

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

OTIMIZAÇÃO DE NANOANTENAS PLASMÔNICAS PARA CÉLULAS SOLARES  
ORGÂNICAS.

MARCELINO LOPES CORRÊA DA SILVA JÚNIOR

DM – 03/2016

UFPA / ITEC / PPGEE  
Campus Universitário do Guamá  
Belém-Pará-Brasil

2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

MARCELINO LOPES CORRÊA DA SILVA JÚNIOR

OTIMIZAÇÃO DE NANOANTENAS PLASMÔNICAS PARA CÉLULAS SOLARES  
ORGÂNICAS.

DM – 03/2016

UFPA / ITEC / PPGEE  
Campus Universitário do Guamá  
Belém-Pará-Brasil

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

MARCELINO LOPES CORRÊA DA SILVA JÚNIOR

OTIMIZAÇÃO DE NANOANTENAS PLASMÔNICAS PARA CÉLULAS SOLARES  
ORGÂNICAS.

Dissertação submetida à Banca Examinadora  
do Programa de Pós-Graduação em Engenharia elétrica da UFPA para a obtenção do  
Grau de Mestre em Engenharia Elétrica na  
Área de Eletromagnetismo Aplicado.

UFPA / ITEC / PPGEE  
Campus Universitário do Guamá  
Belém-Pará-Brasil

2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFPA

---

Silva Júnior, Marcelino Lopes Corrêa da, 1985-  
Otimização de nanoantenas plasmônicas para células  
solares orgânicas / Marcelino Lopes Corrêa da Silva  
Júnior. - 2016.

Orientador: Karlo Queiroz da Costa;  
Coorientador: Victor Alexandrovich  
Dmitriev.

Dissertação (Mestrado) - Universidade  
Federal do Pará, Instituto de Tecnologia,  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Elétrica, Belém, 2016.

1. Energia solar. 2. Células solares. 3.  
Materiais nanoestruturados. 4. Otimização  
matemática. I. Título.

CDD 22. ed. 621.47

---

## **“OTIMIZAÇÃO DE NANOANTENAS PLASMÔNICAS PARA CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS”**

**AUTOR: MARCELINO LOPES CORREA DA SILVA JUNIOR**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA À BANCA EXAMINADORA APROVADA PELO COLEGIADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA, SENDO JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA ELÉTRICA NA ÁREA DE TELECOMUNICAÇÕES.

APROVADA EM: 18/01/2016

**BANCA EXAMINADORA:**

---

**Prof. Dr. Karlo Queiroz da Costa**

(Orientador – PPGEE/UFPA)

---

**Prof. Dr. Victor Alexandrovich Dmitriev**

(Co-Orientador – PPGEE/UFPA)

---

**Prof. Dr. Rodrigo Melo e Silva de Oliveira**

(Avaliador Interno – PPGEE/UFPA)

---

**Prof. Dr. Fabrício José Brito Barros**

(Avaliador Externo ao Programa – CAMTUC/UFPA)

**VISTO:**

---

**Prof. Dr. Evaldo Gonçalves Pelaes**

(Coordenador do PPGEE/ITEC/UFPA)

*A minha mãe Maria das Mercês e esposa Adriana Dias.*

# Agradecimentos

Agradeço à Deus.

À UFPA e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica pela oportunidade de realizar este curso.

Ao meu orientador Karlo Queiroz da Costa e coorientador Victor Dmitriev pela dedicação e por todo conhecimento compartilhado, fatores imprescindíveis para a execução de um trabalho científico como este.

Aos amigos Clerisson Nascimento, Daimam Zimmer, Carlos Rafael, Leonardo Marcelino, Rodrigo Azevedo, Leno Martins e Janilson Leão pelo apoio, pela convivência e pelas discussões que contribuíram para enriquecer este trabalho.

Aos demais colegas do Laboratório de Nanofotônica e Nanoeletrônica pela acolhida e amizade, pelos momentos de estudo e bate-papos.

À minha amada mãe Maria das Mercês e ao meu pai Marcelino Lopes (in memoriam) pelo carinho e por proporcionar a construção do alicerce de meu caráter e de minha educação formal.

À companheira formidável Adriana Dias pela paciência e amor, fatores que iluminam e dão sentido à minha vida.

À amiga Arlete Marques pelo carinho com que trata os membros do Laboratório e pelo fundamental apoio nos momentos difíceis e por proporcionar muitos momentos de alegria.

Aos familiares e amigos que sempre me incentivaram e apoiaram nesta jornada.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), pelo apoio financeiro.

*"Não vos amoldeis às estruturas deste mundo,  
mas transformai-vos pela renovação da mente,  
a fim de distinguir qual é a vontade de Deus:  
o que é bom, o que lhe é agradável, o que é perfeito."  
(Bíblia Sagrada, Romanos 12, 2)*

# Resumo

Neste trabalho é apresentado um estudo teórico de nanoantenas sobre células solares orgânicas de filmes finos, ocasionando no aumento da eficiência de absorção da luz. A célula solar orgânica unitária é constituída por um bloco refletor de prata, uma camada ativa formada pelo semicondutor P3HT:PCBM e uma nanoantena também de prata. A análise numérica do dispositivo é feita pelo Método dos Elementos Finitos, sendo que os materiais são analisados a partir da permissividade relativa. Primeiramente, realizamos a validação da nanoestrutura no método numérico. Para então aplicarmos o processo de otimização geométrica para os outros modelos de nanoantenas. Esse processo de otimização foi baseado nos parâmetros geométricos das nanoestruturas conservando sua área superficial. Sendo que foram considerados quatro novos modelos de nanoantenas com diferentes parâmetros geométricos, ou seja, nanoantena cônica, tronco de cone, e tronco de cone exponencial 1 e 2. E foi observado, a partir da eficiência de absorção integrada para diferentes ângulos de incidência e polarizações da luz, da densidade de corrente e do decaimento plasmônico que as nanoantenas tronco de cone e tronco de cone exponencial 2 proporcionaram melhor desempenho em comparação com os outros modelos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Célula solar orgânica, plasmônica, nanoantena, otimização.

# Abstract

This work shows a theoretical nanoantennas study about organic solar cells of thin films, occasioning the increase in the efficiency of light absorption. The unitary organic solar cell formed by a reflector silver block, an active layer formed by the semiconductor P3HT:PCBM and a nanoantenna, also made of silver. The numerical analysis of the device is made through the Finite Element Method; the materials are analysed from the relative permittivity. Firstly, we executed the validation of the nanostructure through the numerical method. Then, we apply the geometric optimization process in the other nanoantenna models. This optimization process was based on nanoantennas geometrical parameters preserving its superficial area. Since were considered four new models of nanoantennas with different geometrical parameters, which means, conical nanoantennas, root cone, and exponential root cone 1 and 2. It was observed, from the efficiency of integrated absorption for different incidence angles and light polarization, current density and plasmonic decay that the nanoantennas, the root cone and the exponential cone 2, gave better performance compared to the other models.

KEYWORDS: Organic solar cell, plasmonics, nanoantenna, optimization.

# Lista de ilustrações

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 – Estrutura cristalina do silício monocristalino. . . . .   | 18 |
| Figura 2 – Introdução de impurezas na estrutura cristalina do silício. . . . .   | 18 |
| Figura 3 – Princípio de funcionamento de um painel solar a base de SC de silício. . . . .  | 19 |
| Figura 4 – Diferença entre as estruturas cristalinas de silício ???. . . . .   | 20 |
| Figura 5 – Diagrama esquemático de uma SC de a-Si. . . . .   | 20 |
| Figura 6 – Diagrama esquemático de uma SC CIGS. . . . .  | 21 |
| Figura 7 – Diagrama esquemático de uma DSSC [18]. . . . .  | 22 |
| Figura 8 – Diagrama esquemático de uma OSC de heterojunção bicamada. . . . .   | 23 |
| Figura 9 – Diagrama esquemático de uma OSC de arquitetura heterojunção dispersa. . . . .   | 23 |
| Figura 10 – Estrutura molecular dos compostos químicos [21]. . . . .   | 24 |
| Figura 11 – Estruturas de aprisionamento de luz nas OSC [24]. . . . .  | 25 |
| Figura 12 – Taça de Licurgo (séc. IV D.C.) quando iluminada externamente (esquerda), ou internamente (direita) [25]. . . . .   | 27 |
| Figura 13 – Configuração de Kreitchmann [31]. . . . .  | 28 |
| Figura 14 – a) Esquema de acoplamento LSPR, b) Esquema de acoplamento SPPR [31]. . . . .   | 29 |
| Figura 15 – Oscilação dos elétrons de condução que se propaga ao longo da superfície de um metal. . . . .  | 29 |
| Figura 16 – Modos plasmônicos acoplados em uma estrutura formada por um metal arbitrário de espessura $d$ : a) modo par simétrico e b) modo ímpar ou antissimétrico. . . . . | 30 |
| Figura 17 – Coeficiente de excitação e índice de refração para o composto P3HT:PCBM [41]. . . . .  | 37 |
| Figura 18 – Diagrama esquemático da OSC. . . . .   | 38 |
| Figura 19 – Fonte de onda plana. . . . .   | 38 |
| Figura 20 – Condições de contorno da OSC. . . . .  | 39 |
| Figura 21 – Definições das malhas na OSC. . . . .  | 39 |
| Figura 22 – Várias condições de AM que dependem do ângulo de elevação do sol [43]. . . . .   | 40 |
| Figura 23 – Comparativo entre os espectros AM1.5G e o AM0 [44]. . . . .  | 41 |
| Figura 24 – Absorção da OSC relacionado à absorção AM1.5G para célula solar sem nanoantena [23]. . . . .   | 42 |
| Figura 25 – Diagrama esquemático da OSC sensibilizado por uma nanoantena cilíndrica [23]. . . . .  | 43 |
| Figura 26 – Absorção da OSC com antena cilíndrica otimizada, comparada à absorção AM1.5G [23]. . . . .   | 43 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 27 – a) Nanoantena cônica, b) tronco de cone (TC), c) tronco de cone exponencial 1 (CE1), e d) tronco de cone exponencial 2 (CE2). . . . .   | 45 |
| Figura 28 – Absorção normalizada para as nanoestruturas para incidência normal – TM polarizada (C – Cônica, TC – Tronco de cone, CE1 – Tronco de cone exponencial 1, CE2 – Tronco de cone exponencial 2). . . . .   | 47 |
| Figura 29 – Absorção para as nanoestruturas para incidência normal – TE polarizada (C – Cônica, TC – Tronco de cone, CE1 – Tronco de cone exponencial 1, CE2 – Tronco de cone exponencial 2). . . . .   | 48 |
| Figura 30 – Densidade de corrente na nanoantena CE2 para incidência normal, com polarização TE. Sendo: a) Vista superior; b) Vista frontal; c) Vista lateral.   | 49 |
| Figura 31 – Densidade de corrente na nanoantena CE2 para incidência oblíqua (ângulo de 45°), com polarização TE, sendo a) Vista superior; b) Vista frontal; c) Vista lateral, e para polarização TM, sendo d) Vista superior; e) Vista frontal; f) Vista lateral. . . . . | 49 |
| Figura 32 – Concentração de campo na nanoantena CE2 para incidência normal com polarização TE. . . . .  | 50 |
| Figura 33 – Densidade de corrente na nanoantena TC para incidência normal, com polarização TE. Sendo a) Vista superior; b) Vista frontal; c) Vista lateral.   | 50 |
| Figura 34 – Densidade de corrente na nanoantena TC para incidência oblíqua (ângulo de 45°), com polarização TE, sendo a) Vista superior; b) Vista frontal; c) Vista lateral, e para polarização TM, sendo d) Vista superior; e) Vista frontal; f) Vista lateral. . . . .  | 51 |
| Figura 35 – Concentração de campo na nanoantena TC para incidência normal com polarização TE. . . . .   | 51 |
| Figura 36 – Decaimento plasmônico na nanoantena CE2 para incidência normal. . .   | 52 |
| Figura 37 – Decaimento plasmônico na nanoantena TC para incidência normal. . .  | 52 |

# Lista de tabelas

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 – Eficiência de absorção integrada - TM . . . . . | 47 |
| Tabela 2 – Eficiência de absorção integrada - TE . . . . . | 48 |

# Sumário

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>1</b>   | <b>INTRODUÇÃO</b>   | <b>15</b> |
| <b>1.1</b> | <b>Introdução as células solares</b>                          | <b>15</b> |
| <b>1.2</b> | <b>Breve histórico sobre células solares</b>                  | <b>17</b> |
| 1.2.1      | Primeira geração  | 17        |
| 1.2.2      | Segunda geração   | 19        |
| 1.2.3      | Terceira geração  | 22        |
| 1.2.4      | Células Plasmônicas   | 24        |
| <b>1.3</b> | <b>Escopo</b>   | <b>25</b> |
| <b>2</b>   | <b>REVISÃO DE PLASMÔNICA</b>                                  | <b>27</b> |
| <b>2.1</b> | <b>Condições para propagação de SPs</b>                       | <b>34</b> |
| <b>2.2</b> | <b>Modelo de Drude</b>  | <b>35</b> |
| <b>3</b>   | <b>MODELAGEM DE CÉLULAS PLASMÔNICAS</b>                       | <b>37</b> |
| <b>3.1</b> | <b>Aspectos gerais da célula solar orgânica</b>               | <b>37</b> |
| 3.1.1      | Aplicação da nanoantena na OSC                                | 42        |
| <b>4</b>   | <b>OTIMIZAÇÃO PARA OUTRAS GEOMETRIAS DE NANOANTE-<br/>NAS</b> | <b>45</b> |
|            | <b>Conclusão</b>  | <b>53</b> |
|            | <b>Referências</b>  | <b>55</b> |

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Introdução as células solares

O grande interesse na pesquisa e desenvolvimento de células solares ou fotovoltaicas têm aumentado consideravelmente, pois essas novas fontes de energia limpa, segura e renovável possuem potencial em grande escala para o aproveitamento de energia solar de forma a auxiliar a humanidade na mitigação dos desafios como: o aumento do consumo de energia, o baixo nível de água nos reservatórios das usinas hidrelétricas, a já anunciada finitude e iminente escassez da energia fóssil, bem como outras preocupações ambientais.

Em medidas globais, o consumo de energia anual é de aproximadamente 15 TW (1 TW =  $10^{12}$  W) para uma população de 7 bilhões de pessoas. Desse total, petróleo, gás e carvão compõem 86% da energia consumida mundialmente, enquanto apenas 2% são produzidos a partir de fontes renováveis. Estimativas indicam que em 2050 a população mundial alcançará 10 bilhões de pessoas e o consumo global de energia é esperado aumentar em cerca de 14 TW. Portanto, torna-se essencial intensificar a utilização de fontes de energia renovável para que em longo prazo não haja escassez de energia [1, 2, 3].

A partir desses dados mostrados, um estudo revela que dentre as seis fontes de energia renováveis consideradas viáveis para geração de energia limpa estão: hidroeletricidade, energia geotérmica, energia oceânica ou das marés, energia eólica, biomassa e energia solar. Considerando seus prós e contras, o questionamento é qual delas será capaz de produzir a energia adicional até 2050.

Lewis 2007 [4] mostra que a energia gerada por hidroeletricidade em 2050 será de 0,9 TW, sendo que 0,6 TW já está instalada e usada; para a energia geotérmica estima-se atingir 1,9 TW na produção de energia; agora na energia oceânica seria, aproximadamente, 2 TW, isso considerando todas as correntes, marés e ondas. Já a energia eólica tem um potencial de 72 TW, entretanto, esse resultado é utópico, autores mencionam que isso é mera estimativa, pois não leva em conta a transmissão da energia e o uso concorrente da terra (concorrência com a agropecuária e plantações, por exemplo). Outros estudos indicam que a energia eólica seria capaz de fornecer apenas 4 TW de energia obtidos a partir dos ventos marítimos. E a energia proveniente de biomassa poderia gerar 5-7 TW de energia até o ano de 2050, isso considerando utilizar toda a terra cultivável não usada para alimentos. Deste modo, chega-se que a conclusão que nenhuma das fontes de energia limpa e renovável isoladamente tem potencial de suprir a demanda energética até 2050.

Porém, a energia solar apresenta potencial de sobra para tal feito. A energia solar corresponde à conversão de energia luminosa proveniente do sol em eletricidade. Há,

aproximadamente,  $1,2 \times 10^5$  TW de energia irradiando a superfície da Terra na forma de luz solar, e desse total, temos o potencial para extrair até 600 TW, muitas vezes maior que a estimativa de 14 TW em 2050. Deixando evidente que a energia solar é a única fonte de energia renovável que poderia suprir a demanda energética futura do planeta.

Entre tantas buscas, esforços consideráveis foram feitos no âmbito de projetar novos sistemas fotovoltaicos com a influência de antenas ressonantes na eficiência de absorção óptica, otimizando o desempenho deles, possibilitando capturar a luz em filmes finos, fenômeno suportado pelas oscilações eletromagnéticas dos elétrons (plasmons de superfície) na fronteira entre um metal e material dielétrico, provocando o efeito de guiar e confinar a luz em pequenos volumes [5].

Como os dispositivos fotovoltaicos tem a capacidade de gerar energia elétrica a partir de semicondutores quando os mesmos são iluminados por luz solar, pode-se gerar energia em qualquer lugar onde exista luz. Isso apenas reforça a posição da tecnologia fotovoltaica como uma das fontes de energia renováveis mais promissoras.

