0}} = c \quad (3.7)$$

com $k_0 = |k_0| = 2\pi/\lambda_0$, em que ω é a frequência angular, k_0 o vector de onda da onda de propagação em vácuo, c é a velocidade da luz no vácuo e λ_0 é o comprimento de onda no vácuo.

Quando a propagação da luz existe no vazio, assume-se $M=0$ e $\mu_r=1$ [19]. Com base nas equações anteriores, tem-se:

$$\mathbf{J} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \quad (3.8)$$

resultando ainda as equações seguintes de óptica linear:

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon_0 \varepsilon(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \quad (3.9)$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{k}, \omega) = \sigma(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \quad (3.10)$$

em que o \mathbf{J} é a densidade de corrente que inclui os efeitos de polarização (absorve os campos externos e induzidos), k é o vector de onda, σ é a condutividade e ε a constante dieléctrica (ou permitividade relativa), obtém-se a seguinte expressão para $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$:

$$\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) = 1 + \frac{i\sigma(\mathbf{k}, \omega)}{\varepsilon_0 \omega} \quad (3.11)$$

A relação de ω com k , nesta situação, vem:

$$\frac{c^2 k^2}{\omega^2} = \varepsilon(\omega) \quad (3.12)$$

podendo ser representada por:

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon(\omega)} = \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{\varepsilon(\omega)} = k_0 \sqrt{\varepsilon(\omega)} \quad (3.13)$$

Na interacção da luz com os metais (materiais isotrópicos que não apresentam propriedades de birrefringência) a equação (3.11) pode ser simplificada para $\varepsilon(\omega)$, com $\mathbf{k}=0$. Esta simplificação é válida desde que o comprimento de onda λ no material seja significativamente maior que as dimensões características envolvidas, tais como a dimensão da partícula ou o percurso médio dos electrões livres. Assim,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (3.14)$$

$$\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega) \quad (3.15)$$

sendo que ε pode ser experimentalmente obtido pelo estudo da reflectividade e pela determinação do índice de refração complexo $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$ do meio e que é definido por $\tilde{n}(\omega) = \sqrt{\varepsilon}$.

A parte imaginária de $\varepsilon(\omega)$, ε_2 , determina a quantidade de absorção no interior do meio. Quando $|\varepsilon_1| \gg |\varepsilon_2|$ a parte real de n quantifica a redução da velocidade de fase das ondas de propagação devido à polarização do material.

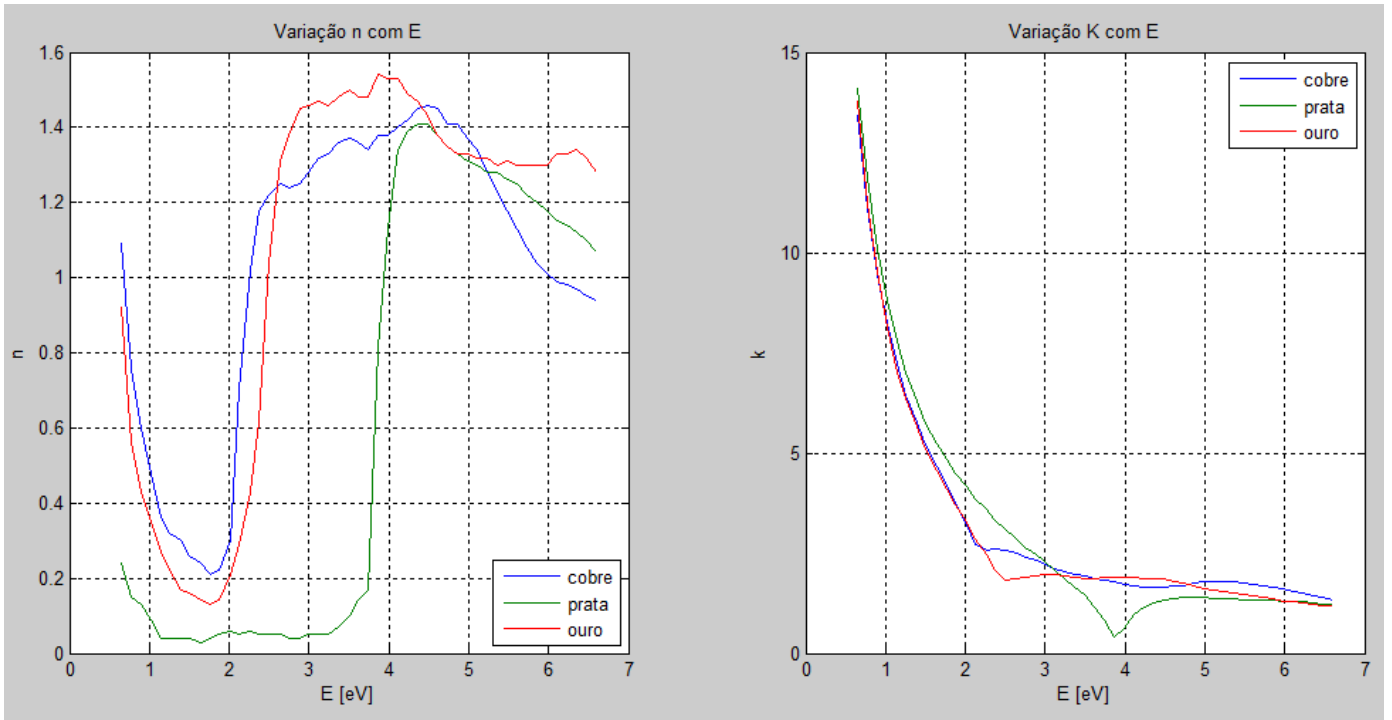
3.2. Modelo de Drude - $\varepsilon(\omega)$

Num trabalho apresentado em 1972 [18] foi possível determinar experimentalmente as constantes ópticas n e κ dos metais nobres (cobre, prata e ouro).

No Anexo C encontra-se uma tabela de resultados obtidos com os valores médios de \tilde{n} .

Na Figura 3-1 são representados esses valores experimentais de n e κ a variar com E , para cobre (Cu), prata (Ag) e ouro (Au).

No Anexo A mostra-se a Tabela 0-1 com a correspondência entre as grandezas λ , ω e E .


 Figura 3-1 – Valores experimentais coeficientes n e k metais nobres em função de E

Ainda tendo por base os valores de n e k , foram calculados os valores de ϵ_1 e ϵ_2 e traçaram-se os gráficos da Figura 3-2 para cada um dos metais.

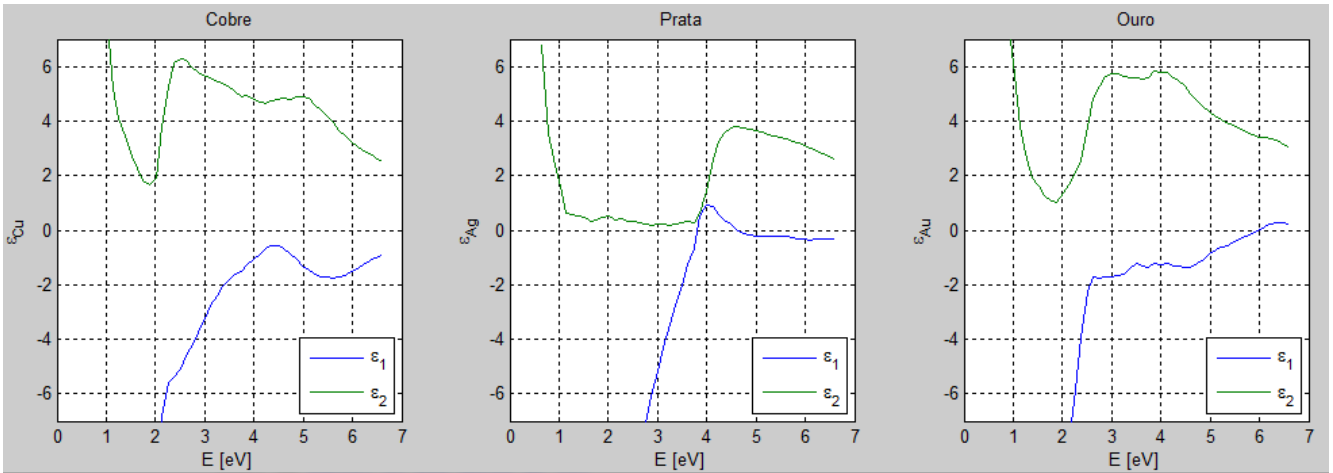
Quando é aplicado um campo electromagnético a um gás de electrões livres, estes oscilam e o seu movimento é amortecido através de colisões que ocorrem com uma **frequência de colisão característica** (γ) que é expressa por $\gamma = 1/\tau$, em que τ é o **tempo de relaxação do gás de electrões livres** e que tipicamente é da ordem de 10^{-14} s, o que faz com que γ seja da ordem dos 100 THz.

Considerando a equação de movimento dos electrões num mar de plasma e que m é a **massa óptica efetiva de cada electrão**, obtém-se as seguintes relações:

$$\mathbf{P} = -\frac{ne^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)}\mathbf{E} \quad (3.16)$$

$$\mathbf{D} = \epsilon_0\left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}\right)\mathbf{E} \quad (3.17)$$

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \quad (3.18)$$


 Figura 3-2 - Gráficos componentes real ϵ_1 e imaginária ϵ_2 , de cada metal, a variar com E

onde ω_p^2 é a frequência do plasma do gás de electrões livres, n é a densidade de electrões de condução, m a sua massa óptica efectiva. Podemos assim chegar à **função dielétrica do gás de electrões livres (Modelo de Drude)**:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (3.19)$$

As componentes real e imaginária desta função são:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3.20)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2\tau}{\omega(1 + \omega^2\tau^2)} \quad (3.21)$$

em que τ é o tempo de relaxamento.

Considerando,

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m_0} \quad (3.22)$$

e os valores da Tabela 3-1, obtidos experimentalmente [18], pretendeu-se verificar que $\epsilon_1(\omega) \approx \epsilon_1(n, k)$ e $\epsilon_2(\omega) \approx \epsilon_2(n, k)$. Para esta determinação utilizou-se a função de *fitting* do *MatLab*, tendo sido observadas curvas muito aproximadas dos valores obtidos experimentalmente, principalmente para ϵ_1 , mas não foi possível determinar o valor de N (**densidade de electrões**) utilizado. Para esta tentativa de determinação do valor de N foram utilizados os diversos algoritmos disponíveis na função de *fitting* do *MatLab*.

Tabela 3-1 - massas ópticas (m_0) e tempos de relaxação (τ) para o Cu, Ag e Au

	m_0 (massa óptica do electrão)	τ [s]
Cobre (Cu)	$(1.49 \pm 0.06) m$	$(6.9 \pm 0.7) \times 10^{-15}$
Prata (Ag)	$(0.96 \pm 0.04) m$	$(31 \pm 12) \times 10^{-15}$
Ouro (Au)	$(0.99 \pm 0.04) m$	$(9.3 \pm 0.9) \times 10^{-15}$

Como não foi possível determinar o valor do parâmetro N, atribuíram-se os seguintes valores, arbitrários, para cada um dos metais em análise:

$$N_{Cu} = 8.47 \times 10^{28} \text{ [electrões/m}^3\text{]}$$

$$N_{Ag} = 5.86 \times 10^{28} \text{ [electrões/m}^3\text{]}$$

$$N_{Au} = 5.90 \times 10^{28} \text{ [electrões/m}^3\text{]}$$

Assim, considerando estes valores foi possível traçar a variação da função de Drude (equações (3.19)-(3.21)) de cada metal com E. Na Figura 3-3 estão representadas as curvas de ϵ_1 e ϵ_2 para cada um dos metais e dada a diferença de dimensão dos valores representa-se na Figura 3-4 apenas a curva de ϵ_2 .

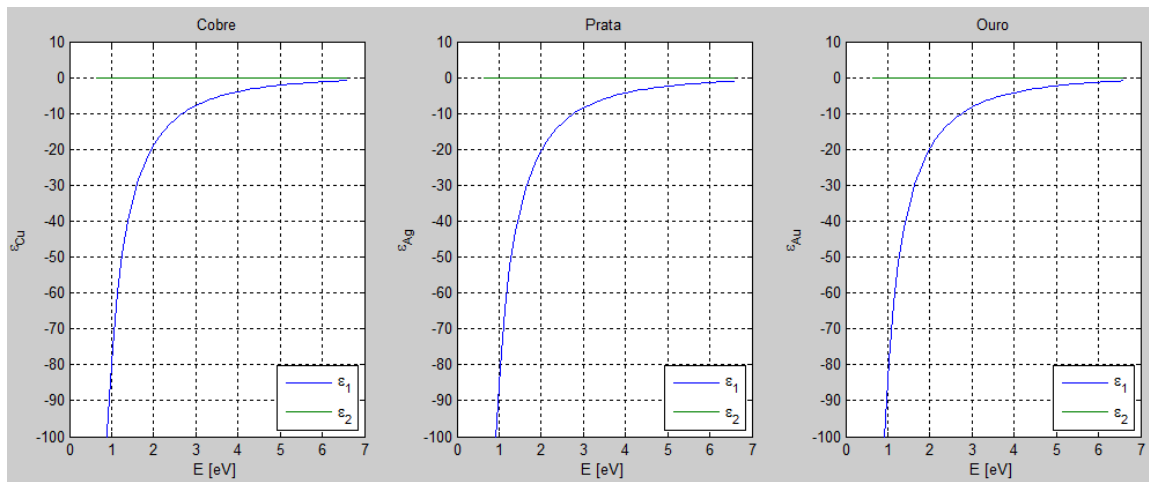


Figura 3-3 - Variação ϵ_1 e ϵ_2 do metal com E (Drude)

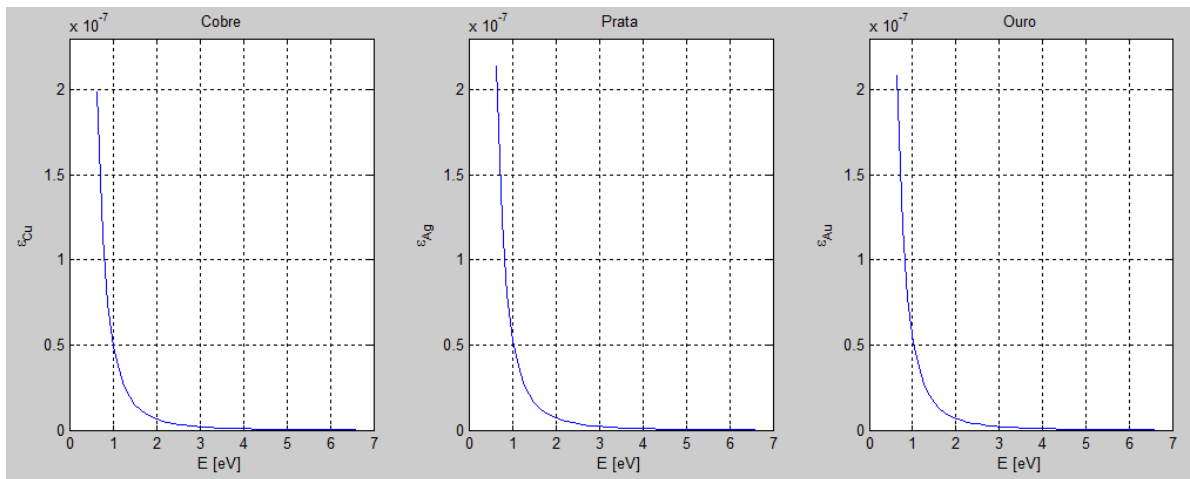


Figura 3-4 - Variação ϵ_2 do metal com E (Drude)

3.3. Constante de Propagação – β

Da mesma forma que as ondas de luz viajam pelo espaço em pacotes discretos, quantificados em unidades, ou partículas, conhecidas como fótons, a energia nas ondas de um plasma - um gás eletricamente carregado - é quantificado em partículas chamadas *plasmons*. O *plasmon* é uma quase-partícula que resulta das oscilações colectivas da densidade de gás de electrões livres e que acoplados com os fótons criam uma outra quase-partícula conhecida por *plasma polariton*. O termo *plasmon* nasceu da junção de plasma e fóton.

Quando estes se deslocam ao longo de superfícies metálicas são chamados *plasmons de superfície* (ω_{sp}).

Quando os fótons excitam essas oscilações coletivas de electrões numa *interface* entre uma superfície metálica e outra isolante podem formar uma outra quase-partícula chamada *polariton* (SPP - *Surface Plasmon Polariton*). São esses *polaritons* que desempenham um papel essencial nas propriedades ópticas dos metais e são utilizados para manipular a luz em nanoescala.

De forma a ser melhor entendido o modo SPP, considere-se que os componentes de campo se encontram numa estrutura simples com duas camadas “semi-infinitas”, uma de metal e outra de semiconductor, conforme esquematizado na Figura 3-5, designando-se por $\epsilon_m(\omega)$ a função dielétrica do metal e por ϵ_d a constante dielétrica do dielétrico na interface. Para meios homogéneos a solução das equações de Maxwell são ondas planas na forma

$$E(x, z, t) = E_0 e^{i(k_x x - k_z z - \omega t)} \quad (3.23)$$

$$H(x, z, t) = H_0 e^{i(k_x x - k_z z - \omega t)} \quad (3.24)$$

onde o plano xz é a direcção de propagação, k_x e k_z são as componentes dos vectores de propagação nas direcções x e z, para a frequência angular ω .

Obtém-se a relação SPP, onde k_0 é o vector de onda da onda de propagação no vazio

$$\beta = k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \quad (3.25)$$

Em condições de ressonância, onde $\epsilon_m \approx -\epsilon_d$, os modos são extremamente confinados com vectores de onda grande e os seus comprimentos de propagação são muito curtos, portanto a posição onde ocorre a ressonância depende das propriedades ópticas do metal e do semiconductor, sendo a escolha adequada dos materiais e a espessura dos mesmos que permitirá que a quantidade de luz confinada seja adaptada para uma utilização mais eficiente.



Figura 3-5 - Esquema de uma *interface* entre um metal e um dielétrico

Sendo que a frequência dos SPP aproxima-se à frequência característica de *plasmon* de superfície (ω_{sp}), ao ser inserida a equação (3.19) na equação (3.25) resulta a expressão:

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_d}} \tag{3.26}$$

As seguintes figuras têm os gráficos que representam as curvas de variação de ω em função de $Re(\beta)$ e que devido ao amortecimento, o vector de onda dos SPP na fronteira aproxima-se de um limite finito à frequência do *plasmon* de superfície.

Para a simulação, utilizaram-se os valores de $\epsilon_d=1$ para a *interface* ar e $\epsilon_d=3,8$ para a *interface* sílica.

Na Figura 3-6 encontra-se representada a simulação da relação de dispersão da propagação dos SPP numa *interface* de cobre/ar e numa *interface* cobre/sílica.

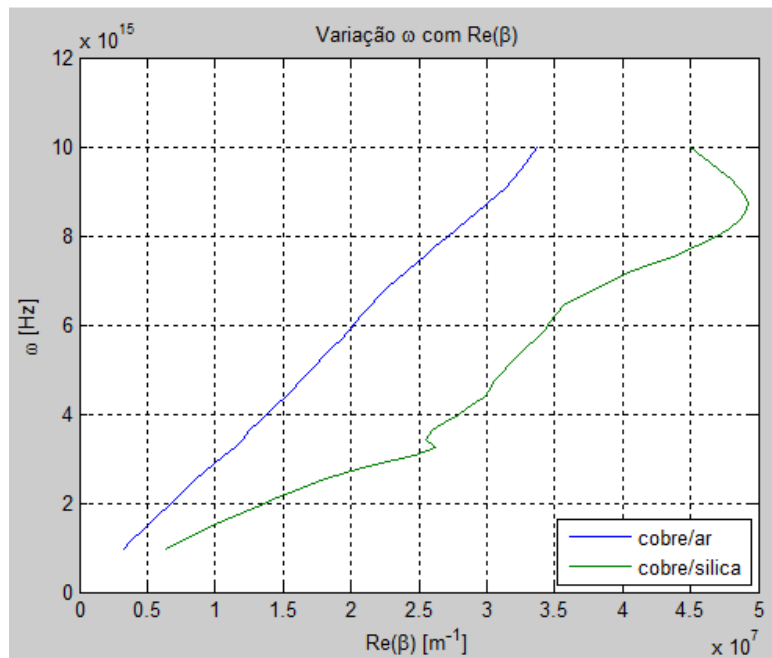


Figura 3-6 - Variação de ω com $Re(\beta)$ - cobre

Na Figura 3-7 encontra-se representada a simulação da relação de dispersão da propagação dos SPP numa *interface* de prata/ar e numa *interface* prata/sílica.

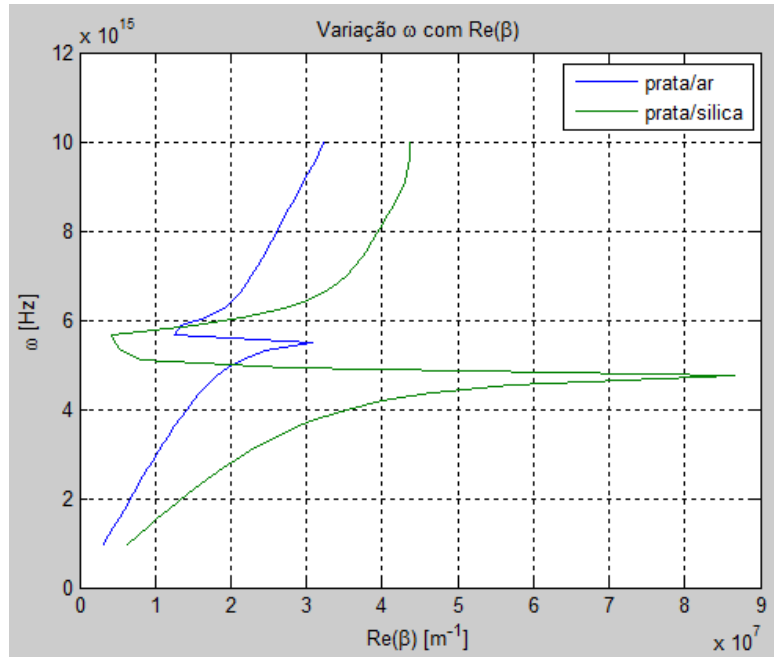


Figura 3-7 - Variação de ω com $\text{Re}(\beta)$ - prata

Na Figura 3-8 encontra-se representada a simulação da relação de dispersão da propagação dos SPP numa *interface* de ouro/ar e numa *interface* ouro/silica.

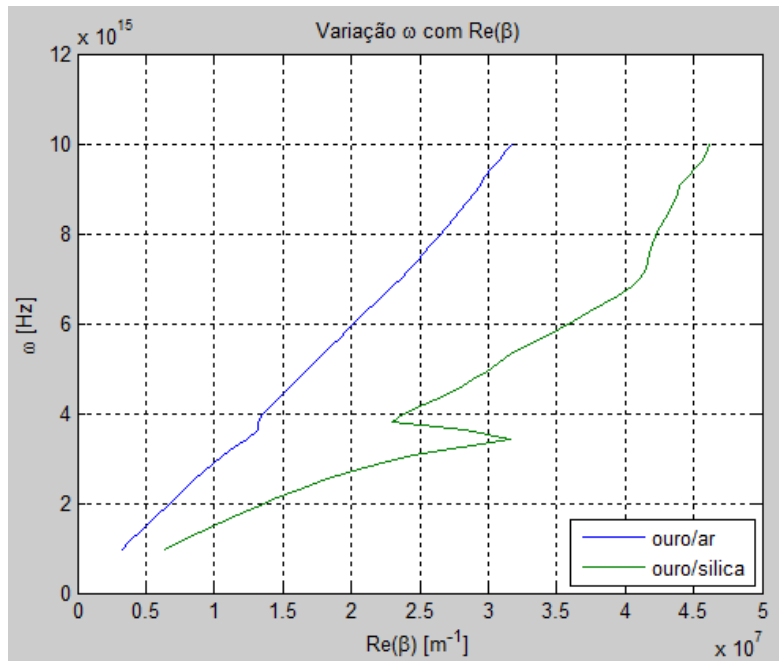


Figura 3-8 - Variação de ω com $\text{Re}(\beta)$ - ouro

3.4. Plasmons de superfície localizados

Os **plasmons de superfície localizados** são excitações electromagnéticas propagadas na *interface* entre um dieléctrico e um condutor, confinado na direcção perpendicular. Estas ondas electromagnéticas de superfície surgem através do acoplamento dos campos electromagnéticos para oscilações de electrões do plasma do condutor.

Estes modos aparecem naturalmente quando existe um pequeno espalhamento provocado em nanopartículas condutoras submetidas a um campo electromagnético oscilante de sub-comprimento de onda. A superfície curva da nanopartícula exerce uma força restauradora efectiva na condução dos electrões, o que poderá provocar o aparecimento de ressonância, conduzindo à amplificação de campo tanto no interior como na zona de campo próximo do lado de fora da partícula. A este fenómeno chama-se ressonância de *plasmon* de superfície localizada ou pequena ressonância de *plasmon* localizada. Outra consequência da superfície curva é que as ressonâncias de *plasmon* são excitadas por luz de iluminação directa, em contraste com a SPP de propagação.

Polarizabilidade – α_p

A **polarizabilidade** (*polarizability*) – α_p – é a capacidade de mudar a distribuição electrónica, de uma nuvem de electrões, em resposta a um campo eléctrico externo.

$$\mathbf{P} = \alpha_p \mathbf{E} \quad (3.27)$$

Para nanopartículas esféricas colocadas num semiconductor com permitividade ϵ_d , a polarizabilidade é calculada por

$$\alpha_p = 4\pi r^3 \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} \quad (3.28)$$

onde r é o raio da nanopartícula e ϵ_m é a permitividade do metal. **Quando $\epsilon_m \approx -2\epsilon_d$ a polarizabilidade é máxima e a partícula mostra uma ressonância de superfície plasmon dipolar.**

Os gráficos da Figura 3-9 mostram a variação do valor absoluto e de fase de α com E , de uma interface com metal e com ar, com uma partícula de 100 [nm].

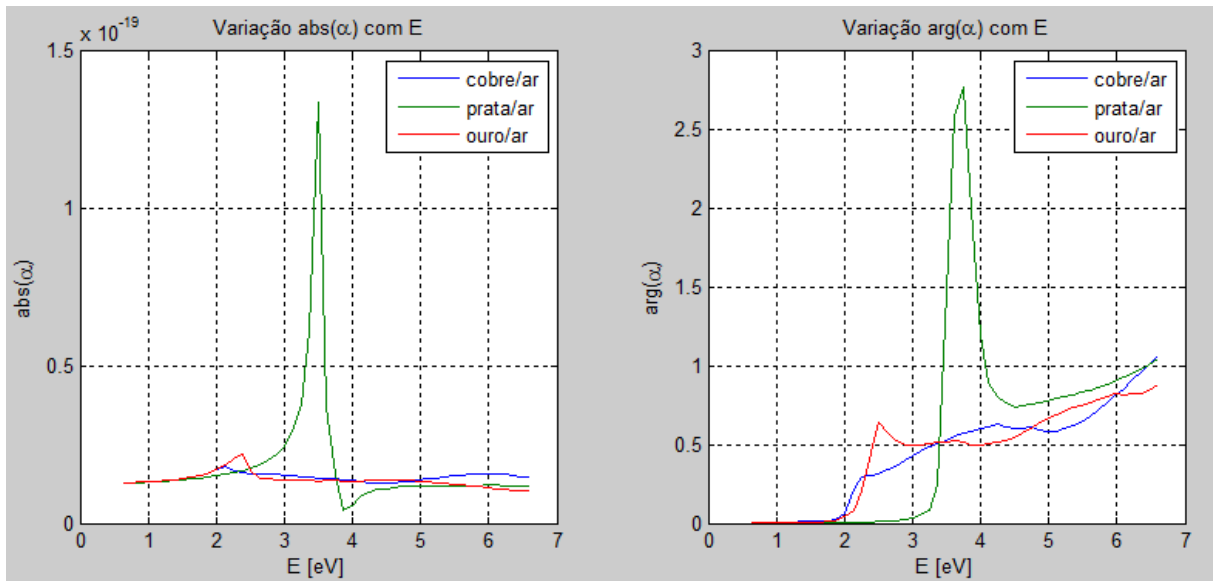


Figura 3-9 - Variação do valor absoluto e de fase de α_p com E, de uma interface com metal e com ar

Os gráficos da Figura 3-10 mostram a variação do valor absoluto e de fase de α_p com E, de uma *interface* com metal e com sílica.

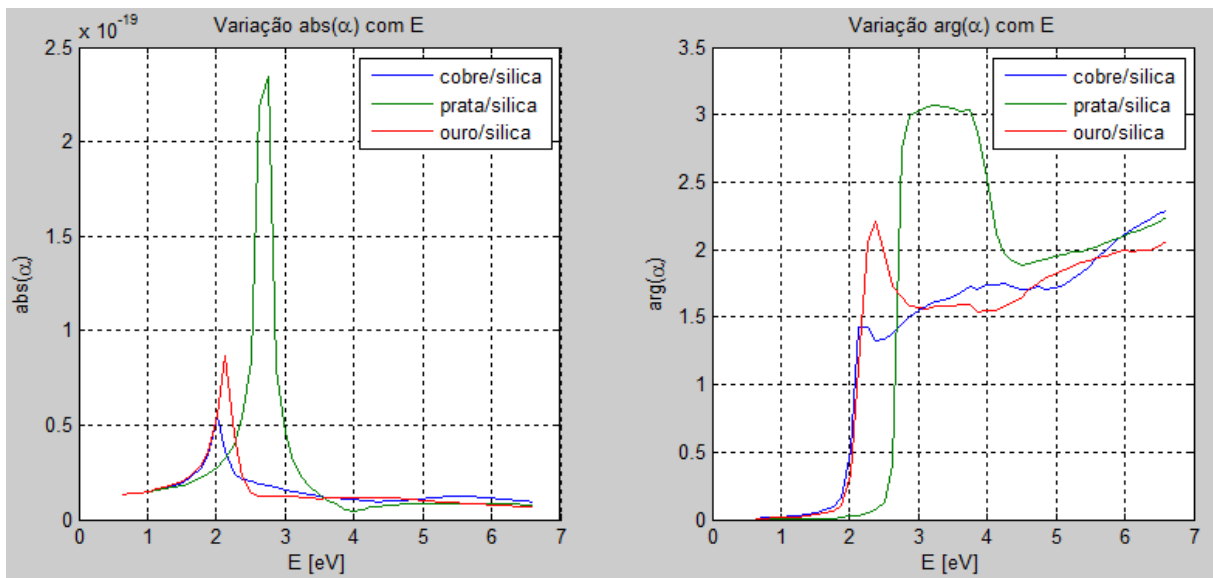


Figura 3-10 - Variação do valor absoluto e de fase de α_p com E, de uma interface com metal e com sílica

Capítulo 4 - Efeitos Plasmónicos no a-Si:H e a-SiC:H

Nesta fase pretende-se aplicar os conceitos abordados no “Capítulo 2 - Células Solares” e no “Capítulo 3 - Conceitos Introdutórios de Plasmónica”.

No “Capítulo 3 - Conceitos Introdutórios de Plasmónica” foram estudados os efeitos ópticos em metais (cobre, prata e ouro) cujas suas propriedades ópticas são as indicadas (máxima absorção) quando aplicados em nanopartículas na plasmónica de células solares constituídas por silício.

A mesma análise é agora efectuada, com esses metais, mas para semicondutores constituídos por a-Si:H ou a-SiC:H.

4.1. Partículas de cobre, prata e ouro em células solares de a-Si:H e a-SiC:H

De forma a podermos perceber o comportamento de nanopartículas dos metais cobre, prata e ouro em células solares de a-Si:H ou a-SiC:H e tendo por base as equações do “Capítulo 2 - Células Solares” e do “Capítulo 3 - Conceitos Introdutórios de Plasmónica” fez-se a simulação, em MatLab, de forma a obter os gráficos com a variação de ω em função de $\text{Re}(\beta)$.

