



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Tecnologia

Danilo Augusto Capovilla

## **Caracterização de materiais fotorrefrativos**

Corrente fotovoltaica não linear em silenitas ( $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ,  $M = \text{Ti}$  e  $\text{Si}$ ) e  
redes holográficas autofixantes em  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$

Limeira

2021

Daniilo Augusto Capovilla

## **Caracterização de materiais fotorrefrativos**

Corrente fotovoltaica não linear em silenitas ( $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ,  $M = \text{Ti}$  e  $\text{Si}$ ) e  
redes holográficas autofixantes em  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$

Tese apresentada à Faculdade de Tecnologia  
da Universidade Estadual de Campinas como  
parte dos requisitos exigidos para a obtenção  
do título de Doutor em Tecnologia, na Área  
de Ciência dos Materiais

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Tecnologia

Orientador: Prof. Dr. Ivan de Oliveira

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À  
VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA  
PELO ALUNO DANILO AUGUSTO  
CAPOVILLA, E ORIENTADA PELO  
PROF. DR. IVAN DE OLIVEIRA

Limeira

2021

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Faculdade de Tecnologia  
Felipe de Souza Bueno - CRB 8/8577

C173c Capovilla, Danilo Augusto, 1986-  
Caracterização de materiais fotorrefrativos : corrente fotovoltaica não linear em silenitas ( $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ , M = Ti e Si) e redes holográficas autofixantes em  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  / Danilo Augusto Capovilla. – Limeira, SP : [s.n.], 2021.

Orientador: Ivan de Oliveira.  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Tecnologia.

1. Materiais fotorrefrativos. 2. Cristais silenitas. 3. Fotocromismo. 4. Efeito fotovoltaico. I. Oliveira, Ivan de, 1972-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Tecnologia. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Characterization of photorefractive materials : nonlinear photovoltaic current in sillenites ( $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ , M = Ti and Si) and self-fixing holographic gratings in  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$

**Palavras-chave em inglês:**

Photorefractive materials

Sillenite crystals

Photochromism

Photovoltaic effect

**Área de concentração:** Ciência dos Materiais

**Titulação:** Doutor em Tecnologia

**Banca examinadora:**

Ivan de Oliveira [Orientador]

Ana Maria do Espírito Santo Slapnik

Fábio Simões de Vicente

Luis Eduardo Antunes Vieira

Pedro Valentim dos Santos

**Data de defesa:** 18-10-2021

**Programa de Pós-Graduação:** Tecnologia

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-1236-9940>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/9084165369080485>

## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

Abaixo se apresentam os membros da comissão julgadora da sessão pública de defesa da tese para a obtenção do título de Doutorado em Tecnologia na área de concentração de Ciência dos Materiais, a que submeteu o aluno Danilo Augusto Capovilla, em 18 de outubro de 2021 na Faculdade de Tecnologia- FT/ UNICAMP, em Limeira/SP.

**Prof. Dr. Ivan de Oliveira**

Presidente da Comissão Julgadora

FT / UNICAMP

**Profa. Dra. Ana Maria do Espírito Santo Slapnik**

Departamento de Ciência e Tecnologia / UNIFESP

**Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente**

IGCE / UNESP

**Prof. Dr. Luis Eduardo Antunes Vieira**

DIDGE / INPE

**Prof. Dr. Pedro Valentim dos Santos**

IF / UFAL

Ata da defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Tese e na Secretaria de Pós Graduação da FT.

# Agradecimentos

Ao orientador Prof. Dr. Ivan de Oliveira, especialmente pela orientação, pela dedicação, pelas discussões e pela paciência.

Ao Prof. Dr. Jesiel de Carvalho, responsável pelo crescimento de amostras estudadas.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

# Resumo

Neste trabalho foi estudado o efeito fotovoltaico em alguns cristais fotorrefrativos da família das silenitas,  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  nominalmente puro e dopado com Pb e  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  nominalmente puro por técnica não holográfica. Mostramos pela primeira vez que estes materiais apresentam efeito fotovoltaico não linear com a intensidade da luz e que este efeito pode ser descrito pelo modelo de dois centros fotoativos. Também mostramos por uma análise detalhada que os resultados das medidas do efeito fotovoltaico nesses materiais indicam que o centro responsável pelo efeito fotovoltaico não é um dos centros do modelo que descreve outros efeitos do material, como o fotocromismo. Os resultados sobre o efeito fotovoltaico não linear apresentado pelas silenitas foram publicados no periódico de circulação internacional *Optical Materials*.

Descrevemos também a corrente fotovoltaica em cristal fotorrefrativo de  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  e encontramos os parâmetros que caracterizam a corrente e o registro de redes holográficas nestes materiais por luz de comprimento de onda  $\lambda = 532 \text{ nm}$ . Estudamos o comportamento deste material sob alta intensidade de luz e encontramos a presença de redes holográficas rápidas e lentas, ambas de natureza fotorrefrativa, apresentando dependência da intensidade da iluminação de forma significativa para a faixa  $1\text{--}13 \text{ KW.m}^{-2}$ . Uma rede permanente foi encontrada após o apagamento completo dos hologramas rápidos e lentos registrados em temperatura ambiente. Os resultados experimentais mostram que a eficiência de difração da rede permanente aumenta com a intensidade de luz do registro. O desempenho da rede permanente como filtro óptico de Bragg foi caracterizado pela medição da seletividade angular de aproximadamente  $0.18 \text{ mrad}$ . Também mostramos que a eficiência de difração da rede permanente é dependente da direção da polarização da luz.

**Palavras-chaves:** Materiais fotorrefrativos; Cristais silenitas; Fotocromismo; Efeito fotovoltaico; Redes holográficas autofixantes.

# Abstract

In this work, the photovoltaic effect was studied in some photorefractive crystals of the silenite family,  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  nominally undoped and Pb-doped and  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  nominally undoped by non-holographic technique. We showed for the first time that these materials have a non-linear photovoltaic effect with the intensity of light and that this effect can be described by the two photoactive centers model. We also show by a detailed analysis that the results of the measurements of the photovoltaic effect in the materials indicate that the center responsible for the photovoltaic effect is not one of the centers of the model that results in other effects of the material, such as the photochromic effect. The results on the nonlinear photovoltaic effect presented by the silenites were published in the international circulation journal *Optical Materials*.