Existem vários tipos de dispositivos fotovoltaicos atualmente com níveis de desenvolvimento bastante distintos, sendo as células solares orgânicas uma das mais novas no âmbito da pesquisa. Tais dispositivos convertem a luz solar em eletricidade a partir de semicondutores orgânicos que constituem a camada ativa desses dispositivos que, geralmente, são constituídos por derivados do fulereno  $C_{60}$  e polímeros conjugados. Como as células solares orgânicas vem recebendo muito interesse por causa de seu potencial nos dispositivos com a utilização de nanoestruturas metálicas depositadas sobre elas, o presente trabalho definiu, como forma de contribuir com esse campo de pesquisa, os seguintes objetivos:

1. Estudar a influência das nanoantenas metálicas propostas com a finalidade de maximizar a geração de éxcitons no polímero P3HT:PCBM, ocasionando na geração de plasmons de superfície;
2. Comparar o nível de absorção dos dispositivos fotovoltaicos com os diferentes modelos de nanoantenas metálicas, considerando o fator de radiação solar AM1.5G.(Air Mass 1.5 Global);
3. Estudar a densidade de corrente e o decaimento plasmônico nas nanoestruturas metálicas que obtiveram melhor desempenho nos dispositivos fotovoltaicos, com base no cálculo da eficiência integrada.

A investigação de melhorias nos dispositivos fotovoltaicos tem como desafio o desenvolvimento de células solares mais leves, flexíveis e com baixo custo de produção. Sendo promissor o uso de células solares orgânicas, uma vez que apresentam um grande potencial para atingir estes objetivos. Entretanto, como os dispositivos orgânicos ainda apresentam baixa eficiência de fotoconversão, o estudo das células solares orgânicas aliado a materiais plasmônicos pode ser o caminho mais viável para se obter sistemas mais

eficientes.

## 1.2 Breve histórico sobre células solares

A célula solar ou fotovoltaica (*Solar cell* – SC) é a unidade fundamental do processo de conversão direta da luz em eletricidade (efeito fotovoltaico), onde o aproveitamento da energia gerada pelo Sol, como fonte de luz, é hoje uma das alternativas energéticas mais promissoras para enfrentarmos os desafios do novo milênio.

Alexandre-Edmond Becquerel observou o efeito fotovoltaico em uma solução eletrolítica em 1839. Entretanto, 1883 e 1954 foram anos que impulsionaram a pesquisa, sendo que no primeiro foram criados os primeiros dispositivos fotovoltaicos funcionais e no segundo foi construída a primeira SC eficiente, baseada em silício, apresentada pelos laboratórios Bell [7].

Mesmo depois de tantos anos de pesquisa, as SCs somaram menos de 2% dos mais de 15 TW de energia produzida globalmente em 2011 [8]. Isto se deve, principalmente, ao alto custo financeiro e energético de produção, que, em geral, dificulta competir com as demais tecnologias de geração de energia. Um fato interessante é mostrado em [9] células de silício cristalino, por exemplo, demoram atualmente, de 2,7 a 3,5 anos (na Europa Central) para gerar a energia que foi necessária para produzi-las. Já, nos melhores casos, as células de filmes finos, em regiões como o sul da Europa, levam de 1 a 1,5 ano [10].

Atualmente, existem vários modelos de SCs com níveis de desenvolvimento bastante distintos, que alguns setores da indústria identificam por "gerações" da tecnologia fotovoltaica.

### 1.2.1 Primeira geração

Primeiramente temos as SCs baseadas em silício cristalino que são as mais desenvolvidas e correspondem a primeira geração da tecnologia de SCs, possuindo seu rendimento elétrico relativamente elevado: as monocristalinas, que são as mais utilizadas e comercializadas têm um processo de fabricação rigoroso, onde após a extração do cristal de dióxido de silício (*Silicon dioxide* –  $\text{SiO}_2$ ), este material é desoxidado em grandes fornos, purificado e solidificado. Com este processo, é alcançado um grau de pureza entre 98 e 99%. Quando este material é submetido à influência da luz ou do calor, a coesão dos elétrons pode ser quebrada. O elétron pode, então, mover-se livremente, deixando uma lacuna atrás de si, no retículo cristalino, como mostra a Figura 1. Este processo é designado por auto condução, mas não pode ser utilizado para gerar energia [11]. No entanto, para funcionar em células fotovoltaicas, este silício necessita de um grau de pureza mais elevado, alcançando a marca de 99,9999%, bem como baixa densidade de defeitos na estrutura dos átomos.

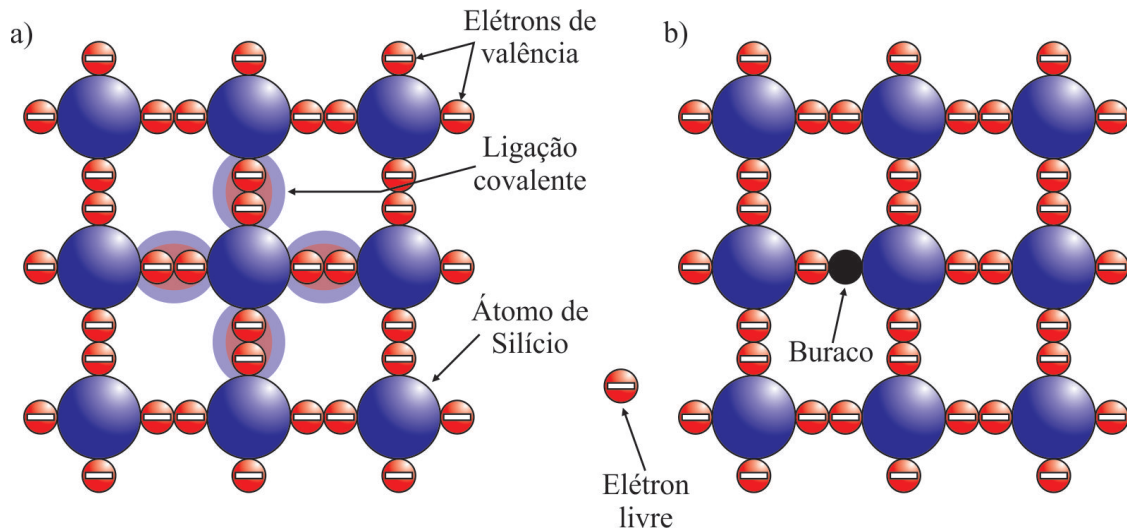


Figura 1 – Estrutura cristalina do silício monocristalino.

Além do mais, o silício deve ser dopado com uma quantidade pequena de um material tipo P (vazios da estrutura - buracos), que geralmente é o boro, e assim, será extraído do material fundido um grande cilindro de silício monocristalino levemente dopado que, por sua vez, será cortado em fatias finas de aproximadamente  $300 \mu\text{m}$  para enfim serem introduzidas impurezas tipo N (elétrons livres na estrutura) para obter a junção, mostrada na Figura 2. Nessa etapa, fatias de silício são expostas à vapor de fósforo em um forno onde a temperatura varia de  $800$  à  $1000^\circ\text{C}$  [10].

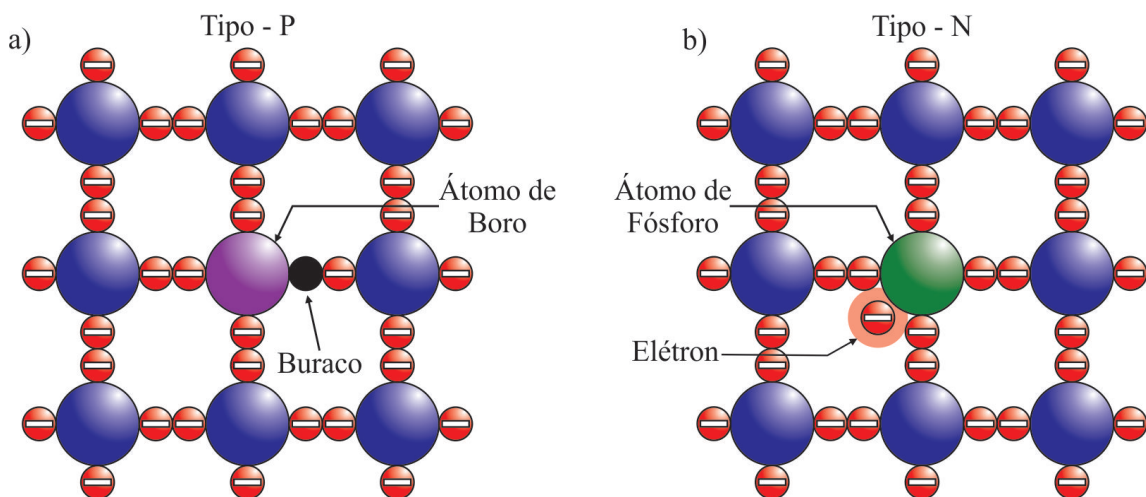


Figura 2 – Introdução de impurezas na estrutura cristalina do silício.

A SC de silício monocristalino possui rendimento de aproximadamente 16%, podendo subir até cerca de 23% em laboratório. Diferenciam-se das policristalinas, em razão destas possuírem rendimento elétrico entre 11% e 13%, obtendo-se até 18% em laboratório, mas também do processo de preparação. O processo de pureza do silício policristalino e a técnica de fabricação é similar ao do silício monocristalino, mas o que difere esses dois tipos de célula é o menor rigor no controle da fabricação das policristalinas, sendo preparadas

pelo corte de um lingote, de fitas ou depositando um filme num substrato [12]. Cada painel (módulo) fotovoltaico é formado por uma determinada quantidade de SCs conectadas em série paralelo e ao incidir luz sobre o painel, os fótons que a integram chocam-se com os elétrons da estrutura do silício, dando-lhes energia para entrar em movimento. Devido ao campo elétrico gerado na junção p-n, os elétrons são orientados em uma determinada direção gerando assim um fluxo de elétrons (corrente elétrica) e enquanto a luz continuar a incidir no painel solar, o fluxo de elétrons se manterá. A intensidade da corrente gerada variará proporcionalmente conforme a intensidade da luz incidente, como mostra a Figura 3.

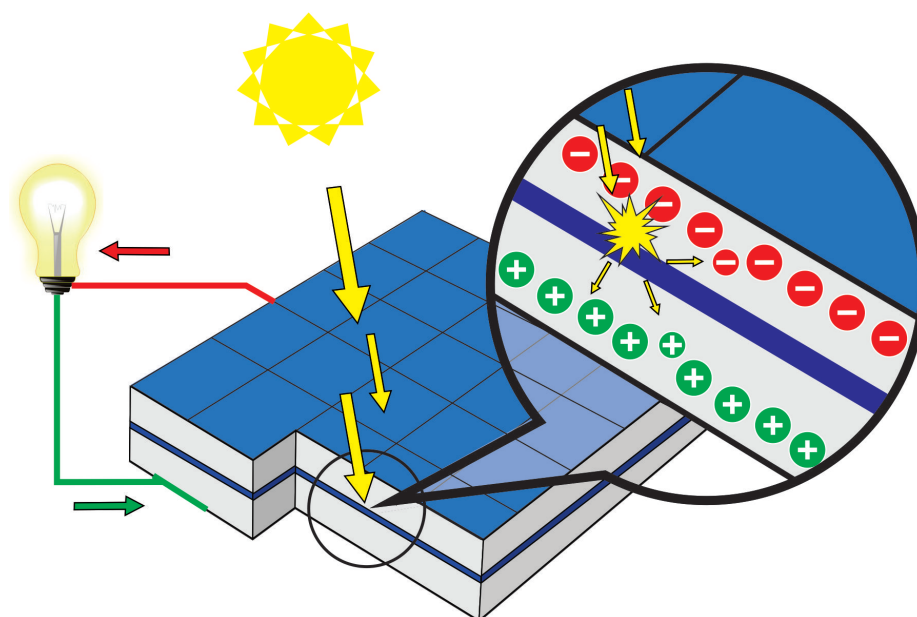


Figura 3 – Princípio de funcionamento de um painel solar a base de SC de silício.

### 1.2.2 Segunda geração

As SCs de silício amorfo (a-Si) fazem parte da segunda geração, juntamente com as de telureto de cádmio policristalino (*Cadmium telluride* - CdTe), disseleneto de cobre e índio (*Copper indium selenide* - CIS), e disseleneto de cobre, índio e gálio (*Copper indium gallium selenide* - CIGS). São baseadas em filmes finos (*Thin-film solar cell* – TFSC) de semicondutores fotoativos que são aplicadas em finas camadas de substrato (na maioria dos casos vidro), e correspondem a uma porcentagem das SCs comerciais disponíveis no mercado.

Uma SC de a-Si difere-se das demais estruturas cristalinas de silício por apresentar alto grau de desordem na estrutura dos átomos (ver Figura 4). As SCs de a-Si utilizam na estrutura uma camada tipo -p sobre uma camada intrínseca (relativamente pura de a-Si, aumentando a longevidade dos portadores de carga), seguida de uma camada tipo-n, ou seja, N-I-P, ver Figura 5, onde a luz entra pela camada tipo -p, isso porque a mobilidade

de elétrons é de cerca de duas ordens de grandeza superior às dos buracos, necessitando de menos energia para se deslocarem à camada tipo  $-n$ , do que os buracos se deslocarem da camada tipo  $-p$  para a tipo  $-n$ . E é na camada tipo  $-i$  que se dá a absorção da radiação e as camadas dopadas criam o campo elétrico que separa os portadores de cargas livres fotogerados. As camadas tipo  $-p$  e tipo  $-n$  são dopadas com fósforo (fosfina -  $PH_3$ ) e diborana ( $B_2H_6$ ), respectivamente.

O uso dessas SCs tem apontado vantagens quanto às propriedades elétricas e ao processo de fabricação. Apresentando uma absorção da radiação solar na faixa do visível e podendo ser fabricadas mediante deposição em diversos tipos de substratos. Atualmente, apresentam um rendimento aproximado de 8% a 10%, ou 13% em laboratório, apresenta alto grau de desordem na estrutura dos átomos que já diferencia-se bastante das células até então apresentadas. Apresentam como desvantagem um processo de degradação logo nos primeiros meses de operação, reduzindo, assim, a eficiência ao longo de sua vida útil. Então, não são muito recomendadas para uso em grandes centrais fotovoltaicas, porém são muito utilizadas em dispositivos eletrônicos, como calculadoras [12].

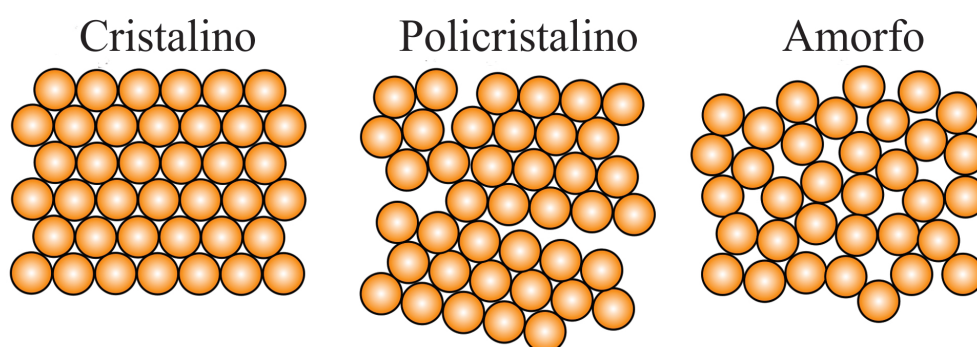


Figura 4 – Diferença entre as estruturas cristalinas de silício ??.

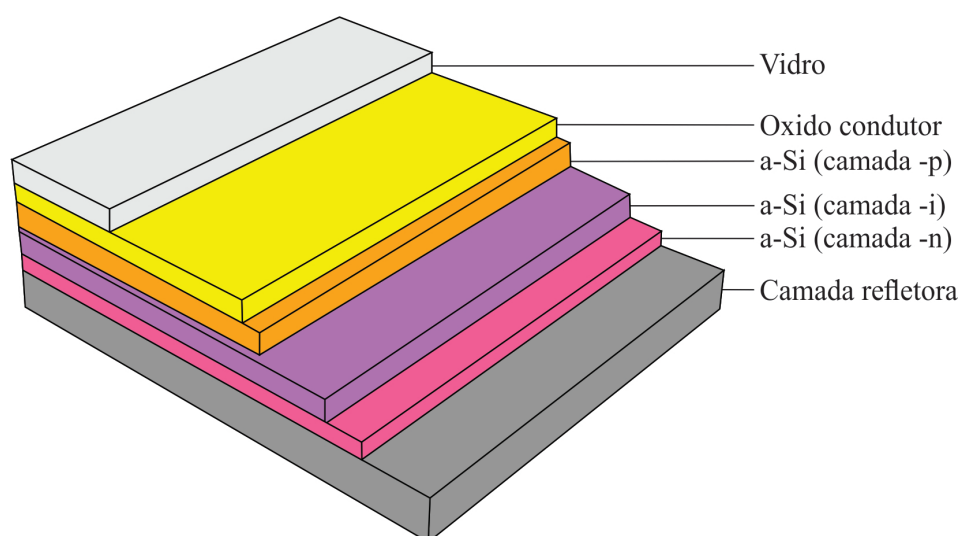


Figura 5 – Diagrama esquemático de uma SC de a-Si.