Na Figura 4-1 encontram-se representadas as curvas da relação de dispersão da propagação SPP em *interface* cobre/ar, cobre/silica, cobre/a-Si:H e cobre/a-SiC:H.

O ϵ do a-Si:H, aqui usado, é o mesmo que foi apresentado nas expressões (2.17), (2.18) e (2.20).

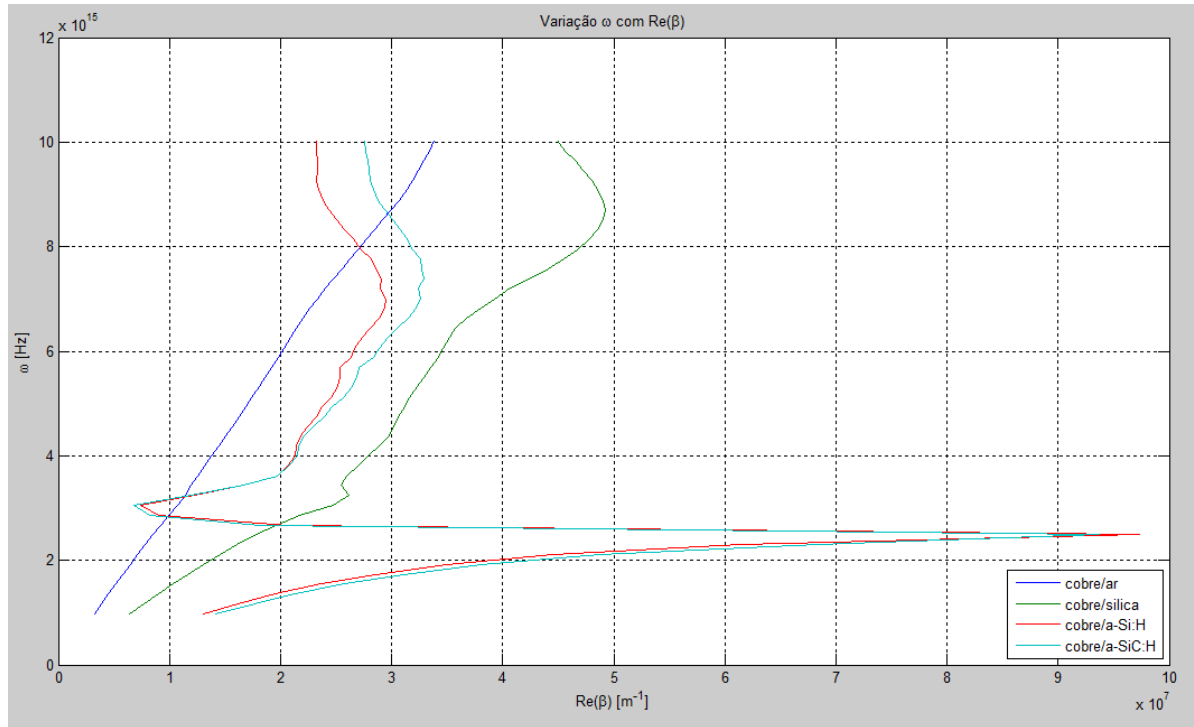


Figura 4-1 - Curvas da relação de dispersão da propagação SPP em *interface* cobre/ar, cobre/silica, cobre/a-Si:H e cobre/a-SiC:H

Na Figura 4-2 encontram-se representadas as curvas da relação de dispersão da propagação SPP em *interface* prata/ar, prata/silica, prata/a-Si:H e prata/a-SiC:H.

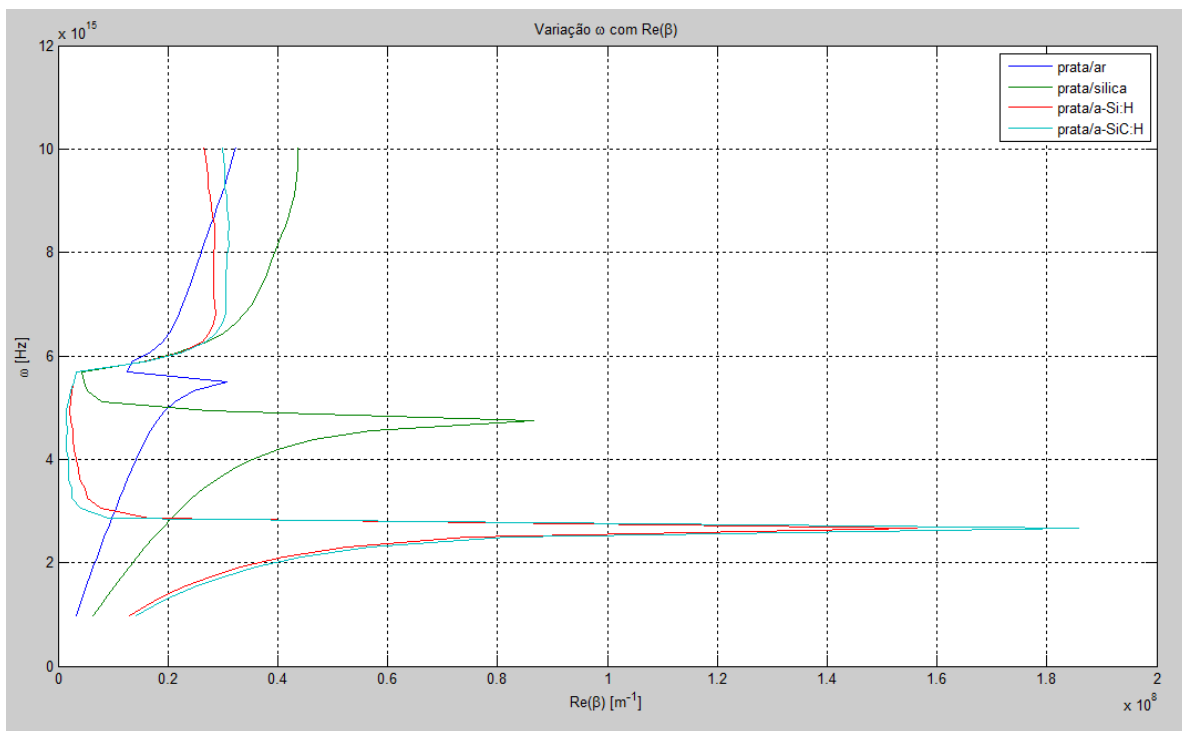


Figura 4-2 - Curvas da relação de dispersão da propagação SPP em *interface* prata/ar, prata/silica, prata/a-Si:H e prata/a-SiC:H

Na Figura 4-3 encontram-se representadas as curvas da relação de dispersão da propagação SPP em *interface* ouro/ar, ouro/silica, ouro/a-Si:H e ouro/a-SiC:H.

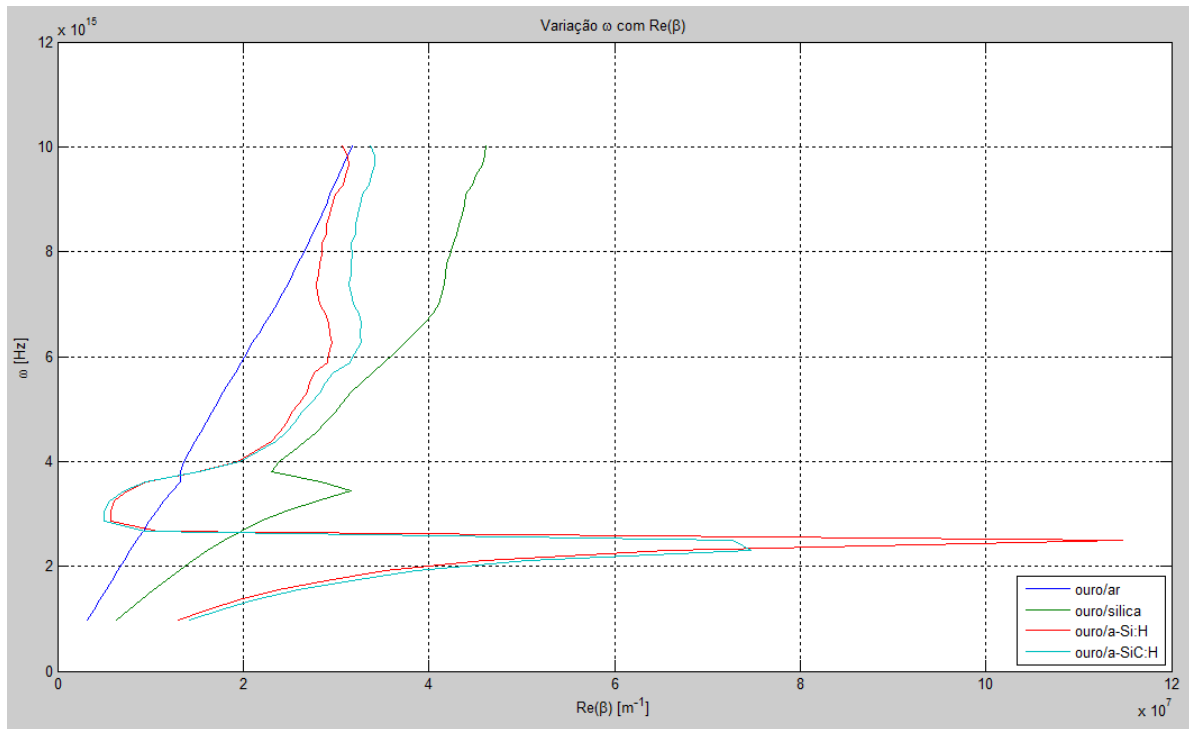


Figura 4-3 - Curvas da relação de dispersão da propagação SPP em *interface* ouro/ar, ouro/silica, ouro/a-Si:H e ouro/a-SiC:H

Pela análise das Figura 4-1 - Figura 4-3 verifica-se os valores máximos são um pico com valores significativamente superior com a situação metal/a-Si:H ou com a situação metal/a-SiC:H.

De seguida fez-se a simulação da polarizabilidade α_p para a situação de termos nanopartículas esféricas colocadas num semiconductor com permissividade ϵ_d .

Os gráficos da Figura 4-4 mostram a variação do valor absoluto e de fase de α com E, de uma *interface* metal/a-Si:H, com uma nanopartícula de 10 [nm].

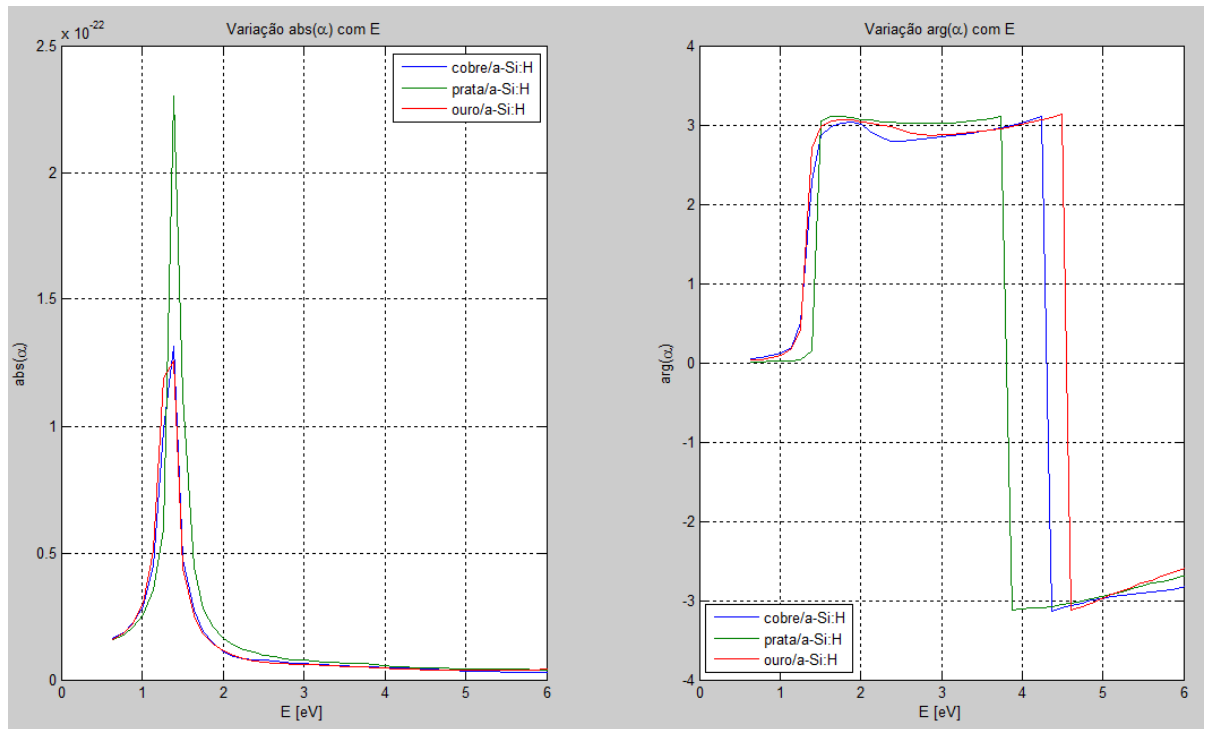


Figura 4-4 - Variação valor absoluto e fase de α com E, de uma *interface* metal/a-Si:H

Os gráficos da Figura 4-5 mostram a variação do valor absoluto e de fase de α com E, de uma *interface* metal/a-SiC:H.

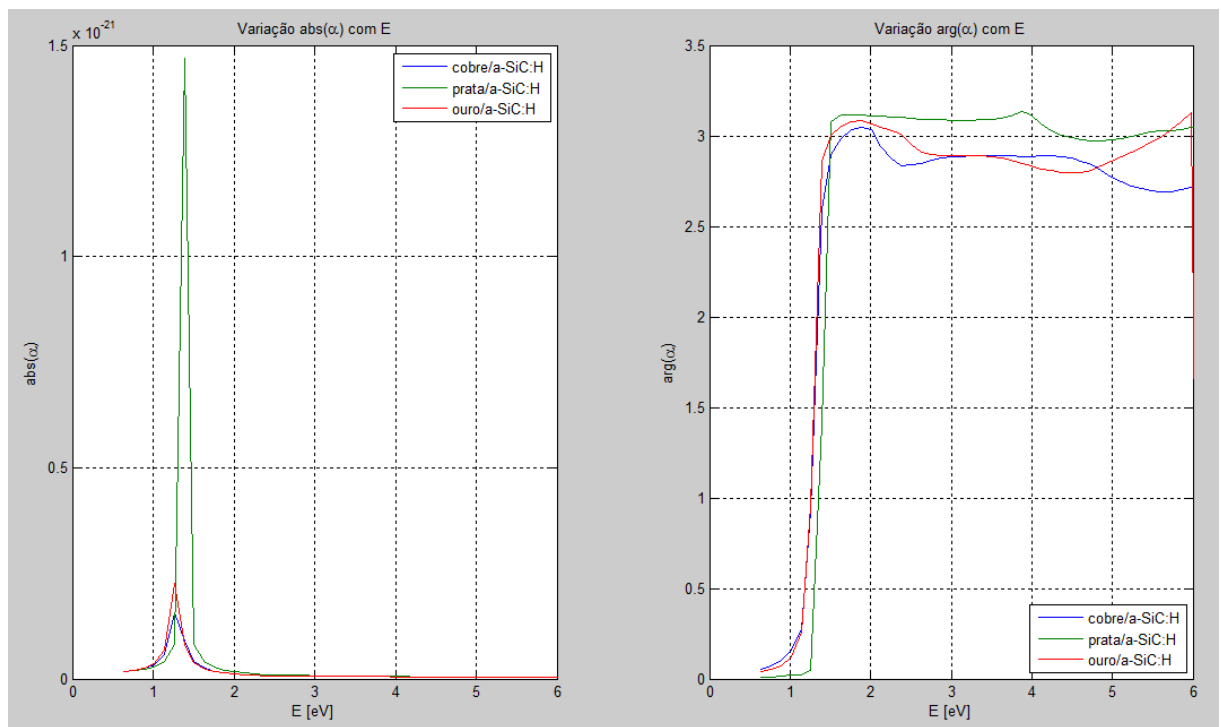


Figura 4-5 - Variação valor absoluto e fase de α com E, de uma *interface* metal/a-SiC:H

Os semicondutores a-Si:H e a-SiC:H apresentam a absorção máxima na banda entre os 1,8 e os 2,1 eV.

Pela análise dos gráficos da Figura 4-4 e da Figura 4-5 pode-se concluir que as absorções máximas destas *interfaces* (cobre, prata ou ouro com a-Si:H ou a-SiC:H) encontram-se entre os 1,2 e os 1,5 eV, ou seja, encontram-se fora da banda ótima para a máxima absorção.

4.2. Partículas de alumínio, magnésio e índio em células solares de a-Si:H e a-SiC:H

Com a obtenção dos resultados anteriores que não eram os pretendidos, partimos para a pesquisa de metais que possam, em conjunto com os semicondutores a-Si:H e a-SiC:H, criar *interfaces* em que se obtenham valores de absorção máxima (na banda entre os 1,8 e os 2,1 eV), no intervalo de absorção λ .

Conforme foi descrito, no “Capítulo 3 - Conceitos Introdutórios de Plasmônica”, quando se têm nanopartículas esféricas com permitividade ϵ_m colocadas num semicondutor com permitividade ϵ_d , a polarizabilidade é máxima e a partícula mostra uma ressonância de superfície plasmon dipolar quando $\epsilon_m \approx -2\epsilon_d$.

Posto isto, fomos ver as propriedades ópticas [20] dos seguintes metais:

Prata (Ag)	Érbio (Er)	Molibdênio (Mo)	Samário (Sm)
Alumínio (Al)	Ferro (Fe)	Sódio (Na)	Estanho (Sn)
Ouro (Au)	Gadolínio (Gd)	Nióbio (Nb)	Tântalo (tantálio) (Ta)
Berílio (Be)	Nitreto de Háfnio (HfN)	Níquel (Ni)	Térbio (Tb)
Carbono (C)	Mercúrio (Hg)	Ósmio (Os)	Titânio (Ti)
Cério (Ce)	Índio (In)	Paládio (Pd)	Túlio (Tm)
Cobalto (Co)	Iridio (Ir)	Platina (Pt)	Vanádio (V)
Cromo (Cr)	Potássio (K)	Rênio (Re)	Tungstênio (W)
Césio (Cs)	Lítio (Li)	Ródio (Rh)	Itérbio (Yb)
Cobre (Cu)	Magnésio (Mg)	Rutênio (Ru)	Nitreto de Zircônio (ZrN)
Disprósio (Dy)	Manganês (Mn)	Antimônio (Sb)	

Com os valores de n e k [20], para valores de E [eV] entre 1,7 e 2,1, determinou-se $\text{Re}(\epsilon_m)$ para cada um destes metais.

De seguida calculou-se $\text{Re}(\epsilon_m)+2\text{Re}(\epsilon_d)$ para uma *interface* de cada um dos metais com a-Si:H ou a-SiC:H.

De forma a encontrar metais que mostrem uma ressonância de superfície plasmon dipolar entre os 1,7 e os 2,1 [eV] procurou-se *interfaces* que verificassem a condição $\text{Re}(\epsilon_m)+2\text{Re}(\epsilon_d)\approx 0$.

A Tabela 4-1 e a Figura 4-6 mostram que a condição não se verifica para *interfaces* de cobre, prata ou ouro com a-Si:H ou a-SiC:H.

E [eV]	Re(e_Cu)+2Re(e_aSiH)	Re(e_Cu)+2Re(e_aSiCH)	Re(e_Ag)+2Re(e_aSiH)	Re(e_Ag)+2Re(e_aSiCH)	Re(e_Au)+2Re(e_aSiH)	Re(e_Au)+2Re(e_aSiCH)
1,7	22,64908858	24,10526022	19,77856358	21,23473522	23,32865558	24,78482722
1,75	25,58928721	26,50978411				
1,8	28,19830738	28,889238	24,86143838	25,552369	30,14103838	30,831969
1,85	30,82931976	31,24760629				
1,9	33,39476382	33,59417081	29,61496782	29,81437481	36,92292382	37,12233081
2	38,6222904	38,67026909	34,0086674	34,05664609		
2,05	50,11753513	50,15424817				
2,1	43,47292279	43,58341996	37,76903979	37,87953696		

Tabela 4-1 – Verificação da existência de zeros para Cu, Ag e Au

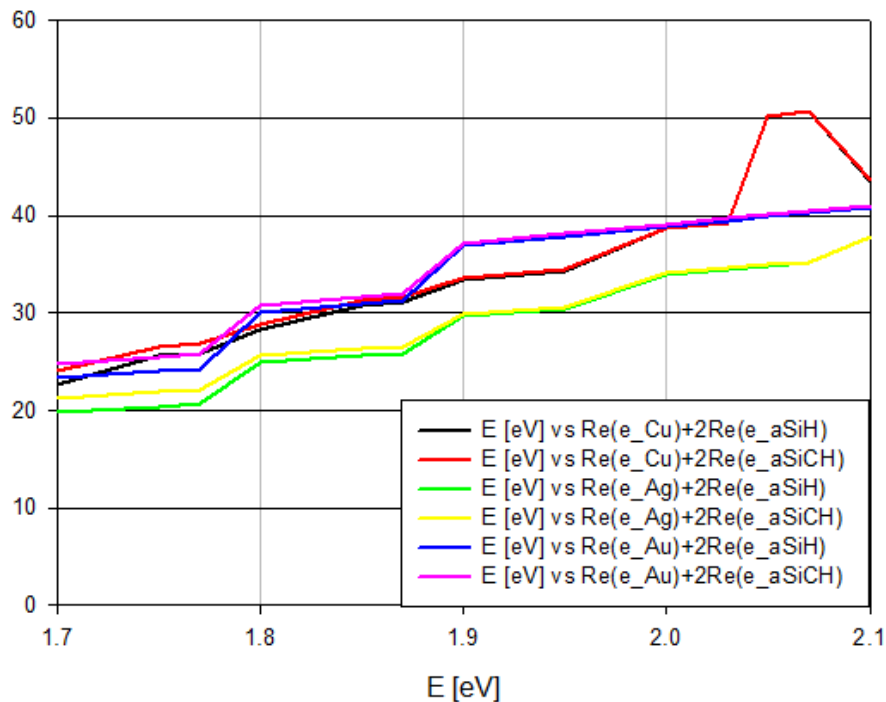


Figura 4-6 - Verificação da existência de zeros para Cu, Ag e Au

A Tabela 4-2 e o gráfico da Figura 4-7 mostram que a condição se verifica para *interfaces* de alumínio, magnésio ou índio com a-Si:H ou a-SiC:H.

No entanto, estas alterações de sinal verificam-se para valores diferentes de E. No alumínio entre 2,07 e 2,1 [eV], no magnésio entre 1,77 e 1,8 e no índio entre 1,75 e 1,77.

E [eV]	Re(e_Al)+2Re(e_aSiH)	Re(e_Al)+2Re(e_aSiCH)	Re(e_Mg)+2Re(e_aSiH)	Re(e_Mg)+2Re(e_aSiCH)	Re(e_In)+2Re(e_aSiH)	Re(e_In)+2Re(e_aSiCH)
1,7	-26,64104042	-25,18486878	-7,395293661	-5,939122023	7,369159579	8,825331217
1,75	-23,22290879	-22,30241189	-3,057426538	-2,136929641	-2,398908788	-1,478411891
1,77			-1,481488181	-0,63077839	10,93847764	11,78918743
1,8	-19,82106162	-19,130131	0,922733738	1,613664358	44,55543838	45,246369
1,85	-15,91740524	-15,49911871	4,900580849	5,318867382	45,68269476	46,10098129
1,87			6,468532877	6,790518295	46,13707276	46,45905818
1,9	-12,11443218	-11,91502519	8,791122259	8,990529254	18,25146782	18,45087481
1,95	-8,647522458	-8,555754138	12,57627795	12,66804627	47,94287754	48,03464586
2	-5,214493597	-5,166514913	16,2442304	16,29220909	14,1484064	14,19638509
2,03	-5,292711001	-5,244012637			49,6931812	49,7233673
2,05	-1,830164872	-1,793451825			50,11753513	50,15424817
2,07	-1,848020139	-1,810948916			25,97520792	26,03174655
2,1	1,349998786	1,460495955			51,14999879	51,26049596

Tabela 4-2 - Verificação da existência de zeros para Al, Mg e In

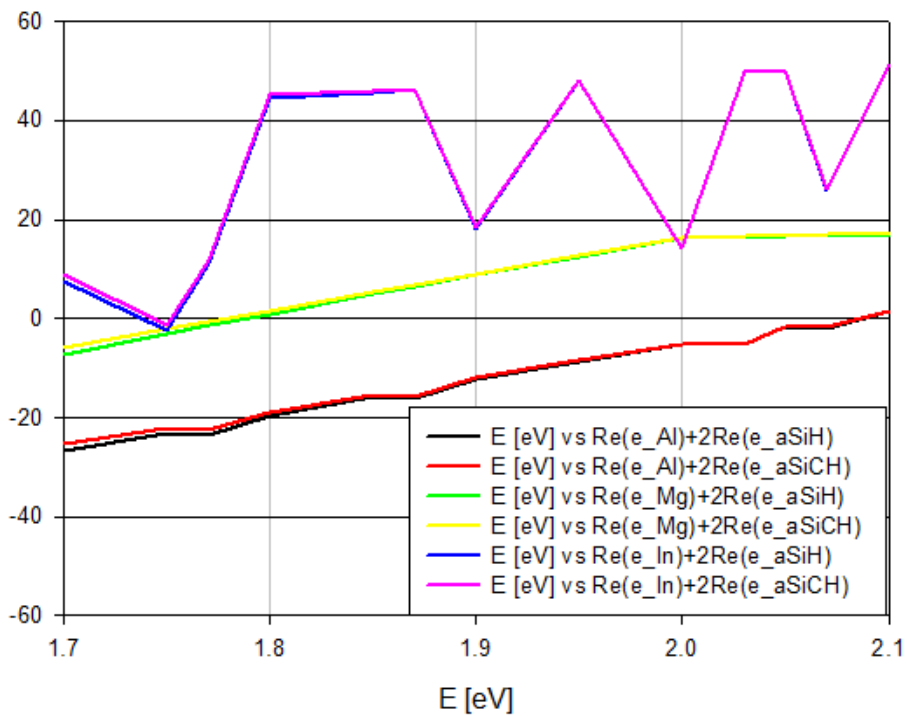


Figura 4-7 - Verificação da existência de zeros para Al, Mg e In

Na Figura 4-8 são representados os valores experimentais de n e κ [20] a variar com E , para alumínio (Al), magnésio (Mg) e índio (In).

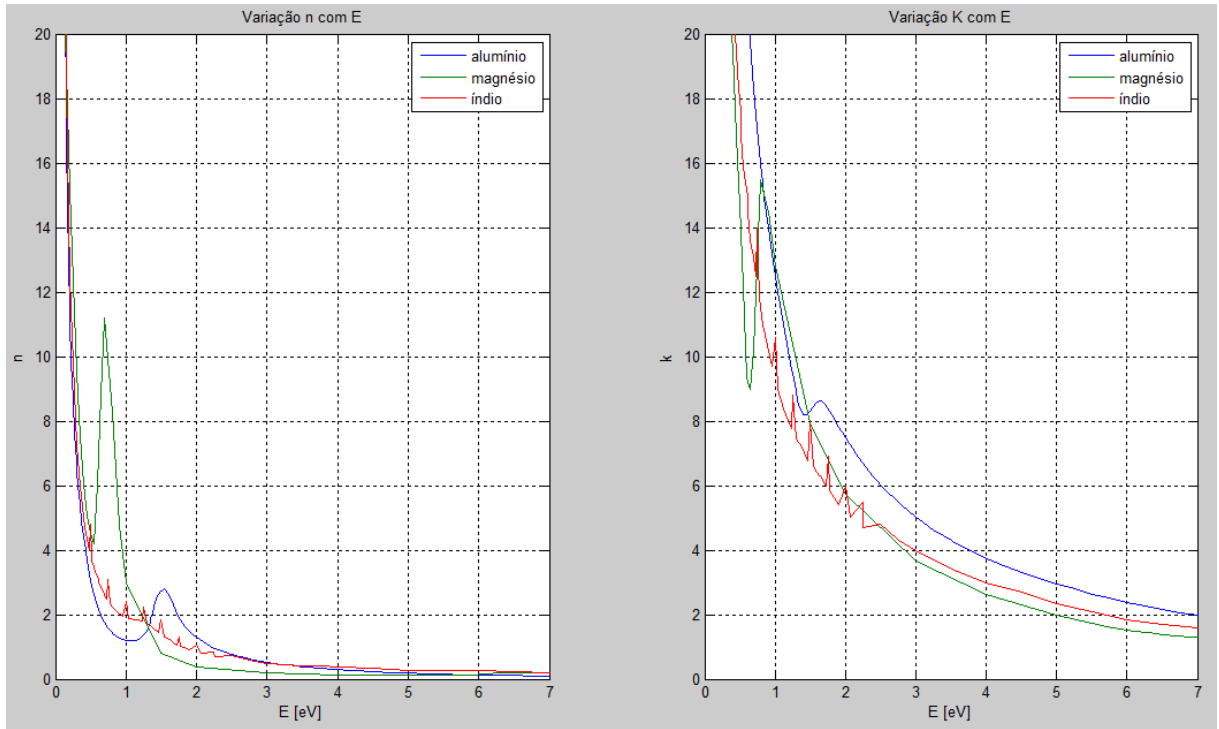


Figura 4-8 - Variação de n e k experimentais com E do Al, Mg e In

Tendo por base os valores de n e k, foram calculados os valores de ϵ_1 e ϵ_2 e traçaram-se os gráficos da Figura 4-9 para cada um dos metais.

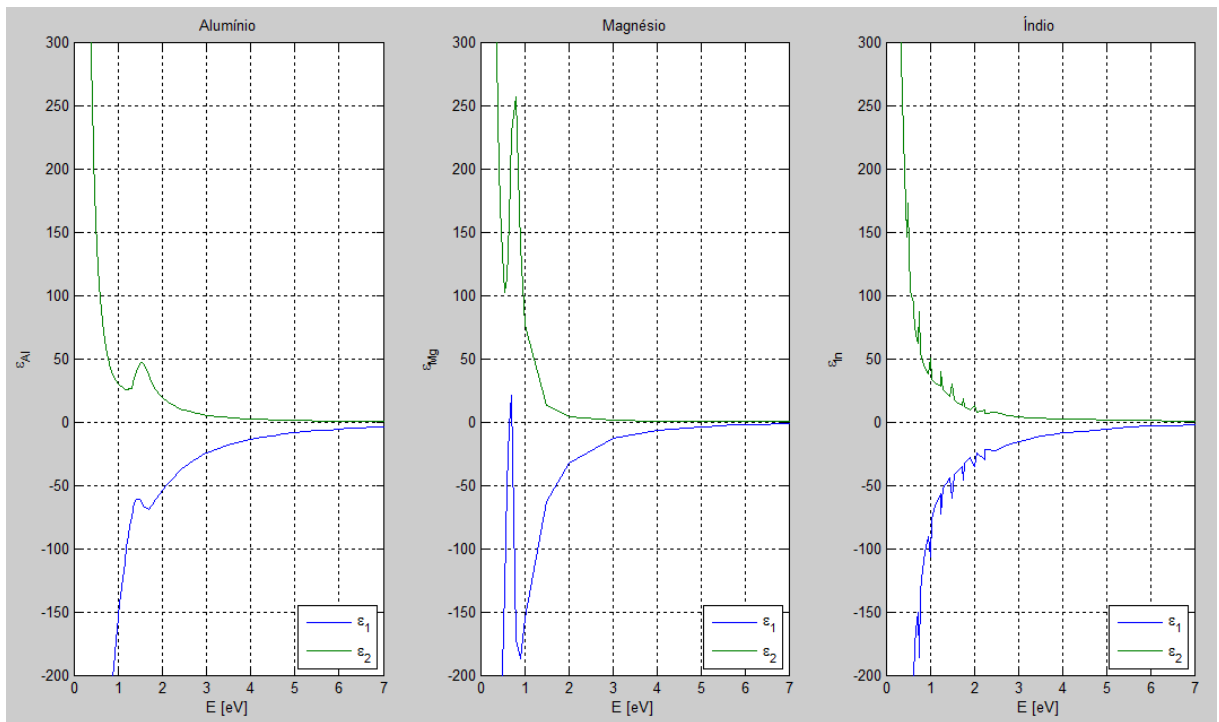


Figura 4-9 - Gráficos das componentes real ϵ_1 e imaginária ϵ_2 a variar com E para o Al, Mg e In

À semelhança do que analisámos anteriormente, para os metais cobre, prata e ouro, de forma a podermos perceber o comportamento de nanopartículas dos metais alumínio, magnésio ou índio em células solares de a-Si:H ou a-SiC:H e tendo por base as equações do “Capítulo 2 - Células Solares” e do “Capítulo 3 - Conceitos Introdutórios de Plasmónica” fez-se a simulação, em MatLab, de forma a obter os gráficos com a variação de ω em função de $\text{Re}(\beta)$.