We also describe the photovoltaic current in photorefractive crystal  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  and find the parameters that characterize the current and the recording of holographic gratings in these materials by  $\lambda = 532$  nm wavelength light. We studied the behavior of this material under high light intensity and found the presence of fast and slow holographic gratings, both of which are photorefractive in nature, showing a significant dependence on the intensity of illumination in the range  $1\text{--}13 \text{ KW.m}^{-2}$ . A permanent grating was found after the complete erasure of the fast and slow holograms recorded at room temperature. The experimental results show that the diffraction efficiency of the permanent grating increases with the light intensity of the recording process. The performance of the permanent grating as an optical Bragg filter was characterized by measuring the angular selectivity of approximately  $0.18$  mrad. We also show that the diffraction efficiency of the permanent grating is dependent on the direction of light polarization.

**Keywords:** Photorefractive materials; Sillenite crystals; Photochromism; Photovoltaic effect; Self-fixing holographic gratings.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>10</b>
1.1	Materiais fotorrefrativos	10
1.1.1	Breve histórico da descoberta	10
1.1.2	Origem do efeito fotorrefrativo nos materiais	10
1.1.3	Redes holográficas voláteis	11
1.1.4	Caracterização dos materiais fotorrefrativos	13
1.1.5	Aplicações	13
1.2	Silenitas ( $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ , $M = \text{Ti, Si ou Ge}$ )	14
1.3	Óxido de telúrio e bismuto ( $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ )	14
<b>2</b>	<b>Teoria</b>	<b>16</b>
2.1	Modelos de transporte de carga por banda	16
2.1.1	Modelo de um centro fotoativo	17
2.1.2	Modelo de dois centros fotoativos e um portador de carga	19
2.1.3	Modelo de dois centros fotoativos e dois portadores de carga	20
2.2	Simetria cristalina	21
2.2.1	Grupo de espaço $I23$	22
2.2.2	Grupo de espaço $Aem2$	23
2.3	Atividade óptica	24
2.3.1	Polarização circular	25
2.3.2	Birrefringência circular	26
2.3.3	Dispersão espacial	26
2.4	Fluxo de carga elétrica	30
2.4.1	Corrente de arraste	30
2.4.2	Corrente de difusão	31
2.4.3	Corrente fotovoltaica	31
2.5	Iluminação uniforme	32
2.6	Corrente fotovoltaica em materiais fotorrefrativos	35
2.7	Processo de registro holográfico em materiais fotorrefrativos	37
2.7.1	Acoplamento de ondas por redes holográficas espessas	38
2.7.1.1	Redes holográficas uniformes	42
2.7.2	Aproximação do primeiro harmônico espacial	44
2.8	Efeito Pockels	48
<b>3</b>	<b>Métodos, resultados e discussões</b>	<b>51</b>
3.1	Amostras	51
3.2	Silenitas	52



3.2.1	Medida direta de corrente fotovoltaica . . . . .	52
3.2.2	Corrente fotovoltaica linear . . . . .	53
3.2.3	Corrente fotovoltaica não linear . . . . .	55
3.2.3.1	Cálculo direto dos parâmetros intrínsecos . . . . .	55
3.2.3.2	Possível origem da não linearidade de $I_{phv}$ em silenitas . . . . .	59
3.2.4	Efeito da dopagem por chumbo em BTO . . . . .	66
3.3	$Bi_2TeO_5$ . . . . .	67
3.3.1	Medida direta de corrente fotovoltaica . . . . .	67
3.3.2	Redes holográficas em $Bi_2TeO_5$ . . . . .	69
3.3.2.1	Redes holográficas voláteis em $Bi_2TeO_5$ . . . . .	69
3.3.2.2	Redes holográficas permanentes em BTeO . . . . .	75
<b>4</b>	<b>Conclusões . . . . .</b>	<b>78</b>
4.1	Silenitas . . . . .	78
4.2	$Bi_2TeO_5$ . . . . .	79
	<b>Publicações referentes ao trabalho . . . . .</b>	<b>80</b>
	<b>Referências . . . . .</b>	<b>84</b>

# 1 Introdução

## 1.1 Materiais fotorrefrativos

Efeito fotorrefrativo é a propriedade que apresentam alguns materiais em ter seu índice de refração perturbado de maneira reversível em razão da incidência de luz. O efeito é um caso particular do efeito eletroóptico, efeito que perturba localmente propriedades ópticas do material em resposta a campos elétricos presentes. A variação no índice de refração dos materiais fotorrefrativos pode ocorrer de maneira direta através do efeito eletroóptico de Kerr, diretamente a partir da intensidade da luz e pode ocorrer de maneira indireta pelo efeito eletroóptico de Pockels, que causa a variação do índice de refração indiretamente a partir do campo elétrico que é gerado por um padrão específico de iluminação do material[1–5]. Suas principais aplicações estão relacionadas à gravação holográfica dinâmica, tais como interferometria[6–8] e sistemas de memória holográfica[3, 9, 10].

### 1.1.1 Breve histórico da descoberta

Na primeira descrição do efeito fotorrefrativo em meados da década de 1960, por Ashkin *et al.*[11], apesar de os autores expressarem uma curiosidade por ele, foi tido como um “dano óptico” que comprometia a aplicação em dispositivos ópticos de materiais como o niobato de lítio ( $\text{LiNbO}_3$ ), tantalato de lítio ( $\text{LiTaO}_3$ ) e outros ferroelétricos. O “dano óptico” é descrito como uma ‘inomegenidade reversível do índice de refração induzida por luz, facilmente produzida por um feixe visível e focalizado de vários miliwatts de potência.’ Dois anos mais tarde, Chen *et al.*[12] foram os primeiros a descobrir uma aplicação deste novo fenômeno: o armazenamento de dados ópticos de alta densidade/gravação holográfica.