Os outros filmes finos citados anteriormente, constituídos de CdTe, CIS e CIGS, podem alcançar eficiências de 7 – 13% e em algumas tecnologias de painel de filme fino já estão chegando nos 18%, sendo similares a eficiência dos painéis policristalinos [14]. Devido à elevada absorção luminosa destes materiais, uma camada com uma espessura menor que 0,001 mm é suficiente para converter a luz solar. E comparando com as temperaturas de fabricação das células a base de silício cristalino, as TFSC apenas requerem temperaturas situadas entre 200°C e 500°C, menores consumos de materiais e de energia, assim como um potencial considerável para a redução dos custos de produção, em razão da elevada capacidade de automatização da produção em larga escala, quando comparada com a tecnologia de produção do silício. Entretanto, as restrições ao uso de metais pesados como o Cádmio (Cd) e a limitação na oferta de Telureto (Te), Índio (In) e Gálio (Ga), que são raros e de custo elevado, levantaram a preocupação com a viabilidade de produção destes dispositivos fotovoltaicos em grande escala comercial.

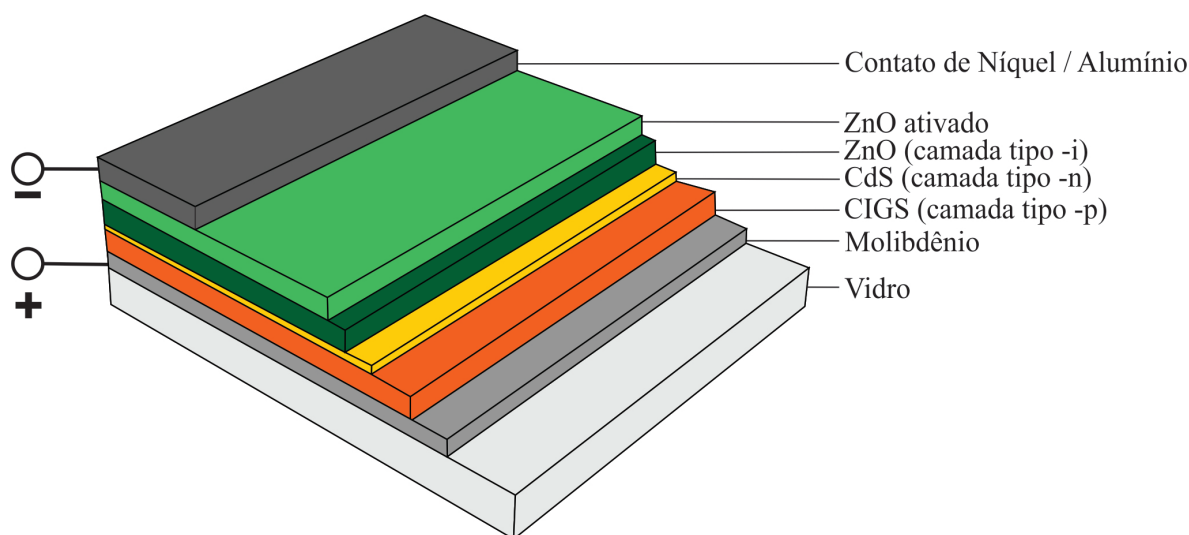


Figura 6 – Diagrama esquemático de uma SC CIGS.

Também existem outras tecnologias de SCs que ainda não estão disponíveis no âmbito comercial em grande escala. Estes dispositivos podem ser de única ou múltiplas junções. As de múltiplas junções usam várias camadas que absorvem luz em diferentes partes do espectro solar com base no *bandgap* dos materiais das camadas. Uma que merece destaque é a TFSC baseada em Arsenieto de gálio (*Gallium arsenide* - GaAs) de múltiplas junções, que já atingiu eficiência de 42,3%, isso sendo irradiada com luz solar concentrada. Entretanto, sistemas de concentração de luz são sistemas mais complexos por causa dos aparatos adicionais usados para focalizar e controlar a luz solar e resfriar o dispositivo. Então, essas células têm sido geralmente limitadas a área aeroespacial devido ao seu alto custo [15].

### 1.2.3 Terceira geração

Um outro tipo de SCs foi introduzido pelo pesquisador Suíço Michael Grätzel em 1991, células solares fotoeletroquímicas sensibilizadas por corante (*Dye-sensitized solar cell* – DSSC) que são diferentes das clássicas SCs [16, 17].

Consideradas a terceira geração das tecnologias de SCs, permitem uma utilização mais eficiente da luz solar que as células baseadas em um único *bandgap*, onde uma camada de dióxido de titânio (*Titanium dioxide* -  $TiO_2$ ) com uma de corante orgânico e outra de solução condutora salina como eletrólito são colocadas entre dois eletrodos condutivos e transparentes (folhas de vidro revestidas com óxido condutor transparente (*Transparent conductive oxide* - TCO)). Os materiais básicos para o funcionamento são semicondutores de *bandgap* largo como, dióxido de estanho (*Tin dioxide* -  $SnO_2$ ) ou (*Zinc oxide* - ZnO). No entanto, não funciona na base de uma junção p-n. A luz é absorvida no corante orgânico, de forma semelhante ao modo com que as plantas usam a clorofila para capturar a energia da luz solar através da fotossíntese. O valor de eficiência de 12,3% foi recentemente demonstrado para tais dispositivos. Entretanto, o uso de eletrólitos líquidos nesses dispositivos e a alto nível de degradação do corante são atualmente alguns dos pontos mais questionáveis dessa tecnologia [17].

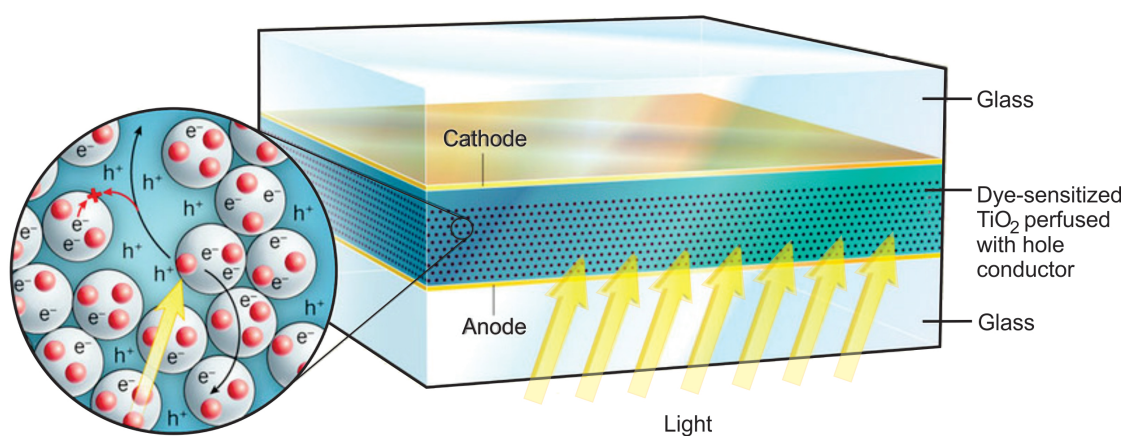


Figura 7 – Diagrama esquemático de uma DSSC [18].

Outra alternativa de células solares orgânicas (*Organic solar cell* – OSC) possui um grande potencial e diversas vantagens sobre as tecnologias estabelecidas como: processamento de baixo custo sobre grandes áreas, possível semitransparência, flexibilidade mecânica e baixo peso. Essas SCs são as constituídas de filmes híbridos de polímeros condutores e macromoléculas. Estes filmes híbridos formam o semicondutor orgânico que gera camada ativa do dispositivo, podendo ser empregada como heterojunção bicamada ou heterojunção dispersa.

A arquitetura bicamada, na qual as camadas dos materiais doadores e receptores estão separadas, são limitadas em termos de eficiência por duas razões: em primeiro lugar, o comprimento de difusão do éxciton (estado excitado após a absorção de um fóton) é curto

( 5 - 10 nm), limitando a espessura da camada ativa, uma vez que os éxcitons formados em pontos distantes da interface doador/receptor não alcançarão a interface dentro do seu tempo de vida, visto que é um processo muito rápido e ocorre num intervalo de tempo da ordem de picossegundos, e então, não gerarão portadores de cargas livres responsáveis pela geração de corrente elétrica no dispositivo. Outra limitação da arquitetura de bicamada é a limitada quantidade de área interfacial doador/receptor para dissociação dos éxcitons.

Para contornar esses problemas, a arquitetura dispersa é empregada, onde a mistura de materiais com valores adequados de eletroafinidade melhora a eficiência dos dispositivos. Assim, as interfaces receptor/doador (junção p-n) onde ocorrem a dissociação dos éxcitons são distribuídas em todo o volume da camada ativa, facilitando a dissociação das cargas. O ponto crucial nessas células solares de heterojunção consiste em obter uma dispersão dos materiais em escala nanométrica para que após a dissociação dos éxcitons, os portadores de cargas possam alcançar os eletrodos e serem extraídos [19].

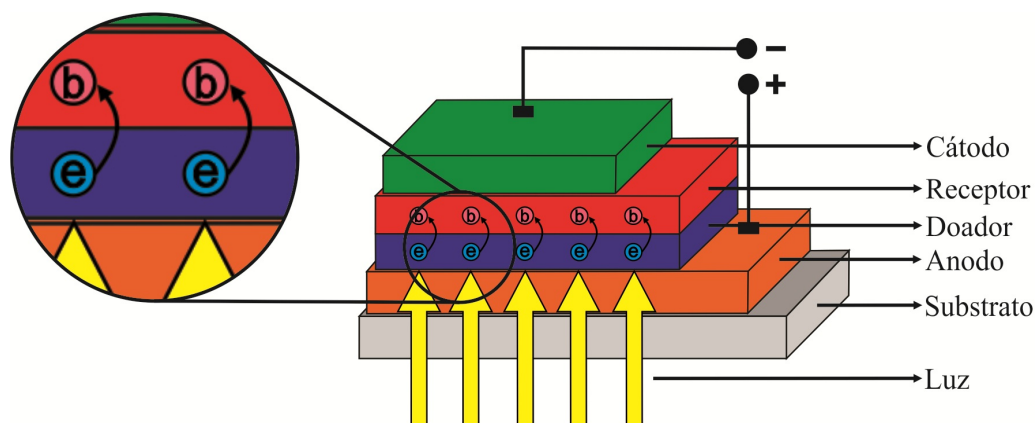


Figura 8 – Diagrama esquemático de uma OSC de heterojunção bicamada.

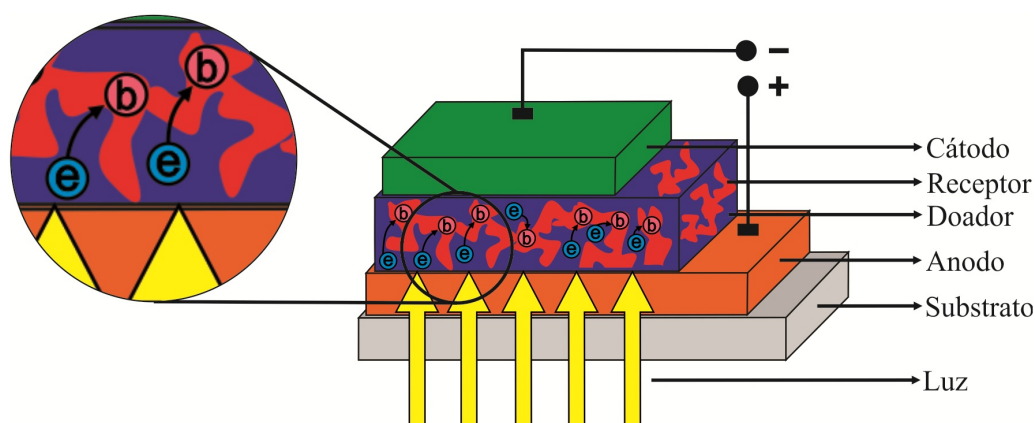


Figura 9 – Diagrama esquemático de uma OSC de arquitetura heterojunção dispersa.

A eficiência dos dispositivos de heterojunção dispersa eventualmente será limitada pela formação da rede interpenetrante tridimensional entre o polímero condutor fotossensível e a molécula aceitadora de elétrons em uma única solução. No entanto,

valores de eficiência de conversão maiores que 7% têm sido obtidos através do uso dessa abordagem[19].

Um dos polímeros condutores mais utilizados em células solares é o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), com estrutura regioregular (ligações do tipo cabeça-cauda) [20]. Esse polímero é considerado um eficiente transportador de buracos, visto que apresenta elevada mobilidade de cargas positivas, dependendo do seu grau de pureza e regioregularidade. A molécula de 1-(3-metoxycarbonil)-propil-1-1-fenil (6,6)metanofulereño (PCBM), também é amplamente utilizada em dispositivos fotovoltaicos, sendo um efetivo transportador de elétrons em células solares orgânicas. Logo, a mistura do polímero condutor que atua como absorvedor de luz, doador de elétrons e transportador de buracos, com o derivado do fulereño que atua como transportador e aceitador de elétrons, cria uma estrutura de interface formada entre eles, que influencia na eficiência de transporte e dissociação de éxcitons, e separação de carga fotoinduzida, bem como na taxa de transporte de cargas (recombinação), aumentando a eficiência de conversão de luz nos dispositivos.

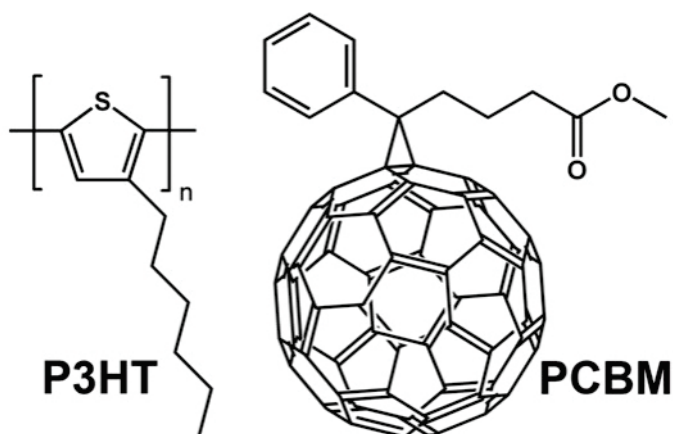


Figura 10 – Estrutura molecular dos compostos químicos [21].

#### 1.2.4 Células Plasmônicas

Estudos sobre a influência de nanoestruturas no processo de absorção de luz em OSCs de filmes híbridos resultaram em um aumento na absorção de uma larga banda do espectro solar. O uso de nanodiscos de prata (Ag), por exemplo, possibilitou uma melhora de 12% na eficiência de conversão de energia [22]. E com o uso de nanoantena de Ag alcançou-se um aumento de até 22% em ambas polarizações: transversal elétrico (TE) e transversal magnético (TM) [23].

Isso se dá porque, a partir do uso das nanoestruturas metálicas na OSC, há a concentração e espalhamento da luz incidente para dentro do dielétrico em um ângulo diferente do ângulo incidido, aumentando o caminho de propagação da onda (percurso óptico efetivo) dentro do dielétrico, aumentando a absorção da luz, como mostra a Figura

11.a. aprisionamento da luz na OSC; as nanoantenas ópticas são usadas para converter a luz incidente em modos de plasmons de superfície localizados, resultando em um forte aumento do campo em torno da partícula, devido ao acoplamento de plasmons de campo próximo entre as partículas, o que aumenta a absorção. Algumas técnicas para "aprisionar" luz são citadas em [24]. Essa situação é possível devido à posição de nanoestruturas no dielétrico.

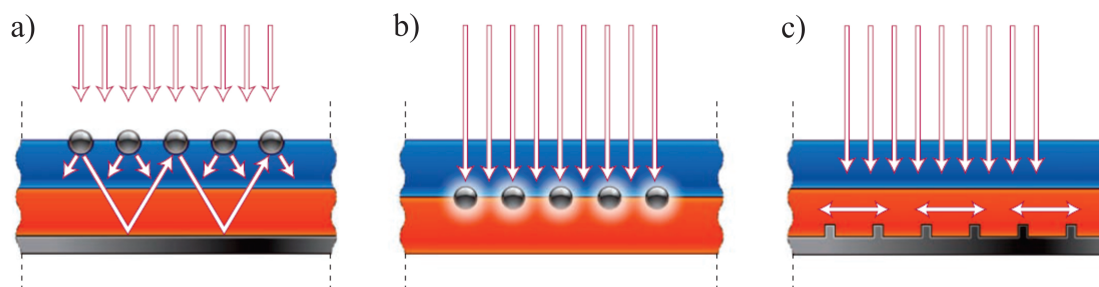


Figura 11 – Estruturas de aprisionamento de luz nas OSC [24].

Na Figura 11.a mostra-se nanopartículas de metal na superfície da SC, com o objetivo de dispersar e prender a luz no semicondutor, causando aumento no percurso óptico efetivo na célula. A Figura 11.b apresenta nanopartículas metálicas embutidas no semicondutor, interceptando a luz incidente através da excitação de plasmons de superfície localizados. Já na Figura 11.c, a nanoestrutura "prende" a luz pela excitação de Plasmons Polaritons de Superfície (ver capítulo 2) na interface metal / condutor, havendo a propagação de plasmons no plano da camada de semicondutores, funcionando como um guia de onda plasmônico na camada mais interna do metal, transformando a onda incidente normal em ondas guidas transversais, as quais são mais confinadas no guia formado pela estrutura, o que, conseqüentemente, aumenta a absorção de energia. Assim, a pesquisa dará continuidade tendo como base a análise feita a partir de uma OSC de filme híbrido sensibilizada por uma nanoantena de Ag, pois apresenta potencial para dispositivos fotovoltaicos de alta eficiência.