Na Figura 4-10 encontram-se representadas as curvas da relação de dispersão da propagação SPP em *interface* alumínio/ar, alumínio/silica, alumínio/a-Si:H e alumínio/a-SiC:H.

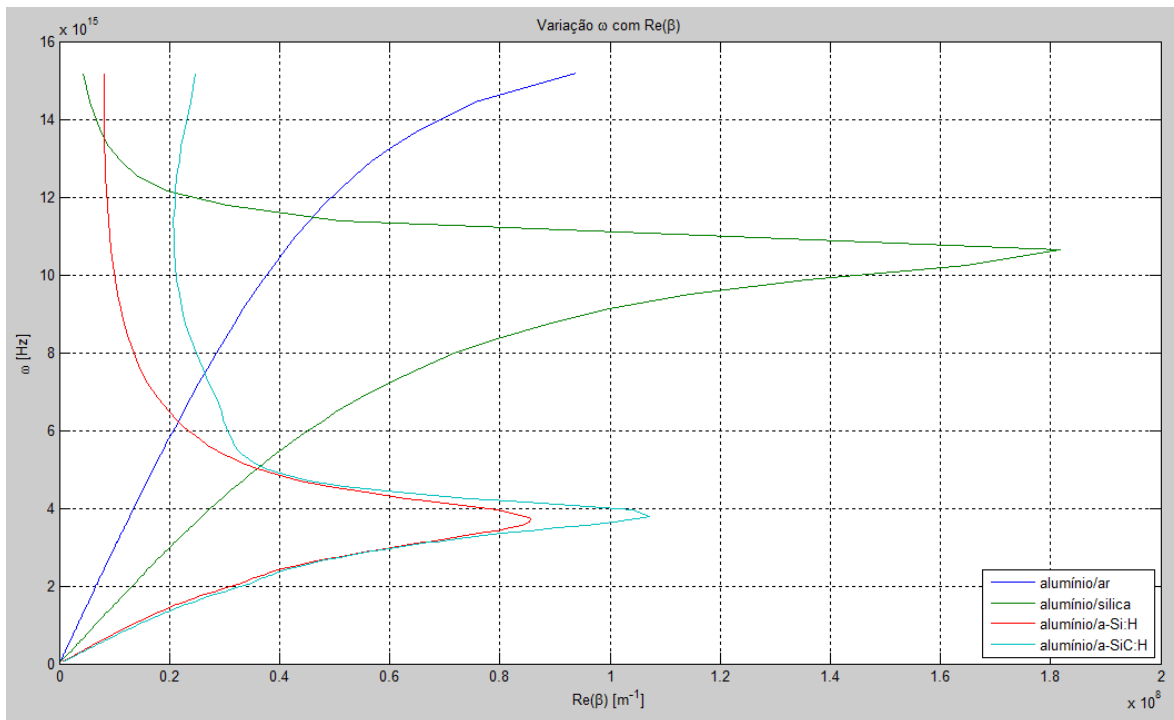


Figura 4-10 - Variação de ω com $\text{Re}(\beta)$ – alumínio

Na Figura 4-11 encontram-se representadas as curvas da relação de dispersão da propagação SPP em *interface* magnésio/ar, magnésio/silica, magnésio/a-Si:H e magnésio/a-SiC:H.

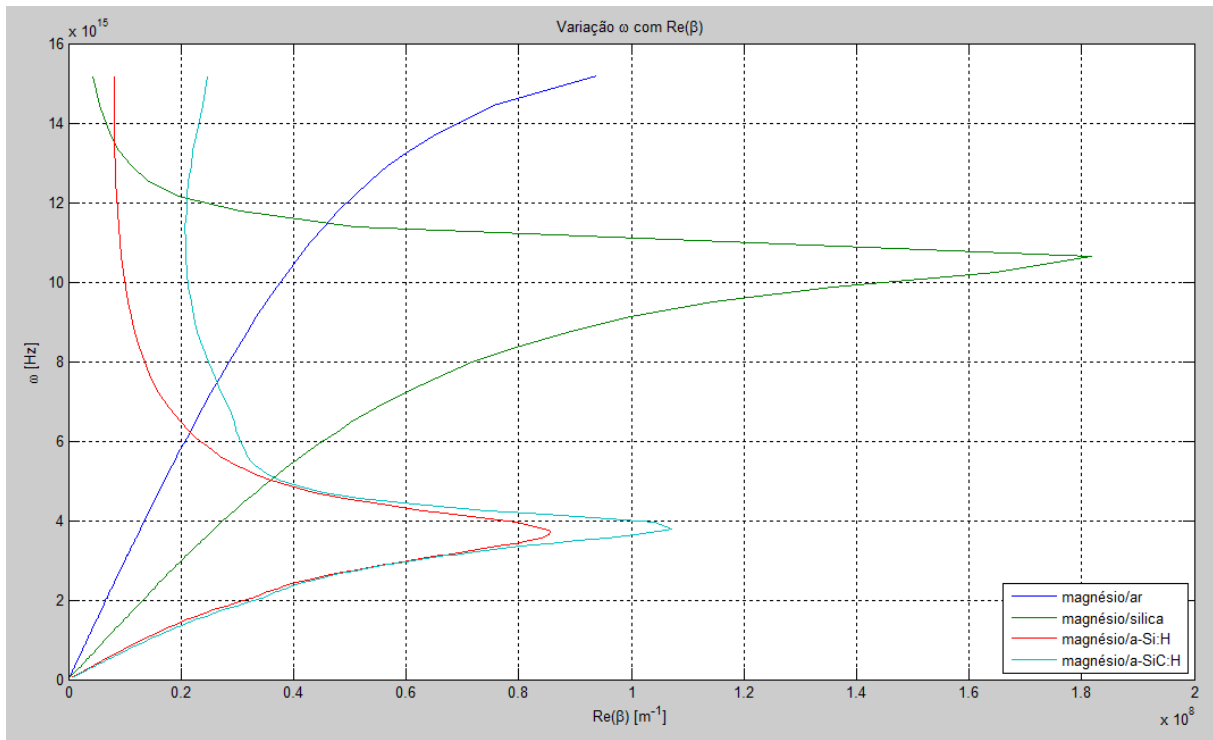


Figura 4-11 - Variação de ω com $\text{Re}(\beta)$ – magnésio

Na Figura 4-12 encontram-se representadas as curvas da relação de dispersão da propagação SPP em *interface* índio/ar, índio/silica, índio/a-Si:H e índio/a-SiC:H.

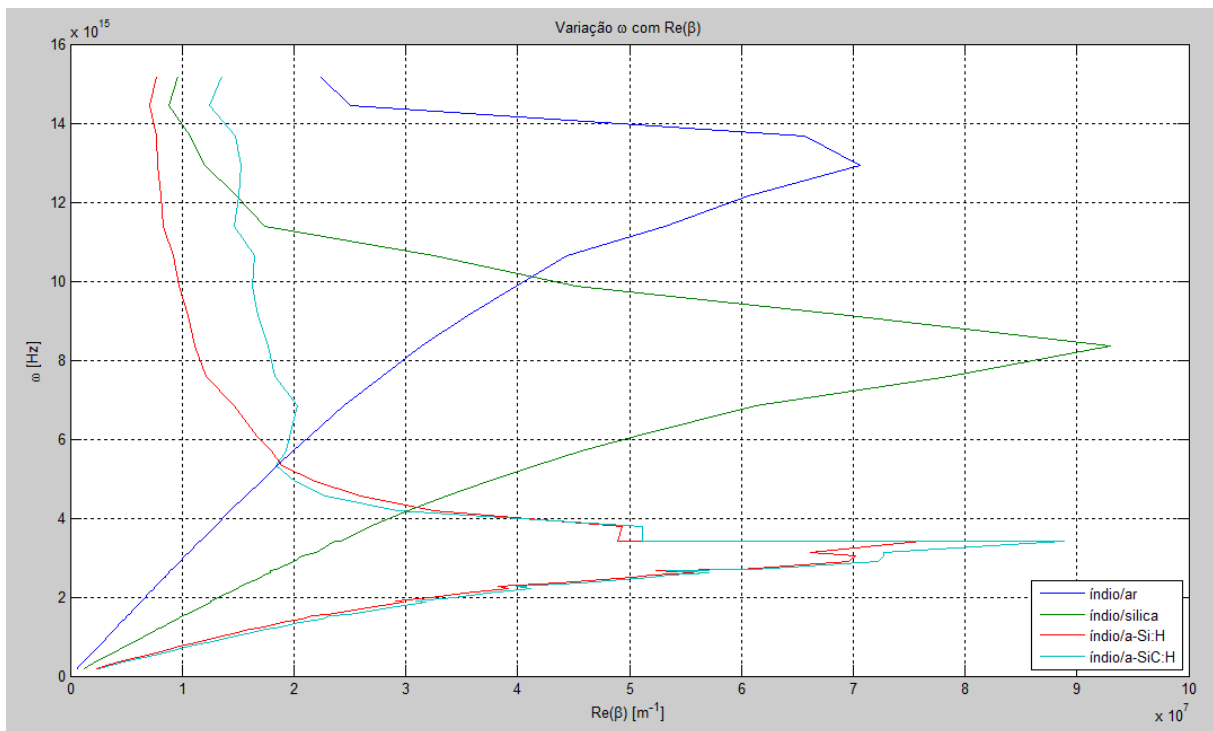


Figura 4-12 – Variação de ω com $\text{Re}(\beta)$ - índio

De seguida fez-se a simulação da polarizabilidade α para a situação de termos nanopartículas esféricas colocadas num semiconductor com permitividade ϵ_d .

Os gráficos da Figura 4-13 mostram a variação do valor absoluto e de fase de α com E, de uma interface metal/ar, com uma nanopartícula de 10 [nm].

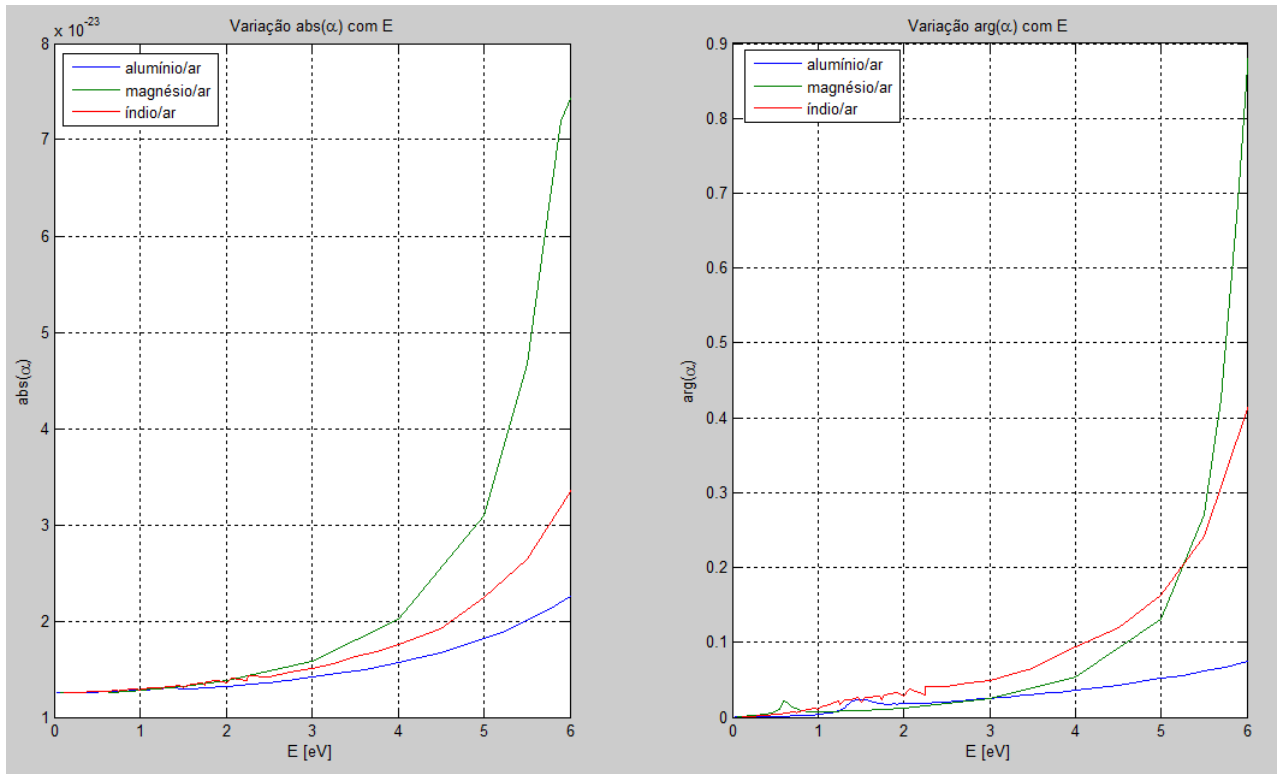


Figura 4-13 - Variação valor absoluto e fase de α com E, de uma *interface* metal/ar

Os gráficos da Figura 4-14 mostram a variação do valor absoluto e de fase de α com E, de uma *interface* metal/silica.

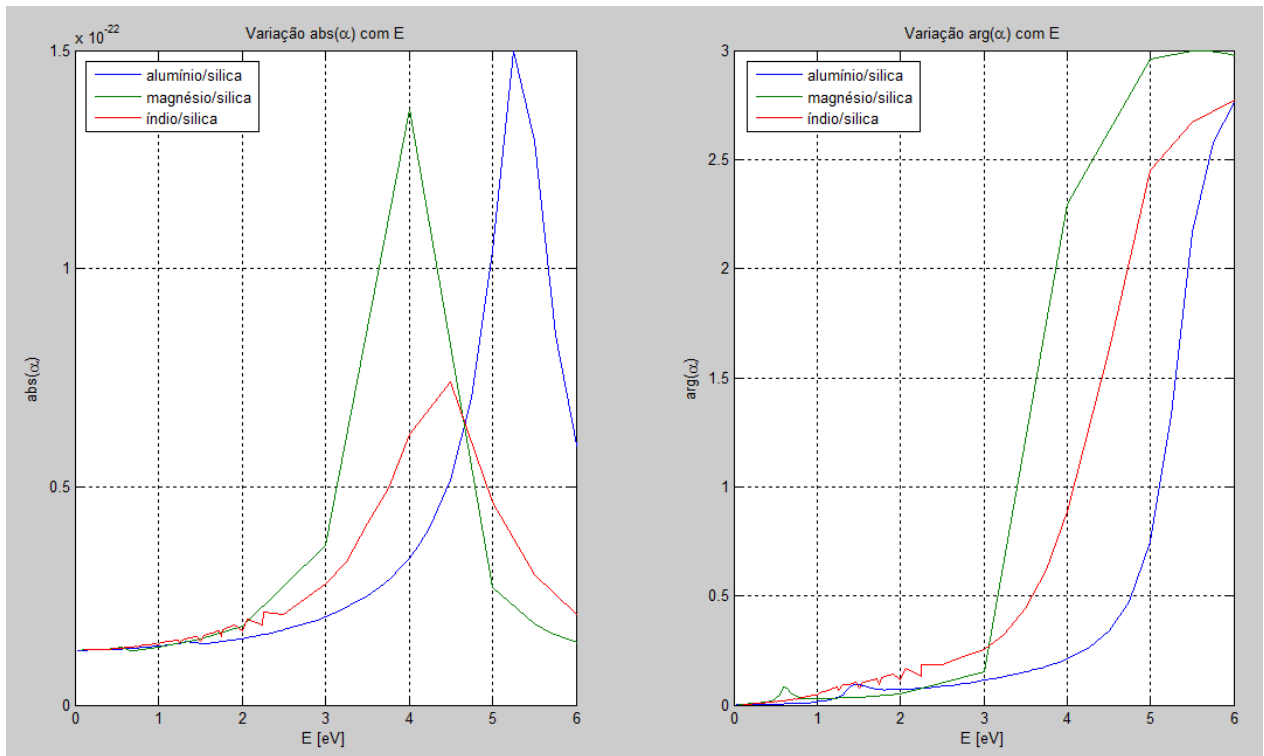


Figura 4-14 - Variação valor absoluto e fase de α com E, de uma *interface* metal/silica

Os gráficos da Figura 4-15 mostram a variação do valor absoluto e de fase de α com E, de uma *interface* metal/a-Si:H.

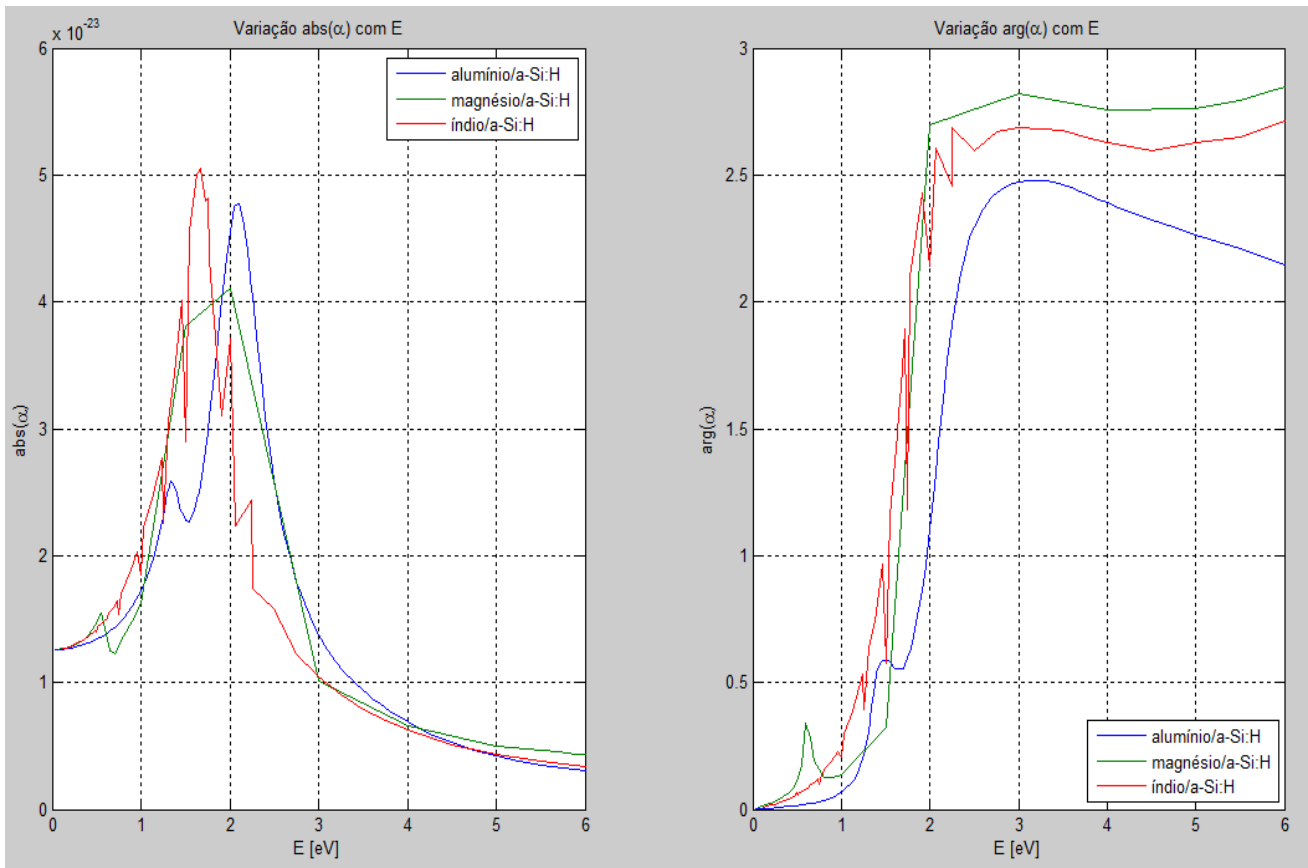


Figura 4-15 - Variação valor absoluto e fase de α com E, de uma *interface* metal/a-Si:H

Os gráficos da Figura 4-16 mostram a variação do valor absoluto e de fase de α com E, de uma *interface* metal/a-SiC:H.

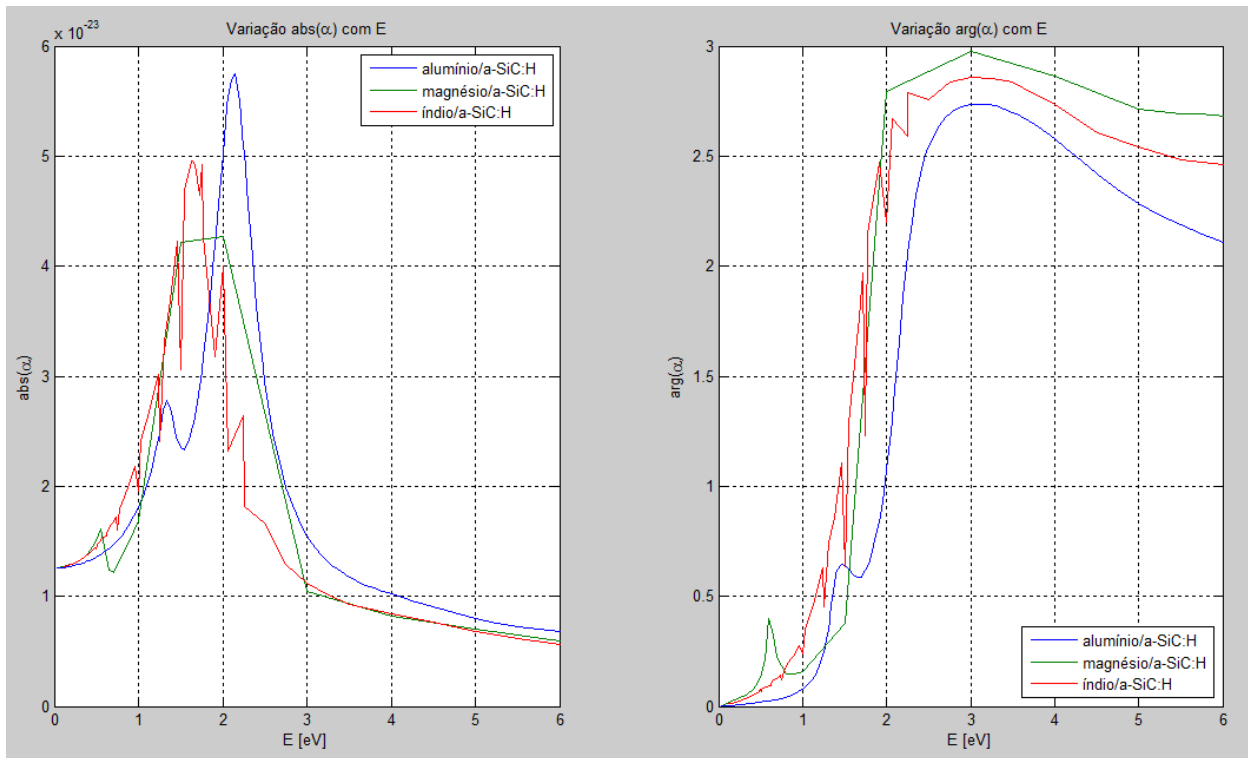


Figura 4-16 - Variação valor absoluto e fase de α com E, de uma *interface* metal/a-SiC:H

Pela análise dos gráficos da Figura 4-15 e da Figura 4-16 pode-se concluir que as absorções máximas destas *interfaces* (alumínio, magnésio ou índio com a-Si:H ou a-SiC:H) encontram-se entre os 1,5 e os 2,5 eV, sendo o alumínio e o magnésio os que apresentam melhores características para a máxima absorção.

Capítulo 5 - Simulações FDTD

O FDTD é um *software* que permite o desenho e simulação de componentes fotónicos passivos avançados. Este *software* baseia-se no método de diferenças finitas no domínio do tempo (FDTD) e consegue combinar diversas características como a capacidade de representar a propagação de luz, a dispersão, a difracção e os efeitos de polarização.

Com base na documentação deste *software* [21][22] será dado a conhecer, neste capítulo, a base do seu funcionamento e algum detalhe das partes que foram utilizadas para a construção dos dispositivos das simulações realizadas no FDTD.

O FDTD é baseado numa solução numérica das equações de onda, de Maxwell, dependentes do tempo. Os dispositivos fotónicos são apresentados no plano X-Z. A propagação é feita ao longo do plano Z. Considera-se que a direcção Y é infinita, o que faz com que sejam removidas todas as derivadas $\partial/\partial y$ das equações de Maxwell.

No domínio computacional a 2D a granularidade espacial no eixo do X e do Z, respectivamente, é Δx e Δz . Cada ponto tem associado um tipo de material específico e contém a informação das suas propriedades, tais como o índice de refração e os parâmetros de dispersão.

No domínio computacional a 3D, o domínio da simulação é um cubo, sendo a granularidade espacial no eixo do X, do Y e do Z, respectivamente, D_x , D_y e D_z .

A limitação principal do método FDTD é a dimensão da granularidade, para o tempo e para o espaço. Essa granularidade está relacionada com a exactidão, a dispersão numérica e a estabilidade do método FDTD. De forma a manter os resultados tão precisos quanto possível, com um mínimo de dispersão numérica, o tamanho do lado de cada célula deve ser igual ou inferior a 1/10 da frequência mais elevada (menor comprimento de onda). O método FDTD é volumétrico, pelo que se uma parte do espaço computacional é preenchido com material permeável, é necessário utilizar o comprimento de onda do material para determinar a dimensão máxima da célula. A equação (5.1) determina o tamanho mínimo da granularidade,

$$\min(\Delta x, \Delta y, \Delta z) \leq \frac{\lambda_{min}}{10n_{max}} \quad (5.1)$$

em que n_{max} é valor do índice de refração máximo no domínio computacional.

O tamanho máximo da granularidade temporal Δt segue a condição Courant-Friedrichs-Levy (CFL). Para a simulação em 3D, a condição CFL é representada pela equação,

$$\Delta t \leq \frac{1}{v \sqrt{\frac{1}{(\Delta x)^2} + \frac{1}{(\Delta y)^2} + \frac{1}{(\Delta z)^2}}} \quad (5.2)$$

onde v é a velocidade da luz no meio. Para as simulações a 2D a condição CFL é representada pela equação,

$$\Delta t \leq \frac{1}{v \sqrt{\frac{1}{(\Delta x)^2} + \frac{1}{(\Delta z)^2}}} \quad (5.3)$$

Na Figura 5-1 encontra-se representado o diagrama de fluxos para a simulação FDTD, no OptiFDTD.

O OptiFDTD tem 4 aplicações principais:

1. *Layout Designer* – onde se define a estrutura e as condições de simulação
2. *Profile Designer* – onde são definidos os materiais e os perfis utilizados na simulação
3. *Simulator* – programa que carrega o ficheiro do desenho e executa a simulação. O simulador é iniciado a partir do *layout designer*.
4. *Analyzer* – programa usado para ver os resultados da simulação e realizar algum pós-processamento.

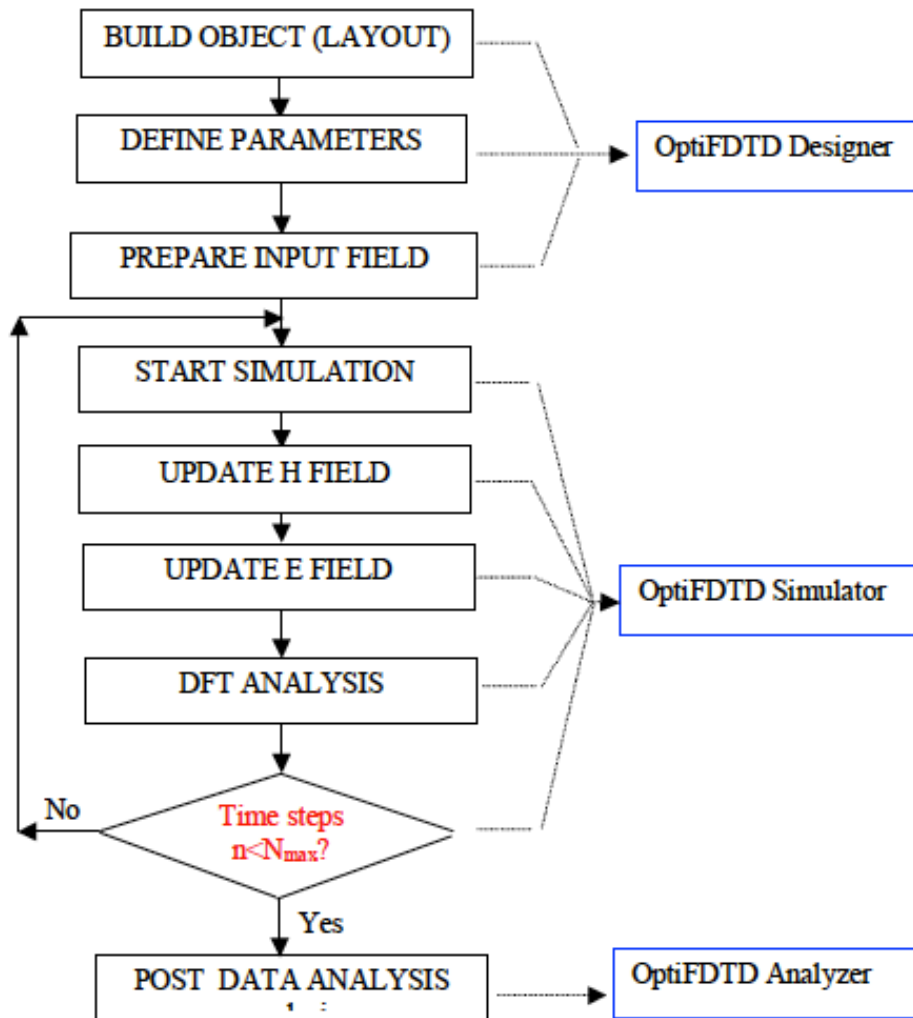


Figura 5-1 – Diagrama de fluxo da simulação FDTD no OptiFDTD [21]

No algoritmo FDTD, os campos propagados são os do domínio do tempo. Em cada localização do domínio computacional que tem uma forma semelhante à indicada na equação,

$$E_y(x, z) = BG(x, z)\text{sen}(\omega t + \varphi_i) \quad (5.4)$$

onde B é a amplitude do campo num determinado ponto, G é o perfil de onda e φ_i é a fase correspondente. No entanto, os valores de B e φ_i não são acessíveis a partir dos valores de campo no domínio do tempo.

De modo a obter informação relativa à amplitude e à fase é necessário recorrer aos campos complexos estacionários correspondentes à forma de onda (equação (5.4)). Os campos complexos fornecem a informação útil como a potência de saída, a potência reflectida, integrais de campos modais, entre outras. Os campos complexos são calculados pela transformada da Fourier na parte final da simulação. Estes campos são visualizados no Plano de Saída de dados no domínio computacional (Figura 5-2).