### 1.1.2 Origem do efeito fotorrefrativo nos materiais

O efeito fotorrefrativo surge da combinação do efeito eletroóptico com a fotocondutividade presentes nesses materiais. Nos materiais fotorrefrativos, que são semicondutores cristalinos, a banda de energias proibidas localizada entre a banda de valência e a banda de condução é ocupada por um ou mais níveis de energias permitidas aos portadores ocupar, associados a pontos específicos nos materiais. Quando estão próximos desses pontos específicos os portadores podem ter aquela energia permitida dentro da banda proibida e distantes não podem, gerando uma condição de confinamento dos portadores com aquela energia nesses pontos específicos do material. A incidência de luz de comprimento de onda adequado sobre um material fotorrefrativo excita portadores de carga que ocupavam es-

ses estados, chamados de centros fotoativos, até as bandas estendidas. Uma vez livre na banda, o portador de carga pode se mover sob a ação de um campo elétrico, sob influência de um gradiente de concentração e consequente difusão ou através do efeito fotovoltaico intrínseco. Após algum tempo um centro fotoativo vazio se recombina com um portador livre, confinando novamente o portador de carga. Este processo ocorre simultaneamente e indefinidamente em toda a área iluminada enquanto houver iluminação. Uma iluminação modulada espacialmente que incide sobre um material fotorrefrativo, um padrão de franjas de interferência de duas ondas planas coerentes, por exemplo, excita mais portadores livres nas regiões mais iluminadas e menos nas menos iluminadas. Esses portadores migram conforme a condição local e após inúmeros ciclos de geração, deslocamento de carga e recombinação há acúmulo de carga nas regiões mais claras enquanto há o acúmulo das cargas de sinal oposto nas regiões escuras, estabelecendo assim uma modulação espacial de cargas e sua respectiva modulação de campo elétrico. O efeito eletroóptico de Pockels por sua vez estabelece uma modulação espacial de índice de refração e, desta forma, um holograma de fase é gerado no volume do material. A reversibilidade do holograma gravado ocorre quando as cargas são redistribuídas uniformemente pelo material, isso pode ocorrer naturalmente quando é interrompida a iluminação, deixando relaxar no escuro a modulação espacial das cargas, pode ocorrer por efeitos térmicos, sob aquecimento do material ou por iluminação uniforme.

### 1.1.3 Redes holográficas voláteis

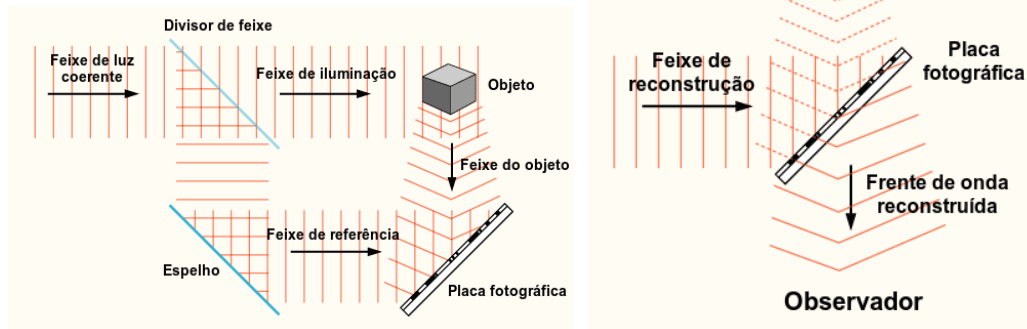
Hologramas são um tipo de registro fotográfico que permite que um perfil luminoso, geralmente refletido e espalhado por objetos reais, seja gravado e reconstruído quase integralmente, de forma que o observador da imagem holográfica têm uma visão tridimensional do objeto.[13] A imagem da Fig.1.1.1 mostra o resultado de um holograma fotográfico, a imagem possui diversos perfis assim como a imagem original e observando de pontos diferentes se vê perfis diferentes.



**Figura 1.1.1** – Fotografias de dois perfis diferentes de um único holograma. (Imagem amplamente divulgada na internet, entretanto não foi possível encontrar quem são os autores do holograma e da fotografia para fazer a referência devida.)

Hologramas são gerados pela superposição de um segundo feixe, que é tipicamente uniforme, de frente de onda plana e de mesmo comprimento de onda chamado de ‘feixe

de referência’, gerando um padrão de interferência, que é registrado em um material, como representado na Fig.1.1.2a um método simples de registro holográfico. A imagem é posteriormente recuperada pela iluminação do feixe de referência nas mesmas condições da gravação, como mostrado na Fig.1.1.2b.



- (a) A imagem holográfica de um objeto é registrada pela gravação do padrão de interferência em um material holográfico do feixe que reflete pelo objeto com um outro ‘feixe de referência’.
- (b) A iluminação do material contendo o registro holográfico pelo feixe de referência nas mesmas condições em que foi usado para a gravação reconstrói o feixe refletido pelo objeto a partir do material, permitindo observar a imagem registrada com um perfil tridimensional, assim como é possível observar o objeto real.

**Figura 1.1.2** – Processo ilustrativo de registro holográfico e posterior reconstrução da luz refletida pelo objeto. Imagens obtidas da página do autor na referência [14].

Dentro dos materiais fotorrefrativos esse processo de registro ocorre pelo estabelecimento de uma rede de difração no volume, que é extremamente seletiva, não permitindo assim difração da luz em direção diferente daquela original de gravação. Hologramas utilizados para a caracterização das propriedades intrínsecas dos fotorrefrativos são principalmente gerados pela interferência de duas frentes de onda plana e de intensidade uniforme, que simplificam as considerações teóricas necessárias e permitindo relacionar de maneira simples o resultado experimental com as propriedades ópticas e eletroópticas. Entretanto, da mesma forma que a iluminação recupera a informação registrada no holograma também apaga a gravação pois o processo microscópico de geração da rede de difração é reversível e não degrada o material, diferente do que ocorre com os filmes fotográficos e mesmo sem iluminação com o material no escuro o holograma pode se perder. Existe processo que fixa o registro holográfico, tornando a rede volátil em uma rede não fotorrefrativa, tal processo ocorre a altas temperaturas[15–17].