### 1.3 Escopo

No presente trabalho, restringiu-se à investigação de OSCs baseadas na inserção de nanoantenas plasmônicas com o objetivo de aumentar a eficiência de absorção da luz. Para que os dispositivos estudados sejam melhor compreendidos, o trabalho foi dividido e obedece à ordem que se segue: No capítulo 2, a abordagem é sobre propagação da onda em um meio a partir as equações de Maxwell, e sobre a modelagem de cada material. No capítulo 3, é apresentada e explicada de forma detalhada a teoria sobre o funcionamento dos dispositivos e os resultados obtidos através de simulações computacionais das SCs projetadas para operar na faixa de frequência de terahertz (THz), desenvolvidas neste trabalho. No capítulo 4, são apresentados os resultados numéricos para as estruturas

plasmônicas propostas neste trabalho. No último capítulo é apresentada a conclusão sobre este trabalho e as perspectivas futuras.

## 2 REVISÃO DE PLASMÔNICA

Antes mesmo de ser estudado por cientistas, o conceito de Plasmônica foi muito utilizada por artistas como técnica para produzir cores vibrantes em artefatos de vidro e em vitrais de catedrais, por exemplo. Um dos exemplos mais famosos é a Taça de Licurgo, produzida no séc. IV DC no império Bizantino.



Figura 12 – Taça de Licurgo (séc. IV D.C.) quando iluminada externamente (esquerda), ou internamente (direita) [25].

Ao iluminar a taça externamente por luz branca faz com que a coloração da mesma fique verde, mas ao introduzir a fonte de luz branca no interior da taça, modifica sua coloração para vermelho. Essa mudança de cor é possível devido à excitação plasmônica das partículas metálicas, deste modo, a ressonância de plasmons define sua coloração.

Cronologicamente, o estudo sobre o efeito de plasmons se deu a partir de 1902 com as medidas de reflexão óptica em redes de difração metálicas pelo professor Robert W. Wood. Após dois anos, com o modelo desenvolvido por Drude para metais e as propriedades eletromagnéticas, Maxwell e Garnett descreveram as cores brilhantes observadas em vidro dopado com partículas metálicas. Em 1908 Gustav Mie contribuiu para a compreensão do assunto com o estudo sobre a teoria de espalhamento da luz por nanopartículas esféricas [26].

Em 1956 surge o termo *Plasmons* por David Pines que atribuiu essa denominação devido às perdas nas oscilações coletivas de elétrons livres no metal, descrevendo teoricamente as perdas de energia por elétrons se deslocando na superfície de metais. E no ano seguinte, com o trabalho de R. H. Ritchie e U. Fano [27, 28], o estudo teórico foi padronizado, onde o primeiro autor demonstra em seu trabalho as equações que levam em consideração tanto o efeito de plasma (interações coletivas) quanto as interações individuais entre partículas na superfície. Já em sua pesquisa, o segundo autor introduziu o

termo *Polariton* para denominar uma oscilação acoplada entre *Plasmons* e a luz (onda eletromagnética).

Em 1968 Ritchie demonstrou com experimentos a existência dos Plasmon de Superfície (*Surface Plasmon - SP*) que foi sugerido por Stern e Ferrel [29]. Os SP podem ser descritos como o acoplamento de oscilações coletivas de elétrons livres (ou de condução) existentes no metal e a onda eletromagnética que se propagada pela superfície do mesmo. E a partir dessa interação, ocorre a Ressonância de Plasmons de Superfície (*Surface Plasmons Ressonance - SPR*), que pode ser definida como a ressonância gerada pela interação da luz com filmes finos metálicos, onde nessa interação, o campo evanescente que é gerado quando a luz incidente sofre reflexão interna total na interface metal/dielétrico e essa reflexão irá excitar os SPs que se propagam na direção paralela ao filme metálico, onde parte do sinal é absorvida [30]. Justificando o ocorrido na Taça de Licurgo mostrada na Figura 12, pois ao variar o ângulo de incidência da luz no material, variamos o valor do comprimento de onda para o qual existe um pico de absorção da luz, mas também pode ocorrer quando o material está inserido em um ambiente onde ocorre mudança no índice de refração, por exemplo. Esse fenômeno é usado como uma ferramenta de sensoriamento, como dito acima, pois é altamente sensível às mudanças no meio. A configuração de Kretschmann mostra o princípio da aplicação desse fenômeno, como mostra a Figura 13 abaixo.

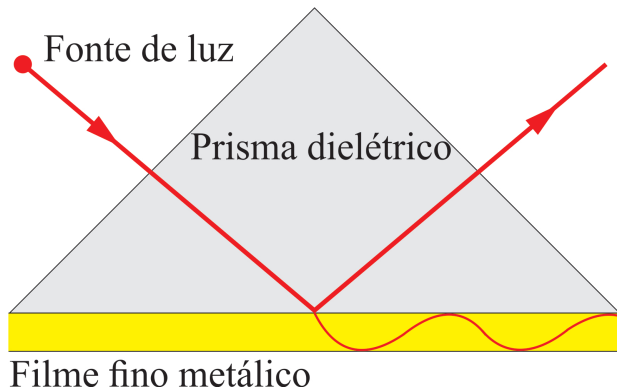


Figura 13 – Configuração de Kretschmann [31].

Esse estudo pode ser entendido de duas maneiras diferentes, como mostra a Figura 14. Uma maneira é quando o acoplamento plasmônico da onda eletromagnética ocorre em uma nanopartícula esférica metálica cujo o diâmetro é muito menor que o comprimento de onda incidente, como mostra a Figura 14a, este é chamado de Plasmons de Superfície Localizados (*Localized Surface Plasmons - LSP*). Já a outra forma, observada na Figura 14b, é obtida quando a onda incide em um filme metálico, onde a propagação fica confinada na superfície desse filme, essa SP foi denominada de Plasmons Polaritons de Superfície (*Surface Plasmons Polaritons - SPP*) por Stephen Cunningham e colaboradores em 1974 [32]. E como ambos os casos aceitam as condições de ressonância, podem ser classificados como Ressonância Plasmons Polaritons de Superfície (*Surface Plasmons Polaritons Ressonance*

– SPPR) e Ressonância de Plasmons de Superfície Localizados (*Localized Surface Plasmons Resonance* - LSPR), respectivamente [33].

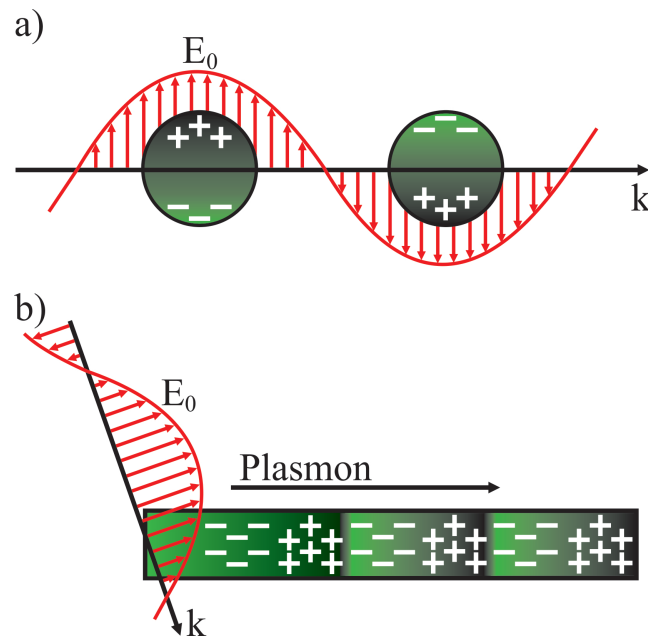


Figura 14 – a) Esquema de acoplamento LSPR, b) Esquema de acoplamento SPPR [31].

Mas também, o campo eletromagnético associado aos SPs pode se propagar até uma certa distância, por exemplo, em semicondutores pode se propagar por mais de 100 nm, como mostra a Figura 15 [34]. Assim, em uma célula solar orgânica com camada ativa de até 100 nm de espessura pode ter uma melhora na eficiência de absorção de luz, pois os SPs penetram em todo o filme. E no mesmo ano de 1968, Kretschmann e Raether descreveram o fenômeno das ondas SPs na região visível do espectro, descrevendo um método para excitação óptica de SPs em filmes metálicos.

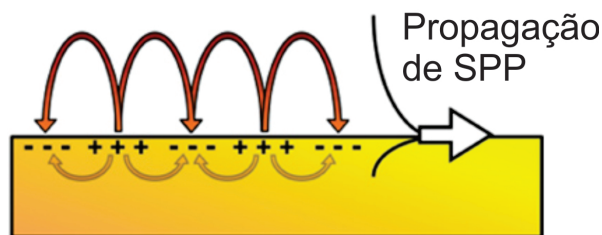


Figura 15 – Oscilação dos elétrons de condução que se propaga ao longo da superfície de um metal.

E como já foi dito, cada interface metal/dielétrico pode sustentar a propagação de SPPs, e quando a separação entre interfaces adjacentes é comparável ou menor que o decaimento do modo plasmônico, interações entre SPPs possibilitam a obtenção de modos acoplados, como mostrado na Figura 16 abaixo. No meio dielétrico, o decaimento do campo é  $\delta_d$ , e no metal o decaimento ( $\delta_m$ ) é determinado pela profundidade de penetração.

Quando uma onda SPP se propaga ao longo da superfície, ela perde energia ao metal devido à absorção. Portanto, a intensidade do campo eletromagnético cai evanescentemente perpendicular à superfície do metal e a intensidade dos SPs decai perpendicularmente à interface de acordo com a seguinte constante  $k_i$ , de modo que

$$k_i = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{-\varepsilon_i^2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}, \quad (2.1)$$

o que permite definir a atenuação do campo eletromagnético será  $\frac{1}{e}$ .

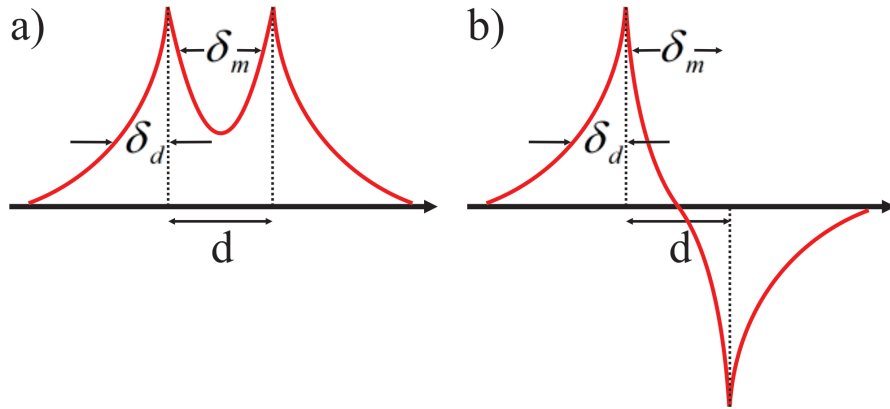


Figura 16 – Modos plasmônicos acoplados em uma estrutura formada por um metal arbitrário de espessura  $d$ : a) modo par simétrico e b) modo ímpar ou antissimétrico.

Assim, a onda plasmônica aprisionada à interface metal/dielétrico possui polarização TM (transversal magnética), com a propagação da oscilação de cargas livres na superfície metálica requerendo a componente de campo elétrico tangencial à interface [35]. E para que a propagação plasmônica seja possível, deve-se procurar por soluções de onda confinadas à interface, ou seja, que a intensidade dos campos eletromagnéticos apresente um decaimento exponencial ao longo do eixo  $z$ .

Portanto, conceitualmente, SPPs são ondas que se propagam ao longo da superfície metálica na interface entre um meio condutor e um meio dielétrico (ar, vidro, por exemplo), devido a interação coletiva dos elétrons livres do condutor oscilando em ressonância com a onda eletromagnética.

A chave para entender a propagação da onda eletromagnética em forma de modos SPPs está não apenas nas características do metal, mas principalmente nas suas propriedades ópticas. Fazendo um estudo teórico, partindo das equações de Maxwell [36],

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{J}(\vec{r}, t) + \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (2.2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (2.3)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t), \quad (2.4)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0. \quad (2.5)$$

Sendo  $\vec{H}(\vec{r}, t)$  o vetor intensidade de campo magnético,  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  o vetor intensidade de campo elétrico,  $\vec{D}(\vec{r}, t)$  o deslocamento elétrico e  $\vec{B}(\vec{r}, t)$  a indução magnética ou densidade de fluxo; onde cada uma delas representa uma generalização de certas observações experimentais e são equações fundamentais dos campos eletromagnéticos produzidos pelas densidades de carga-fonte externa ( $\rho(\vec{r}, t)$ ) e de corrente ( $\vec{J}(\vec{r}, t)$ ).

Assim, a equação 2.3 representa uma extensão da lei de Ampère; a equação 2.4 é a forma diferencial da lei de Faraday da indução eletromagnética; já a equação 2.5 expressa a lei de Gauss, que por sua vez proveio da lei de Coulomb; e a equação 2.5 representa o fato de que polos magnéticos individuais nunca foram observados.

Agora consideremos dois meios semi-infinitos, não magnéticos e com funções locais dielétricas, ou seja, dependentes da frequência ( $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ ), separadas por uma interface planar em  $z = 0$ .

E para demonstrar a propagação de ondas eletromagnéticas no meio, começaremos aplicando o rotacional à equação 2.3, podendo ser deduzida a equação de onda para  $\vec{H}(\vec{r}, t)$ ,

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \left[ \vec{J}(\vec{r}, t) + \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} \right], \quad (2.6)$$

fazendo  $\vec{D}(\vec{r}, t) = \varepsilon \vec{E}(\vec{r}, t)$  e  $\vec{J}(\vec{r}, t) = g \vec{E}(\vec{r}, t)$  e supondo que  $g$  e  $\varepsilon$  sejam constantes, temos

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \left[ g \vec{E}(\vec{r}, t) + \varepsilon(\vec{r}) \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t} \right]. \quad (2.7)$$

Supondo que  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  é uma função bem comportada, então podemos inverter a ordem de derivação em relação ao tempo e ao espaço. E usando a equação 2.4 para eliminar  $\vec{E}(\vec{r}, t)$ , visto que  $\vec{B}(\vec{r}, t) = \mu \vec{H}(\vec{r}, t)$ , considerando  $\mu$  uma contante,

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t) = -g\mu \frac{\partial \vec{H}(\vec{r}, t)}{\partial t} - \varepsilon(\vec{r})\mu \frac{\partial^2 \vec{H}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \vec{E}(\vec{r}, t). \quad (2.8)$$

Aplicando a identidade vetorial

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot) - \vec{\nabla}^2, \quad (2.9)$$

obtemos

$$\vec{\nabla}(\vec{\nabla}\vec{H}(\vec{r}, t)) - \vec{\nabla}^2\vec{H}(\vec{r}, t) = [g\mu\frac{\partial\vec{H}(\vec{r}, t)}{\partial t} - \varepsilon\mu\frac{\partial^2\vec{H}(\vec{r}, t)}{\partial t^2}\vec{E}(\vec{r}, t)], \quad (2.10)$$

como

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\mu}\vec{\nabla}\vec{B}(\vec{r}, t) = 0, \quad (2.11)$$

temos, portanto,

$$\vec{\nabla}^2\vec{H}(\vec{r}, t) - \varepsilon\mu\frac{\partial^2\vec{H}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} - g\mu\frac{\partial\vec{H}(\vec{r}, t)}{\partial t} = 0. \quad (2.12)$$

De forma análoga para a equação ??, temos:

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} \times \frac{\partial\vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (2.13)$$

E para simplificar utilizaremos a equação 2.3, mas também consideraremos as mesmas constantes  $g$ ,  $\mu$  e  $\varepsilon$ , obtendo,

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) - g\mu\frac{\partial\vec{H}(\vec{r}, t)}{\partial t} - \varepsilon\mu\frac{\partial^2\vec{H}(\vec{r}, t)}{\partial t^2}\vec{E}(\vec{r}, t). \quad (2.14)$$

Agora aplicando a identidade vetorial da equação ?? e restringindo a aplicação da equação a um meio livre de carga de forma que  $\vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = 0$ , temos:

$$\vec{\nabla}^2\vec{E}(\vec{r}, t) - \varepsilon\mu\frac{\partial^2\vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} - g\mu\frac{\partial\vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t} = 0. \quad (2.15)$$

Logo, essas são as equações conhecidas como as equações de propagação das ondas eletromagnéticas num meio linear homogêneo.

Mas, para simplificar o estudo, limitaremos a um caso particular, a propagação da onda eletromagnética no vácuo, ou seja,  $g = 0$ ,  $\varepsilon = \varepsilon_0$  e  $\mu = \mu_0$ . Assim, as equações de Maxwell assumem a seguinte forma:

$$\vec{\nabla}^2\vec{H}(\vec{r}, t) = \mu_0\varepsilon_0\frac{\partial^2\vec{H}(\vec{r}, t)}{\partial t^2}, \quad (2.16)$$

$$\vec{\nabla}^2\vec{E}(\vec{r}, t) = \mu_0\varepsilon_0\frac{\partial^2\vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2}. \quad (2.17)$$

Considerando que  $\vec{H}$  e  $\vec{E}$  são harmônicos no tempo, podem ter separadas as dependências temporal e espacial, de modo que

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}(\vec{r}, t)e^{-i\omega t}, \quad (2.18)$$

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}, t)e^{-i\omega t}. \quad (2.19)$$

Como  $\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow i\omega$  e as equações 2.17 e 2.17 tornam-se:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{H}(\vec{r}, t) + \omega^2 \mu \varepsilon(\vec{r}) \vec{H}(\vec{r}) = 0, \quad (2.20)$$

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E}(\vec{r}, t) + \omega^2 \mu \varepsilon(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) = 0. \quad (2.21)$$

Agora, afim de analisarmos a resposta do meio devido a presença de campos elétrico e magnético, introduzimos a polarização elétrica  $\vec{P}$  o vetor intensidade de campo magnético, e a magnetização  $\vec{M}$ . Onde o deslocamento elétrico  $\vec{D}$  se relaciona com  $\vec{E}$  e  $\vec{P}$ , e a indução magnética  $\vec{B}$  com o campo magnético  $\vec{H}$  e  $\vec{M}$  de acordo com as relações abaixo.