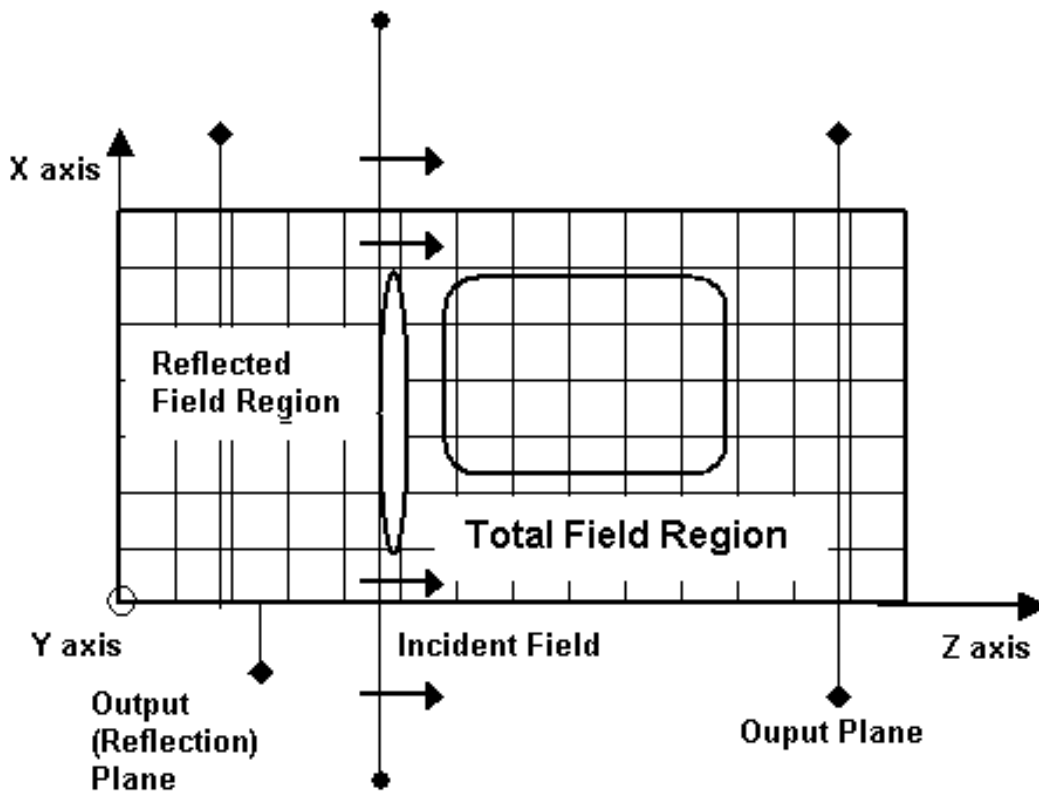


Figura 5-2 - Planos de Saída

O Plano de Saída no lado direito do Plano de Entrada de dados, na Região de Campos Totais e coleciona os dados dos Campos Totais. O Plano de Saída à esquerda do Plano de Entrada está na Região de Campos Reflectidos e coleciona os dados dos Campos Reflectidos, sendo também chamado de Plano Refletido. Os Planos de Saída podem, também, estar situados ao longo do eixo do Z.

5.1. Guias de Onda

Existem muitos guias de onda disponíveis no *layout design*. São colocados vários guias de onda no *layout*, sendo possível alterar as suas dimensões, rodar e mover dentro do *layout*.

Os perfis dos guias de onda são usados pelo simulador na geração da distribuição do índice de refração, no volume da simulação. O guia de onda permite determinar a distribuição do índice de refração em qualquer ponto da largura do guia de onda. De forma a que isto aconteça, o perfil do guia de onda contém os materiais usados na construção do mesmo, ou seja, o guia de onda guarda o seu próprio perfil. O perfil guarda o material do guia de onda.

Os dados iniciais são necessários para que o programa desenhe e corra as simulações. Estes valores são alterados em qualquer altura.

A construção do guia de onda é baseada em dois nós de posição que definem o seu comprimento. Os nós de posição de início e de fim definem um sistema de coordenadas locais.

Guia de Onda Linear

Um guia de onda linear tem uma largura constante. A equação de centro de linha do guia de onda linear encontra-se na equação,

$$x(z) = x_s \frac{x_e - x_s}{z_e - z_s} (z - z_s) \quad (5.5)$$

onde x é a coordenada de malha transversal, z é a variável independente, z_s x_s são as coordenadas do nó inicial e z_e x_e são as coordenadas do nó final.

Na Figura 5-3 encontram-se os parâmetros de entrada para a construção de um guia de onda linear, utilizado nas simulações deste trabalho, com o material a-Si:H.

Figura 5-3 – Parâmetros de um guia de onda linear

Nota: a profundidade do guia de onda das simulações 3D é ignorada nas simulações 2D.

Guia de Onda Elíptico

O guia de onda elíptico é definido pelo centro do mesmo e pelos raios.

Assim, é possível editar a posição do centro do guia de onda elíptico, não existindo uma posição inicial nem final, assim como os comprimentos do raio maior e o do raio menor da elipse.

Para obtermos uma esfera basta colocar os comprimentos dos raios com valor igual.

No caso do guia de onda elíptico é também possível definir o ângulo de orientação da elipse. Na Figura 5-4 encontra-se representado o raio maior (R), raio menor (r) e ângulo de orientação (θ).

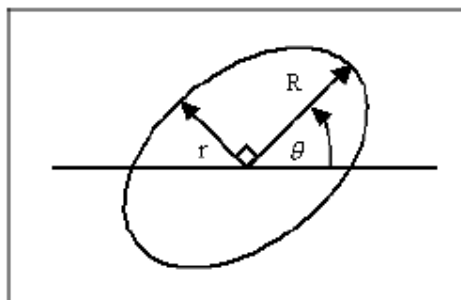


Figura 5-4 - Raio maior, raio menor e ângulo de orientação

Na Figura 5-5 encontram-se os parâmetros de entrada para a construção de um guia de onda elíptico, utilizado nas simulações deste trabalho, com o material Al.

The image shows a software configuration window for an elliptical waveguide. It is divided into several sections:

- Center:**
 - Horizontal:** Expression: f , Offset: 0.3, Position: 0.3
 - Vertical:** Expression: f , Offset: 0, Position: 0
- Major radius:** Expression: f , Offset: 2.e-002, Position: 0.02
- Minor radius:** Expression: f , Offset: 2.e-002, Position: 0.02
- Orientation angle:** Expression: f , Offset: 0, Position: 0
- Channel Thickness Tapering:**
 - Use Default (Channel:None) Taper: Default (None)
 - Start: f 1.000000 End: f 1.000000
- Width:** (empty field)
- Depth:** 0
- Label:** Elliptic1
- Profile:** Lorentz_Drude_Al

Figura 5-5 - Parâmetros de um guia de onda elíptico

5.2. Sinal de entrada

O campo de entrada é um elemento que define a luz que entra no desenho simulado, sendo por isso necessário no desenho para correr a simulação.

O campo de entrada é um campo electromagnético posicionado e orientado de forma a coincidir com o plano de entrada. O plano de entrada é um conceito geométrico que é definido pela posição e pela direcção. O campo de entrada é definido por parâmetros físicos. O plano de entrada pode ser vertical (perpendicular ao eixo do z) ou horizontal (perpendicular ao eixo do x, apenas em 2D). O ângulo de inclinação é definido de forma diferente para cada plano de entrada. No caso de ser vertical, o ângulo de inclinação é o ângulo entre a direcção de propagação da potência inicial do campo de entrada e o eixo do z. Se for horizontal, o ângulo de inclinação é o ângulo entre a direcção de propagação da potência inicial do campo de entrada e o eixo do x.

Os parâmetros no domínio do tempo do campo de entrada são especificados como *Contiuous Wave* ou *Gaussian Modulated Continuous Wave*. Em ambos os casos tem de ser especificado o comprimento de onda para a onda portadora.

Os campos de entrada disponíveis são: *Modal*, *Gaussian*, *Rectangular* e *User Defined*.

O *Modal Transverse* determina a forma transversal do campo de entrada pelo processamento de um modo de propagação para uma determinada distribuição do índice de refração. Esta distribuição é feita a partir da intercepção com os materiais existentes no plano de entrada e com os guias de onda lineares.

O campo de entrada transversal é normalizado para ter um valor de amplitude de pico igual ao inserido pelo utilizador. A distribuição da potência do campo de entrada transversal é processada a partir da parte real das equações,

$$P_{TE} = \frac{1}{2} \int_S \text{Re}(\vec{E} \times \vec{H}^*) \cdot ds = \int_S [\dot{E}_y \times \text{Re}(H_x^* + H_z^*)] \cdot dx dy; \quad dy=1 \quad (5.6)$$

$$P_{TM} = \frac{1}{2} \int_S \text{Re}(\vec{E} \times \vec{H}^*) \cdot ds = \int_S [\text{Re}(\dot{E}_x + \dot{E}_z) \times H_y^*] \cdot dx dy; \quad dy=1 \quad (5.7)$$

onde E e H são as componentes do campo de entrada transversal.

O campo de entrada é normalizado por $\frac{\sqrt{P_\mu}}{\sqrt{P_m}} F_m$, onde P_μ é o valor de potência introduzido pelo utilizador, P_m é P_{TE} ou P_{TM} dependendo se a simulação é TE ou TM e F_m é o campo de entrada transversal normalizado para o pico de amplitude de 1.

Na simulação em 2D com um campo de entrada rectangular transversal, existem os seguintes parâmetros de entrada:

- *Center Position* – centro da distribuição rectangular.
- *Half Width* – metade da largura da distribuição rectangular.
- *Tilting Angle* – ângulo entre a direcção de propagação inicial do campo de entrada e a normal do vector do plano de entrada.
- *Auto check box* – a sua selecção permite alinhar automaticamente o ângulo com o guia de onda seleccionado.
- *Effective Refractive Index* – o índice de refração efectivo é utilizado quando se injecta o campo de entrada no domínio da simulação e pode vir de uma de três fontes: *Mode*, *Local* ou *User Defined*.
 - *Modal* – obtém o índice de refração efectivo a partir do cálculo dos modos.
 - *Select Mode button* – permite resolver o modo e obter o índice de refração efectivo.
 - *Local* – usa o valor do índice de refração calculado para o material que intersecta o plano de entrada, para cada posição discreta ao longo do seu comprimento, como índice de refração efectivo.

- *User Defined* – o índice de refração efectivo é obtido a partir de uma entrada do utilizador.
- *Input Amplitude* ou *Power*
 - *Amplitude* – é o valor máximo do campo de entrada.
 - *Power* – é a potência do campo de entrada.

Na Figura 5-6 encontram-se os parâmetros de entrada para um sinal de entrada, utilizado nas simulações deste trabalho, nesta situação para um comprimento de onda de 550 [nm],

The image shows a software interface for configuring an input field. At the top, there are two radio buttons: 'Continuous Wave' (selected) and 'Gaussian Modulated Continuous Wave'. Below them is a text box for 'Wavelength (um)' containing the value '0.55'. A tabbed interface below has three tabs: 'General' (selected), '2D Transverse', and '3D Transverse'. Under the 'General' tab, there is a section 'Input Field Transverse' with four radio buttons: 'Modal', 'Gaussian', 'Rectangular' (selected), and 'User Defined'. Below that is a section 'Plane Geometry and Wave configuration' with a 'Z Position (um)' text box containing '0', two radio buttons for 'Positive direction' (selected) and 'Negative direction', and an 'Initial Phase [deg]' text box containing '0'. At the bottom, there is a 'Label:' text box containing 'InputPlane1' and a checked checkbox for 'Enable Input Field'.

Figura 5-6 - Parâmetros de um sinal de entrada de 550 [nm]

5.3. Observação

Os pontos, as linhas e as áreas de observação não são necessárias para se conseguir efectuar uma simulação, são utilizados para obter informações adicionais durante a simulação. Estes detectores são colocados em qualquer sítio do desenho e serem vistos quando a simulação terminar, sendo possível obter o padrão do campo, a função de transmissão e a função de reflexão (versus comprimento de onda).

Ponto de Observação

O ponto de observação reúne os dados no domínio do tempo a partir de uma célula da malha, que são vistos num gráfico 2D, ou serem utilizados para processamento da resposta em

frequência e da função de transmissão normalizada. A função de transmissão pode ser obtida da análise dos dados do ponto de observação se o ponto for colocado no centro do guia de onda onde o valor do pico acontece.

Área de Observação

Uma área de observação é uma distância finita orientada perpendicularmente a um dos três eixos. Tem uma espessura de uma célula da malha e pode ser posicionada em qualquer lugar do desenho (simulações 2D) ou volume (simulações 3D).

A área de observação permite a observação do padrão do campo para um determinado comprimento de onda. Processa o rácio da transmissão de potência e a potência normalizada em função do comprimento de onda. Quando é colocada numa área onde se encontra o plano de entrada transmitido obtém-se a função de transmissão de potência. Quando é colocada numa área onde se encontra o plano de entrada refletido obtém-se a função de reflexão.

Existem três tipos de áreas de observação: XZ, XY e YZ.

Na Figura 5-7 encontra-se um exemplo de parâmetros de uma área de observação.

The screenshot shows a software interface for defining observation area parameters. It is divided into two main sections: 'Center' and 'Dimensions'.
 In the 'Center' section, there are two sub-sections: 'Horizontal' and 'Vertical'. Each has three input fields: 'Expression', 'Offset', and 'Position'.
 - Horizontal: Expression is f_x , Offset is 0.5, Position is 0.5.
 - Vertical: Expression is f_x , Offset is 0., Position is 0.
 Below these is an 'Evaluate' button.
 In the 'Dimensions' section, there are three rows, each with an 'Expression' field, a '+' sign, an 'Offset' field, and an '=' sign followed by a 'Position' field.
 - Center Depth: Expression is f_x , Offset is 0.000000, Position is 0.000000.
 - Z Length: Expression is f_x , Offset is 1.000000, Position is 1.000000.
 - X Length: Expression is f_x , Offset is 2.000000, Position is 2.000000.
 At the bottom, there is a 'Label' field containing the text 'ObservationArea1'.

Figura 5-7 - Parâmetros de uma área de observação

Linha de Observação

As linhas de observação são usadas para processar a propagação de potência ao longo da linha e mostra a potência em função do comprimento de onda. Existem dois tipos de linhas de observação: vertical e horizontal. As linhas de observação só existem nas simulações 2D.

Na Figura 5-8 encontra-se um exemplo de parâmetros de uma linha de observação.

The image shows a software interface for configuring an observation line. It is divided into two main sections: 'Center' and 'Z Length'. The 'Center' section is further divided into 'Horizontal' and 'Vertical' sub-sections. Each sub-section contains three input fields: 'Expression', 'Offset', and 'Position'. In the 'Horizontal' section, the 'Expression' field contains 'fx', the 'Offset' field contains '0.5', and the 'Position' field contains '0.5'. In the 'Vertical' section, the 'Expression' field contains 'fx', the 'Offset' field contains '0.', and the 'Position' field contains '0'. Below the 'Center' section, there is a 'Z Length' section with three input fields: 'Expression' (0), 'Offset' (1.000000), and 'Position' (1.000000). At the bottom, there is a 'Label' field containing 'ObservationLine1' and an 'Evaluate' button.

Figura 5-8 - Parâmetros de uma linha de observação

5.4. Simulador

Quando se inicia a simulação em 2D a partir do *OptiFDTD_Designer*, é aberta uma janela do *OptiFDTD_Simulator* e são mostrados os resultados da simulação.

As partes principais do GUI da janela do simulador são: *Graph window* e *Output window*.

A janela de gráficos tem diversos separadores. O primeiro é o do índice de refração (*Refr_Idx*). Os seguintes dependem se a simulação é TE ou TM. Se for uma simulação TE os separadores serão Hx, Ey e Hz. Se for uma simulação TM os separadores serão Ex, Hy e Ez.

Existem vários tipos de vistas de gráficos no simulador: *Height Plot*, *Image Map*, *Plane View (X)* e *Plane View (Y)*.

A *Output window* tem dois separadores: *Notification* e *Error*. Estes separadores mostram avisos relativos ao estado da simulação e erros que possam acontecer na mesma.

Na Figura 5-9 encontra-se um exemplo de uma janela do simulador.

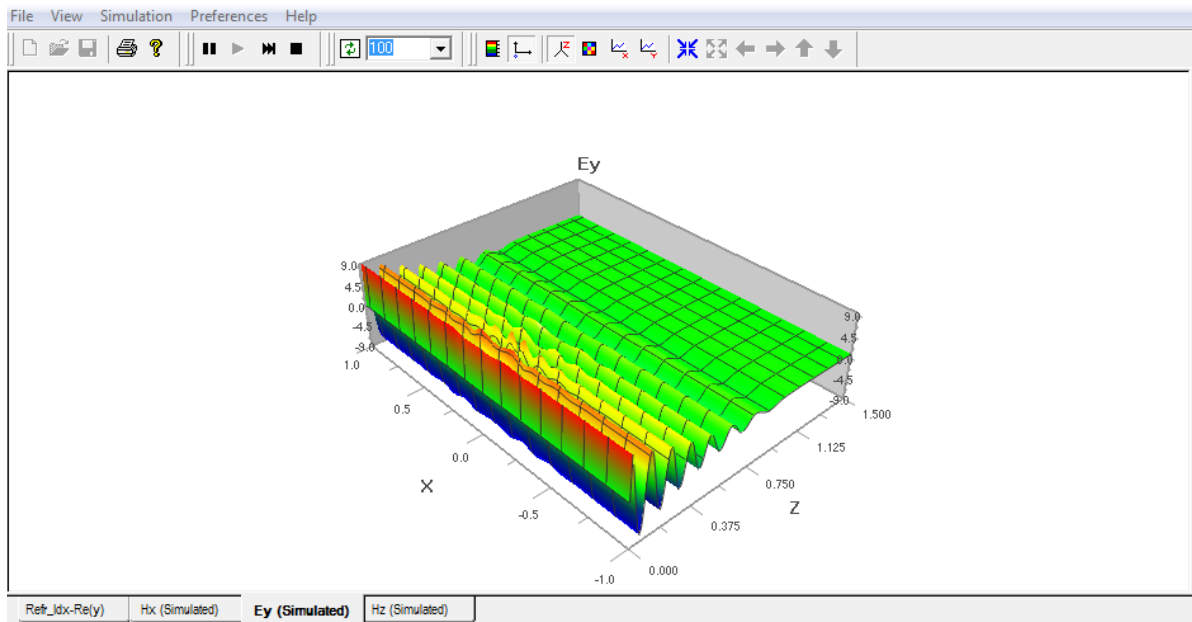


Figura 5-9 - Simulador

5.5. Analisador

Quando a simulação em 2D termina é possível ver os resultados no *OptiFDTD_Analyzer* que deteta automaticamente se os dados contidos no ficheiro *.fda foram gerados numa simulação 2D ou 3D. Para se verem os resultados tem de se escolher um dos separadores com as componentes. No analisador não é possível alterar o *layout*.

As partes principais do GUI da janela do analisador são:

- *Layout* – mostra o *layout* do desenho.
- *Ref. Index* – mostra o índice de refração dos guias de onda. O índice de refração original é usado como entrada no simulado. Cada guia de onda tem um material para o qual é calculado o índice de refração, tendo como base de cálculo os parâmetros do material e os comprimentos de onda.
- *Poynting Vector* – mostra o gráfico do vector de Poynting do desenho.
- *Output* - tem dois separadores: *Notification* e *Error*. Estes separadores mostram avisos ou erros que possam acontecer no processo.

As janelas TE e TM dependem se a simulação é TE ou TM. Se for uma simulação TE os separadores serão Hx (DFT), Ey (DFT) e Hz (DFT). Se for uma simulação TM os separadores serão Ex (DFT), Hy (DFT) e Ez (DFT).

Na Figura 5-10 encontra-se um exemplo de uma janela do analisador.

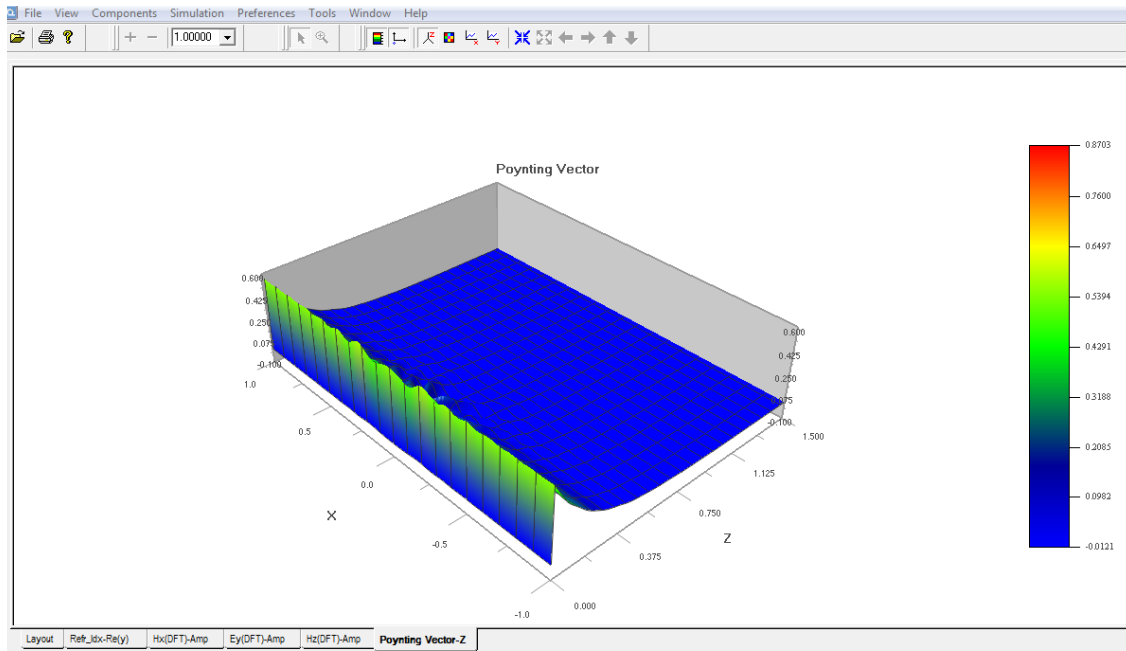


Figura 5-10 - Analisador

Vector de Poynting

O cálculo da potência e do vector de Poynting é feito para a propagação das ondas na direcção do eixo z. A potência total no plano x-y pode ser dividida em dois valores de potência: P_{z-x} e P_{z-y} . Estas potências traduzem-se pelas equações,

$$P_{z-x} = \text{Re} \left(\frac{1}{2} \iint_S \dot{E}_x H_y^* dx dy \right) \quad (5.8)$$

$$P_{z-y} = -\text{Re} \left(\frac{1}{2} \iint_S \dot{E}_y H_x^* dx dy \right) \quad (5.9)$$

sendo a potência total representada na equação,

$$P_z = P_{z-x} + P_{z-y} = \text{Re} \left(\frac{1}{2} \iint_S \dot{E}_x H_y^* dx dy \right) - \text{Re} \left(\frac{1}{2} \iint_S \dot{E}_y H_x^* dx dy \right) \quad (5.10)$$

onde o ponto por cima do E indica que se trata de um valor complexo que resulta do cálculo DFT e o asterisco sobrescrito, no H, indica o valor conjugado complexo.

O vector de Poynting na direcção do eixo do z para um ponto (i,j) no plano x-y é representado na equação,

$$S_{z,i,j} = \frac{1}{2} \dot{E}_{x,i,j} H_{y,i,j}^* - \frac{1}{2} \dot{E}_{y,i,j} H_{x,i,j}^* \quad (5.11)$$

O vector de Poynting é um valor complexo. No FDTD apenas as amplitudes são mostradas ao utilizador.

Capítulo 6 - Nanopartículas Metálicas para a Captura de Luz em a-Si:H

O estudo e simulação da forma de disposição das nanopartículas é feito essencialmente com técnicas de simulação electromagnética, possíveis de realizar, hoje em dia, devido ao poder computacional disponível e à implementação prática com posterior comparação de valores (da simulação e experimentais). Desta forma estudos recentes analisaram dipolos, hemisférios, esferas e cilindros, constatou-se que os objectos cilíndricos e hemisféricos são apontados como mais eficientes do que as esferas. Isto deve-se à menor distância média entre a superfície e o momento do dipolo do objecto de dispersão. Existem ainda outros estudos que indicam que foram encontrados ganhos de eficiência mais elevados para matrizes densas de partículas, devido à interacção do campo próximo do acoplamento entre estas.

Os metais mais comuns na plasmónica são a prata (Ag) e o ouro (Au). Sendo que o alumínio (Al) e o cobre (Cu) são mais utilizados para mostrar as ressonâncias de superfície de plasmon no espectro do visível e dos ultravioletas, assim como mais interessantes para a energia fotovoltaica por serem materiais mais baratos do que a Ag e o Au. Desta forma a escolha do metal pode influenciar o desempenho pela alteração da posição de ressonância, tanto em nanopartículas como nos contactos posteriores numa célula baseada em SPP. A escolha do metal também pode ser influenciada pela camada absorvente para fornecer a sobreposição adequada entre a ressonância plasmónica, o espectro de absorção e o espectro solar incidente. No entanto para esta escolha também são tidos em conta fenómenos como a oxidação do metal e as perdas devido à absorção dentro deste.

Pretende-se, assim, determinar qual o metal que apresenta as melhores características para o aumento de eficiência, com plasmónica, em células solares, assim como a melhor forma para as nanopartículas, não tendo sido feito neste trabalho na totalidade, tendo sido feito apenas a primeira parte que é a relativa ao estudo da camada absorvente das células solares.

6.1. Modelos Dispersivos

Uma das grandes vantagens do FDTD é a grande variedade de materiais que são modelados de forma consistente, no programa *Profile Designer* (conforme apresentado no “Capítulo 5 - Simulações FDTD”).

Para a dispersão, o simulador calcula os valores do índice de refração complexo em função do comprimento de onda. De seguida, serão abordados os modelos de dispersão utilizados neste estudo.

Dispersão com Modelo Lorentz

O Modelo de Lorentz traduz-se pelas equações

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{m=1}^N \frac{X_0 G_m \omega_{0m}^2}{\omega_m^2 - \omega^2 + j\omega\Gamma_m} \quad (6.1)$$

$$\sum_{m=1}^N G_m = 1 \quad (6.2)$$

onde G_m é a energia de cada termo ressonante, Γ_m é o factor de amortecimento e ω_m é a frequência de ressonância.

Na Tabela 6-1 encontram-se descritos os parâmetros de entrada no Modelo Lorentz.

Tabela 6-1 - Parâmetros de entrada no Modelo Lorentz

Parâmetros de entrada	Unidade	Nome do parâmetro
ε_0	F/m	permitividade à frequência zero
ε_{∞}	F/m	permitividade à frequência infinita
G_m	-	energia dos termos ressonantes
ω_{0m}	rad/s	frequência de ressonância
Γ_m	rad/s	factor de amortecimento

Dado que os materiais semicondutores que se pretendem utilizar nas simulações não existem na biblioteca de materiais do programa *Profile Designer* houve a necessidade de determinar os parâmetros de entrada no Modelo Lorentz, para o a-Si:H e para o a-SiC:H.

Assim, tendo por base o estudo efectuado para a determinação de parâmetros utilizados no Modelo Lorentz para a função dieléctrica do a-Si:H [23], em que se propõe um modelo para a função dieléctrica em função da energia de fóton - $\varepsilon(E_{ph})$ - baseada na sobreposição de dois osciladores de Lorentz, determinaram-se os parâmetros a inserir no FDTD.

Na equação encontra-se o modelo proposto para $\varepsilon(E_{ph})$

$$\varepsilon(E_{ph}) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{k=1}^2 \frac{\Delta\varepsilon_k E_k^2}{E_k^2 + 2j\delta_k E_{ph} - E_{ph}^2} \quad (6.3)$$

onde ε_{∞} é a permitividade com a energia perto de infinito, E_k é a energia de ressonância do meio, $\Delta\varepsilon_k$ é a diferença entre a permitividade à energia 0 e ε_{∞} , δ_k é a constante de amortecimento.

Na Tabela 6-2 encontram-se os parâmetros propostos para a função dieléctrica de a-Si:H no Modelo Lorentz. Os dois pólos Lorentz têm polaridade diferente no parâmetro $\Delta\epsilon_k$ sendo o polo 2 negativo. Para energias de *sub-bandgap* os efeitos provocados pelos dois polos compensam-se mutuamente levando ϵ_2 a um valor próximo de zero. Este modelo é matemático permitindo a aplicação directa do método FDTD aos semicondutores de filmes finos.

Tabela 6-2 - Parâmetros usados no Modelo Lorentz - a-Si:H [23]

Parâmetro	E_k [eV]	$\Delta\epsilon_k$	δ_k [eV]
Pólo Lorentz 1	3,928	16,52	1,102
Pólo Lorentz 2	2,588	-6,351	1,145

Para a determinação de ϵ_0 foi utilizado o código MatLab, utilizado no “Capítulo 2 - Células Solares”, colocando o valor da energia muito próximo de zero.

A determinação de ϵ_∞ foi realizada pela equação

$$\epsilon_\infty = \epsilon_0 - \Delta\epsilon_1 - \Delta\epsilon_2 \tag{6.4}$$

Para a determinação de G_m fez-se conforme a equação

$$G_m = \frac{\Delta\epsilon_k}{\Delta\epsilon} \tag{6.5}$$

sendo $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$.

Os valores aqui calculados satisfazem a equação (6.2).

Na Figura 6-1 encontram-se os valores dos parâmetros de entrada no programa *Profile Designer* para a construção do a-Si:H.

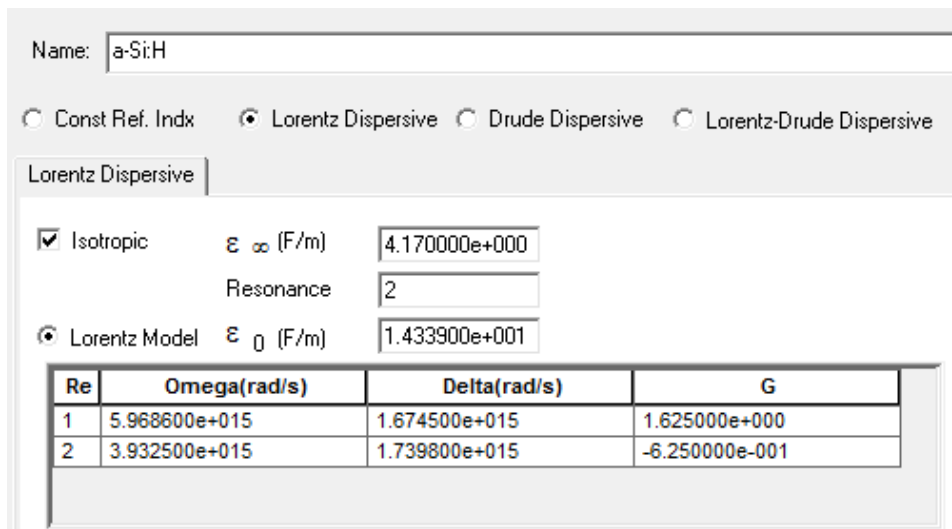


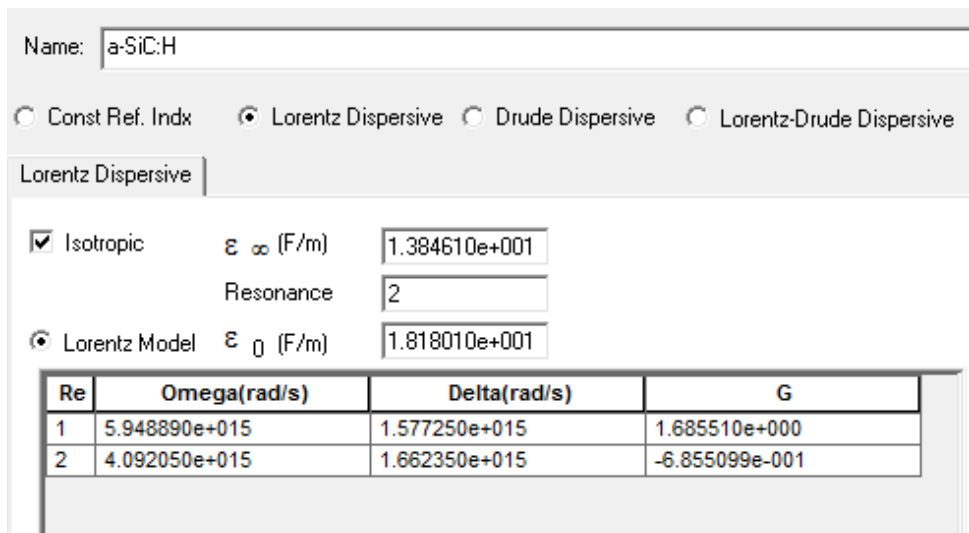
Figura 6-1 - Parâmetros de entrada no *Profile Designer* para a-Si:H

Na Tabela 6-3 encontram-se os parâmetros propostos para a função dielétrica de a-SiC:H no Modelo Lorentz.