O processo de fixação de redes ocorre da seguinte maneira. Uma rede de difração eletrônica é registrada em temperatura ambiente ou temperatura elevada. O cristal

é então aquecido a uma temperatura entre 120°C e 180°C, tornando móveis os íons  $H^+$  presentes no material. Esses íons são incorporados nas amostras de  $LiNbO_3:Fe$  durante ou após o crescimento do cristal[16]. Em temperatura elevada a difusão dos íons no volume compensa a distribuição dos elétrons[15, 18], neutralizando as cargas locais e nesse momento as redes holográficas eletrônica e iônica se contrapõem. Com o resfriamento do cristal à temperatura ambiente os íons voltam a ficar imóveis, fixando assim a rede holográfica iônica no material. Logo após o resfriamento as redes eletrônica e iônica se compensa totalmente e não há holograma líquido no material, então pela volatilidade da rede eletrônica a iluminação uniforme redistribui os elétrons uniformemente pelo material, deixando apenas a rede iônica fixa. No fim deste processo de fixação da rede holográfica temos apenas rede holográfica uma não sensível a luz, que pode ser lida repetidamente sem ocorrer degradação.

#### 1.1.4 Caracterização dos materiais fotorrefrativos

Os parâmetros que caracterizam esses materiais podem ser determinados por técnicas holográficas e não holográficas[5]. Uma técnica holográfica bastante utilizada é a do apagamento da rede por iluminação uniforme[5, 19, 20], através dela é possível determinar a fotocondutividade e a condutividade no escuro desses materiais. Alguns materiais fotorrefrativos nominalmente puros[21] e dopados da família das silenitas, como o  $Bi_{12}TiO_{20}$  dopado com Vanádio[20, 22] apresentam expressiva competição elétron-buraco, assim como vários materiais fotorrefrativos semicondutores ( $CdTe$ ,  $GaAs$ ,  $InP$ , ...) e poliméricos[23–26]. Essa competição também pode ser determinada utilizando a técnica do apagamento holográfico por iluminação uniforme[27].

A presença da competição entre elétrons e buracos nos materiais fotorrefrativos está diretamente relacionada aos defeitos estruturais e a presença de dopantes incorporados nas amostras durante o processo de crescimento. Esta competição pode comprometer a formação da modulação do campo elétrico interno, que modula o índice de refração do material via efeito eletroóptico. Em silenitas a competição dá origem a duas redes holográficas no volume do material: uma rápida e outra lenta. A rede rápida é predominantemente formada por elétrons enquanto a rede lenta é formada por acoplamento elétrico entre elétrons e buracos. Dessa maneira, é importante determinar a influência que esses portadores de cargas têm sobre o processo de formação das redes holográficas gravadas no volume do material.

#### 1.1.5 Aplicações

O interesse tecnológico dos materiais fotorrefrativos é demonstrado em várias áreas importantes como comunicação e informação, fabricação de dispositivos [10, 28–31], ma-

nipulação de feixes laser e interferometria holográfica[5]. Por suas aplicações é de fundamental importância conhecer as diversas propriedades que esses materiais apresentam. O conhecimento das propriedades e dos mecanismos de formação das redes holográficas aumentam a possibilidade de aplicações tecnológicas desses materiais. Entretanto para que isso seja possível é importante compreender também os diversos modelos que descrevem a formação das redes holográficas.

## 1.2 Silenitas ( $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ , $M = \text{Ti, Si ou Ge}$ )

Os cristais fotorrefrativos da família das silenitas pertencem ao grupo espacial I23. A célula unitária é cúbica de corpo centrado sendo crescido principalmente pela técnica Czochralski[5]. Os cristais fotorrefrativos da família das silenitas podem ser representados como  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  com  $M = \text{Ti, Si ou Ge}$  (BTO, BSO ou BGO)[5]. Esses cristais possuem interesse especial por apresentar difração anisotrópica e resposta rápida no intervalo visível do espectro. Estas propriedades os tornam úteis para muitas aplicações, tais como processamento de sinais e imagens, conjugação dinâmica de fase e armazenamento holográfico em volume[3, 9, 10]. Além do grande potencial para aplicações estes materiais já têm sido utilizados em muitas aplicações interferométricas[6–8].

Neste trabalho mostramos que alguns cristais da família das silenitas, tais como  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  (BTO) e  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO) nominalmente puros e dopado apresentam efeito fotovoltaico não linear. Efeitos fotovoltaicos não lineares também foram relatados em  $\text{LiNbO}_3$  dopado com ferro[32] e nominalmente puro[33] mas para intensidades de luz muito maiores do que as utilizadas neste trabalho. Cudney et al.[34] propôs um modelo de dois centros fotovoltaicos para explicar a dependência com a intensidade da luz do efeito dos cristais de  $\text{BaTiO}_3$  e Jermann et al.[35] utilizou este modelo para explicar quantitativamente seus resultados em  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ . Mais tarde, Carnicero et al.[36] também explicou o efeito fotovoltaico não linear em  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  em termos deste modelo de dois centros sendo  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  o centro primário e  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}/\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$  o centro secundário. Esse comportamento não linear em silenitas nunca foi reportado antes. Variação da corrente fotovoltaica com a direção de propagação da luz no volume do material é prevista e seria senoidal com a direção.

## 1.3 Óxido de telúrio e bismuto ( $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ )

O cristal fotorrefrativo de óxido de telureto de bismuto  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  é um material que cristaliza em uma estrutura ortorrômbica não centrossimétrica com grupo espacial  $Aem2$ . O  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  tem sido reportado na literatura[37, 38] e tem chamado a atenção por causa de sua boa transparência na faixa espectral visível e também por permitir

gravar redes de difração no volume altamente eficientes[39, 40], assim como por exibir uma forte anisotropia[39]. Além disso, um comportamento ferroelétrico inadequado tem sido atribuído ao cristal  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ [41].

Além das propriedades do  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  já demonstradas mostramos nesse trabalho que BTeO apresenta forte efeito fotocromico não linear assim como efeito fotovoltaico, características desconhecidas até então, como demonstrado nas publicações [42, 43]. Embora temos avançado na caracterização deste cristal algumas questões sobre os mecanismos de gravação de redes holográficas no volume assim como possíveis aplicações deste cristal precisam ainda ser estudadas.

Neste trabalho descrevemos a caracterização feita da corrente fotovoltaica presente nos cristais de  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  e como se dá a relação com propriedades intrínsecas do material. Também descrevemos o registro de redes holográficas rápida e lenta em  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  nominalmente puro. Os resultados mostram aumento da eficiência de difração da rede lenta com a intensidade da luz dos feixes de registro, comportamento possível apenas com a variação da densidade de centros fotoativos com a intensidade da luz. Descrevemos também o registro de uma rede holográfica permanente no material e mostramos que sua eficiência de difração aumenta com a intensidade da iluminação de registro.