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad (2.22)$$

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}). \quad (2.23)$$

Usando essas relações as equações de 2.3 a 2.5 ficam:

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \vec{J}, \quad (2.24)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} - \mu_0 \frac{\partial \vec{M}}{\partial t}, \quad (2.25)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = -\frac{1}{\varepsilon_0} \vec{\nabla} \cdot \vec{P}, \quad (2.26)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0. \quad (2.27)$$

Aplicando o rotacional em ambos os lados da equação 2.26 e usando a equação 2.27, temos:

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} - \mu_0 \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} - \mu_0 \frac{\partial (\vec{\nabla} \times \vec{M})}{\partial t}. \quad (2.28)$$

Do lado direito da equação são os termos fontes de campo  $\vec{E}$ , sendo o primeiro dos termos relacionado com a polarização de cargas (elétrons livres), já o segundo com a densidade de corrente elétrica (elétrons de condução), e o último a não homogeneidade da magnetização. Portanto, o meio apresenta características diferentes, sendo dielétrico, metálico ou magnético. Podendo ser obtido vários efeitos óticos, como dispersão, absorção, refração dupla, atividade ótica, efeito Faraday, etc.

## 2.1 Condições para propagação de SPs

Tomemos como partida as equações de Maxwell citadas acima, só que na ausência de outras fontes para definirmos as condições para SPs [37].

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}_i = \varepsilon_i \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}_i}{\partial t}, \quad (2.29)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}_i = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}_i}{\partial t}, \quad (2.30)$$

$$\vec{\nabla} \cdot (\varepsilon_i \vec{E}_i) = 0, \quad (2.31)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H}_i = 0. \quad (2.32)$$

Onde o índice  $i$  pode ser substituído por 1 quando  $z > 0$  e 2 quando  $z < 0$ . E para uma superfície ideal, a onda que se propaga ao longo da interface (eixo  $z$ ), os campos  $\vec{E}$  e  $\vec{H}$  possuirão componentes apenas no plano perpendicular ao eixo  $z$ , assim, necessariamente uma componente do campo elétrico e perpendicular a superfície. E como soluções para as equações 2.30 a 2.32 podem ser s-polarizada ou p-polarizada, onde a primeira será desconsiderada, então, buscamos as condições em que uma onda se propague com o campo magnético  $\vec{H}$  paralelo a interface ao longo da superfície  $z = 0$ . Atribuindo ao eixo  $x$  a direção de propagação, temos:

$$\vec{E}_i = (E_i x, 0, E_i z) e^{-k_i |z|} e^{i(qx - \omega t)} \quad (2.33)$$

e

$$\vec{H}_i = (0, E_i y, 0) e^{-k_i |z|} e^{i(qx - \omega t)}. \quad (2.34)$$

Onde  $q_i$  representa a magnitude do vetor de onda que é paralela à superfície. Introduzindo as equações 2.33 e 2.34 nas equações 2.30 a 2.32, verificam-se

$$ik_1 H_{1y} = +\frac{\omega}{c} \varepsilon_1 E_{1x}, \quad (2.35)$$

$$ik_2 H_{2y} = -\frac{\omega}{c} \varepsilon_2 E_{2x} \quad (2.36)$$

e

$$k_i = \sqrt{q_i^2 - \varepsilon_i \frac{\omega^2}{c^2}}. \quad (2.37)$$

As condições de contorno implicam que as componentes dos campos elétricos e magnéticos paralelos à superfície devem ser contínuas. Usando as equações 2.35 e 2.36, escreve-se o seguinte sistema de equações:

$$\frac{k_1}{\varepsilon_1} H_{1y} + \frac{k_2}{\varepsilon_2} H_{2y} = 0 \quad (2.38)$$

e

$$H_{1y} - H_{2y} = 0. \quad (2.39)$$

Se o determinante é zero, então possui solução única, isto é,

$$\frac{\varepsilon_1}{k_1} + \frac{\varepsilon_2}{k_2} = 0. \quad (2.40)$$

Portanto, esta é a condição de plasmon de superfície.

Porém, a condição de SPs também pode ser definida de outra maneira. Partindo da equação 2.37 e considerando  $q_1 = q_2 = q$ , então a equação 2.40 pode ser expressa:

$$q(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}, \quad (2.41)$$

onde  $\frac{\omega}{c}$  representa a magnitude do vetor de onda da luz. Para uma interface metal/dielétrico, com o dielétrico representado por  $\varepsilon_2$ , a solução de  $\omega(q)$  da equação 2.41 tem inclinação igual a  $\frac{c}{\sqrt{\varepsilon_2}}$  no ponto  $q = 0$  e é uma função monotonicamente crescente de  $q$ , que é sempre menor de  $c \frac{q}{\sqrt{\varepsilon_2}}$  e  $q$  é de grande relação para o valor dado pela solução de

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 0. \quad (2.42)$$

Esta é a condição de SP (equação 2.39) com  $k_1 = k_2 = q$ , o que é válido, desde que a velocidade de fase ( $\frac{\omega}{q}$ ), sendo muito menor do que a velocidade da luz.

## 2.2 Modelo de Drude

A presença de uma grande quantidade de elétrons livres no metal dá origem a uma resposta dielétrica ( $\varepsilon_r$  - permissividade relativa do metal), que pode ser descrita pelo modelo de Drude [38]

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - i\gamma)}, \quad (2.43)$$

em que  $\omega_p^2$  é a frequência bulk de plasma e  $\gamma$  é a razão de choques dos elétrons, ou seja, perdas no metal. Se desprezarmos as perdas no metal ( $\gamma = 0$ ) podemos ver que  $\omega > \omega_p$ ,

então a permissividade é positiva e a luz pode se propagar através do metal com uma relação de dispersão dada por:

$$\omega^2 = \omega_p^2 - c^2 \cdot k^2, \quad (2.44)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz no vácuo e  $k$  é a constante de propagação da onda.

Esse modo de propagação que essencialmente envolve o acoplamento entre a luz e os elétrons livres no *bulk*, pode ser denominado Plasmon Polárítions de Bulk (*Bulk Plasmon Polariton* – BPP). Da mesma forma, quando a permissividade é negativa e a propagação da luz no metal (*bulk*) é proibida. Entretanto, quando a permissividade do metal é negativa, a propagação da luz é permitida na forma de ondas de superfície no metal ou modos SPP.

Assim, a plasmônica tem sido investigada como um meio para melhorar áreas tecnológicas, por exemplo, armazenamento de dados via óptica, indústria de eletrônica de alta densidade (circuitos integrados) que estão no limite físico de miniaturização. E graças aos diversos estudos recentes, dispositivos ópticos podem ter agora um avanço na absorção de luz das células solares e na eficiência de conversão de energia. Esse estudo é utilizado tanto com o intuito de reduzir a espessura da camada ativa, como de ampliar o conjunto de materiais que podem ser usados na camada absorvente das SCs.

## 3 MODELAGEM DE CÉLULAS PLASMÔNICA

Neste capítulo, o objetivo é demonstrar o princípio de funcionamento de uma OSC sensibilizada por uma nanoantena cilíndrica que será excitada por uma variação de um campo elétrico externo, para, então, ser analisada a eficiência de absorção em frequências do espectro visível. Para isso, serão apresentados alguns aspectos gerais essenciais da estrutura plasmônica proposta, e, posteriormente, são apresentados os resultados obtidos. A estrutura proposta foi simulada numericamente por meio do método de elementos finitos (*Finite Element Method* - FEM), através do software comercial Comsol Multiphysics [39]

### 3.1 Aspectos gerais da célula solar orgânica

A estrutura analisada consiste de uma OSC formada por uma camada refletora de prata (Ag) sob uma camada ativa com o semicondutor P3HT:PCBM, com 1:1 de razão em peso (medida por espectrometria de elipsometria), como mostra a Figura 18. Esses materiais serão caracterizados pelo tensor permissividade elétrica. A partir do modelo de Drude, que já foi demonstrado no capítulo anterior (equação 2.30), modelaremos a prata com valores para as variáveis de acordo com a referência [40]. Já o composto P3HT:PCBM, que possui permissividade relativa ( $\epsilon_r$ ), será modelado de acordo com valores experimentais, como mostra abaixo na Figura 17 [41].

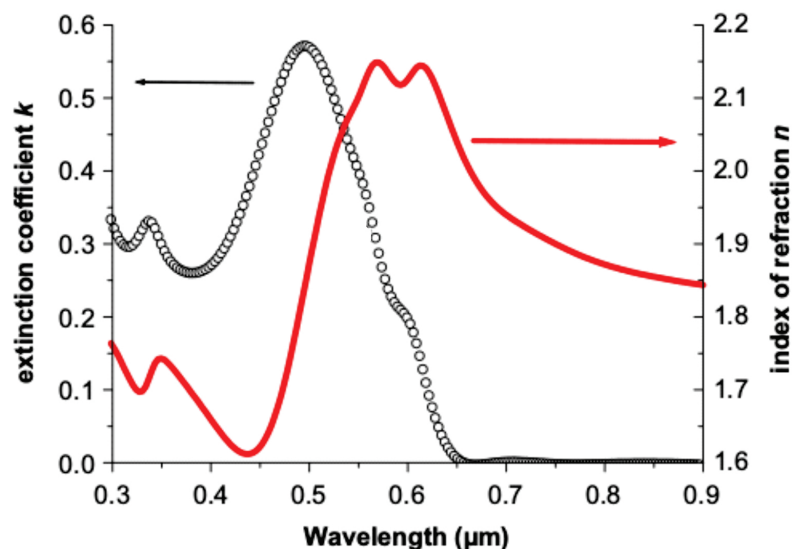


Figura 17 – Coeficiente de excitação e índice de refração para o composto P3HT:PCBM [41].

Em termos de ampliar a eficiência das OSCs, surgiu recentemente na literatura [?, 23] uso de nanoestruturas, exibindo um elevado engrandecimento na eficiência de absorção da luz devido ao grande acúmulo do campo elétrico na superfície da nanoantena.

Baseados em [23], os parâmetros otimizados para descrever a célula unitária são: a constante de rede ( $a$ ), cujo valor é igual a 300 nm; a espessura da camada refletora, tendo o valor igual a 200 nm; e a espessura da camada ativa ( $b$ ), com o valor de 60 nm, como demonstrado na Figura 18a, abaixo:

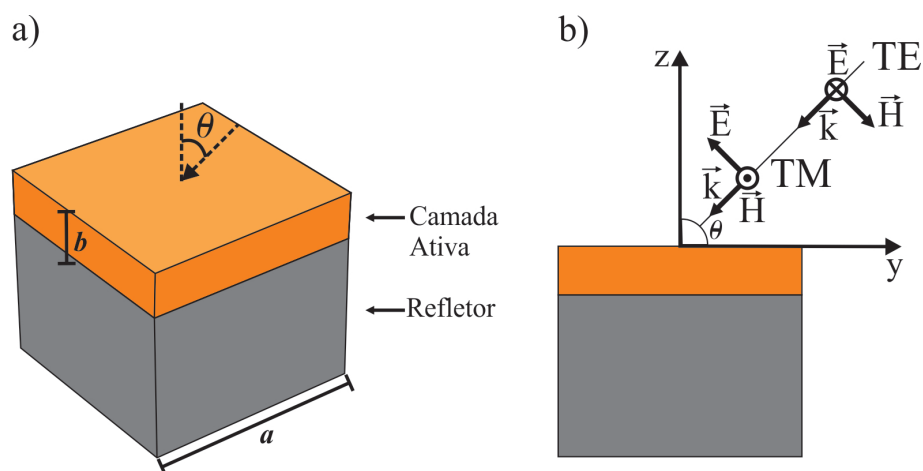


Figura 18 – Diagrama esquemático da OSC.

O sistema é iluminado por uma onda plana com polarizações TM- e TE-, com variação do ângulo de incidência ( $\theta$ ) em relação ao eixo  $z$  (ver Figura 18b). Essa onda tem excitação a 800 nm de distância da OSC, como mostra a Figura 19, e esse bloco é constituído do material ar.

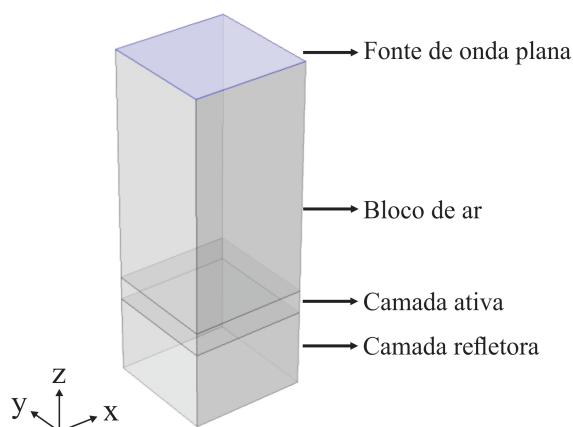


Figura 19 – Fonte de onda plana.

Para a manter a periodicidade do dispositivo, foram utilizadas condições de contorno periódicas nas faces laterais, com o intuito de remover os efeitos da superfície que qualquer amostra de matéria finita possa ter para restabelecer a simetria de translação.

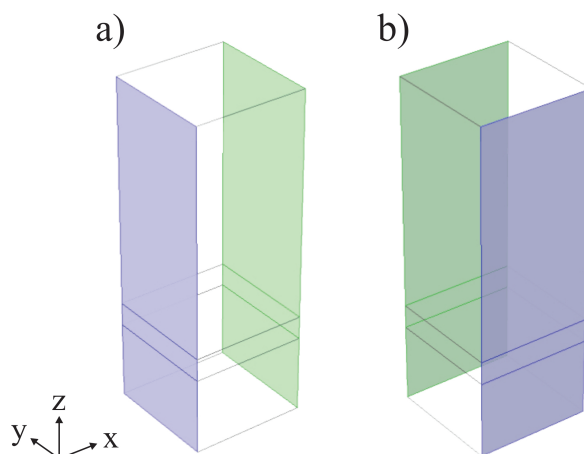


Figura 20 – Condições de contorno da OSC.

Outro fator que influenciou na análise foi a avaliação do desempenho das diferentes resoluções de malha disponibilizadas, para assim obter os resultados nas simulações. Dependendo do material, foi utilizada uma combinação entre as malhas tetraédricas e triangulares para que assumisse total controle sobre as características do dispositivo definido (ver Figura 21). Mas também, para cada resolução de malha há um número de unidades geométricas tridimensionais que preenchem a geometria em questão, ou seja, quanto mais refinada a malha, maior é a quantidade de unidades tridimensionais ou "elementos". Sendo que na superfície do bloco refletor, da camada ativa e do bloco de ar foi aplicado malha triangular, cujo tamanho máximo de elemento da malha é igual a 47.3 nm. Já no volume das geometrias, incluindo a nanoantena, foi utilizada a malha tetraédrica, com uma diferenciação no tamanho dos elementos da malha; no bloco de ar o tamanho máximo do elemento é de 86 nm e no restante da geometria com tamanho máximo de 30.1 nm.

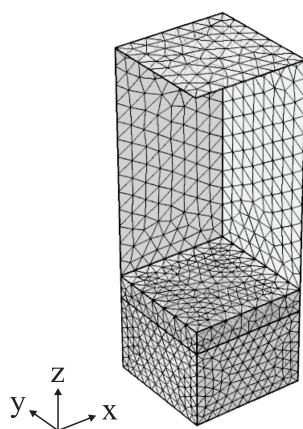


Figura 21 – Definições das malhas na OSC.

A OSC foi quantificada relacionando-a com o espectro solar (*Air-mass* 1.5G -

AM1.5G) dentro do intervalo de comprimento de onda da luz visível (300 - 800 nm) [42]. Com o aumento das atividades para o desenvolvimento de SCs, surgiu a necessidade de determinar a distribuição espectral da irradiação solar, para assim poder caracterizar a SCs e comparar os resultados em diferentes partes do mundo. Então, caracterizou-se as condições dos padrões de medida da eficiência satisfazendo a uma irradiação normalizada de  $1000 \frac{W}{m^2}$ , cuja temperatura ambiente é de  $25^\circ C$  e uma distribuição da radiação solar segundo o espectro AM1.5G.

$G$  se refere a global e considera a pequena contribuição de luz difusa à luz incidente direta, sendo que essa distribuição espectral da radiação solar que atinge a superfície terrestre depende da atenuação que a radiação sofre quando atravessa a atmosfera terrestre, principalmente devido à presença do vapor de água, oxigênio, dióxido de carbono e ozônio, correspondendo à massa de ar, e por isso sigla AM (*air mass*). Portanto, a irradiância espectral de referência foi estabelecida representando a razão entre o percurso dos raios solares até à superfície terrestre ( $L$ ) para um ângulo de incidência ( $\theta$ ), junto com o percurso dos raios solares quando estes incidem segundo a normal à superfície da Terra ( $L_0$ ).

$$AM = \frac{L}{L_0}; \frac{1}{\cos(\theta)} \quad (3.1)$$

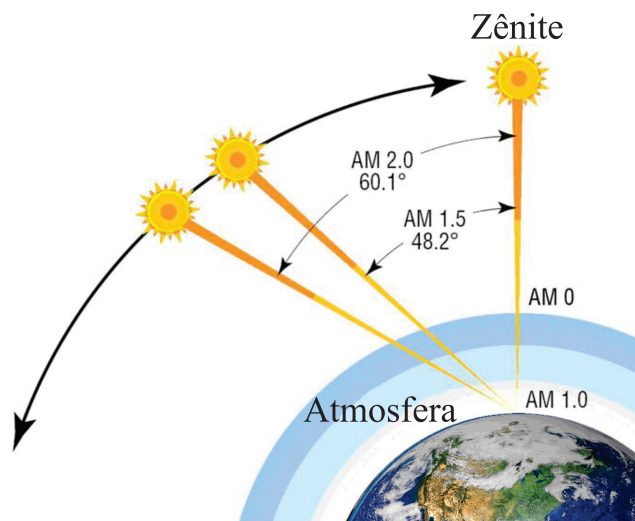


Figura 22 – Várias condições de AM que dependem do ângulo de elevação do sol [43].