Tabela 6-3 - Parâmetros usados no Modelo Lorentz - a-SiC:H [23]

Parâmetro	E_k [eV]	$\Delta\epsilon_k$	δ_k [eV]
Pólo Lorentz 1	3,915	7,305	1,038
Pólo Lorentz 2	2,693	-2,971	1,094

Na Figura 6-2 encontram-se os valores dos parâmetros de entrada no programa *Profile Designer* para a construção do a-SiC:H.



Re	Omega(rad/s)	Delta(rad/s)	G
1	5.948890e+015	1.577250e+015	1.685510e+000
2	4.092050e+015	1.662350e+015	-6.855099e-001

Figura 6-2 - Parâmetros de entrada no *Profile Designer* para a-SiC:H

Dispersão com Modelo Lorentz-Drude

O modelo Lorentz-Drude, tem a função dielétrica para metais e plasmas de superfície conforme a equação

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_r^f(\omega) + \epsilon_r^b(\omega) \quad (6.6)$$

Esta equação separa os efeitos de intrabanda (normalmente designados como efeitos dos electrões livres) dos efeitos de interbanda. A parte de intrabanda da função dielétrica é descrita conforme as equações

$$\epsilon_r^f(\omega) = 1 + \frac{\Omega_p^2}{j\omega\Gamma_0 - \omega^2} \quad (6.7)$$

$$\epsilon_r^b(\omega) = \left(\sum_{m=1}^M \frac{\Omega_p^2}{\omega_m^2 - \omega^2 + j\omega\Gamma_m} \right) \quad (6.8)$$

onde ω_p é a frequência de plasma, m é o número de osciladores com frequência ω_m e $1/\Gamma_m$ o tempo de vida, $\Omega_p = \sqrt{G_m}\omega_p$ é a frequência de plasma associada às transições intrabanda com a energia do oscilador G_0 e constante de amortecimento Γ_0 .

A parte interbanda da função dielétrica é descrita pelo modelo simplificado de Lorentz para isoladores (equação (6.8)).

O Modelo de Lorentz-Drude pode ser expresso de forma mais geral conforme apresentado na equação

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_{r,\infty} + \sum_{m=0}^M \frac{G_m\Omega_m^2}{\omega_m^2 - \omega^2 + j\omega\Gamma_m} \quad (6.9)$$

onde $\epsilon_{r,\infty}$ é a permissividade relativa com frequência infinita, G_m é a energia de cada termo ressonante, Ω_m é a frequência de plasma, ω_m é a frequência de ressonância e Γ_m o factor de amortecimento ou frequência de colisão.

Se, na equação (6.9), apenas existir o termo $m=0$ e $\omega_0=0$ a mesma descreve o modelo de Drude. Se existir apenas o termo $m=1...M$ e $\Omega_1=\Omega_2=...=\Omega_M$, esta descreve o modelo de Lorentz. Este modelo pode ser aplicado separadamente para o modelo de Drude e para o de Lorentz.

A Figura 6-3 mostra a interface do utilizador, no FDTD, para a entrada de dados de definição de material Lorentz-Drude Al,

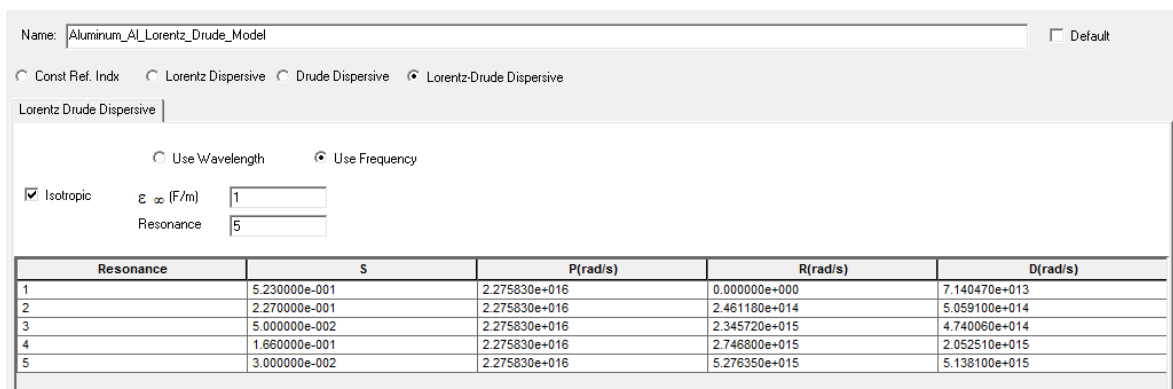


Figura 6-3 – Interface de entrada de dados para definição de material Lorentz-Drude Al

onde S é a energia dos termos ressonantes correspondentes, P [rad/s] é a frequência de plasma por comprimento de onda, R [rad/s] a frequência de ressonância por comprimento de onda e D [rad/s] a frequência de colisão (ou factor de amortecimento) por comprimento de onda [21].

A Figura 6-4 mostra a *interface* do utilizador, no FDTD, para a entrada de dados de definição de material Lorentz-Drude Ag,

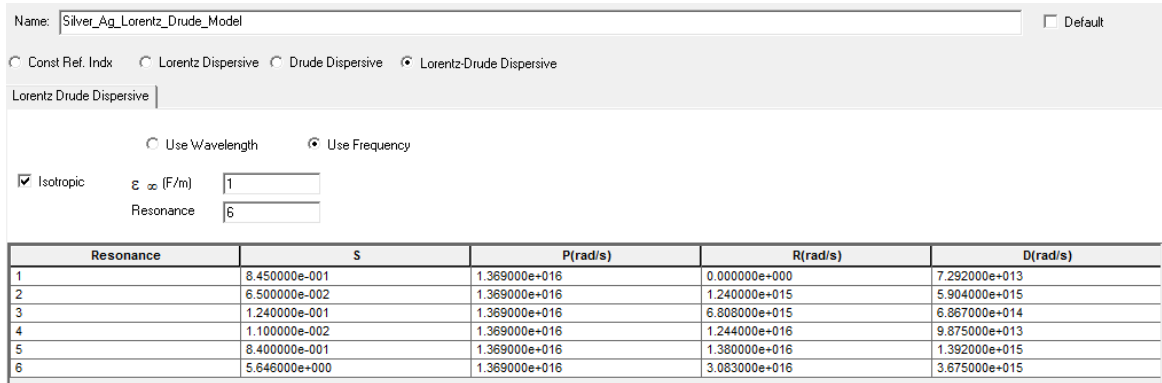


Figura 6-4 - Interface de entrada de dados para definição de material Lorentz-Drude Ag

Os materiais das nanopartículas a utilizar nas simulações, deste trabalho, que utilizam o Modelo Lorentz-Drude são o alumínio (Al) e a prata (Ag).

Os parâmetros do Modelo Lorentz-Drude para Al e para Ag encontram-se no Anexo B – Parâmetros Modelo Lorentz-Drude.

Como o material dispersivo de Lorentz apenas pode ser simulado em 2D, e de modo a realizar simulações do dispositivo em 3D, determinaram-se os parâmetros de entrada de dados de definição de material Lorentz-Drude do a-Si:H. Assim, para cada um dos parâmetros de entrada, com base nos valores da Figura 6-1 e da Figura 6-3 efectuando as devidas transformações de unidades, considerou-se:

- parâmetro S
 - $G_1 =$ parâmetro calculado para modelo de Lorentz
 - $G_2 =$ parâmetro calculado para modelo de Lorentz
- parâmetro P
 - $\Delta\epsilon_1 E_1^2 = G_1 \Omega_1^2 \Rightarrow \Omega_1 = \frac{\sqrt{|\Delta\epsilon_1|} E_1}{\sqrt{G_1}}$
 - $\Delta\epsilon_2 E_2^2 = G_2 \Omega_2^2 \Rightarrow \Omega_2 = \frac{\sqrt{|\Delta\epsilon_2|} E_2}{\sqrt{G_2}}$
- parâmetro R
 - $\omega_1 = E_1$
 - $\omega_2 = E_2$
- parâmetro D
 - $\Gamma_1 = 2\delta_1$
 - $\Gamma_2 = 2\delta_2$

A Figura 6-5 mostra a *interface* do utilizador, no FDTD, para a entrada de dados de definição de material Lorentz-Drude a-Si:H.

Name: Default

Const Ref. Indx
 Lorentz Dispersive
 Drude Dispersive
 Lorentz-Drude Dispersive

Lorentz Drude Dispersive

Use Wavelength
 Use Frequency

Isotropic
 ϵ_{∞} (F/m)

Resonance

Resonance	S	P(rad/s)	R(rad/s)	D(rad/s)
1	1.624545e+000	1.903330e+016	5.968650e+015	3.349000e+015
2	-6.245452e-001	1.254030e+016	3.932500e+015	3.479700e+015

Figura 6-5 - Interface de entrada de dados para definição de material Lorentz-Drude a-Si:H

Condutor Perfeito

No condutor perfeito (*Perfect Conductor*) todas as componentes tangenciais eléctricas de fronteira têm o valor a 0. As componentes perpendiculares magnéticas de fronteira têm o valor a 0. Todas as componentes eléctricas e magnéticas na área interior têm o valor a 0.

6.2. Determinação da absorção α no FDTD e Validação dos Modelos Dispersivos

De forma a validar os parâmetros determinados anteriormente (Dispersão com Modelo Lorentz), que tiveram por base o estudo efectuado para a determinação de parâmetros utilizados no Modelo Lorentz para a função dieléctrica do a-Si:H [23], simulou-se um dispositivo de a-Si:H com comprimentos de onda entre os 400-650 [nm] no FDTD. Destas simulações foram retirados os valores no eixo do Z onde deixava de existir luz.

De seguida, com estes valores de Z, determinou-se o valor de α para esta análise no FDTD (α FDTD).

Com estes resultados realizou-se a comparação com os valores determinados anteriormente, “2.3. Absorção a-Si (Tauc-Lorentz)”, e obtiveram-se as curvas da Figura 6-6. Pela observação desta figura, pese embora as linhas não serem exactamente coincidentes, pode-se verificar a validade do estudo efectuado para a determinação de parâmetros utilizados no Modelo Lorentz para a função dieléctrica do a-Si:H [23].

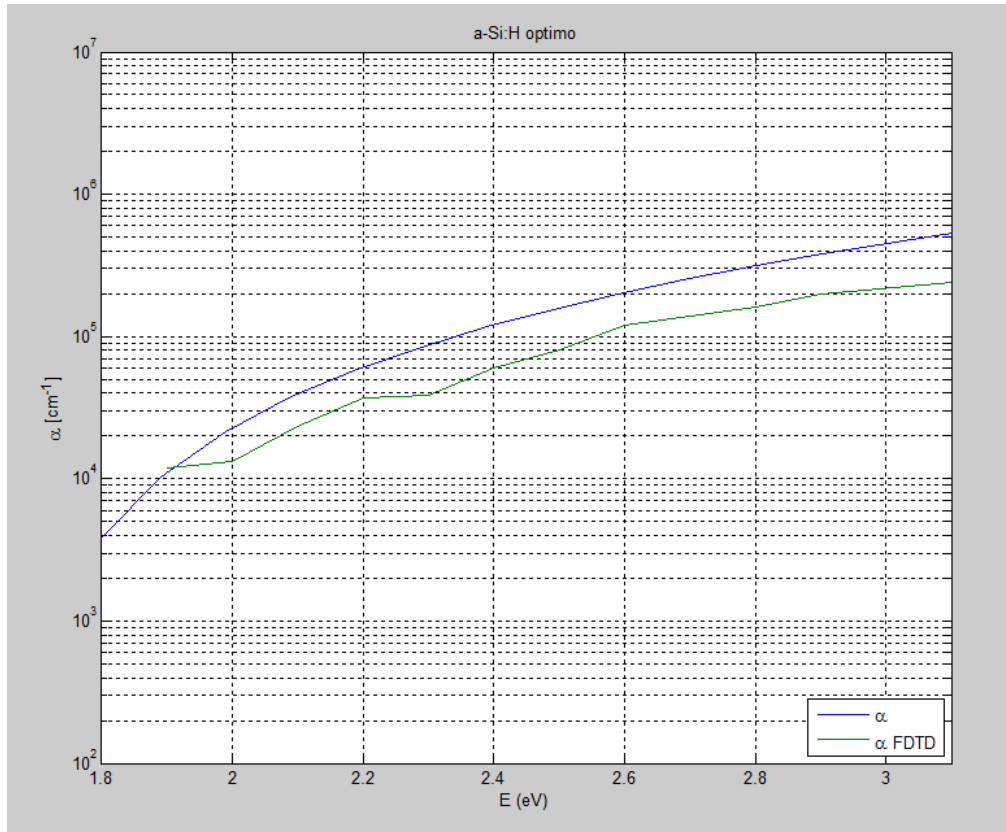


Figura 6-6 - Comparação do α teórico com o α FDTD, do a-Si:H

A mesma análise foi feita para um dispositivo de a-SiC:H com comprimentos de onda entre os 400-600 [nm] no FDTD.

Com estes resultados realizou-se a comparação com os valores determinados anteriormente, “2.3. Absorção a-Si (Tauc-Lorentz)”, e obtiveram-se as curvas da Figura 6-7. Pela observação desta figura, pese embora as linhas também não serem exactamente coincidentes, pode-se verificar a validade do estudo efectuado anteriormente.

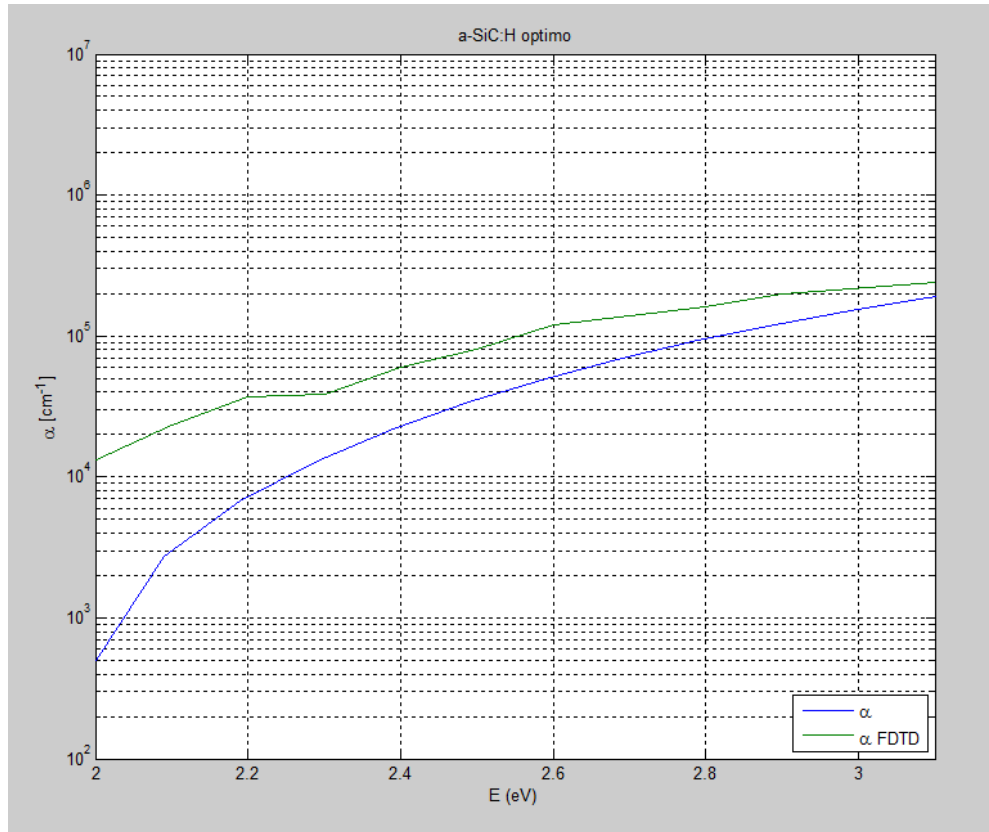


Figura 6-7 - Comparação do α teórico com o α FDTD, do a-SiC:H

6.3. Reflexão de uma nanopartícula de materiais diferentes em posições diferentes

Com o objectivo de observar e comparar qual o comportamento da luz num sistema formado por nanopartículas metálicas embutidas numa matriz de a-Si:H, em que essas nanopartículas são uma nanoesfera de alumínio (Al), prata (Ag) e, para a análise comparativa, um condutor perfeito ideal (PC), em 3 diferentes posições do eixo do Z (sentido da propagação no FDTD).

O dispositivo simulado, em 2D, é constituído por um guia de onda linear de a-Si:H com a dimensão de 2×1 [μm] ($X \times Z$), num substrato de ar com 2×1.5 [μm]. A nanoesfera tem 10 nm de raio e foi colocada nas posições 0×0.125 , 0×0.250 e 0×0.500 [μm]. Para cada situação, metal/posição, foram feitas simulações com os comprimentos de onda 550, 600 e 650 nm.

A Figura 6-8 mostra um dispositivo com uma nanoesfera colocada na posição 0×0.250 [μm].

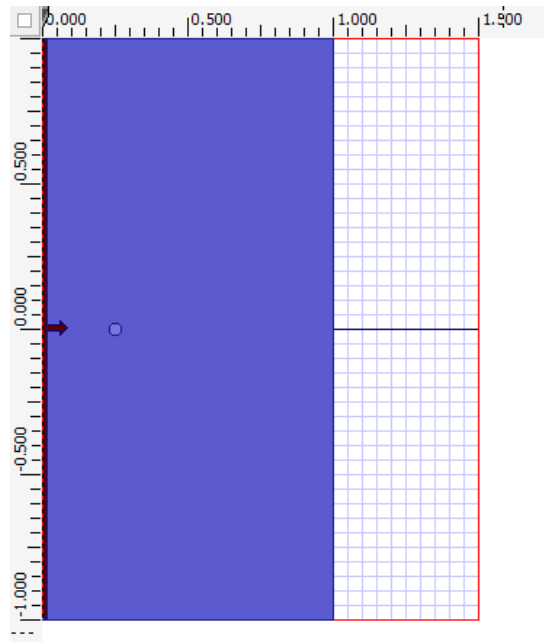


Figura 6-8 – Nanoesfera colocada na posição 0×0.250 [μm]

Os resultados com os valores do vector de Poynting (S_z) para cada uma destas situações estão expressos na Figura 6-10 (nanoesfera nos 125 nm), Figura 6-11 (nanoesfera nos 250 nm) e Figura 6-12 (nanoesfera nos 500 nm).

A Figura 6-9 resume a escala das cores utilizadas na Figura 6-10 (nanoesfera nos 125 nm), Figura 6-11 (nanoesfera nos 250 nm) e Figura 6-12 (nanoesfera nos 500 nm).

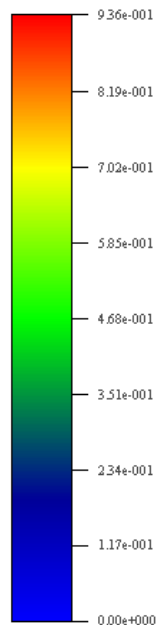


Figura 6-9 – Escala da Figura 6-10, Figura 6-11 e Figura 6-12

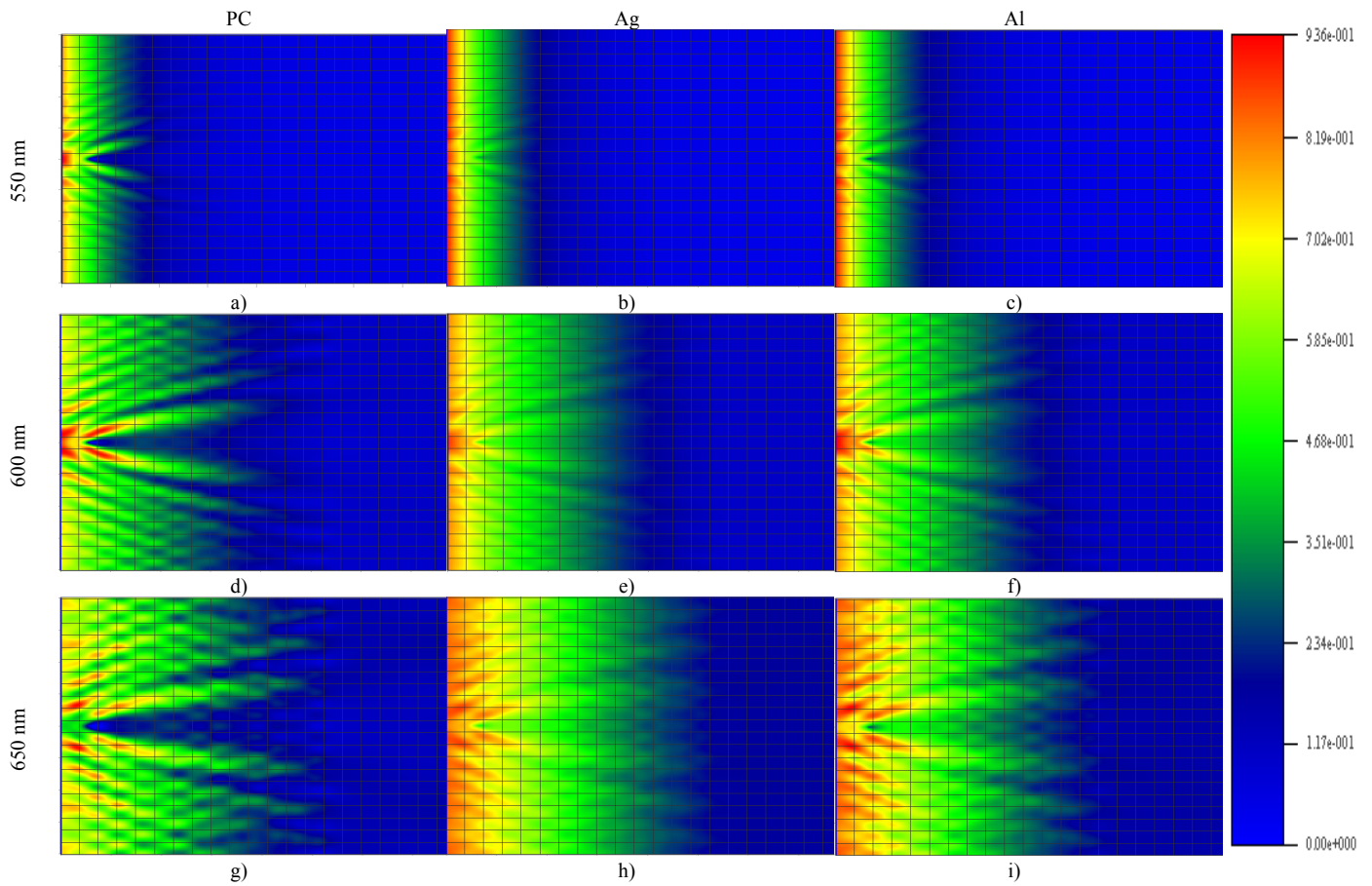


Figura 6-10 - Dispositivo de a-Si:H 2×1 [μm] (XxZ), substrato de ar com 2×1.5 [μm] e esfera de 10 nm de raio posicionada em 0×0.125 [μm]:

- a) PC com $\lambda=550$ nm;
- b) Ag com $\lambda=550$ nm;
- c) Al com $\lambda=550$ nm;
- d) PC com $\lambda=600$ nm;
- e) Ag com $\lambda=600$ nm;
- f) Al com $\lambda=600$ nm;
- g) PC com $\lambda=650$ nm;
- h) Ag com $\lambda=650$ nm;
- i) Al com $\lambda=650$ nm

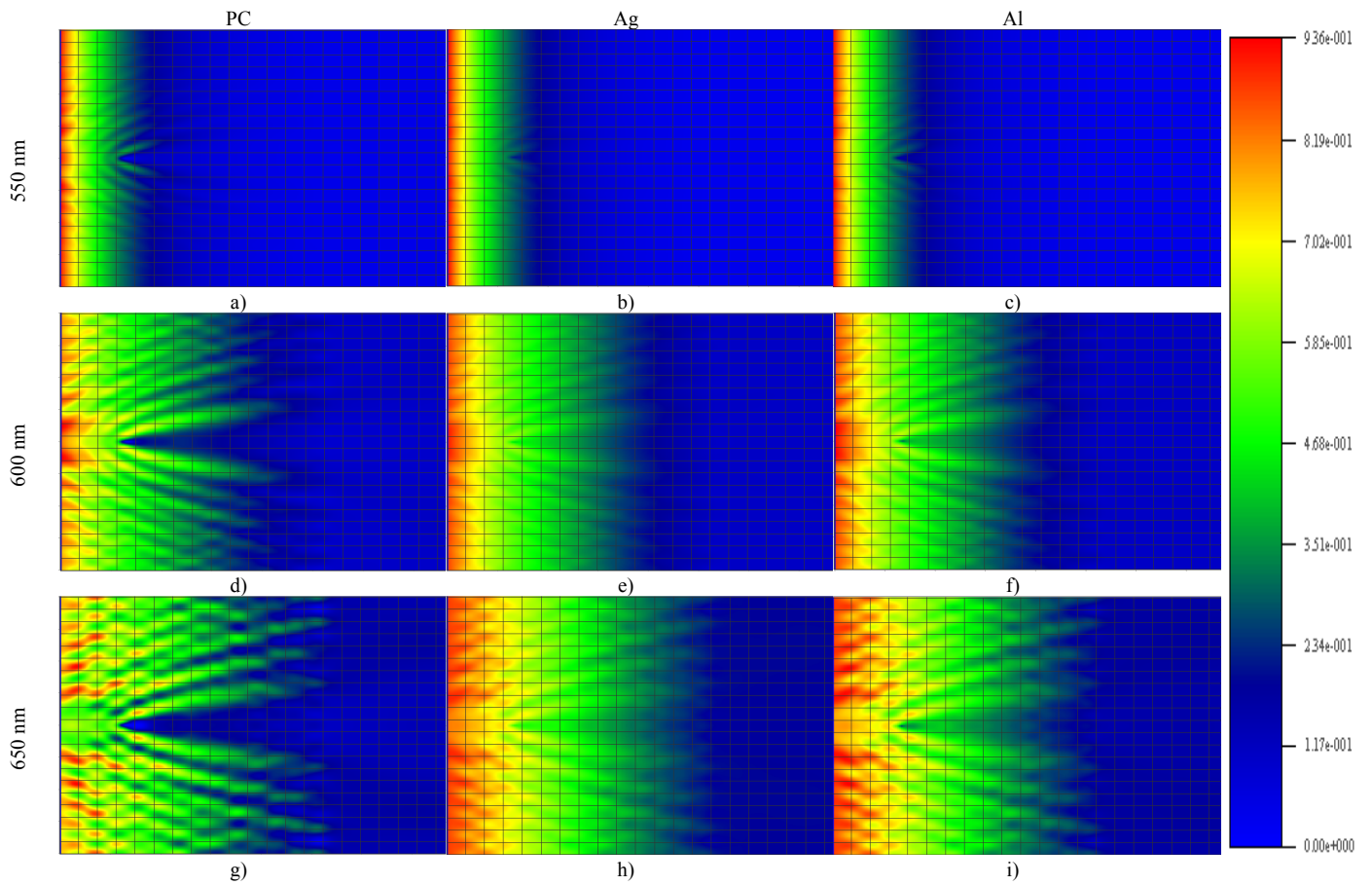


Figura 6-11 - Dispositivo de a-Si:H 2×1 [μm] (XxZ), substrato de ar com 2×1.5 [μm] e esfera de 10 nm de raio posicionada em 0×0.250 [μm]:

- a)** PC com $\lambda=550$ nm;
- b)** Ag com $\lambda=550$ nm;
- c)** Al com $\lambda=550$ nm;
- d)** PC com $\lambda=600$ nm;
- e)** Ag com $\lambda=600$ nm;
- f)** Al com $\lambda=600$ nm;
- g)** PC com $\lambda=650$ nm;
- h)** Ag com $\lambda=650$ nm;
- i)** Al com $\lambda=650$ nm

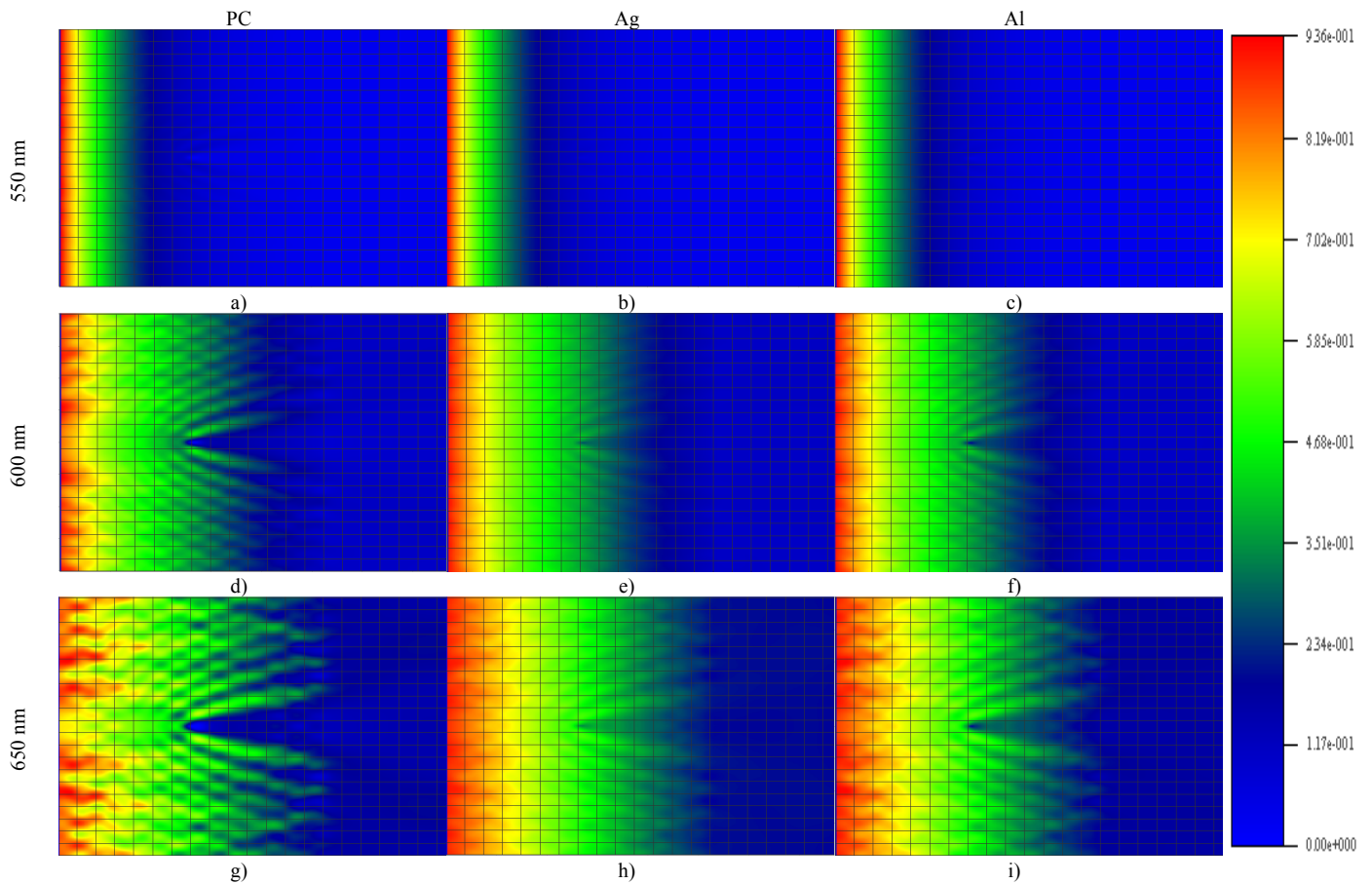


Figura 6-12 - Dispositivo de a-Si:H 2×1 [μm] (XxZ), substrato de ar com 2×1.5 [μm] e esfera de 10 nm de raio posicionada em 0×0.500 [μm]:

- a) PC com $\lambda=550$ nm;
- b) Ag com $\lambda=550$ nm;
- c) Al com $\lambda=550$ nm;
- d) PC com $\lambda=600$ nm;
- e) Ag com $\lambda=600$ nm;
- f) Al com $\lambda=600$ nm;
- g) PC com $\lambda=650$ nm;
- h) Ag com $\lambda=650$ nm;
- i) Al com $\lambda=650$ nm

Pela observação dos resultados apresentados, verifica-se que o condutor perfeito ideal (PC) reflete, unicamente, a luz.