## 2 Teoria

Os cristais fotorrefrativos são materiais dielétricos de baixíssima condutividade ( $\sigma \sim 10^{-8}$ – $10^{-11} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ [44]) e fotocondutores na região visível do espectro[5]. Isto ocorre em virtude da larga banda de energias proibidas ( $\sim 3 \text{ eV}$ [5, 44]) e da presença de ‘centros fotoativos’ dentro dela, níveis de energia permitidos próximos às bandas estendidas. Com a absorção da luz visível, parte da energia é liberada pelos centros fotoativos com a excitação de portadores de carga às bandas estendidas, elétrons à banda de condução ou buracos à banda de valência, onde se tornam livres para percorrer o material. Os centros fotoativos são gerados por defeitos na estrutura cristalina do material, sejam intrinsecamente por falta, excesso ou troca de alguns átomos ou extrinsecamente por dopagem ou contaminação residual.

O número de centros fotoativos é um dos parâmetros que determina efeitos macroscópicos dos materiais fotorrefrativos como absorção, absorção induzida por luz e corrente fotovoltaica. Adiante serão revisados os modelos de transporte de carga por banda de um centro fotoativo com elétron como o portador de carga, de dois centros e elétron como portador e de dois centros e ambos elétron e buraco, modelos usualmente adotados na descrição do efeito fotorrefrativo.

Uma vez livres nas bandas estendidas, os portadores se movem como se estivessem livres por um determinado tempo, até serem recapturados novamente por outro centro fotoativo. Ao orientar o movimento desses portadores com iluminação modulada espacialmente, os portadores se concentram mais em algumas regiões do material e menos em outras, estabelecendo assim um campo elétrico interno no volume do material. Em razão deste campo elétrico interno e do efeito eletroóptico o índice de refração do material é modulado conforme a iluminação. Esta combinação de efeitos permite gravar redes de difração ao longo do volume do material pela iluminação. Esta gravação é reversível, sendo apagada por iluminação uniforme, por aquecimento ou mesmo no escuro. Adiante serão revisados os modelos de difração de luz por redes holográficas espessas e de registro holográfico por luz.

### 2.1 Modelos de transporte de carga por banda

Para a descrição do transporte de carga nos materiais fotorrefrativos é adotado o modelo de transporte de carga por banda[1, 4, 5]. Nesse modelo, os portadores de carga podem ocupar apenas dois estados possíveis, ou totalmente localizados no material, confinados em pontos específicos ou livres para se moverem em todo o volume. São três

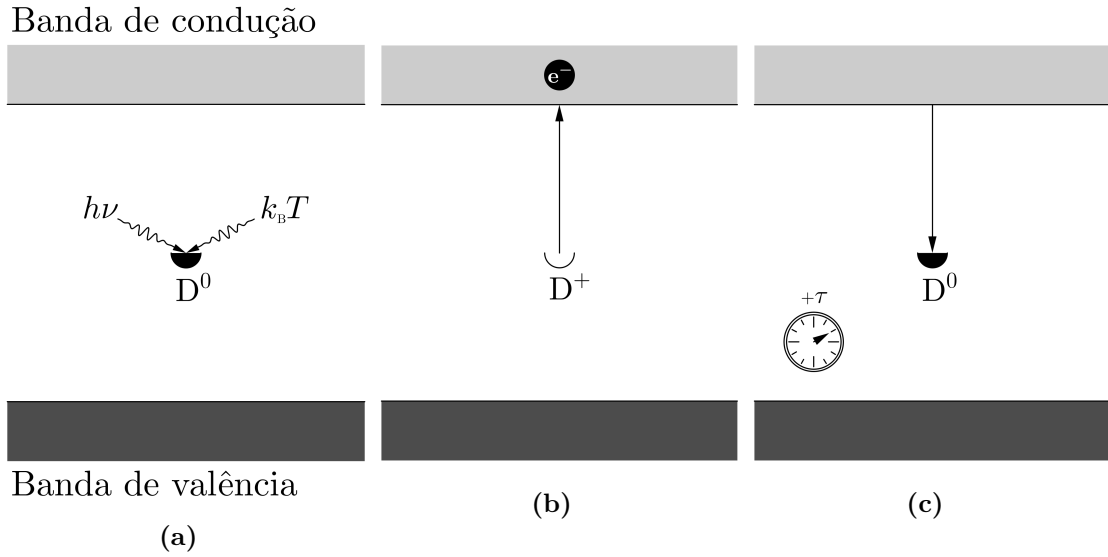


conjuntos de energia relevantes para o modelo, a banda de condução, onde os elétrons portadores de carga negativa são livres para se moverem e os buracos portadores de carga positiva são imóveis, a banda de valência, onde os elétrons são imóveis e os buracos são livres e a banda de energias proibidas, situada entre a banda de condução e de valência, onde nenhum portador pode ocupar. A largura da banda de energias proibidas dos materiais fotorrefrativos ( $\sim 3\text{ eV}$ ) torna o material um excelente isolante. Iluminação visível ( $\sim 2.3\text{ eV}$ ) sobre esses materiais não é capaz de levar um portador de carga diretamente de uma banda à outra, atravessando a banda de energias proibidas. A presença de níveis permitidos de energia cria pontos intermediários dentro da banda proibida que permitem a ocupação de portadores de carga e assim sejam levados às bandas estendidas com energia menor do que a da largura da banda proibida. A origem desses níveis permitidos de energia está relacionada a ‘defeitos’ na estrutura cristalina do material[5]; são pontos onde há vacância de um átomo, presença de um átomo excedente ou substituição. O número e espécie desses ‘centros fotoativos’ (níveis permitidos na banda proibida) dão origem a efeitos elétricos e ópticos distintos. Nesta seção serão revisados os modelos de transporte de carga por banda mais simples, de um centro fotoativo e um portador de carga, de dois centros fotoativos e um portador de carga e de dois centros fotoativos e dois portadores de carga.