Como mostra a Figura 22, o espectro AM1.5 corresponde a um ângulo de  $48.2^\circ$  entre o Zênite e a posição do sol, ou seja, para os raios solares atingirem a superfície da Terra, segundo este ângulo de incidência, tem que percorrer uma distância 1.5 vezes maior à distância que percorre na posição de meio dia (posição que o Sol se encontra mais perto da superfície terrestre). A Figura 23 abaixo faz um comparativo entre o espectro solar de referência AM1.5G e o espectro solar extraterrestre AM0, que cobre um intervalo de comprimentos de onda desde 200 nm a 4000 nm. E observando o espectro solar, a emissão de fótons ocorre, preferencialmente, em maior quantidade na região do visível

e infravermelho, ou seja, a distribuição da irradiância solar se apresenta em diferentes intervalos de comprimento de onda, onde 6,78% está no ultravioleta ( $< 400$  nm); 47,02% no visível (390 nm a 770 nm) e 46,2% no infravermelho ( $> 770$  nm). Percebe-se que, aproximadamente a metade da energia solar encontra-se na região do visível e quase a mesma quantidade na região do infravermelho.

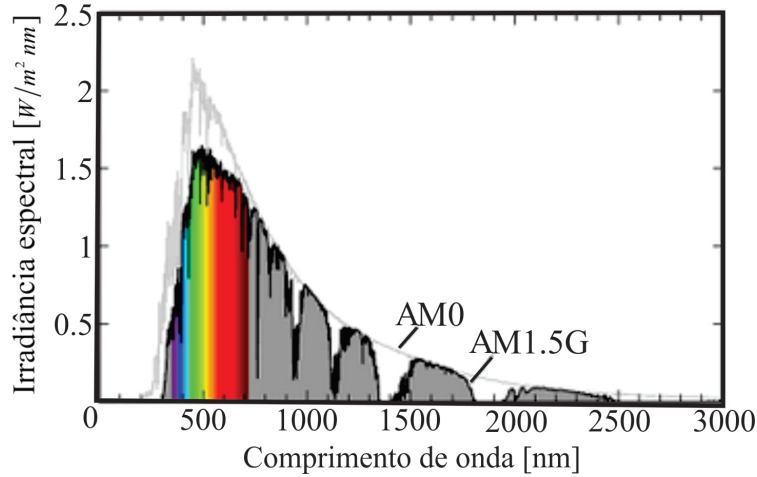


Figura 23 – Comparativo entre os espectros AM1.5G e o AM0 [44].

Então, podemos associar um vetor  $S$  à quantidade de energia solar transportada por unidade de tempo e por unidade de área de uma onda eletromagnética. Esse vetor  $S$  é chamado de vetor de Poynting, em homenagem a John Henry Poynting (1852 - 1914) que foi o primeiro físico a definir as propriedades deste vetor. Portanto, pode ser usado para calcular a potência absorvida (Pot).  $Q(z, \lambda)$  é o fluxo médio de dissipação de energia óptica no ponto  $z$  no comprimento de onda ( $\lambda$ ).

$$Pot = \int_f \int_z Q(z, \lambda) \cdot dS \quad (3.2)$$

$Q(z, \lambda)$  é baseado no teorema, “a quantidade de dissipação da energia em qualquer ponto em um ambiente conservador é igual à divergência do vetor de Poynting nesse ponto multiplicado por  $-1$ ” [45]. Temos:

$$Q(z) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{S}. \quad (3.3)$$

O vetor de Poynting  $S$ , para uma onda eletromagnética fica:

$$S = \frac{1}{\mu} \vec{E} \times \vec{B}. \quad (3.4)$$

Assim, a absorção óptica  $A(\lambda)$  é calculada integrando a divergência do vetor de Poynting (fluxo de energia), que é em seguida normalizado com alimentação de entrada ao

longo de um período. E para quantificar a absorção da luz solar, o espectro de absorção é depois integrado ao longo do intervalo de comprimento de onda de 300 - 800 nm ponderado pelo espectro solar AM1.5G, resultando na chamada eficiência de absorção integrada ( $AE_{Int}$ ) [46]. Matematicamente, temos:

$$AE_{Int} = \frac{\int_{300nm}^{800nm} A(\lambda) \times AM1.5Gd(\lambda)}{\int_{300nm}^{800nm} AM1.5Gd(\lambda)}. \quad (3.5)$$

Com isso podemos quantificar numericamente a absorção da OSC. Após simulação do dispositivo pelo FEM, obtemos o resultado, dado pela Figura 24, para incidência normal na polarização TM comparado ao fator AM1.5G.

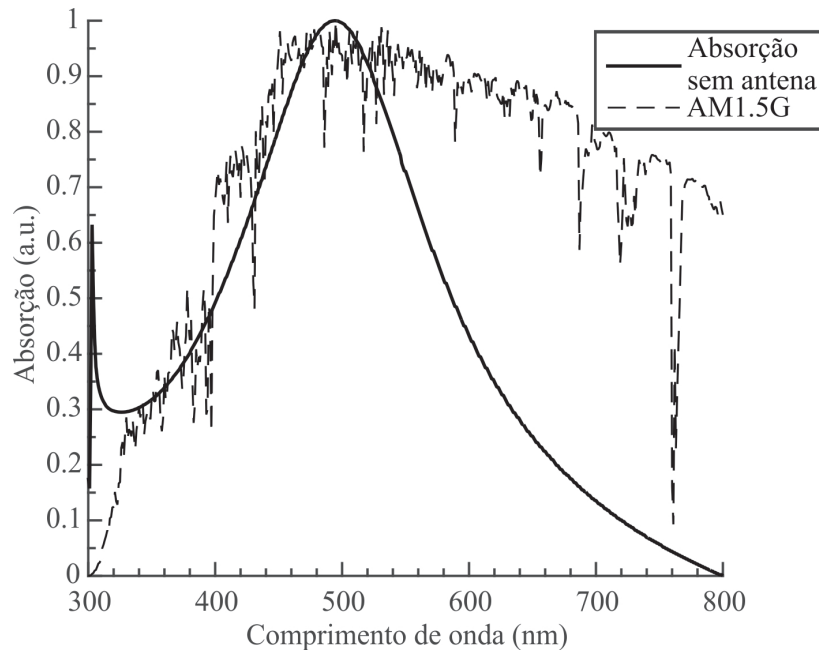


Figura 24 – Absorção da OSC relacionado à absorção AM1.5G para célula solar sem nanoantena [23].

A partir da equação 3.5, sabemos que a eficiência de absorção integrada ( $AE_{Int}$ ) para essa OSC é de 49%.

### 3.1.1 Aplicação da nanoantena na OSC

Em [23], foi feita uma análise numérica sobre a influência da integração de nanoantenas plasmônicas cilíndricas de Ag em OSC de acordo com a eficiência de absorção ótica. Essa integração acarretou em uma melhora na absorção de luz com polarizações TM e TE de acordo com variações angulares de incidência através de uma ampla largura de banda de operação, correspondendo ao fator AM1.5G, sendo atribuída as nanoantenas a função de concentrar a luz solar incidente, vindo à tona modos de ressonância de SPP, localizados em torno da interface nanoantena/camada ativa. Isso resulta em um aumento forte na

concentração de campo na camada ativa e, conseqüentemente, aumenta a eficiência de absorção.

Portanto, com esse intuito de maximizar o fator de eficiência de absorção ( $AE_{Int}$ ), com as simulações baseadas em FEM, analisaram-se as dimensões ideais para a nanoantena, ou seja, variaram os parâmetros altura ( $h$ ) e raio ( $R$ ), como mostra a Figura 25. Após várias simulações, obtiveram-se os seguintes parâmetros para a nanoantena:  $h = 200$  nm e  $R = 22,5$  nm.

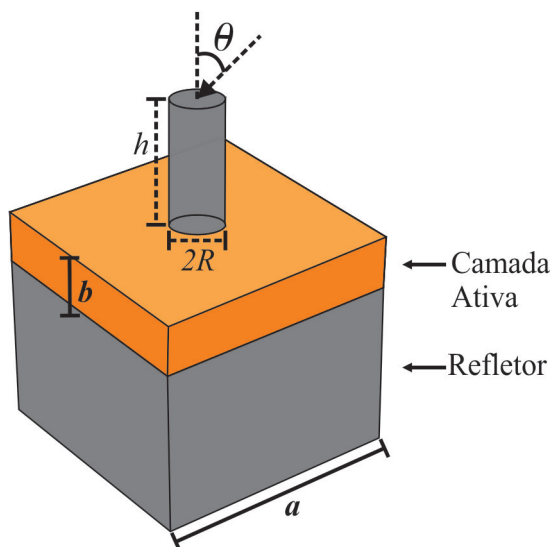


Figura 25 – Diagrama esquemático da OSC sensibilizado por uma nanoantena cilíndrica [23].

A Figura 26 mostra o comparativo da absorção na OSC com o espectro AM1.5G no intervalo de 300 - 800 nm, para incidência normal com polarização TM.

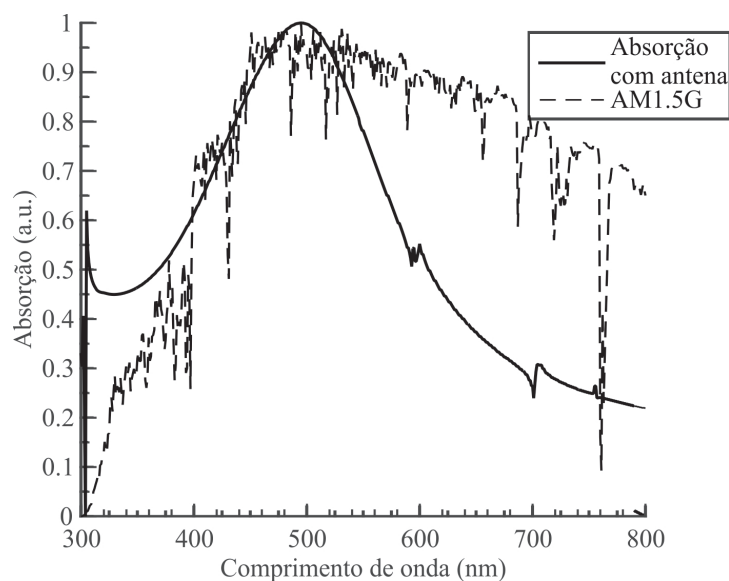


Figura 26 – Absorção da OSC com antena cilíndrica otimizada, comparada à absorção AM1.5G [23].

Portanto, a equação 3.5 mostra que a OSC obteve uma absorção de 58.5% da incidência do espectro solar, evidenciando que com o uso de uma nanoantena sobre a OSC houve um ganho de absorção de 9.5% para essa estrutura. Os parâmetros  $a$  e  $b$  para simulação foram os mesmos para ambos dispositivos (sem e com nanoantena), assim como o cálculo de  $AE_{Int}$ .

## 4 OTIMIZAÇÃO PARA OUTRAS GEOMETRIAS DE NANOANTENAS

Neste capítulo, são apresentados resultados numéricos para as estruturas plasmônicas propostas neste trabalho. Inicialmente, trataremos das OSCs, cujas geometrias apresentam características bastante interessantes para aplicações como fonte de energia renovável. E em todos os casos analisados as estruturas são ressonantes. Em virtude disso, permitem uma absorção em um intervalo maior de frequências.

Baseado no estudo acima, foi implementada uma análise paramétrica para algumas geometrias de nanoantenas que podem proporcionar uma maior eficiência do que o caso convencional apresentado em [23]. Assim, para atender às condições da análise paramétrica, rigorosas simulações em 3D foram feitas com o intuito de maximizar a eficiência de absorção  $AE_{Int}$  da equação 3.5. As geometrias propostas para o estudo são apresentadas na Figura 27.

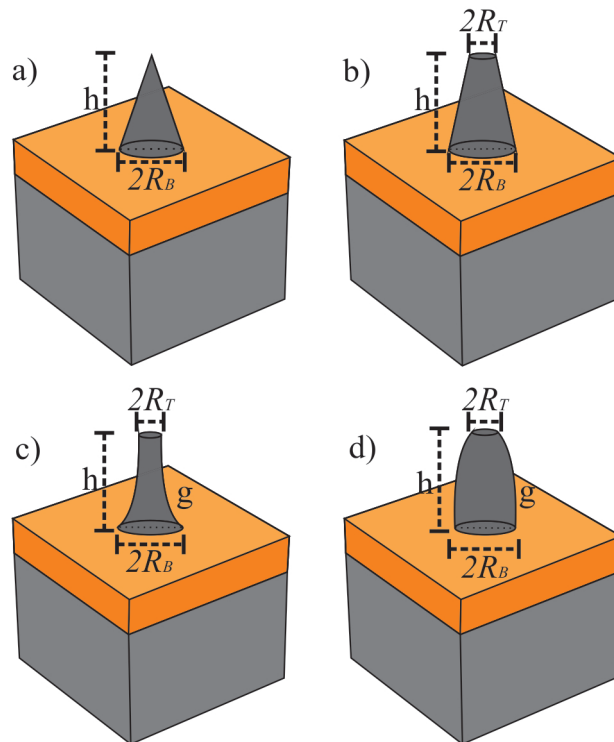


Figura 27 – a) Nanoantena cônica, b) tronco de cone (TC), c) tronco de cone exponencial 1 (CE1), e d) tronco de cone exponencial 2 (CE2).

Como foi demonstrado em [23], tanto a forma como as dimensões das nanoestruturas metálicas são fatores principais e determinam a eficácia de uma OSC. Para cada modelo de nanoantena, os parâmetros são alterados num determinado intervalo de análise. Então,

foi estudado um conjunto de possíveis parâmetros que preserva o valor da área superficial da nanoantena, que é  $S = 29849,625nm^2$ . Por exemplo, os valores aceitáveis para os parâmetros geométricos da nanoantena cônica são encontrados utilizando a equação:

$$S = \pi R_B g_R, \quad (4.1)$$

onde  $S$ ,  $R_B$  e  $g_R$  são superfície total da nanoantena, raio da base e geratriz, respectivamente. Isto significando que  $g_R$  é:

$$g_R^2 = h^2 + R_B^2, \quad (4.2)$$

sendo que  $h$  corresponde à altura.

Já para a superfície total da nanoantena tronco de cone (TC), a busca pelos valores paramétricos foi feito usando a equação:

$$S = \pi[(R_B + R_T)g_R + R_B^2 + R_T^2], \quad (4.3)$$

onde o diferencial com relação a anterior é o parâmetro  $R_T$  que é o raio do topo e a geratriz ( $g_R$ ) que será calculada através da equação:

$$g_R^2 = h^2 + (R_B - R_T)^2. \quad (4.4)$$

O procedimento para a otimização das nanoantenas é demonstrado a partir do esboço na Figura 27. Esta Figura evidencia que serão analisados os valores ótimos de cada geometria conservando a área superficial total mostrada anteriormente. Para a nanoantena cônica (Figura 27a) serão analisados o raio da base ( $R_B$ ) e a altura ( $h$ ). Para a nanoantena TC (Figura 27b) será adicionado à anterior o raio do topo ( $R_T$ ). Já na Figura 27c a análise da nanoantena foi para otimizar a altura ( $h$ ) ao longo do raio ( $R_B$ ) e o raio ( $R_T$ ), mas também foi estudada a partir da geratriz ( $g_R$ ). O mesmo ocorre para a nanoantena na Figura 27d que é semelhante à anterior, e neste caso o que difere é a função que representará a geratriz ( $g_R$ ).

Várias simulações foram feitas através do FEM na OSC para as diferentes geometrias de nanoantenas, a fim de encontrar os parâmetros que resultam em um maior valor para  $AE_{Int}$ . Portanto, foram calculados os valores ótimos para cada parâmetro nas geometrias expostas acima, obtendo-se os seguintes resultados: para a nanoantena cônica temos  $h = 300$  nm,  $R_B = 31,51$ ; já para TC, os parâmetros são  $h = 180$  nm,  $R_B = 44,69$  nm e  $R_T = 7$  nm; agora para CE1 são  $h = 170$  nm,  $R_B = 38,50$  nm,  $R_T = 6,5$  nm e  $g_R = 5$ ; e para CE2 são  $h = 160$  nm,  $R_B = 38,97$  nm,  $R_T = 6,5$  nm e  $g_R = 2$ . A Figura 28 mostra  $A(\lambda)$  para incidência normal (com polarização TM) nas OSCs com as nanoantenas otimizadas.

E considerando os ângulos de incidência de até  $45^\circ$ , o valor calculado pela equação 3.5, obtemos os valores de eficiência de absorção que estão indicados na Tabela 1.