Quanto à prata (Ag) e ao alumínio (Al) verifica-se um espalhamento da luz que não se deve apenas ao reflexo. Este espalhamento provoca mais zonas de concentração de luz no dispositivo para valores de Z menores que 300 nm, sendo ligeiramente mais intenso quando se trata de nanoesferas de alumínio.

Plano XY

De forma a observar qual o comportamento da luz no plano XY do FDTD, com um sistema formado por uma nanopartícula metálica, de alumínio (Al), embutida numa matriz de a-Si:H, em que essa nanopartícula é uma nanoesfera, simulou-se um dispositivo em 3D constituído por um guia de onda linear de a-Si:H com a dimensão de 0.1×0.1 [μm] (XxY), num substrato de ar com 0.1×0.1 [μm]. A nanoesfera tem 20 nm de raio e foi colocada na posições $0 \times 0.05 \times 0.05$ [μm] (XxYxZ). Fez-se $\lambda = 620$ nm.

A Figura 6-13 mostra o campo eléctrico (E_y) no plano XY a 0.04 μm (eixo do Z) com nanoesfera colocada na posição $0 \times 0.05 \times 0.05$ [μm].

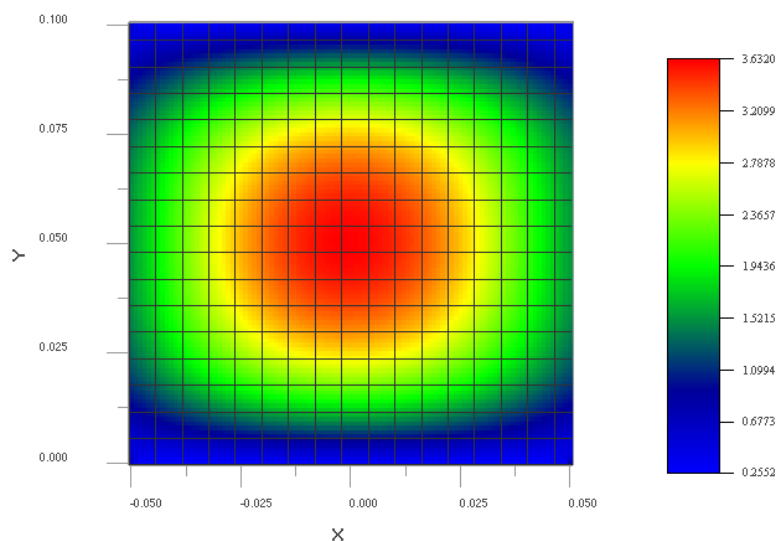


Figura 6-13 – Campo eléctrico (E_y) no plano XY a 0.04 μm (Z) com nanoesfera colocada na posição $0 \times 0.05 \times 0.05$ [μm]

Mais simulações 3D seriam desejáveis para uma melhor apreciação dos efeitos plasmónicos. O trabalho encontra-se em desenvolvimento na altura da escrita deste documento.

6.4. Efeito da nanopartícula sem o efeito do a-Si:H

De forma a perceber qual a influência da nanopartícula metálica na propagação de luz numa matriz de a-Si:H, nas simulações anteriores (6.3.), fez-se um tratamento dos dados no sentido de subtrair os valores (S_z , E_y) obtidos numa simulação de a-Si:H sem partículas aos valores (S_z , E_y) obtidos nas simulações com nanopartículas embebidas.

Esta análise foi feita para nanoesferas de 10 e 20 nm de raio, colocadas num dispositivo 2D constituído por um guia de onda linear de a-Si:H com a dimensão de 2×1 [μm] (XxZ), num substrato de ar com 2×1.5 [μm]. A posição escolhida para a colocação da nanoesfera foi 0×0.300 [μm] e o comprimento de onda (λ) de 620 nm.

Nanoesfera com 10 nm de raio

Na Figura 6-14 encontram-se os valores de S_z (vector de Poynting) para cada situação metal(10 nm de raio)/a-Si:H, à esquerda, os valores de S_z do a-Si:H, ao centro e os valores obtidos da subtração, à direita.

A Figura 6-15 resulta de uma área de observação de S_z , junto à partícula, na situação observada na Figura 6-14.

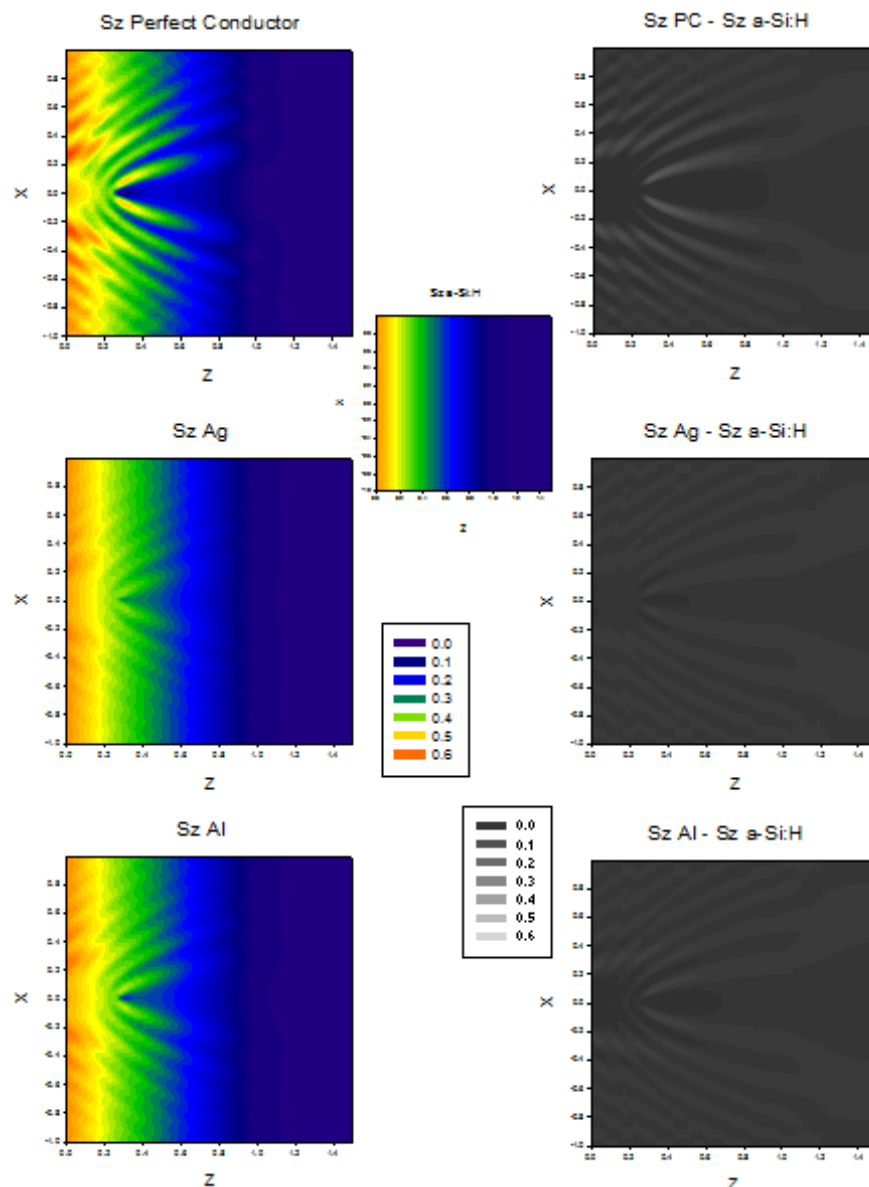


Figura 6-14 – Subtração dos Valores de S_z metal(10 nm de raio)/a-Si:H (à esquerda) e S_z do a-Si:H (centro) com os valores obtidos na subtração (à direita)

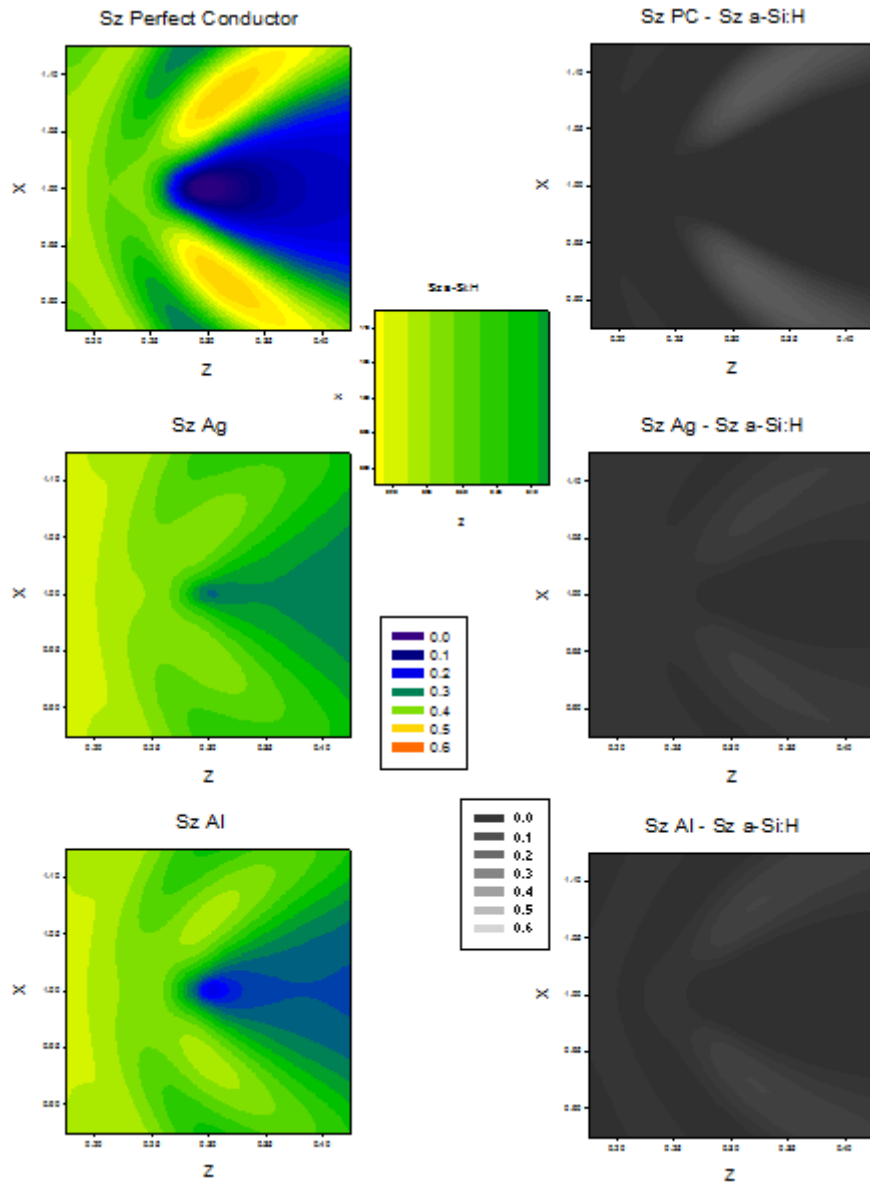


Figura 6-15 – Área de observação de S_z , junto à partícula na situação observada na Figura 6-14

Na Figura 6-16 encontram-se os valores de E_y (campo eléctrico) para cada situação metal(10 nm de raio)/a-Si:H, à esquerda, os valores de E_y do a-Si:H, ao centro e os valores obtidos da subtração, à direita.

A Figura 6-17 resulta de uma área de observação de E_y , junto à partícula, na situação observada na Figura 6-16.

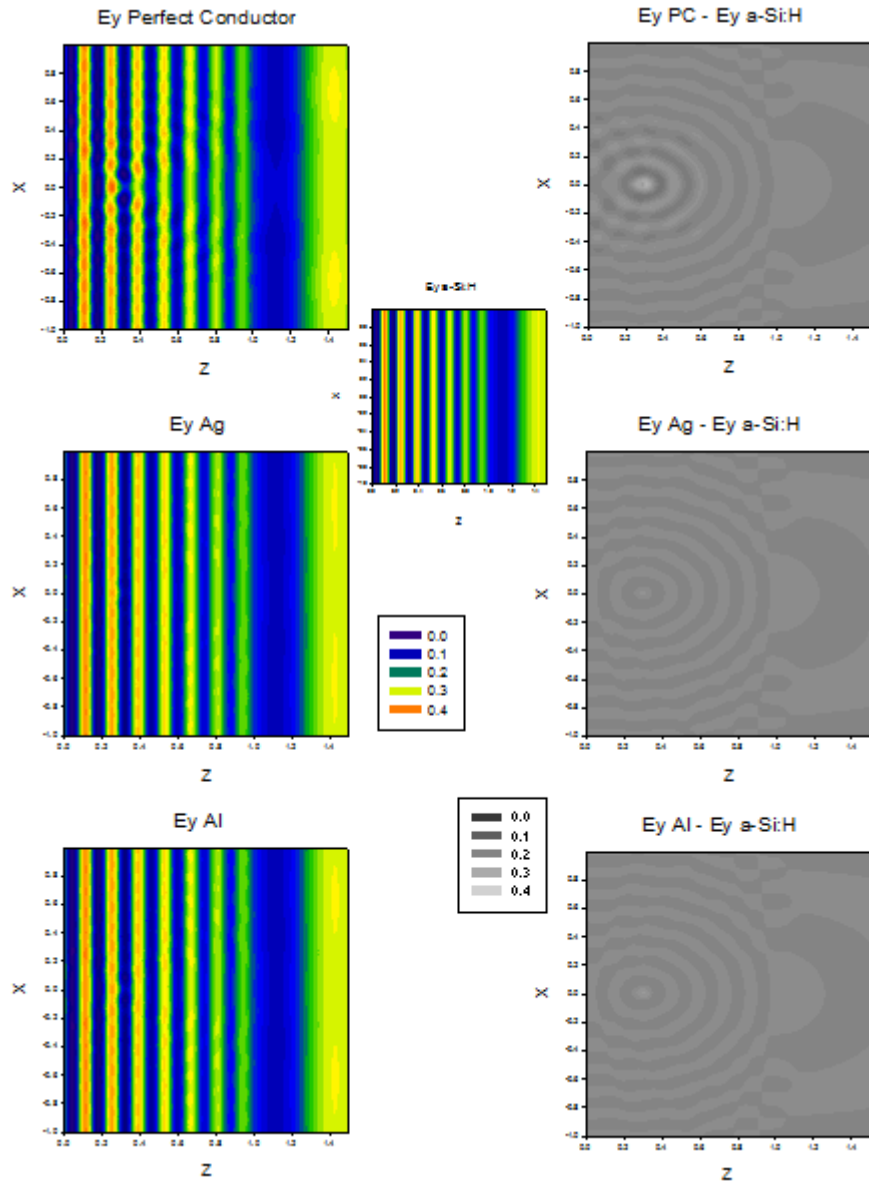


Figura 6-16 - Subtração dos Valores de E_y metal(10 nm de raio)/ $a\text{-Si:H}$ (à esquerda) e E_y do $a\text{-Si:H}$ (centro) com os valores obtidos na subtração (à direita)

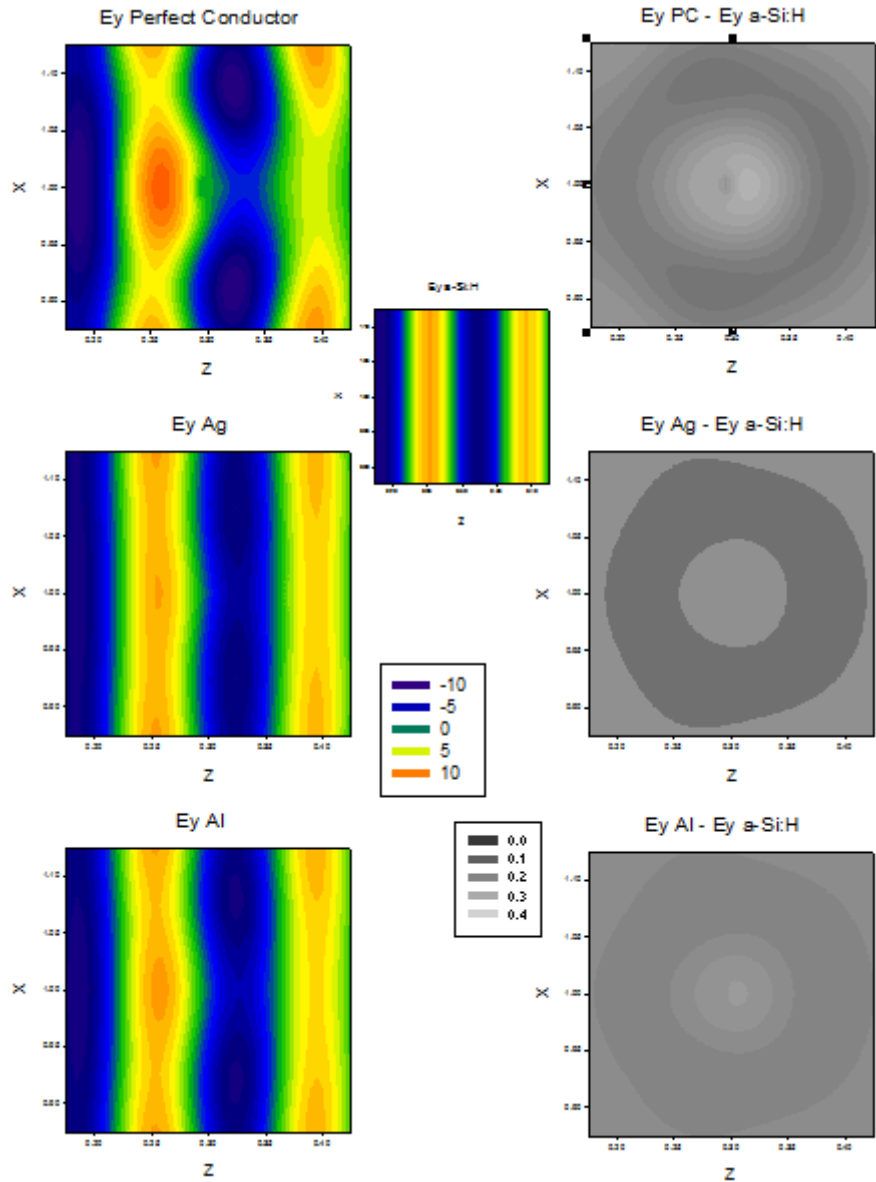


Figura 6-17 - Área de observação de E_y , junto à partícula na situação observada na Figura 6-16

Nanoesfera com 20 nm de raio

Na Figura 6-18 encontram-se os valores de S_z (vector de Poynting) para cada situação metal(20 nm de raio)/a-Si:H, à esquerda, os valores de S_z do a-Si:H, ao centro e os valores obtidos da subtração, à direita.

A Figura 6-19 resulta de uma área de observação de S_z , junto à partícula, na situação observada na Figura 6-18.

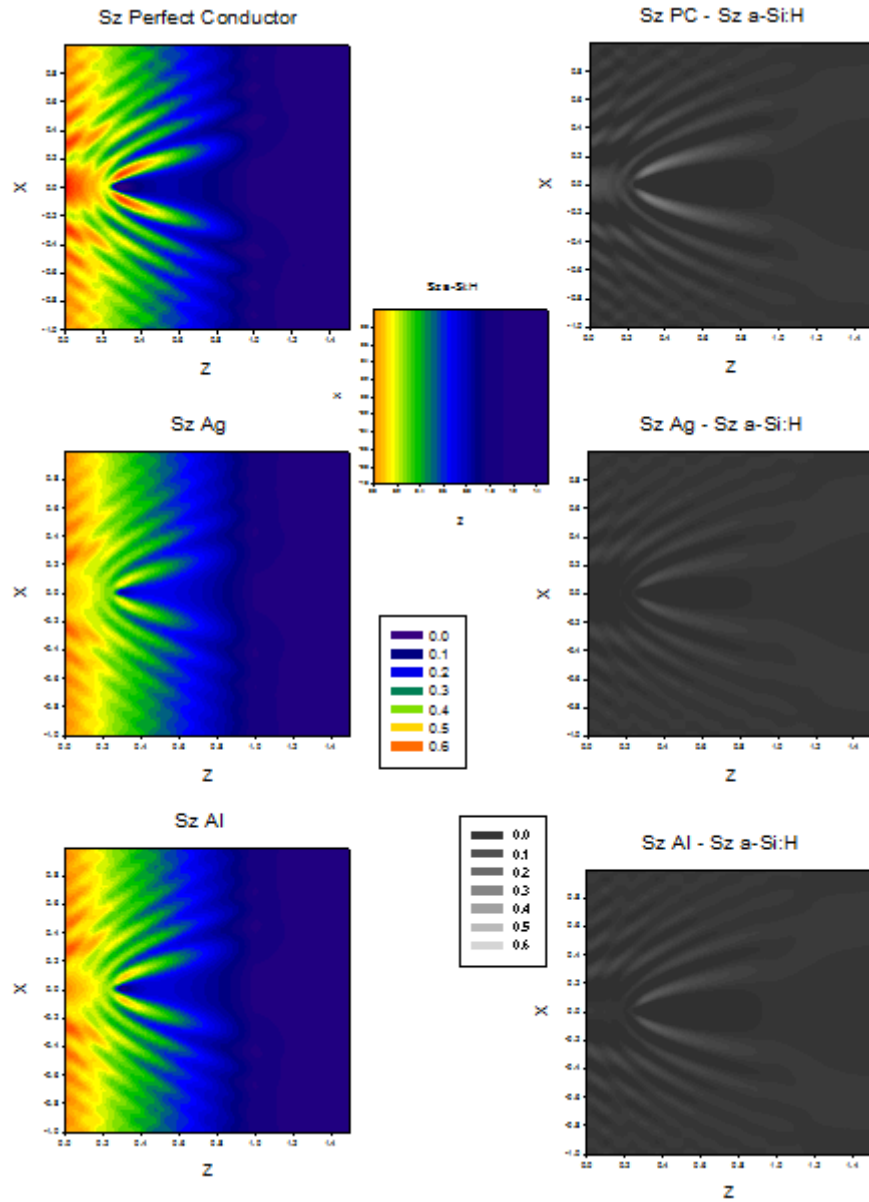


Figura 6-18 - Subtração dos Valores de S_z metal(20 nm de raio)/a-Si:H (à esquerda) e S_z do a-Si:H (centro) com os valores obtidos na subtração (à direita)

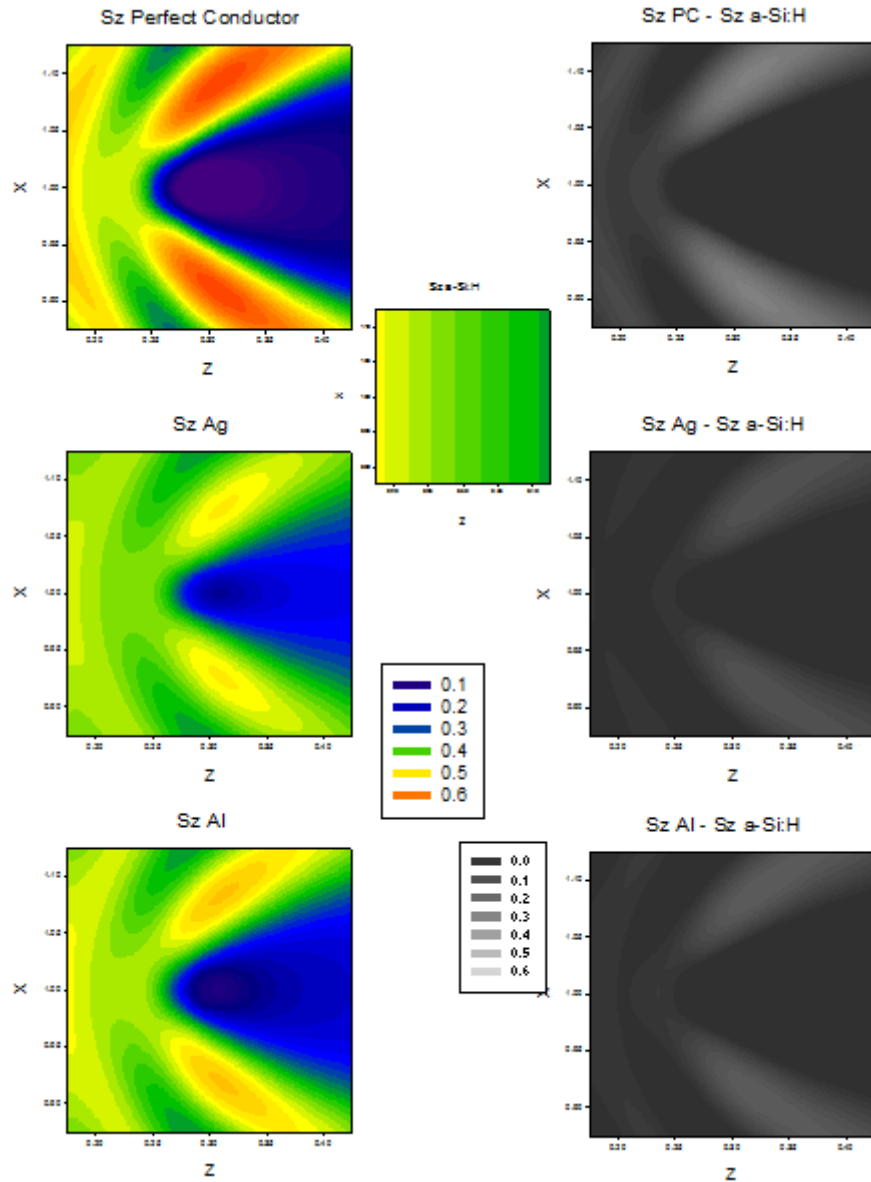


Figura 6-19 - Área de observação de S_z , junto à partícula na situação observada na Figura 6-18

Na Figura 6-20 encontram-se os valores de E_y (campo eléctrico) para cada situação metal(20 nm de raio)/a-Si:H, à esquerda, os valores de E_y do a-Si:H, ao centro e os valores obtidos da subtração, à direita.

A Figura 6-21 resulta de uma área de observação de E_y , junto à partícula, na situação observada na Figura 6-20.

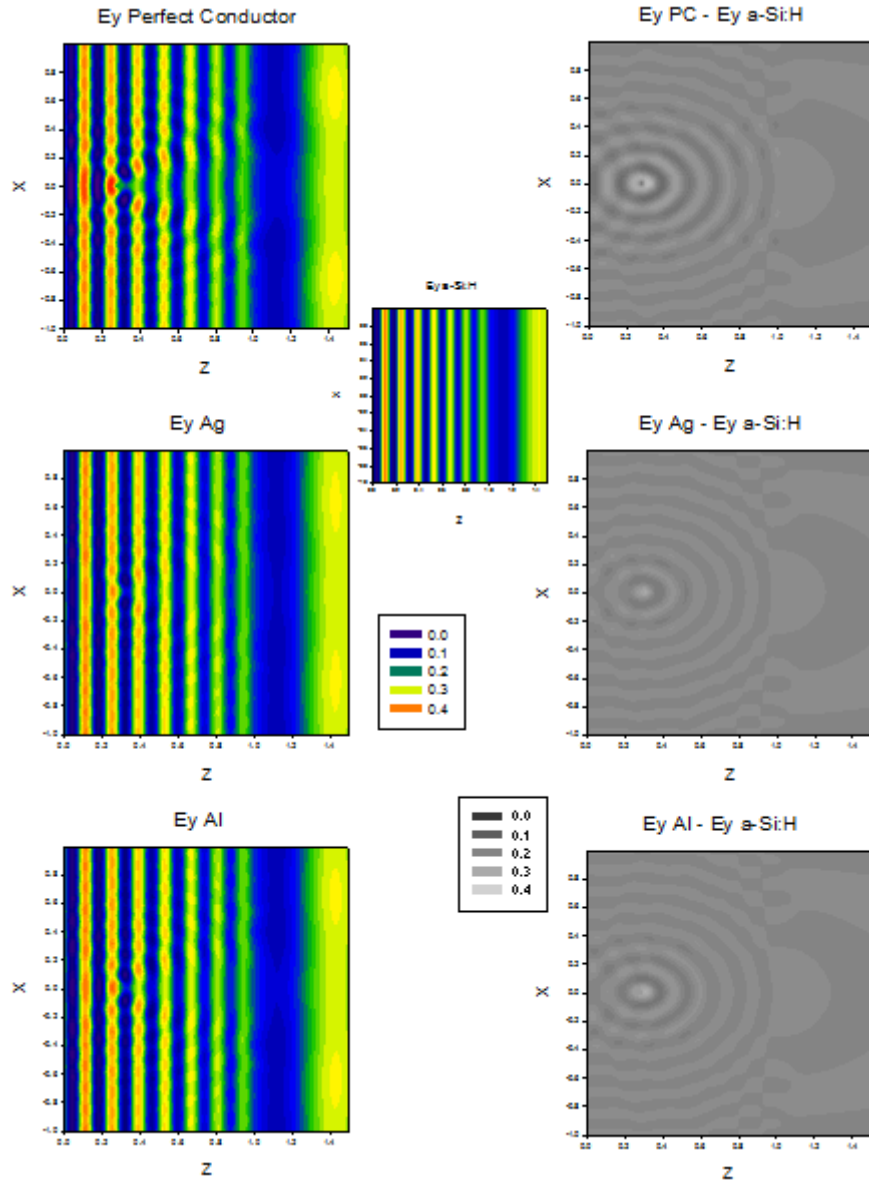


Figura 6-20 - Subtração dos Valores de E_y metal(20 nm de raio)/a-Si:H (à esquerda) e E_y do a-Si:H (centro) com os valores obtidos na subtração (à direita)

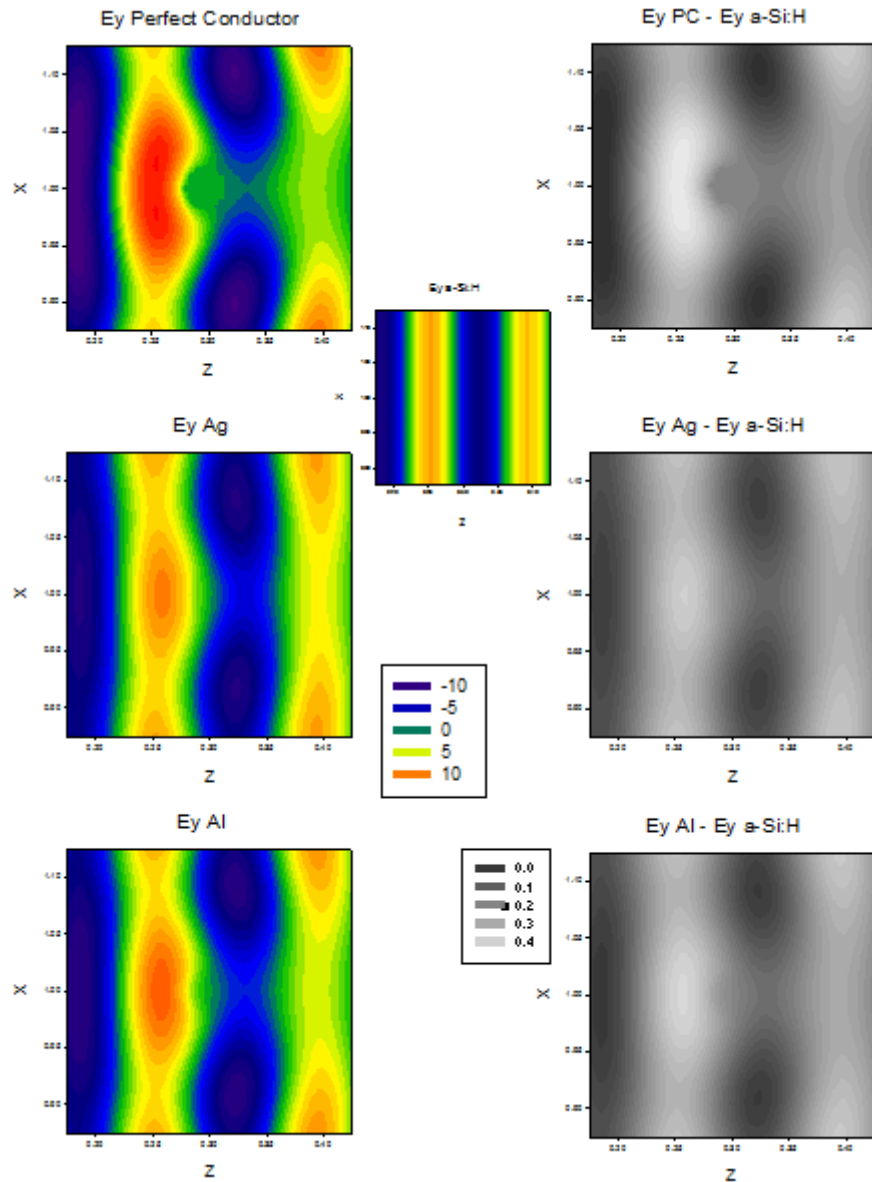


Figura 6-21 - Área de observação de E_y , junto à partícula na situação observada na Figura 6-20

Pela observação, da análise efectuada, concluímos que o a-Si:H não tem grande influência no padrão da distribuição da luz nos valores do vector de Poynting. O mesmo não se verifica na análise do campo eléctrico (E_y) em que existe uma ligeira diferença de padrões.