### 2.1.1 Modelo de um centro fotoativo

No modelo de transporte de carga por banda de um centro fotoativo existem pontos específicos no material, chamados ‘centros fotoativos’ que podem confinar e aprisionar um único portador de carga com uma energia específica dentro da banda de energias proibidas. Esses centros podem absorver energia térmica ou luminosa, cedendo parte dela ao portador de carga e levando seu estado energético à banda estendida, onde é livre para percorrer o material. A sequência de Figs.2.1.1 ilustram esquematicamente o processo da dinâmica de cargas pelos materiais de um centro fotoativo para o caso de elétrons como portadores de carga. O centro fotoativo  $D^0$ , ocupado por um elétron, absorve energia térmica ou luminosa e pode gerar um elétron livre, deixando para trás um centro fotoativo vazio  $D^+$ . Por um tempo médio  $\tau$  o elétron se movimenta pela banda de condução, recombinando com outro centro fotoativo vazio depois deste tempo. O centro absorve energia novamente e o processo continua indefinidamente. O processo de transferência de carga entre os centros ocorre predominantemente através da banda de condução, mas em alguns casos como em  $\text{LiNbO}_3$  fortemente dopado com Fe e grande concentração de centros[5, 45] o processo pode receber contribuições da transferência direta da carga entre os centros fotoativos, sem a necessidade de gerar elétrons livres em razão da pequena distância entre os centros fotoativos, o suficiente para que o tunelamento seja relevante. O processo de geração e recombinação de carga em cristais fotorrefrativos como  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  e  $\text{LiTaO}_3$

pode ser descrito com boa precisão pelo modelo de transporte de carga por banda um centro fotoativo[44].



**Figura 2.1.1** – Representação das bandas e do nível de energia do modelo de transporte de carga de um centro fotoativo. (a) Um centro fotoativo preenchido  $D^0$  absorve energia térmica ou luminosa e parte desta energia é liberada através da (b) excitação do estado energético de um elétron à banda de condução e (c) após um tempo  $\tau \sim 10^{-5}-10^{-4}$  s[46] o elétron livre se recombina com um centro fotoativo vazio  $D^+$ , permanecendo confinado.

O seguinte conjunto de equações descrevem a dinâmica de geração e recombinação de carga dos materiais de um centro fotoativo[1, 4, 5, 47].

$$\frac{\partial N^+}{\partial t} = N^0 \left( \frac{\phi SI}{\hbar\omega} + \beta \right) - rN^+\mathcal{N} \quad (2.1.1)$$

$$N = N^0 + N^+ \quad (2.1.2)$$

$$\rho = e \left( N^+ - \mathcal{N} - N_A \right) \quad (2.1.3)$$

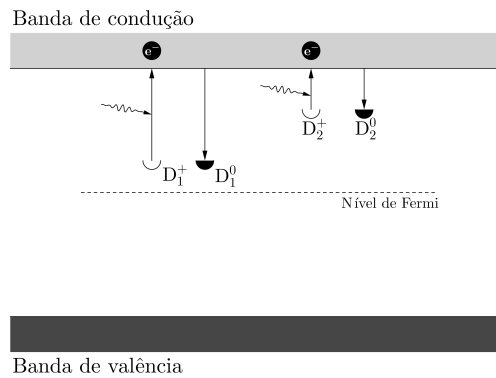
$$\alpha = SN^0 \quad (2.1.4)$$

A Eq.(2.1.1) representa a taxa de variação da densidade de centros fotoativos vazios  $N^+$ , onde  $N^0$  é a densidade de centros preenchidos por um elétron,  $\mathcal{N}$  a densidade de elétrons livres na banda de condução,  $S$  a seção de choque para absorção de fótons,  $\phi$  a eficiência quântica, que representa a probabilidade da energia fotônica absorvida dissipar em geração de um elétron livre,  $I$  a intensidade da luz de energia fotônica  $\hbar\omega$ ,  $\beta$  o coeficiente de excitação térmica de elétrons livres e  $r$  o coeficiente de recombinação de

elétrons livres. O primeiro termo do lado direito da igualdade da Eq.(2.1.1) é a taxa de geração de centros vazios, que depende tanto da absorção de energia térmica quanto da absorção de energia luminosa, e o termo da esquerda representa a taxa de recombinação de centros vazios com elétrons livres. A Eq.(2.1.2) representa a conservação da densidade total de centros fotoativos  $N$ ; uma vez que a origem dos centros fotoativos está relacionada aos defeitos estruturais, a menos que a estrutura cristalina seja modificada a densidade total é um parâmetro constante no material. A Eq.(2.1.3) representa a densidade líquida de carga elétrica no material, sendo  $N_A$  a densidade de cargas não fotossensíveis e imóveis que garantem a neutralidade global do material e a Eq.(2.1.4) define o coeficiente de absorção  $\alpha$  dos materiais de um centro. Como a iluminação é de luz com energia menor do que a energia entre as bandas de valência e de condução, a absorção é determinada apenas pela densidade de centros preenchidos.

### 2.1.2 Modelo de dois centros fotoativos e um portador de carga

O modelo de dois centros fotoativos e um portador de carga pressupõe serem dois os níveis de energia permitidos dentro da banda proibida. São independentes as relações de troca de carga com a banda de condução de cada centro, sendo o acoplamento entre eles dado pela banda de condução e sua relação com ambos. O modelo de dois centros fotoativos e um portador de carga descreve o processo de transporte de carga de materiais como os da família das silenitas[44, 48, 49]:  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  e  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ . A Fig.2.1.2 mostra esquematicamente este modelo.



**Figura 2.1.2** – Representação das bandas de energia do modelo de transporte de carga por banda de dois centros fotoativos e um portador de carga.