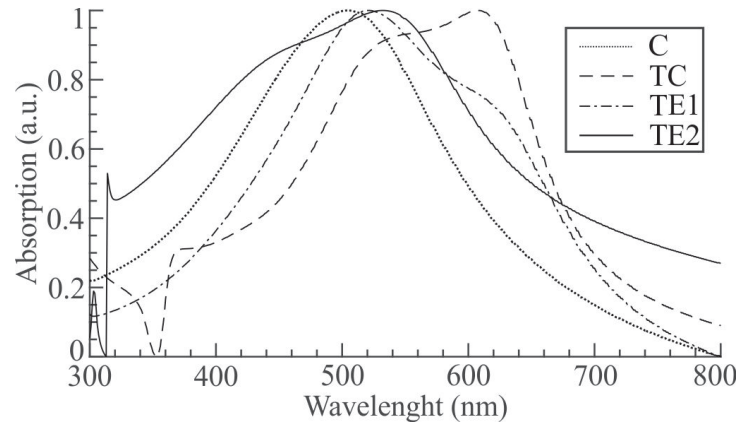


Figura 28 – Absorção normalizada para as nanoestruturas para incidência normal – TM polarizada (C – Cônica, TC – Tronco de cone, CE1 – Tronco de cone exponencial 1, CE2 – Tronco de cone exponencial 2).

Tabela 1 – Eficiência de absorção integrada - TM

| Nanontena      | Ângulo de incidência |            |            |            |
|----------------|----------------------|------------|------------|------------|
|                | $0^\circ$            | $15^\circ$ | $30^\circ$ | $45^\circ$ |
| Cilíndrica*    | 58.5%                | 61%        | 60%        | 59%        |
| Conica         | 62.93%               | 65.22%     | 60.98%     | 51.46%     |
| Tronco de cone | 69.40%               | 74.76%     | 67.51%     | 47.37%     |
| Exponencial 1  | 67.85%               | 68.91%     | 58.92%     | 39.98%     |
| Exponencial 2  | 73.44%               | 82.48%     | 68.85%     | 57.62%     |

Observe na figura 28 que, após simulações das estruturas propostas, foram encontrados resultados melhores que os do trabalho de [23]. Também pode ser observada na Tabela 1 a eficiência das OSCs com as diferentes nanoantenas variando o ângulo de incidência  $\theta$ , calculada a partir da equação 3.5. Vale salientar que, para  $45^\circ$ , as eficiências das nanoantenas propostas foram obtidas com uma diferença negativa com relação à cilíndrica.

Agora, de modo análogo, o sistema é iluminado por uma onda plana com polarização TE, variando o ângulo de incidência em relação ao eixo  $z$ , tal como mostrado na Figura 29 e na Tabela 2.

Esses resultados para incidência em TE se apresentam de forma a confirmar o desempenho das estruturas com relação a referência cilíndrica, exibindo valores maiores de determinadas eficiências. Fazendo uma análise média dessas eficiências, pode-se perceber que as nanoantenas TC e CE2 demonstraram melhor desempenho que as demais. Percebe-se que a absorção nas OSCs com os novos modelos de nanoantenas possui uma banda de absorção bem larga, sendo observada em toda região do visível e apresenta uma diminuição

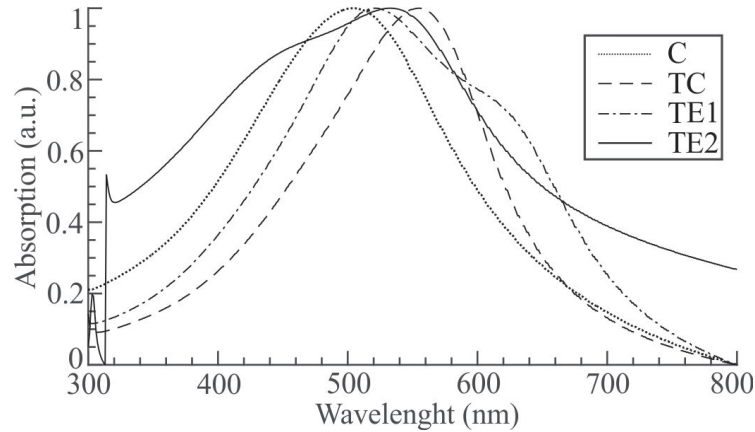


Figura 29 – Absorção para as nanoestruturas para incidência normal – TE polarizada (C – Cônica, TC – Tronco de cone, CE1 – Tronco de cone exponencial 1, CE2 – Tronco de cone exponencial 2).

Tabela 2 – Eficiência de absorção integrada - TE

| Nanoantena     | Ângulo de incidência |        |        |        |
|----------------|----------------------|--------|--------|--------|
|                | 0°                   | 15°    | 30°    | 45°    |
| Cilíndrica*    | 58.5%                | 60%    | 58%    | 53%    |
| Cônica         | 62.68%               | 66.73% | 45.17% | 46.74% |
| Tronco de cone | 57.67%               | 64.52% | 48.36% | 51.73% |
| Exponencial 1  | 67.76%               | 68.89% | 40.75% | 44.17% |
| Exponencial 2  | 79.21%               | 78.51% | 39.52% | 50%    |

de intensidade nas regiões do infravermelho e ultravioleta. Como na região do visível a luz tem energia suficiente para excitar elétrons para a banda de condução, apresentam-se ideais para aplicações em dispositivos fotovoltaicos. Portanto, será feita uma análise da densidade de corrente, de modo a explicar essa performance.

As Figuras 30 e 31 mostram a densidade de corrente gerada na nanoantena CE2 para polarizações TE e TM com incidência normal e/ou oblíqua para a frequência de ressonância, valor de máxima absorção (533 nm). Na Figura 30 percebe-se que a corrente gerada forma um único laço de corrente com simetria referente ao plano  $zy$ . Já na segunda, a densidade de corrente na nanoestrutura CE2 forma também um único laço de corrente obedecendo o sentido do campo elétrico e o ângulo de incidência (45°), entretanto, para as Figuras 31a, 31b e 31c, cuja polarização é TE, o plano de incidência vem a ser o  $zy$ . Mas para as Figuras 31d, 31e e 31f, com polarização TM, o plano de simetria da densidade de corrente será o  $zx$ . A presença de corrente nesta estrutura indica que a ressonância do SPP interage bastante com os elétrons presentes no bloco de Ag. Então, como consequência, as cargas positivas e negativas são induzidas e localizadas em lados opostos do plano de simetria  $zy$  e/ou  $zx$ , formando dipolos elétricos oscilatórios. Por isso, estes dipolos irão provocar um aumento na absorção da OSC quando a estrutura é submetida à incidência

de ondas.

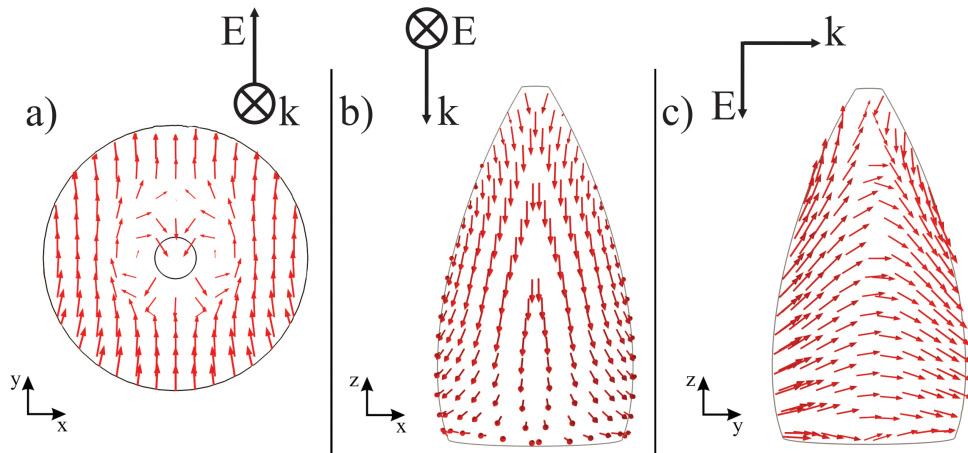


Figura 30 – Densidade de corrente na nanoantena CE2 para incidência normal, com polarização TE. Sendo: a) Vista superior; b) Vista frontal; c) Vista lateral.

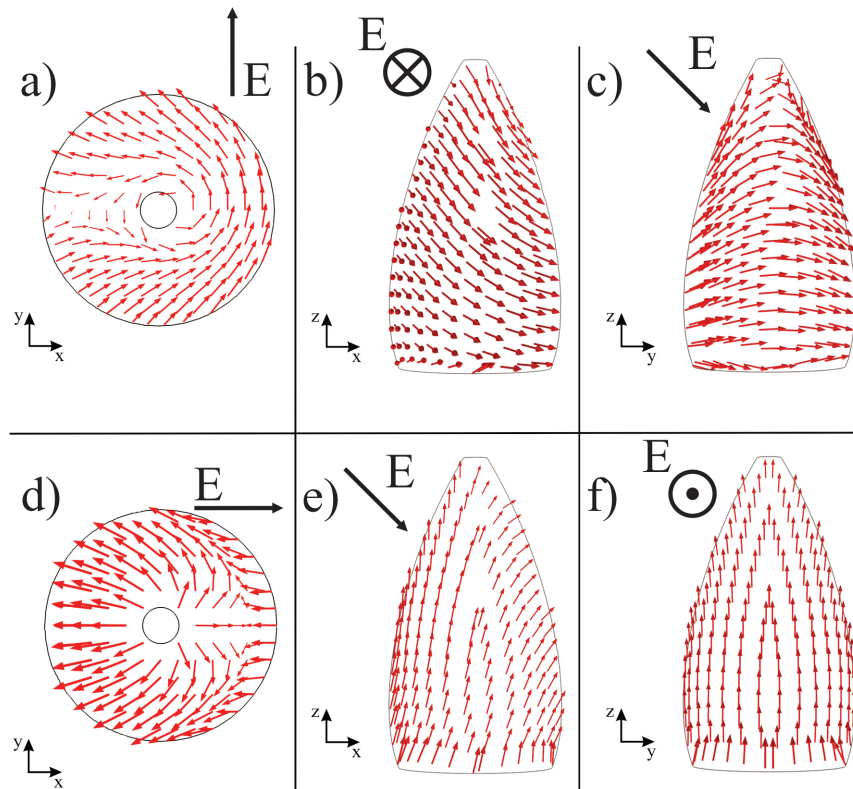


Figura 31 – Densidade de corrente na nanoantena CE2 para incidência oblíqua (ângulo de  $45^\circ$ ), com polarização TE, sendo a) Vista superior; b) Vista frontal; c) Vista lateral, e para polarização TM, sendo d) Vista superior; e) Vista frontal; f) Vista lateral.

Como pode ser visto na Figura 32, para a frequência de ressonância, mostrando a maior concentração está presente entre a nanoantena e a camada ativa, indicado com a cor vermelha de acordo ao plano de simetria  $zx$ . Deste modo, a interação com o campo elétrico da luz incidente é responsável pelo aparecimento da ressonância do SPP, ficando

evidente a formação dos dipolos elétricos oscilatórios de acordo com a polarização TE da onda plana incidente.

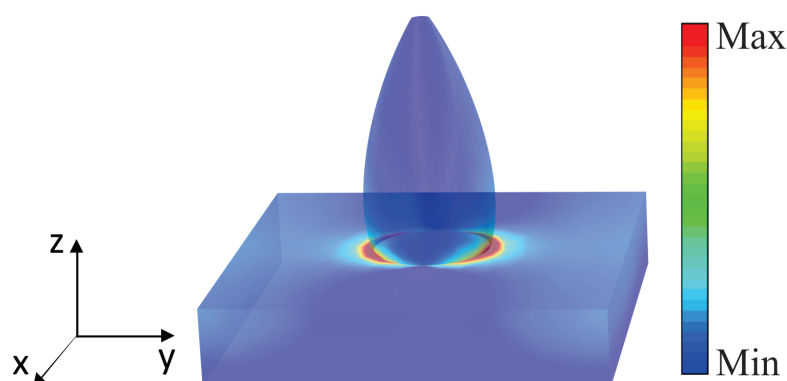


Figura 32 – Concentração de campo na nanoantena CE2 para incidência normal com polarização TE.

Quanto aos resultados obtidos na OSC com a nanoantena TC, a densidade de corrente possui também um único laço de acordo com a polarização (TE e/ou TM) e com incidência normal. A Figura 33 mostra o comportamento da densidade de corrente para a incidência de onda plana com polarização TE, cujo plano de simetria também é o  $zy$ .

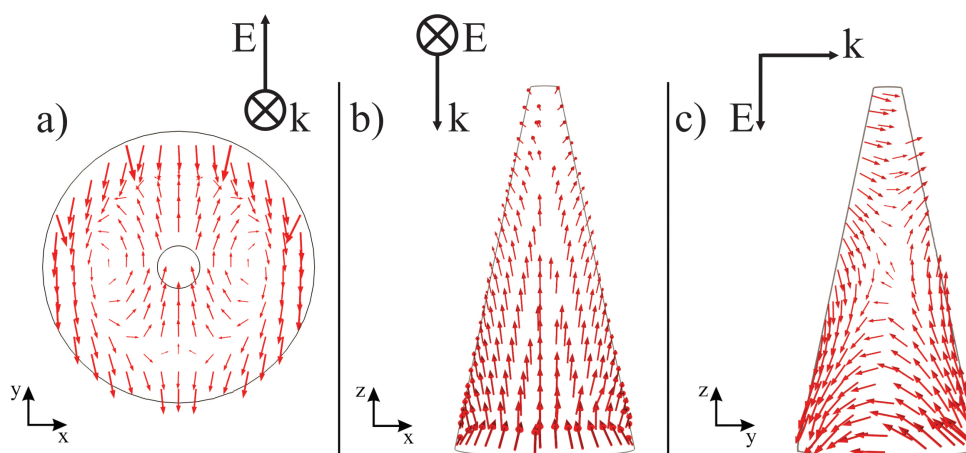


Figura 33 – Densidade de corrente na nanoantena TC para incidência normal, com polarização TE. Sendo a) Vista superior; b) Vista frontal; c) Vista lateral.

Na Figura 34, também se observa o comportamento do laço de corrente na nanoestrutura sujeita a luz polarizada em TE nas Figuras 34a, 34b e 34c, cujo plano de simetria é o  $zy$ . Com a polarização TM nas Figuras 34d, 34e e 34f, com plano de simetria em  $zx$ , sendo que todas com incidência oblíqua, ângulo de  $45^\circ$ . Assim, a presença de corrente nesta estrutura indica a ressonância do SPP, consecutindo na formação dos dipolos elétricos oscilatórios e assim o aumento na absorção da OSC. Isto pode ser observado na Figura 35.

A Figura 35 ratifica o que foi dito anteriormente: a formação de dipolos elétricos com a concentração de campo presente entre a nanoantena e a camada ativa na frequência

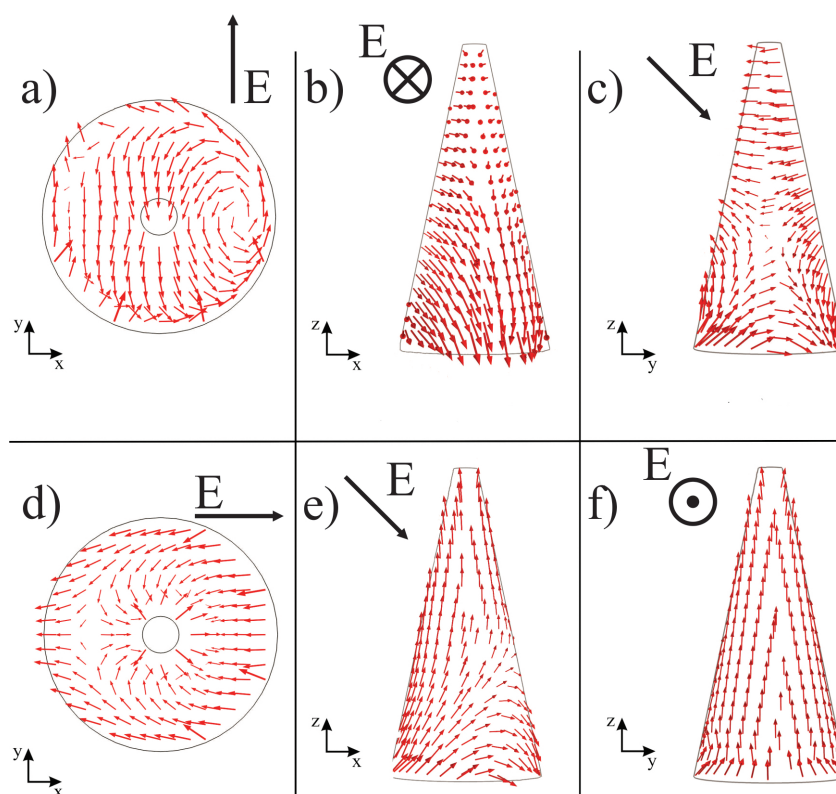


Figura 34 – Densidade de corrente na nanoantena TC para incidência oblíqua (ângulo de  $45^\circ$ ), com polarização TE, sendo a) Vista superior; b) Vista frontal; c) Vista lateral, e para polarização TM, sendo d) Vista superior; e) Vista frontal; f) Vista lateral.

de ressonância.