Pode ainda observar-se que a nanoesfera constituída pelo condutor perfeito (PC) reflecte toda a luz, pela apresentação de valor nulo na posição da mesma. Nos casos com nanoesferas de prata (Ag) e de alumínio (Al) existem valores positivos de luz na posição da nanoesfera o que leva a verificar a presença dos SPP.

6.5. Reflexão de uma linha de 10 nanopartículas com $\lambda=620$ nm para diferentes espaçamentos

Para poder observar qual o efeito que nanopartículas possam ter entre elas simulou-se um dispositivo constituído por um guia de onda linear de a-Si:H com a dimensão de 2×1 [μm] ($X \times Z$), num substrato de ar com 2×1.5 [μm], com uma linha de nanoesferas alinhadas. As nanoesferas têm 10 nm e 20 nm de raio e foram colocadas em $Z=0.300$ [μm], com um espaçamento igual entre elas. Para cada situação, metal/espaçamento, foram feitas simulações com um comprimento de onda de 620 nm.

Os resultados com os valores do vector de Poynting e do campo eléctrico E_y para cada uma destas situações, com nanoesferas de 20 nm de raio, estão expressos nas figuras:

- Figura 6-22 - espaçadas de 60 nm
- Figura 6-23 - espaçadas de 100 nm
- Figura 6-24 - espaçadas de 120 nm
- Figura 6-25 - espaçadas de 140 nm
- Figura 6-26 - espaçadas de 160 nm
- Figura 6-27 - espaçadas de 180 nm
- Figura 6-28 - espaçadas de 200 nm
- Figura 6-29 - espaçadas de 220 nm

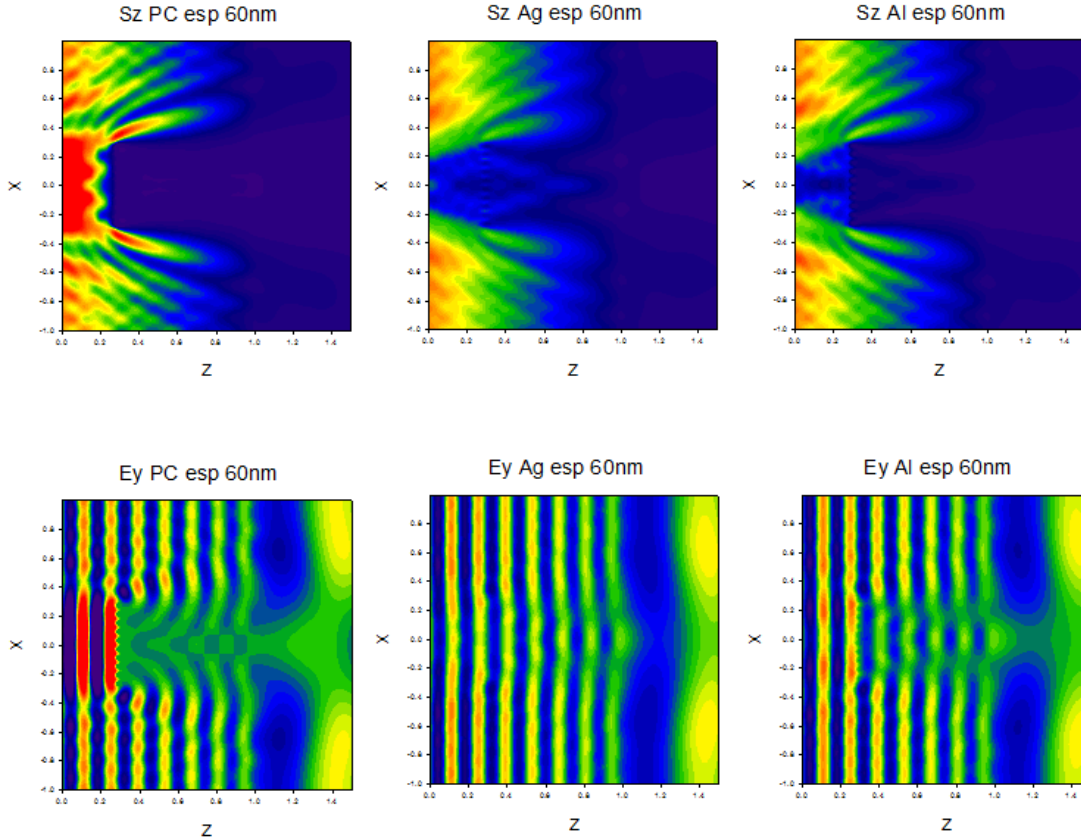


Figura 6-22 - Espaçamento de 60 nm entre 10 nanoesferas, com $\lambda=620$ nm

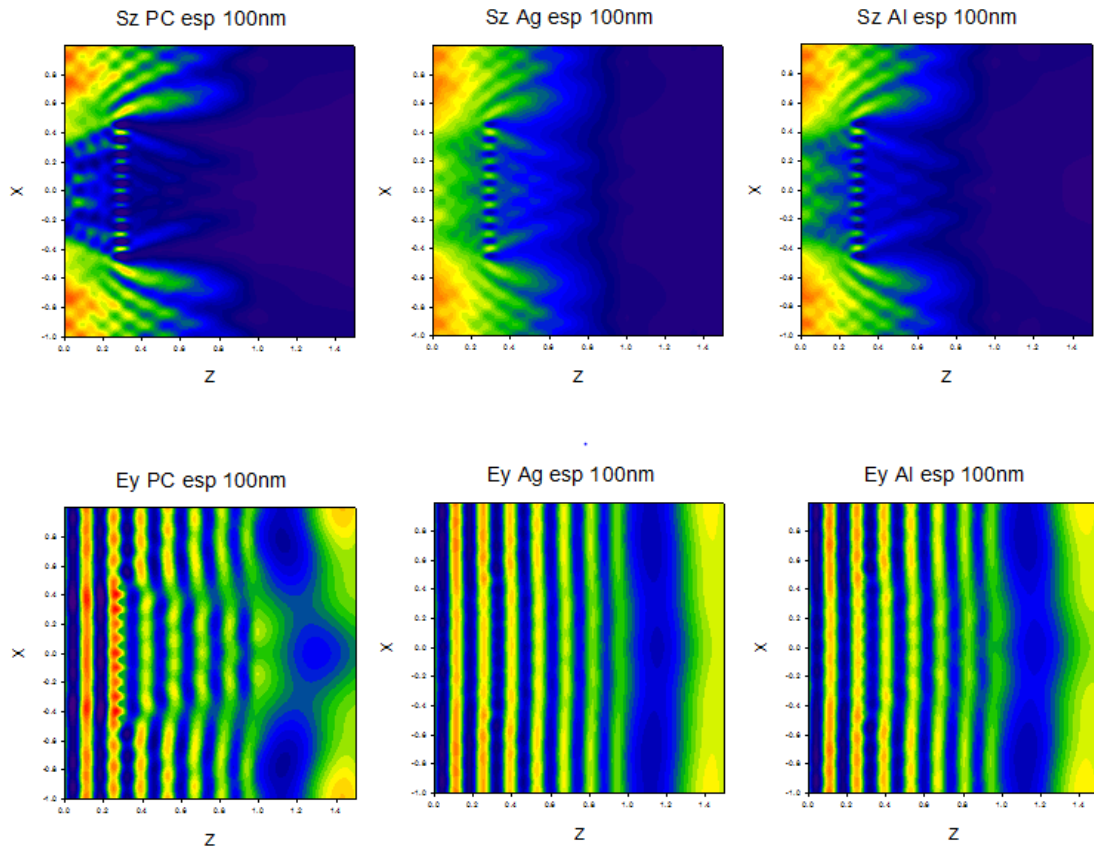


Figura 6-23 - Espaçamento de 100 nm entre 10 nanoesferas, com $\lambda=620$ nm

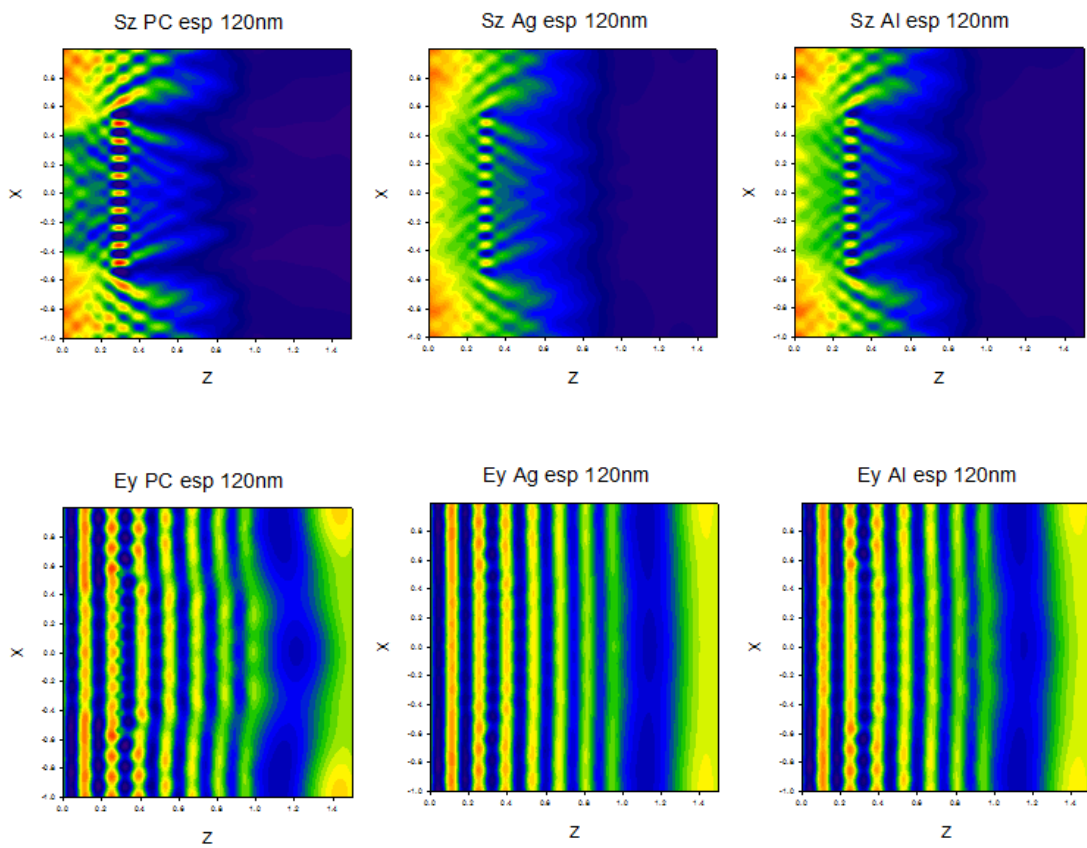


Figura 6-24 - Espaçamento de 120 nm entre 10 nanoesferas, com $\lambda=620$ nm

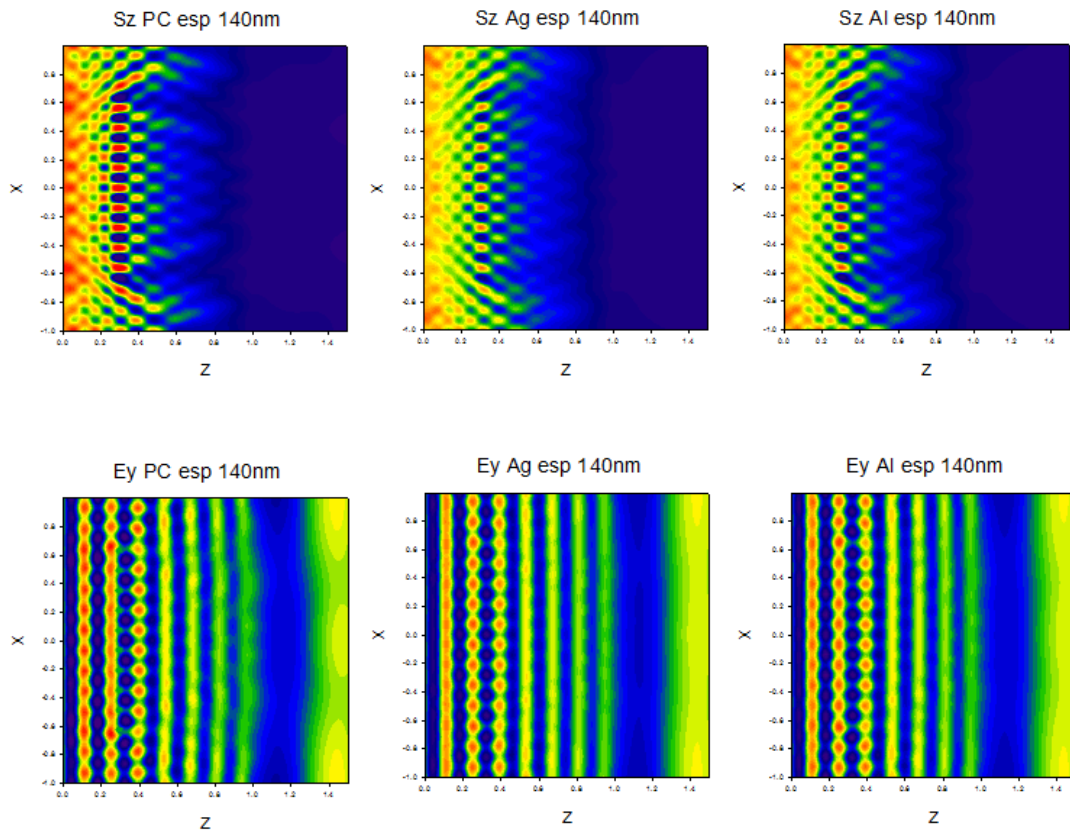


Figura 6-25 - Espaçamento de 140 nm entre 10 nanoesferas, com $\lambda=620$ nm

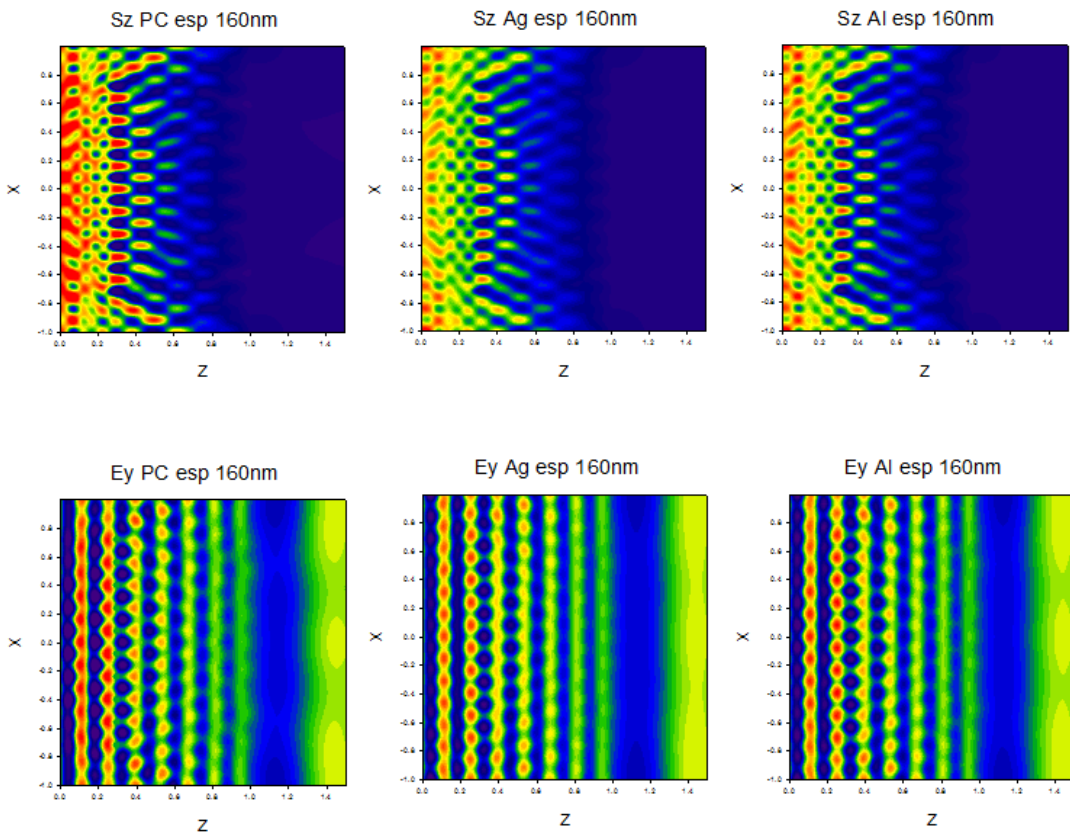


Figura 6-26 - Espaçamento de 160 nm entre as nanoesferas, com $\lambda=620$ nm

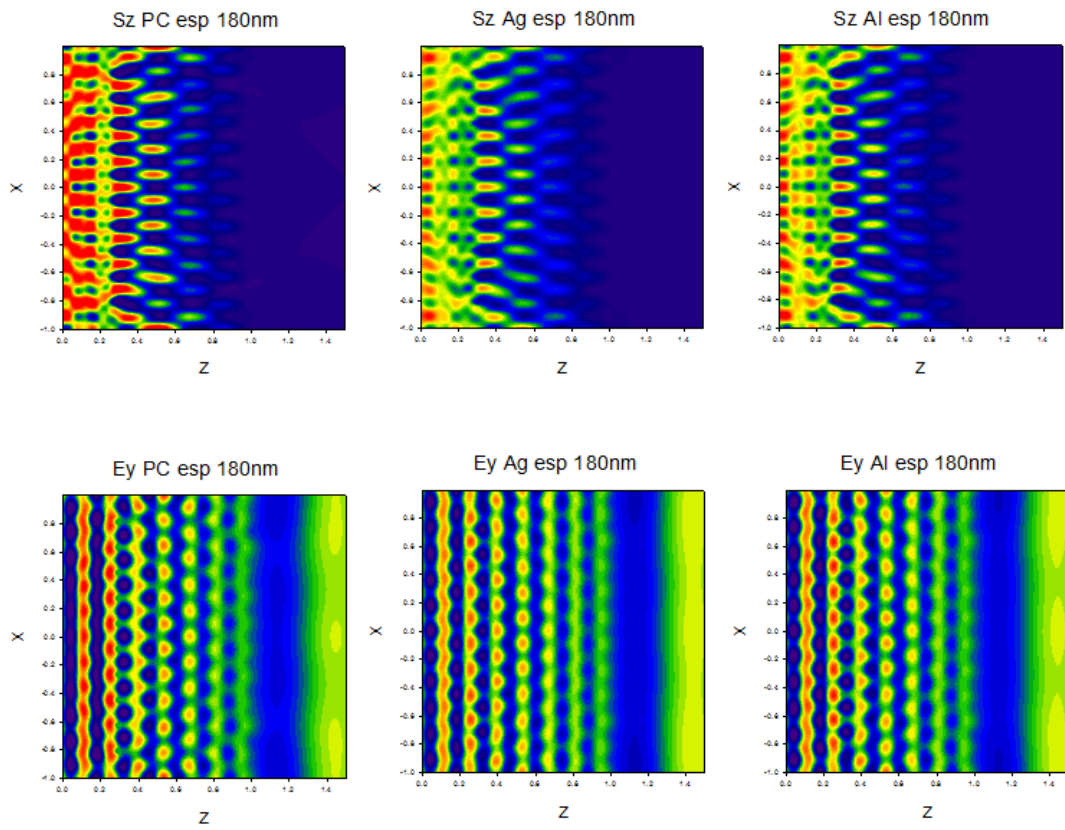


Figura 6-27 - Espaçamento de 180 nm entre as nanoesferas, com $\lambda=620$ nm

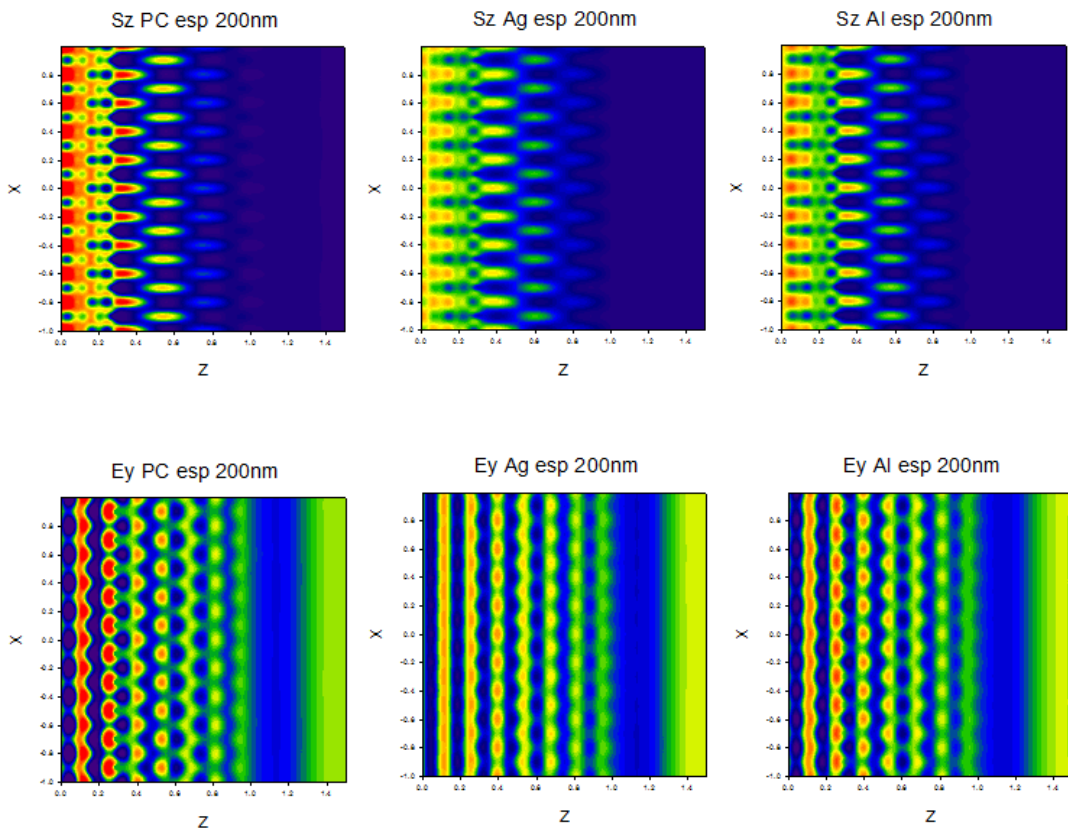


Figura 6-28 - Espaçamento de 200 nm entre 10 nanoesferas, com $\lambda=620$ nm

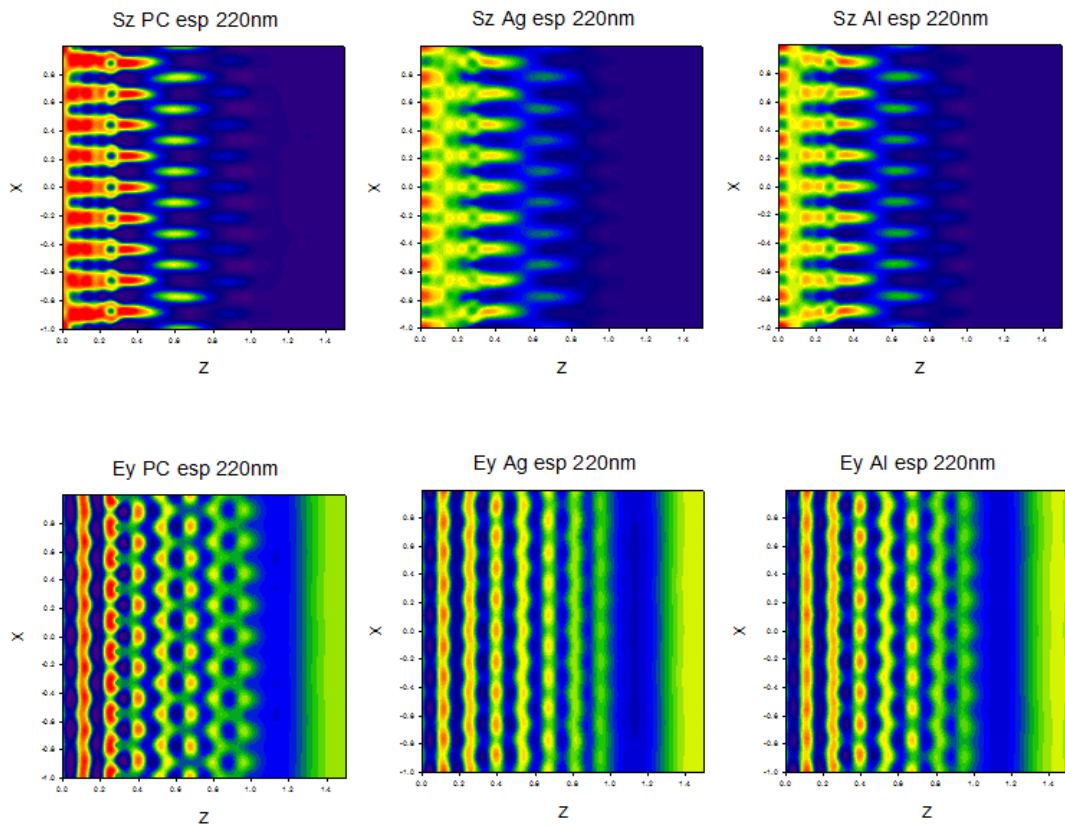


Figura 6-29 - Espaçamento de 220 nm entre 10 nanoesferas, com $\lambda=620$ nm

A Figura 6-9 resume a escala das cores utilizadas na Figura 6-22, Figura 6-23, Figura 6-24, Figura 6-25, Figura 6-26, Figura 6-27, Figura 6-28 e Figura 6-29.

Observamos, dos resultados obtidos, que é possível obter ressonância plasmónica na região do vermelho (600-650 nm), do espectro electromagnético.

Observa-se, ainda, que se melhora a absorção da luz, nesta parte do espectro, quando as nanoesferas estão espaçadas de 180 nm.

Esta análise permite verificar qual é o espaço mínimo entre as nanopartículas que é necessário para minimizar os efeitos de reflexão de cada uma.

6.6. Reflexão de uma linha de 10 nanopartículas com espaçamento de 180 nm para diferentes λ

De forma a observar a melhor situação anterior, quando as nanoesferas estão espaçadas de 180 nm, com diferentes λ , obtiveram-se os resultados com os valores do vector de Poynting e do campo eléctrico E_y expressos nas figuras:

- Figura 6-30 - $\lambda=610$ nm
- Figura 6-31 - $\lambda=615$ nm
- Figura 6-32 - $\lambda=620$ nm
- Figura 6-33 - $\lambda=625$ nm
- Figura 6-34 - $\lambda=630$ nm

A Figura 6-9 resume a escala das cores utilizadas na Figura 6-30, Figura 6-31, Figura 6-32, Figura 6-33 e Figura 6-34.

Observamos, dos resultados obtidos, que o padrão do espalhamento não altera com a variação do comprimento de onda. Apenas a intensidade da luz aumenta com o aumento do valor do comprimento de onda.