O centro mais distante da banda de condução é chamado de centro profundo e representado por  $D_1$  e o outro de centro raso e representado por  $D_2$ . A dinâmica de geração e recombinação de carga é descrita pelo seguinte conjunto de equações[4, 5].

$$\frac{\partial N_i^+}{\partial t} = N_i^0 \left( \frac{\phi_i S_i I}{\hbar \omega} + \beta_i \right) - r_i N_i^+ \mathcal{N}, \quad i = 1, 2 \quad (2.1.5)$$

$$N_i = N_i^0 + N_i^+, \quad i = 1, 2 \quad (2.1.6)$$

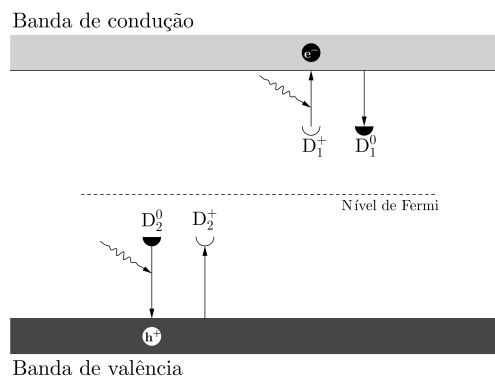
$$\rho = e (N_1^+ + N_2^+ - \mathcal{N} - N_A) \quad (2.1.7)$$

$$\alpha = S_1 N_1^0 + S_2 N_2^0 \quad (2.1.8)$$

A dinâmica de funcionamento individual de cada centro fotoativo é a mesma daquela do modelo de um centro; as Eqs.(2.1.5) e (2.1.6) para o índice  $i = 1$  caracterizam a dinâmica do centro profundo enquanto as de índice  $i = 2$  a do centro raso. O acoplamento entre os centros é determinado indiretamente pela densidade de elétrons livres na banda  $\mathcal{N}$  e pela densidade de carga líquida  $\rho$ , na Eq.(2.1.7). Assim como no modelo de um centro em que  $\alpha$  depende apenas da densidade de centros preenchidos, neste modelo o coeficiente de absorção da Eq.(2.1.8) depende de ambos os centros preenchidos.

### 2.1.3 Modelo de dois centros fotoativos e dois portadores de carga

Elétrons e buracos (vacâncias de elétrons) podem ser portadores de carga no material. Neste caso o centro profundo fica energeticamente posicionado mais próximo à banda de valência do que da banda de condução e captura apenas os buracos livres enquanto o centro raso está mais próximo à banda de condução e captura apenas os elétrons. Este modelo descreve o processo de transporte de carga de materiais como os da família das silenitas[44, 48, 49]  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  e  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  e o óxido de telúrio e bismuto,  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ [38, 42].



**Figura 2.1.3** – Representação das bandas de energia do modelo de transporte de carga por banda de dois centros fotoativos e dois portadores de carga.

A dinâmica de geração e recombinação de carga é descrita pelo seguinte conjunto de equações[4, 5].

$$\frac{\partial N_1^+}{\partial t} = N_1^0 \left( \frac{\phi_1 S_1 I}{\hbar \omega} + \beta_1 \right) - r_1 N_1^+ \mathcal{N}_e \quad (2.1.9)$$

$$\frac{\partial N_2^+}{\partial t} = -N_2^+ \left( \frac{\phi_2 S_2 I}{\hbar \omega} + \beta_2 \right) + r_2 N_2^0 \mathcal{N}_h \quad (2.1.10)$$

$$N_1 = N_1^0 + N_1^+ \quad (2.1.11)$$

$$N_2 = N_2^0 + N_2^+ \quad (2.1.12)$$

$$\rho_1 = e \left( N_1^+ - \mathcal{N}_e - N_A \right) \quad (2.1.13)$$

$$\rho_2 = e \left( N_2^+ + \mathcal{N}_h - N_B \right) \quad (2.1.14)$$

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 \quad (2.1.15)$$

$$\alpha = S_1 N_1^0 + S_2 N_2^+ \quad (2.1.16)$$

onde as densidades de portadores  $\mathcal{N}_e$  e  $\mathcal{N}_h$  se referem, respectivamente, aos elétrons livres na banda de condução e buracos livres na banda de valência. Como cada centro troca carga com apenas uma das bandas e por sua vez cada banda troca carga com apenas um centro, não há troca entre os centros, nem diretamente e nem indiretamente, sendo a Eq.(2.1.13) a densidade líquida de carga confinada na região das energias superiores e Eq.(2.1.14) a densidade de carga líquida confinada na região inferior. Neste sentido, o modelo de dois centros fotoativos de dois centros e dois portadores de carga pode ser entendido como a sobreposição de dois modelos de um centro fotoativo, um modelo para índice 1 e outro para 2.

## 2.2 Simetria cristalina

Materiais comumente apresentam anisotropia em suas propriedades macroscópicas; estímulos direcionados podem gerar resposta mais ou menos intensa em uma determinada

direção do que para outra. A forma como estão arrançados seus constituintes microscópicos determinam a possibilidade desses efeitos nos materiais. Os cristais, como materiais cujos os elementos constituintes (tais como átomos, moléculas ou íons) são arrançados em estruturas microscópicas altamente organizadas podem ser simétricos mediante algumas operações de transformação. Estas simetrias reduzem alguns graus de liberdade da resposta anisotrópica.

### 2.2.1 Grupo de espaço I23

A família das silenitas ( $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ,  $M = \text{Ti, Si, Ge}$ ) são cristais do sistema cúbico de corpo centrado pertencentes ao grupo de espaço I23[50–52]. Possuem 3 eixos de simetria rotacional de  $180^\circ$  paralelos às arestas do cubo e 4 eixos de simetria rotacional de  $120^\circ$  paralelos às diagonais do cubo[53].

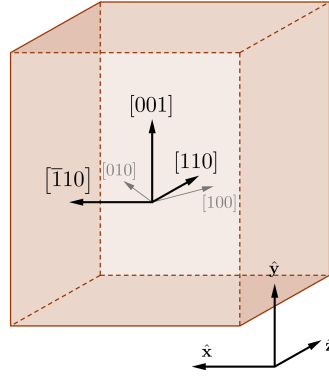
Propriedades que dependem de tensores de ordem 2 de materiais desta família são isotrópicas, independentes da direção do estímulo. Tensores de ordem 2 como a permissividade elétrica  $\epsilon$  e conseqüentemente o índice de refração  $n$ , seção de choque para absorção de fótons  $S$  e mobilidade dos portadores de carga livres  $\mu$  possuem 3 elementos reais e não nulos na diagonal principal e iguais entre si, restando apenas 1 elemento independente que compõe o tensor. A forma geral de um tensor de ordem 2 de materiais dessa família é:

$$\{\epsilon_{ij}\} = \epsilon \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.2.1)$$

Tensores de ordem 3 para este grupo de espaço, como o tensor fotovoltaico  $\beta_{\text{phv}}$  e o tensor eletroóptico  $r$  possuem 6 elementos não nulos sendo apenas 2 independentes (componente real e imaginária do número complexo). A forma geral de um tensor de ordem 3 de materiais dessa família é:

$$\beta_{\text{phv}_{ijk}} = \begin{cases} \beta_{\text{phv}}, & \text{se } ijk = xyz, yzx, zxy \\ \beta_{\text{phv}}^*, & \text{se } ijk = xzy, yxz, zyx \\ 0, & \text{caso o contrário} \end{cases} \quad (2.2.2)$$

Os cristais da família das silenitas são usualmente cortados em blocos retangulares com os eixos cristalinos  $[1\bar{1}0]$ ,  $[110]$  e  $[001]$  alinhados às arestas do bloco, como representado na Fig.2.2.1. Essa orientação garante a máxima modulação de índice de refração no registro holográfico[5].