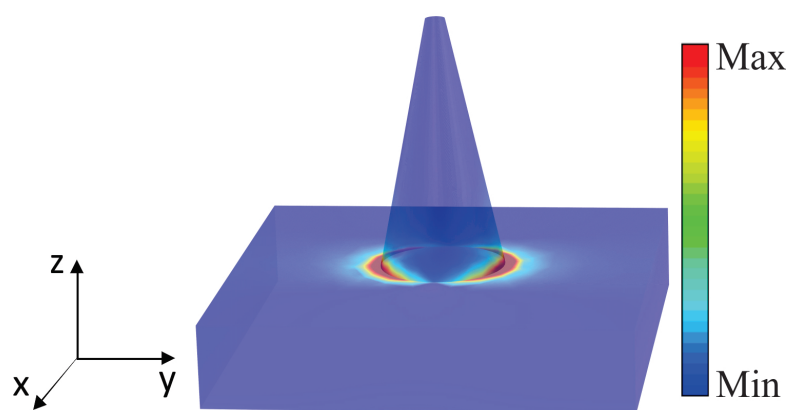


Figura 35 – Concentração de campo na nanoantena TC para incidência normal com polarização TE.

Os resultados obtidos nas Figuras 36 e 37 mostram o decaimento evanescente do campo elétrico na interface da nanoantena. Esse decaimento exponencial é conhecido como *campo evanescente*, onde a luz se propaga do meio ar para o meio prata (*Ag*), sendo que o índice de refração do primeiro é maior que o do segundo, então a luz sofre reflexão interna

total e há a penetração da luz no meio de índice de refração menor, cuja intensidade decai exponencialmente com a distância de penetração [47] e [48].

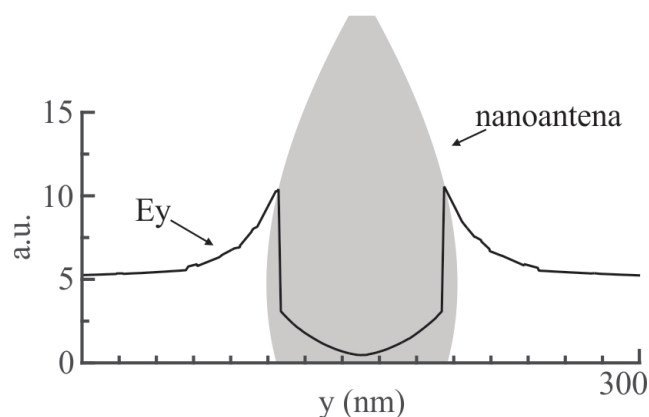


Figura 36 – Decaimento plasmônico na nanoantena CE2 para incidência normal.

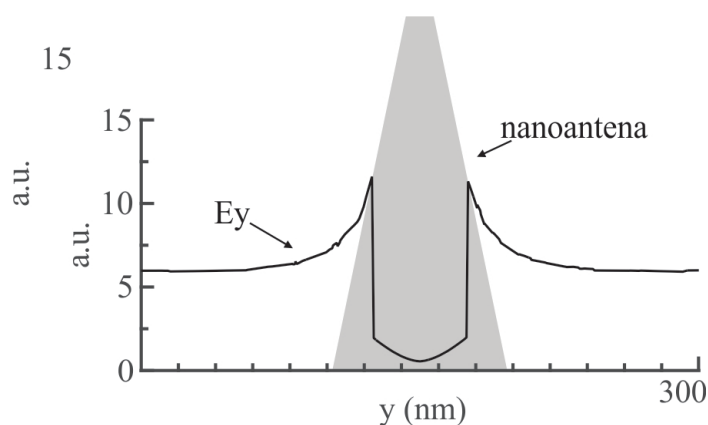


Figura 37 – Decaimento plasmônico na nanoantena TC para incidência normal.

As Figuras supra citadas (Figuras 36 e 37) ainda mostram que no meio ar a propagação do campo elétrico  $E_y$  sofre uma atenuação "positiva", ou seja, há um ganho na intensidade do campo elétrico, enquanto que no metal (nanoantena) ocorre o decaimento do  $E_y$ , conduzindo assim a uma forte concentração do campo eletromagnético de SP próximo a interface.

# Conclusão

Neste trabalho foram abordadas as análises da aplicação de uma nanoantena plasmônica cilíndrica em uma célula solar orgânica (OSC). E assim, foi sugerida a otimização de novos modelos de nanoantenas através do ajuste de sua geometria para que estes obtivessem a maior absorção do espectro de luz visível. A nanoantena foi formada pelo metal nobre prata (Ag) e para representar as características físicas sua modelagem foi a partir do modelo de Drude, assim como o bloco refletor da OSC. E para a camada ativa, a modelagem foi baseada em dados experimentais. O método dos elementos finitos (FEM) foi utilizado para a implementação da análise numérica, através do software comercial Comsol Multiphysics.

Inicialmente, para validar o método utilizado, foi investigado numericamente a OSC com e sem a influência da nanoantena cilíndrica para comparação com dados literários. E os resultados obtidos mostraram que o modelo computacional no FEM apresentou concordância com os dados da referência no intervalo de frequência óptica (300 - 800 nm). E como os resultados em questão mostraram que a utilização da nanoantena na OSC apresentou um ganho na eficiência de absorção na faixa do espectro de luz visível, foi implementada análise dos modelos de nanoantenas cônica, tronco de cone, tronco de cone exponencial 1 e 2. E com a otimização nos parâmetros geométricos das nanoantenas obtivemos um aumento na eficiência integrada em comparação ao fator AM1.5G com variação no ângulo de incidência, tanto para polarização TM como TE. Sendo que as nanoestruturas tronco de cone e tronco de cone exponencial 2, num âmbito geral, tiveram desempenho mais expressivo. De 15% e 21% (polarização TE e TM, respectivamente) na nanoantena tronco de cone exponencial 2 e 11% e -1% (polarização TE e TM, respectivamente) na nanoantena tronco de cone. Portanto foi analisado a densidade de corrente, o decaimento plasmônico e a concentração de campo nas nanoantenas, afim de que seja justificado tal desempenho.

Após a análise do comportamento das nanoantenas, ficou evidente a presença de corrente nas estruturas indicando que a ressonância de SPP que interage bastante com os elétrons presentes no bloco de Ag, formando dipolos elétricos oscilatórios e provocando no aumento da absorção na OSC quando a estrutura é submetida à incidência de ondas. As análises apresentadas neste trabalho podem ser úteis como diretrizes para projeto de OSC com nanoantenas plasmônicas eficientes para suprir a provável demanda energética.

## Trabalhos futuros

Como objetivo de pesquisa para trabalhos futuros ficam as seguintes sugestões:

- Analisar geometrias planares que possibilitem maior desempenho para as células solares orgânicas;
- Analisar as células solares orgânicas com influência de grafeno sobre a camada ativa e na nanoantena;
- Realizar novas simulações com outros métodos matemáticos para fazer a comparação de desempenho;
- Realizar trabalhos experimentais.

## Frutos deste trabalho

O presente estudo gerou:

✓ Publicação de dois artigos acerca do estudo da otimização das nanoantenas nas células solares orgânicas:

- SILVA JR, M. L. C.; DMITRIEV V.; COSTA, K. Q. *Geometry Optimization of Plasmonic Nanoantennas for Organic Solar Cells*, In: IMOC 2015 - International Microwave and Optoelectronics Conference, 2015, Porto de Galinhas - PE. 2015
- DMITRIEV V.; SILVA JR, M. L. C.; COSTA, K. Q. *Analysis of plasmonic nanostructures of different geometries in organic solar cells*. In: Days on Diffraction - 2015, 2015, St.Petersburg. 2015.

## Referências

- [1] HERNANDEZ, F. *Oferta de eletricidade e combustíveis: versões e subversões no problema energético brasileiro*. 2011. 249 f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo. 2011. Citado na página 15.
- [2] ALBERTS, B. et al. Lighting the way: Toward a sustainable energy future. *InterAcademy Council*, Amsterdam, p. 19 - 28, 2007. Citado na página 15.
- [3] ALMEIDA, L. C. P. *Filmes finos multicamadas de polímeros condutores, nanotubos de carbono e fulerenos modificados para aplicação na conversão de energia solar*. 2012. 154 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2012. Citado na página 15.
- [4] LEWIS, N. S. Powering the planet, *Materials Research Society (MRS)*, San Francisco, p. 808 - 820, April 11, 2007. Citado na página 15.
- [5] DINIZ, L. O. *Modelagem de dispositivos ópticos em escala nanométrica*. 2010. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo. São Paulo. 2010. Citado na página 16.
- [6] CAMPOS, A. L. P. S de. *Investigação experimental da geração de energia elétrica solar fotovoltaica*. *Holos*, Natal, Vol. 3, p. 82 - 90, 2010. Nenhuma citação no texto.
- [7] WORLD ENERGY OUTLOOK. International Energy Agency. Relatório. France, 2014. Citado na página 17.
- [8] FTHENAKIS, V.; KIM, H. C.; FRISCHKNECHT, R.; RAUGEI, M.; SINHA, P.; STUCKI, M. *Life Cycle Inventories and Life Cycle Assessment of Photovoltaic Systems*, International Energy Agency (IEA), p. 5 - 7, 2011. Citado na página 17.
- [9] ALSEMA, E. A.; WILD - SCHOLTEN, M. J. de; FTHENAKIS, V. M. *Environmental impacts of PV electricity generation - a critical comparison of energy supply options*. In EUROPEAN PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE, 21., 2006. Dresden, Germany. Citado na página 17.
- [10] WANG, Z. L.; WU, W. Nanotechnology-Enabled Energy Harvesting for SelfPowered Micro-/Nanosystems, *Angewandte Reviews*. p. 11704, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.
- [11] BRUM, T. S. *Projeto de uso d energia fotovoltaica como fonte emergencial*, 2013. 72 f. Dissertação - Escola politécnica, Universidade do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2013. Citado na página 17.

- [12] HERMANN, Allen. Innovation and Characterization of Photovoltaic Solar Cells, 1-101 de 2011. 101 f. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 20.
- [13] FADIGAS, Eliane A. F. A. Energia Solar Fotovoltaica: Fundamentos, Conversão e Viabilidade técnico-econômica, 1-71 de 2013. 71 f. Nenhuma citação no texto.
- [14] TORCHYNSKA, T.V.; POLUPAN, G.P.; *Material solar cells for space application, Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. Vol. 5, p. 63 - 70, 2002. Citado na página 21.
- [15] GRATZEL, M. *Dye-sensitized solar cells*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. Vol. 4, p. 145–153, 2003. Citado na página 21.
- [16] VALLEJO, W. A.; QUIÑONES, C. A.; HERNANDEZ, J. A. *The Chemistry and Physics of Dye-Sensitized Solar Cells*, Solar Cells - Dye-Sensitized Devices. p. 414, 2011. Citado na página 22.
- [17] O'REGAN, B. TiO<sub>2</sub>-Based Photovoltaics: The Grätzel Cell, 1-75 de 2013. 75 f. Citado na página 22.
- [18] SHEN, H. H.; BIENSTMAN, P.; MAES, B. *Plasmonic absorption enhancement in organic solar cells with thin active layers*, in J. Appl. Phys. Vol. 7, p. 73 - 109, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 22.
- [19] BRABEC, C. J.; GOWRISANKER, S.; HALLS, J. J. M.; LAIRD, D.; JIA, S.; WILLIAMS, S. P. *Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells*, Advanced Materials, Vol. 22, p. 3839 - 3856, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.
- [20] MACKENZIE, R.C. I.; KIRCHARTZ, T.; DIBB, G. F. A.; NELSON, J. *Modeling nongeminate recombination in p3ht:pcbm solar cells*, in J. Phys. Chem. C, Vol. 19, p. 9806 - 9813, 2011. Citado na página 24.
- [21] The European Synchrotron, Organic photovoltaics in situ annealing studied by grazing-incidence diffraction. <<http://www.esrf.eu/news/spotlight/spotlight132/>> Acesso em 15 de abril de 2015. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 24.
- [22] MIZUNO, H.; SAI, H.; MATSUBARA, K.; TAKATO, H.; KONDO, M. *Transfer-printed silver nanodisks for plasmonic light trapping in hydrogenated microcrystalline silicon solar cells*, Applied Physics Express 7, p. 112302-1 - 112302-4, 2014. Citado na página 24.
- [23] LE, K. Q. *Broadband light trapping in thin organic photovoltaic cells using plasmonic resonant antennas*, in IEEE Journal of Photovoltaics, Vol. 6, p. 1566 – 1569, 2013. Citado 7 vezes nas páginas 11, 24, 38, 42, 43, 45 e 47.

- [24] ATWATER, H. A.; POLMAN, A. *Plasmonics for improved photovoltaic devices*, Nature Materials, Vol. 9, pp. 205-213, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 25.
- [25] Hype Science, 5 tecnologias avançadas que foram criadas por povos antigos. <<http://hypescience.com/5-tecnologias-avancadas-que-foram-criadas-por-povos-antigos/>> Acesso em 17 de abril de 2015. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 27.
- [26] HERGERT, W.; WRIEDT, T. *Mie Theory 1908-2008; Present developments and Interdisciplinary aspects of light scattering*, Martin Luther University Halle-Wittenberg. Halle, Germany, 2008. Citado na página 27.
- [27] RITCHIE, R. H. *Plasma losses by fast electrons in thin films*, Physical Review, Vol. 106, p. 874 - 881, 1957. Citado na página 27.
- [28] FANO, U. *Atomic theory of electromagnetic interactions in dense materials*, Physical Review, Vol. 103, p. 1202-1218, 1956. Citado na página 27.
- [29] STERN, E. A.; FERREL, R. A. *Surface plasma oscillations of a degenerate electron gas*, Physical Review, Vol. 120, p. 130-136, 1960. Citado na página 28.
- [30] AMARA, A. M. *Nanoestruturas Plasmônicas para Aplicações em Ótica Não Linear*. 2012. 139 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Pernambuco. Recife. 2012. Citado na página 28.
- [31] MAXIMINO, F. L. *Caracterização de Plasmons de Superfície em filmes de metais nobres através de tunelamento ótico*, 2011. 103 f. Dissertação - Instituto de Física, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2011. Citado 3 vezes nas páginas 11, 28 e 29.
- [32] SHIH, Yang M. *Modelagem de Nano-estruturas para aplicações na geração de plasmons-polárítos de superfície (SPP)*. 2009. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo. São Carlos. 2009 Citado na página 28.
- [33] LIBARDI, H. *Estudo de acoplamento de luz a sistemas multicamadas: plasmons de superfície e guias de onda*, 2005. 134 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005. Citado na página 29.
- [34] LINDQUIST, Nathan C.; NAGPAL, Prashant; MCPEAK, Kevin M.; NORRIS, David J.; OH, Sang-Hyun *Engineering metallic nanostructures for plasmonics and nanophotonics*, Reports on Progress in Physics. Vol. 75, 2012. Citado na página 29.
- [35] SILVA, A. O. *Modelagem de efeitos plasmônicos em um metamaterial nanoestruturado para aplicação em sensoriamento óptico*, 2014. 110 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2014. Citado na página 30.

- [36] REITZ, J. R.; MILFORD F. J.; CHRISTY, R. W. **Fundamentos da Teoria Eletromagnética**. Tradução de Renê Balduino Sander. 1 ed. Rio de Janeiro: Campus. p. 330 - 343. Título original: *Foundations of Eletromagnetic Theory*. Citado na página 30.
- [37] MAIER, Stefan A. *Plasmonics: Fundamentals and applications*. New York: Springer, 2007. Citado na página 34.
- [38] PALIK, E. D. *Handbook of Optical Constants of Solids*, Florida: Academic Press, 1985. Citado na página 35.
- [39] COMSOL Multiphysics, The Platform for Physics-Based Modeling and Simulation. <<https://www.comsol.com/comsol-multiphysics>> Acesso em 10 de setembro de 2013. Citado na página 37.
- [40] SOBREIRA, E. H.; GONÇALVES, M. S.; ROGER, L. L. B. *Simulação de acopladores direcionais plasmônicos utilizando BPM*, UNICAMP. Limeira. 2011. Citado na página 37.
- [41] SHEN, H. H.; BIENSTMAN, P.; MAES, B. *Plasmonic absorption enhancement in organic solar cells with thin active layers*, in J. Appl. Phys. Vol. 7, pp. 73 109, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 37.
- [42] ATWATER, H. A.; POLMAN, A. *Plasmonic for improved photovoltaic devices*, Nature Materials, Vol. 9, p. 205 – 213, Fevereiro 2010. Citado na página 40.
- [43] Teknologi Surya, Pengenalan Energi, Surya. <<https://teknologisurya.wordpress.com/dasar-teknologi-sel-surya/energi-surya/>> Acesso em 10 de junho de 2015. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 40.
- [44] PV Lighthouse, The Solar Spectrum. <<https://www.pvlighthouse.com.au/resources/courses/alter5g.png>> Acesso em 11 de agosto de 2015. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 41.
- [45] HAUS, H. A.; MELCHER, J. R. *Electromagnetic Fields and Energy*, Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice-Hall, 1989. Citado na página 41.
- [46] ANTONI, L. O. *Gold nanoparticles employed in the development of organic solar cell with high efficiency*, J. Braz. Chem. Soc., Vol. 15, p. 928 - 934, 2014. Citado na página 42.
- [47] MIN, C.; LI, J.; VERONIS, G.; LEE, J-Y.; FAN, S.; PEUMANS, P. *Enhancement of optical absorption in thin-film organic solar cells through the excitation of plasmonic modes in metallic gratings*, Applied Physics Letters, Vol. 13, p. 133302 – 133302-3, Abril 2010. Citado na página 52.

- 
- [48] SHEN, H.; MAES, B. *Combined plasmonic gratings in organic solar cells*, Optics Express. Vol. 19, 2011. Citado na página 52.