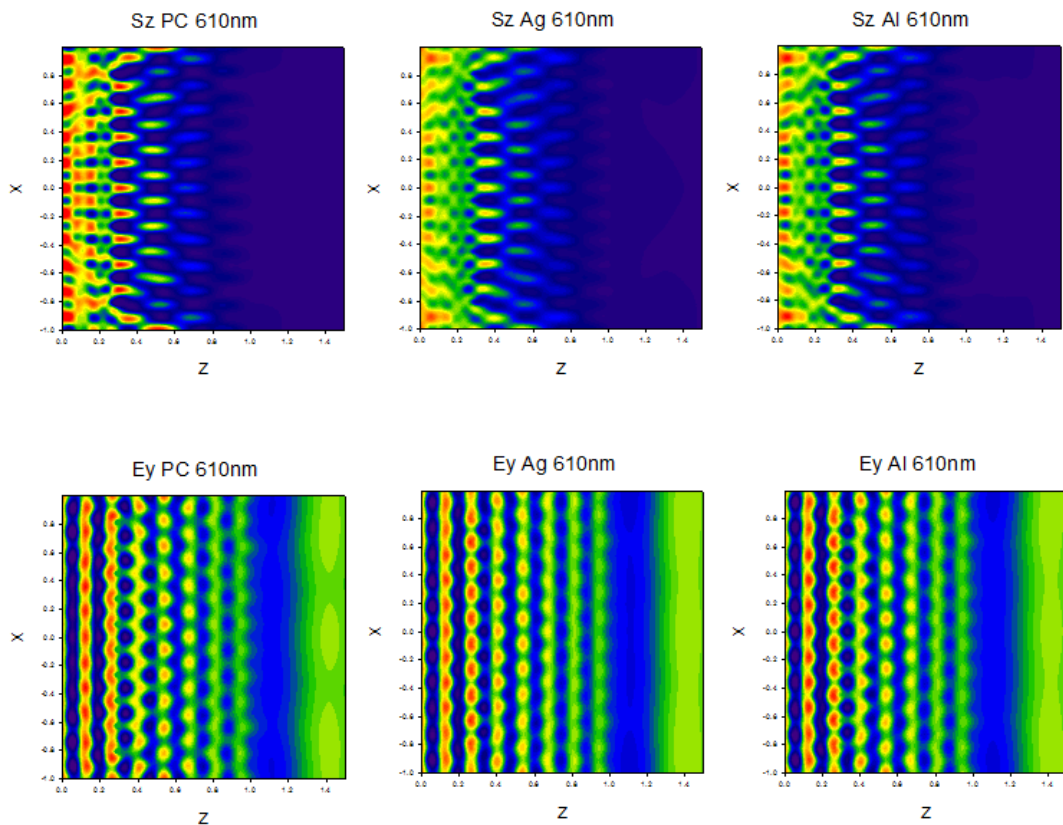


Figura 6-30 - 10 nanoesferas espaçadas de 180 nm, com $\lambda=610$ nm

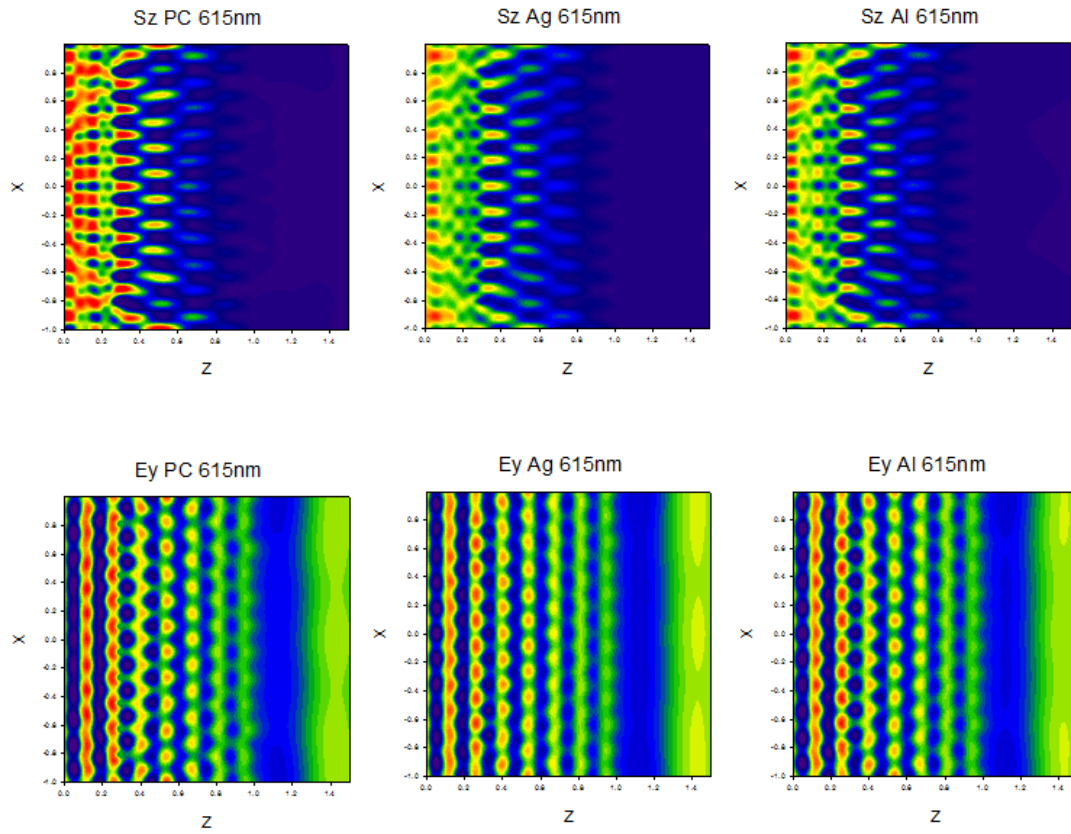


Figura 6-31 - 10 nanoesferas espaçadas de 180 nm, com $\lambda=615$ nm

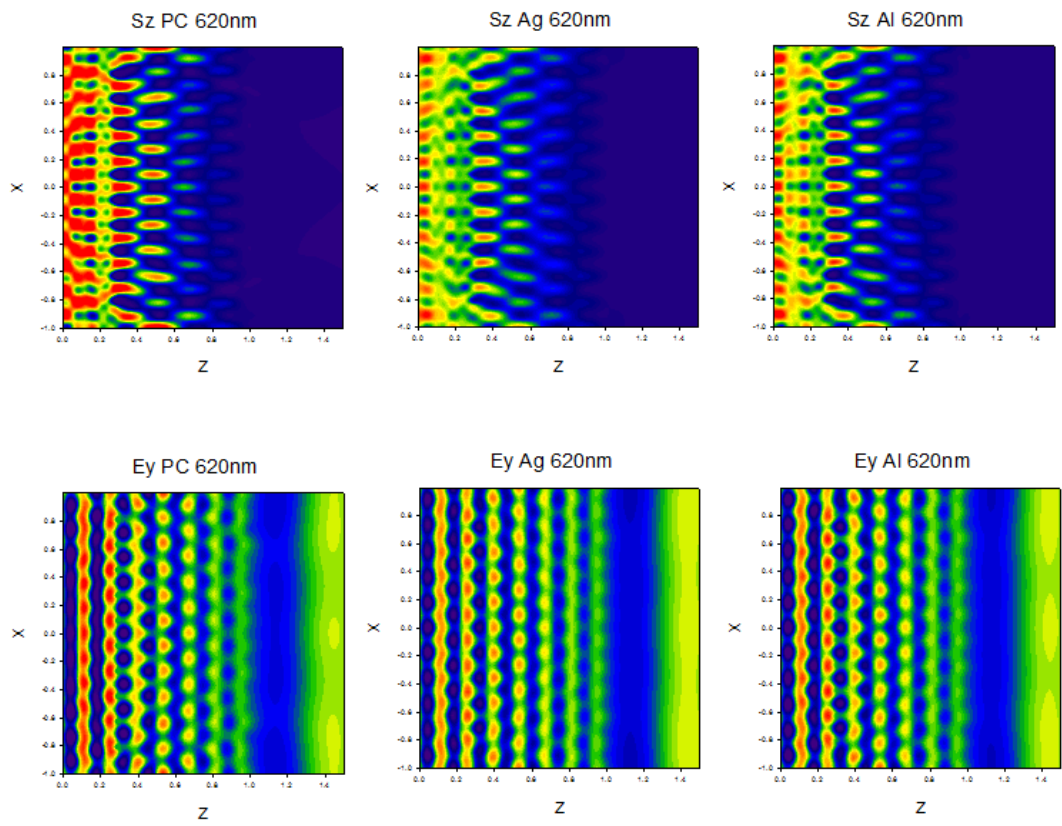


Figura 6-32 - 10 nanoesferas espaçadas de 180 nm, com $\lambda=620$ nm

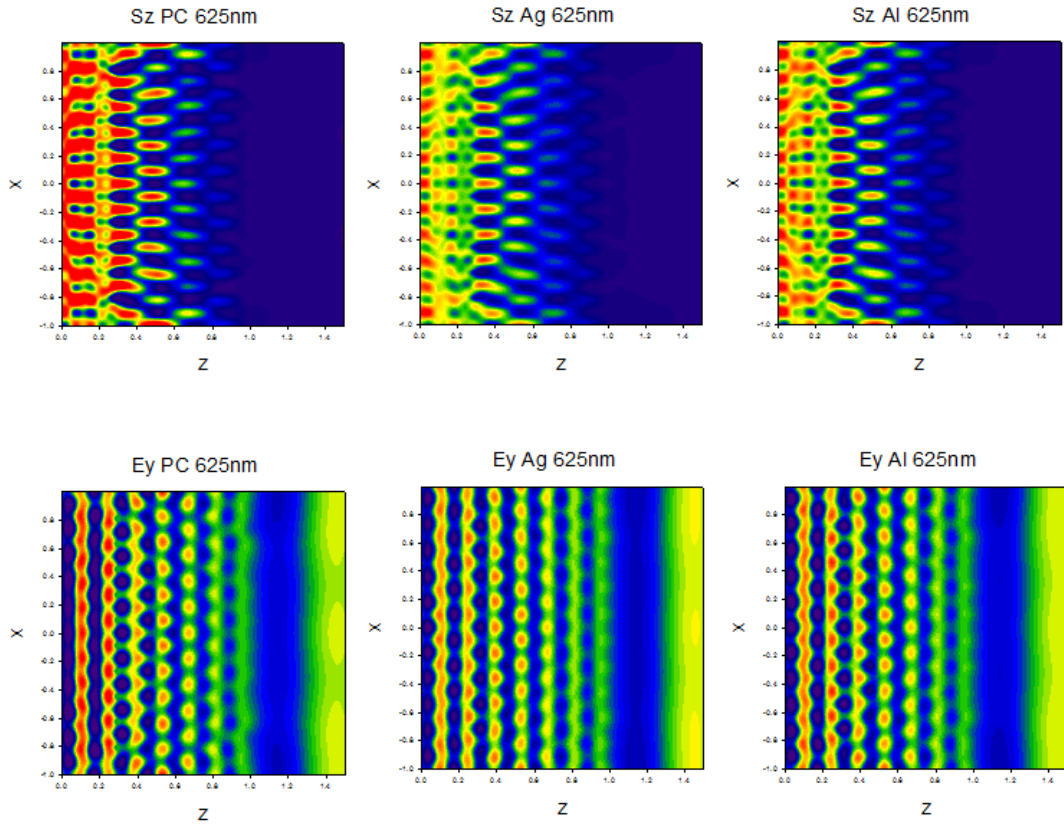


Figura 6-33 - 10 nanoesferas espaçadas de 180 nm, com $\lambda=625$ nm

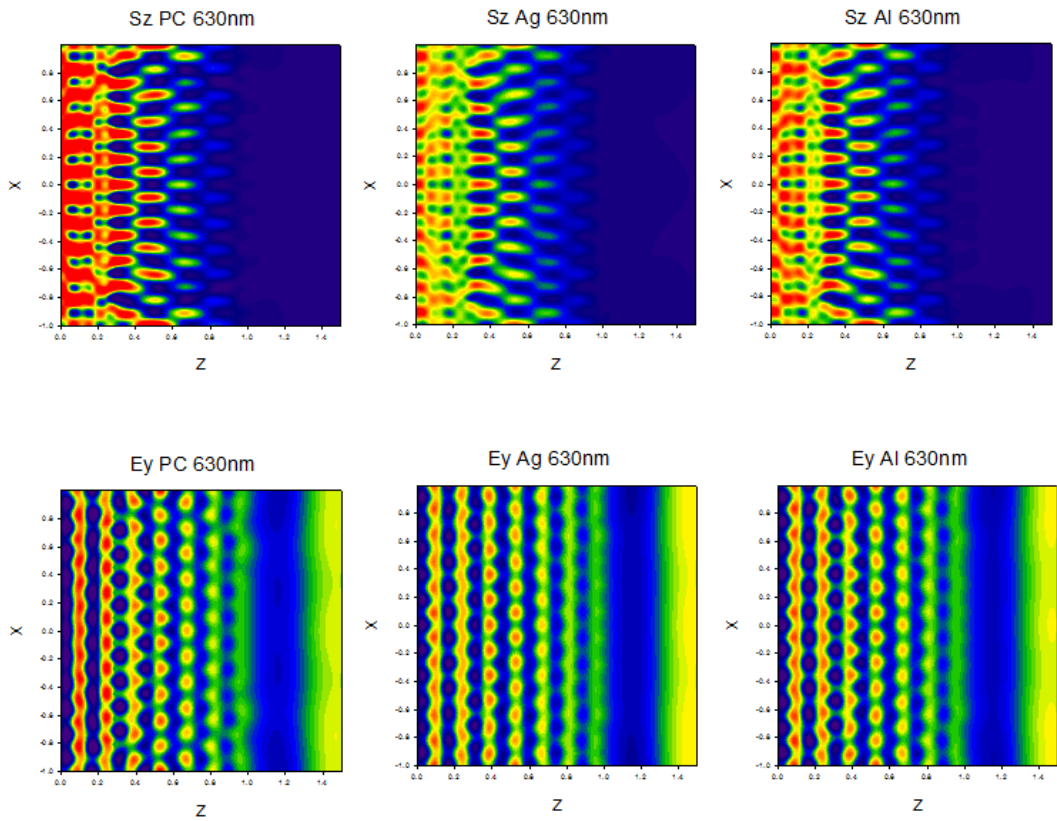


Figura 6-34 - 10 nanoesferas espaçadas de 180 nm, com $\lambda=630$ nm

Conclusões

Com base no estudo descrito na literatura que se foca no objectivo geral de relacionar as funções ópticas completas para uma liga baseada em a-Si:H de um ou dois parâmetros ópticos acessíveis, em particular, o *bandgap* óptico e a inclinação da cauda de Urbach deduzida de T&R e as espectroscopias da fotocondutividade, foram feitas as simulações do desempenho do a-Si:H. O modelo analítico apresentado utiliza parâmetros independentes da energia de fóton E , sendo um para descrever a cauda de Urbach, dois para descrever a função de limite de banda e três para descrever o oscilador de Lorentz.

A integração da plasmónica com as células fotovoltaicas, é um tema que se encontra em rápida expansão, visto que as propriedades de localização da luz de nanoestruturas metálicas são usadas para reduzir a espessura da camada e possivelmente expandir o conjunto de materiais que também poderão ser utilizadas na camada absorvente. Com vista ao melhoramento desta absorção em semicondutores que usam a dispersão plasmónica, são criadas diversas vantagens relativamente às células solares padrão. A primeira é a de que a maioria dos revestimentos AR industriais são otimizados para o pico do espectro solar e muitas vezes são ineficazes em regiões de comprimento de onda maior. A incorporação destes dispersores plasmónicos no topo da superfície oferece um tipo de revestimento diferente de AR que pode ser usado em conjunto ou em substituição de revestimentos padrão. A segunda remete-nos para o facto de, hoje em dia, muitas das células de filmes finos fabricadas usarem contactos posteriores com textura rugosa, de forma a espalhar a luz solar de comprimento de onda maior e aumentar a absorção. Desta forma e desenhando a “nano padronização” obtém-se um método alternativo para acoplar a luz incidente no modo de guia de onda propagado mais convenientemente.

Em estudos recentes verificou-se que as células solares de filme ultrafino (p-i-n a-Si:H) com nanopartículas plasmónicas padronizadas são mais eficientes e produzem mais fotocorrente do que células aleatoriamente texturadas. Este tipo de células solares (padronizadas) apresentam maiores densidades de corrente de curto-circuito e um melhoramento ao nível de todas as eficiências quando comparadas com células solares de texturas aleatórias e lisas no contacto posterior. Verificou-se ainda que os filmes finos de prata têm grande capacidade de absorção assim como têm insuficiente dispersão para a captura da luz em células solares de a-Si:H, apesar de não ter sido observada uma dispersão acentuada de luz em nanopartículas de forma regular (esferas, hemisférios, discos, etc.), como tinha sido previsto em simulações. Este facto foi atribuído às imperfeições no fabrico dos filmes de nanopartículas tais como as suas formas irregulares, uma larga variedade de tamanhos de nanopartículas e uma elevada cobertura de superfície.

No estudo apresentado nesta tese observou-se o comportamento de três metais (cobre, prata e ouro) e o comportamento de *interfaces* constituídos por estes mesmos metais com o ar ou com a sílica, tendo sido observado a resposta da função dielétrica (Modelo de Drude), da

constante de propagação (β), dos *plasmons* de superfície localizados e da polarizabilidade (α_p).

O desafio de integrar a plasmónica com as células fotovoltaicas está intimamente ligada à obtenção de banda larga de dispersão e excitação modal. Assim como a optimização de nanoestruturas para a energia fotovoltaica de plasmon exige um estudo sistemático de formas de nanoestruturas e acoplamento modal.

Na sequência da abordagem feita, fizeram-se as simulações para *interfaces* de cobre, prata ou ouro com a-Si:H ou a-SiC:H. Dado que os semicondutores a-Si:H e a-SiC:H apresentam a absorção máxima na banda entre os 1,8 e os 2,1 eV e que as absorções máximas destas *interfaces* encontram-se entre os 1,2 e os 1,5 eV, concluiu-se que não são os metais que apresentam as melhores características ópticas para a plasmónica em células solares de a-Si:H e a-SiC:H.

Dado que os resultados obtidos não foram satisfatórios procedeu-se à escolha de metais alternativos para a realização das mesmas simulações e respectiva análise de resultados. Foram escolhidos o alumínio, o magnésio e o índio.

A análise destes resultados permitiu concluir que as absorções máximas destas *interfaces* (alumínio, magnésio ou índio com a-Si:H ou a-SiC:H) encontram-se entre os 1,5 e os 2,5 eV, sendo o alumínio e o magnésio os que apresentam melhores características para a máxima absorção.

Com o objectivo claro de identificar a condição de ressonância plasmónica, para um sistema formado por nanopartículas metálicas (condutor perfeito ideal, prata e alumínio) embutidas numa matriz de a-Si:H, foram feitas diversas simulações que permitiram observar:

- a validade do modelo utilizado no FDTD para a simulação de dispositivos de a-Si:H pela comparação do coeficiente de absorção determinado teoricamente e o coeficiente de absorção do FDTD;
- o condutor perfeito ideal reflecte unicamente a luz, enquanto a prata e o alumínio provocam um espalhamento de luz que não é apenas reflexão mas também um espalhamento com mais zonas de concentração de luz;
- pela diferença dos valores dos vectores de Poynting e do campo eléctrico dos metais e do a-Si:H que a nanoesfera constituída pelo condutor perfeito apresenta valores nulos na posição da mesma, enquanto que com nanoesferas de prata e alumínio existem valores positivos de luz na posição das mesmas o que verifica a existência de SPP;
- que se obtém ressonância plasmónica na região do vermelho (600-650 nm), do espectro electromagnético, com nanoesferas de alumínio em a-Si:H;
- o melhorar a absorção da luz nesta parte do espectro introduzindo uma distribuição linear de nanoesferas espaçadas de 180 nm, ou seja, permite verificar que este é o espaço mínimo entre as nanopartículas necessário para minimizar os efeitos de reflexão de cada uma;

- que tendo uma distribuição linear de nanoesferas espaçadas de 180 nm a variação do comprimento de onda influencia directamente a intensidade da luz, não alterando o padrão de distribuição da luz.

Com este estudo conseguimos obter resultados preliminares de algum interesse. No entanto, será necessário efectuar mais simulações com o modelo de Lorentz-Drude em 3D para verificar a presença de efeitos de ressonância plasmónica nas nanopartículas de alumínio.

Para além disto, terá muito interesse estudar :

- a dependência dos SPP com o comprimento de onda
- a dependência dos SPP com a forma e as dimensões das nanopartículas.

Enfim, será de interesse especial a produção deste “novo” material e a sua caracterização, em laboratório, das propriedades de fotocondutividade.


Como último passo, a produção de uma célula solar.

Anexos

Anexo A

Tabela 0-1 – Intervalo de comprimentos de onda

λ [nm]	E [eV]	ω [Hz]
300	4,1	6,3E+15
350	3,5	5,4E+15
400	3,1	4,7E+15
450	2,8	4,2E+15
500	2,5	3,8E+15
550	2,3	3,4E+15
600	2,1	3,1E+15
620	2,0	3,0E+15
650	1,9	2,9E+15
700	1,8	2,7E+15
750	1,7	2,5E+15
800	1,6	2,4E+15
850	1,5	2,2E+15
900	1,4	2,1E+15
950	1,3	2,0E+15
1000	1,2	1,9E+15
1050	1,2	1,8E+15
1100	1,1	1,7E+15
1150	1,1	1,6E+15
1200	1,0	1,6E+15
1250	1,0	1,5E+15
1300	1,0	1,4E+15
1350	0,9	1,4E+15
1400	0,9	1,3E+15
1450	0,9	1,3E+15
1500	0,8	1,3E+15
1550	0,8	1,2E+15
1600	0,8	1,2E+15
1650	0,8	1,1E+15
1700	0,7	1,1E+15
1750	0,7	1,1E+15
1800	0,7	1,0E+15
1850	0,7	1,0E+15



Anexo B – Parâmetros Modelo Lorentz-Drude

Tabela 0-2 - Parâmetros Modelo Lorentz-Drude - Al em [eV], [21]

Termo	Energia	Frequência de Plasma	Frequência de Ressonância	Frequência de Colisão
0	0,5230	14,9800	0,0000	0,0470
1	0,2270	14,9800	0,1620	0,3330
2	0,0500	14,9800	1,5440	0,3120
3	0,1660	14,9800	1,8080	1,3510
4	0,0300	14,9800	3,4730	3,3820

Tabela 0-3 - Parâmetros Modelo Lorentz-Drude - Al em [rad/s], [21]

Termo	Energia	Frequência de Plasma	Frequência de Ressonância	Frequência de Colisão
0	0,5230	2,27583E+16	0,00000E+00	7,14047E+13
1	0,2270	2,27583E+16	2,46118E+14	5,05910E+14
2	0,0500	2,27583E+16	2,34572E+15	4,74006E+14
3	0,1660	2,27583E+16	2,74680E+15	2,05251E+15
4	0,0300	2,27583E+16	5,27635E+15	5,13810E+15

Tabela 0-4 - Parâmetros Modelo Lorentz-Drude - Al em [μm], [21]

Termo	Energia	Frequência de Plasma	Frequência de Ressonância	Frequência de Colisão
0	0,5230	0,0828	∞	26,3799
1	0,2270	0,0828	7,6534	3,7233
2	0,0500	0,0828	0,8030	3,9739
3	0,1660	0,0828	0,6858	0,9177
4	0,0300	0,0828	0,3570	0,3666

Tabela 0-5 - Parâmetros Modelo Lorentz-Drude - Ag em [eV], [21]

Termo	Energia	Frequência de Plasma	Frequência de Ressonância	Frequência de Colisão
0	0,8450	9,0100	0,0000	0,0480
1	0,0650	9,0100	0,8160	3,8860
2	0,1240	9,0100	4,4810	0,4520
3	0,0110	9,0100	8,1850	0,0650
4	0,8400	9,0100	9,0830	0,9160
5	5,6460	9,0100	20,2900	2,4190

Tabela 0-6 - Parâmetros Modelo Lorentz-Drude - Ag em [rad/s], [21]

Termo	Energia	Frequência de Plasma	Frequência de Ressonância	Frequência de Colisão
0	0,8450	1,36884E+16	0,000000E+00	7,292390E+13
1	0,0650	1,36884E+16	1,239710E+15	5,903800E+15
2	0,1240	1,36884E+16	6,807750E+15	6,867010E+14
3	0,0110	1,36884E+16	1,243510E+16	9,875120E+13
4	0,8400	1,36884E+16	1,379930E+16	1,391630E+15
5	5,6460	1,36884E+16	3,082560E+16	3,675060E+15

Tabela 0-7 - Parâmetros Modelo Lorentz-Drude – Ag em [μm], [21]

Termo	Energia	Frequência de Plasma	Frequência de Ressonância	Frequência de Colisão
0	0,8450	0,1376	∞	25,8304
1	0,0650	0,1376	1,5194	0,3191
2	0,1240	0,1376	0,2767	2,7430
3	0,0110	0,1376	0,1515	19,0747
4	0,8400	0,1376	0,1365	1,3536
5	5,6460	0,1376	0,0611	0,5125

Anexo C

Tabela 0-8 - Tabela de constantes ópticas para o cobre, prata e ouro [18]

eV	Copper		Silver		Gold		Error	
	n	k	n	k	n	k	±n	±k
0,64	1,09	13,43	0,24	14,08	0,92	13,78	0,18	0,65
0,77	0,76	11,12	0,15	11,85	0,56	11,21	0,08	0,3
0,89	0,6	9,439	0,13	10,1	0,43	9,519	0,06	0,17
1,02	0,48	8,245	0,09	8,828	0,35	8,145	0,04	0,1
1,14	0,36	7,217	0,04	7,795	0,27	7,0150	0,03	0,07
1,26	0,32	6,421	0,04	6,992	0,22	6,35	0,02	0,05
1,39	0,3	5,768	0,04	6,312	0,17	5,663	0,02	0,03
1,51	0,26	5,18	0,04	5,727	0,16	5,083	0,02	0,025
1,64	0,24	4,665	0,03	5,242	0,14	4,542	0,02	0,015
1,76	0,21	4,205	0,04	4,838	0,13	4,103	0,02	0,01
1,88	0,22	3,747	0,05	4,483	0,14	3,697	0,02	0,007
2,01	0,3	3,205	0,06	4,152	0,21	3,272	0,02	0,007
2,13	0,7	2,704	0,05	3,858	0,29	2,863	0,02	0,007
2,26	1,02	2,577	0,06	3,586	0,43	2,455	0,02	0,007
2,38	1,18	2,608	0,05	3,324	0,62	2,081	0,02	0,007
2,5	1,22	2,564	0,05	3,093	1,04	1,833	0,02	0,007
2,63	1,25	2,483	0,05	2,869	1,31	1,849	0,02	0,007
2,75	1,24	2,397	0,04	2,657	1,38	1,914	0,02	0,007
2,88	1,25	2,305	0,04	2,462	1,45	1,948	0,02	0,007
3	1,28	2,207	0,05	2,275	1,46	1,958	0,02	0,007
3,12	1,32	2,116	0,05	2,07	1,47	1,952	0,02	0,007
3,25	1,33	2,045	0,05	1,864	1,46	1,933	0,02	0,007
3,37	1,36	1,975	0,07	1,657	1,48	1,895	0,02	0,007
3,5	1,37	1,916	0,1	1,419	1,5	1,866	0,02	0,007
3,62	1,36	1,864	0,14	1,142	1,48	1,871	0,02	0,007
3,74	1,34	1,821	0,17	0,829	1,48	1,883	0,02	0,007
3,87	1,38	1,783	0,81	0,392	1,54	1,898	0,02	0,007
3,99	1,38	1,729	1,13	0,616	1,53	1,893	0,02	0,007
4,12	1,4	1,679	1,34	0,964	1,53	1,889	0,02	0,007
4,24	1,42	1,633	1,39	1,161	1,49	1,878	0,02	0,007
4,36	1,45	1,633	1,41	1,264	1,47	1,869	0,02	0,007
4,49	1,46	1,646	1,41	1,331	1,43	1,847	0,02	0,007
4,61	1,45	1,668	1,38	1,372	1,38	1,803	0,02	0,007
4,74	1,41	1,691	1,35	1,387	1,35	1,749	0,02	0,007
4,86	1,41	1,741	1,33	1,393	1,33	1,688	0,02	0,007
4,98	1,37	1,783	1,31	1,389	1,33	1,631	0,02	0,007
5,11	1,34	1,799	1,3	1,378	1,32	1,577	0,02	0,007
5,23	1,28	1,802	1,28	1,367	1,32	1,536	0,02	0,007
5,36	1,23	1,792	1,28	1,357	1,3	1,497	0,02	0,007
5,48	1,18	1,768	1,26	1,344	1,31	1,46	0,02	0,007
5,6	1,13	1,737	1,25	1,342	1,3	1,427	0,02	0,007
5,73	1,08	1,699	1,22	1,336	1,3	1,387	0,02	0,007
5,85	1,04	1,651	1,2	1,325	1,3	1,35	0,02	0,007
5,98	1,01	1,599	1,18	1,312	1,3	1,304	0,02	0,007
6,1	0,99	1,55	1,15	1,296	1,33	1,277	0,02	0,007
6,22	0,98	1,493	1,14	1,277	1,33	1,251	0,02	0,007
6,35	0,97	1,44	1,12	1,255	1,34	1,226	0,02	0,007
6,47	0,95	1,388	1,1	1,232	1,32	1,203	0,02	0,007
6,6	0,94	1,337	1,07	1,212	1,28	1,188	0,02	0,007

Referências

- [1] Martin Green, *Solar Cells: Operating Principles, Technology And System Applications*, Prentice-Hall, (1982)
- [2] *Plasmonics for improved photovoltaic devices*, Harry A. Atwater and Albert Polman, *Nature Materials*, 9 (2010) 205- 213
- [3] A. Goetzberger, Acceptance Speech for the 1997 Baquerel Prize, 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain (1997).
- [4] Vivian E. Ferry, Jeremy N. Munday, and Harry A. Atwater, Thomas J. Watson, *Design Considerations for Plasmonic Photovoltaics*, *Advanced Materials*, 22 (2010) 4794-4808.
- [5] Ujwol Palanchoke, Vladislav Jovanov, Henning Kurz, Philipp Obermeyer, Helmut Stiebig and Dietmar Knipp, *Plasmonic effects in amorphous silicon thin film solar cells with metal back contacts*, *Optics Express*, 20 (2012) 6340-6347
- [6] D. Derkacs, S. H. Lim, P. Matheu, W. Mar and E. T. Yu, *Improved performance of amorphous silicon solar cells via scattering from surface plasmon polaritons in nearby metallic nanoparticles*, *Applied Physics Letters*, 89, (2006) 3103
- [7] Vivian E. Ferry, Marc A. Verschuuren, Hongbo B. T. Li, Ewold Verhagen, Robert J. Walters, Ruud E. I. Schropp, Harry A. Atwater, *Plasmonic Light Trapping for Thin Film a-Si:H Solar Cells*, Albert Polman, Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 35th IEEE (2010)
- [8] R. Santbergen, A.H.M. Smets and M. Zeman, *Silver Nanoparticles for Plasmonic Light Trapping in a-Si:H Solar Cells*, Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 37th IEEE (2011)
- [9] Alok Ji, Sangita and R P Sharma, *A study of nanoellipsoids for thin-film plasmonic solar cell applications*, *Journal of Physics. D: Applied Physics*, 45 (2012) 5101,
- [10] Steven Fonash, *Solar Cell Device Physics, 2nd edition*, Prentice-Hall, (2010)
- [11] *Introduction to Physics of Solar cells*, J. Nelson, Imperial College Press (2003)
- [12] Ruud E.I. Schropp, Reinhard Carius, and Guy Beaucarne, *Amorphous Silicon, Microcrystalline Silicon, and Thin- Film Polycrystalline Silicon Solar Cells*, *MRS BULLETIN* 32 (2007) 219-224
- [13] Martin Green, *Crystalline and thin-film silicon solar cells: state of the art and future potential* ,*Solar Energy*, 74 (2003), 181–192
-

-
- [14] Jurgen H. Werner, *Second and Third Generation Photovoltaics –Dreams and Reality*, Adv. in Solid State Phys. 44, (2004) 51–67
- [15] S. Guha and J. Yang, *High-Efficiency Amorphous Silicon and Nanocrystalline Silicon-Based Solar Cells and Modules, Final Technical Progress Report 29 January 2008*, NREL/SR-520-43191, (2008) 42-76
- [16] A.S. Ferlauto, G.M. Ferreira, J.M. Pearce, C.R. Wronski, R.W. Collins, X. Deng, G. Ganguly, *Analytical model for the optical functions of amorphous semiconductors and its applications for thin film solar cells*, Thin Solid Films 455 –456, (2004) 388–392
- [17] A.S. Ferlauto, G.M. Ferreira, J.M. Pearce, C.R. Wronski, R.W. Collins, X. Deng, G. Ganguly, *Analytical model for the optical functions of amorphous semiconductors from the near-infrared to ultraviolet: Applications in thin film photovoltaics*, J. Appl. Phys. 92 (2002) 2424
- [18] P. B. Johnson and R.W. Christy, *Optical Constants of the Noble Metals*, Physical Review, 12, (1972) 4370-4379
- [19] *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Stefan A. Maier, Springer Verlag (2007)
- [20] Edward D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press (1998)
- [21] Optiwave, *OptiFDTD Technical Background and Tutorials, Finite Difference Time Domain Photonics Simulation Software*, Version 8.0
- [22] Optiwave, *OptiFDTD User's Reference, Finite Difference Time Domain Photonics Simulation Software*, Version 8.0
- [23] A.Fantoni e P. Pinho, *FDTD simulation of light propagation inside a-Si:H structures*, Materials Research Society Symp. Proc. Vol. 1245-A15-04 (2010)