**Figura 2.2.1** – Orientação comum dos eixos cristalográficos de cristais da família das silenitas. As faces polidas são normais ao eixo [110].

Na orientação da Fig.2.2.1, os tensores de ordem 3 das silenitas no referencial externo é

$$\beta_{\text{phv}}_{ijk} = \begin{cases} -\text{Re}[\beta_{\text{phv}}], & \text{se } ijk = \text{xyx}, \text{xyx}, \text{yxx} \\ \text{Re}[\beta_{\text{phv}}], & \text{se } ijk = \text{yzz}, \text{zyz}, \text{zzy} \\ i \text{Im}[\beta_{\text{phv}}], & \text{se } ijk = \text{xyz}, \text{yzx}, \text{zxy} \\ -i \text{Im}[\beta_{\text{phv}}], & \text{se } ijk = \text{xzy}, \text{yxz}, \text{zyx} \\ 0, & \text{caso o contrário} \end{cases} \quad (2.2.3)$$

## 2.2.2 Grupo de espaço Aem2

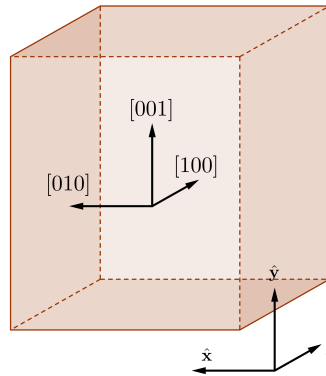
Óxido de telúrio e bismuto ( $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ ) são cristais do sistema ortorrômbico de duas faces centradas, pertencentes ao grupo de espaço Aem2[54] (ou Abm2 em notação antiga). Possuem 1 eixo de simetria rotacional de  $180^\circ$  e simetria de reflexão por dois planos que contém o eixo e perpendiculares entre si[53].

As propriedades que dependem de tensores de ordem 2 de materiais desta família são anisotrópicas, isto quer dizer que a resposta ao estímulo depende da direção em que ele é aplicado sobre o material. Os tensores permissividade elétrica  $\epsilon$ , e consequentemente o índice de refração  $n$ , seção de choque  $S$ , e consequentemente  $\alpha$  e mobilidade dos portadores de carga livres  $\mu$  possuem 3 elementos reais e não nulos na diagonal principal e diferentes entre si. Este tipo de material é birrefringente e pode apresentar absorção anisotrópica de

luz[55]. A forma geral de um tensor de ordem 2 de materiais dessa família é:

$$\{\epsilon_{ij}\} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_3 \end{pmatrix} \quad (2.2.4)$$

Tensores de ordem 3 deste grupo de espaço possuem 7 elementos não nulos, sendo 3 deles reais. Ao todo são 7 parâmetros independentes que caracterizam estes tensores. Seguindo a orientação conforme definição da Fig.2.2.2 os tensores de ordem 3 têm a seguinte forma.



**Figura 2.2.2** – Orientação comum dos eixos cristalográficos de  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ . As faces polidas são normais ao eixo  $[100]$ .

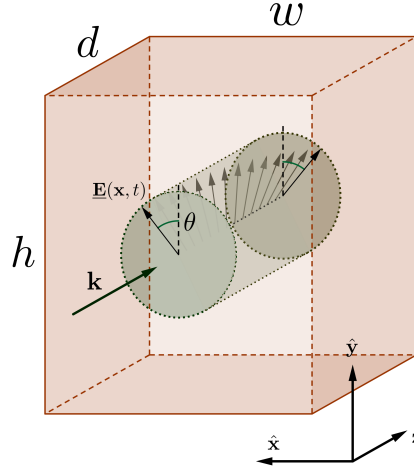
$$\beta_{\text{phv}_{ijk}} = \begin{cases} \beta_{\text{phv}_1}, & \text{se } ijk = zyz \\ \beta_{\text{phv}_1}^*, & \text{se } ijk = zzy \\ \beta_{\text{phv}_2}, & \text{se } ijk = xxy \\ \beta_{\text{phv}_2}^*, & \text{se } ijk = xyx \\ \beta_{\text{phv}_{31}}, & \text{se } ijk = yzz \\ \beta_{\text{phv}_{32}}, & \text{se } ijk = yxx \\ \beta_{\text{phv}_{33}}, & \text{se } ijk = yyy \\ 0, & \text{caso o contrário} \end{cases} \quad (2.2.5)$$

## 2.3 Atividade óptica

Atividade óptica é o efeito que podem apresentar sólidos e fluidos de girar continuamente o plano de polarização linear da luz ao longo do caminho óptico dentro do



material, assim como mostrado na representação esquemática da Fig.2.3.1. Este efeito é causado pela birrefringência circular do material, cuja a origem intrínseca é atribuída à dispersão espacial na polarização do material. Materiais fotorrefrativos da família das silenitas apresentam o efeito de atividade óptica[5, 44, 53, 56, 57].



**Figura 2.3.1** – Representação esquemática do efeito de atividade óptica dos materiais; ao atravessar o meio a luz polarizada linearmente têm seu plano de polarização rotacionado continuamente. Na figura,  $\mathbf{k}$  representa o vetor de onda da luz monocromática,  $\theta$  o ângulo de polarização linear da luz na interface de entrada em relação ao eixo vertical e  $\underline{\mathbf{E}}(\mathbf{x}, t)$  o vetor do campo elétrico da luz. Nesta representação o sentido de rotação é horário.

### 2.3.1 Polarização circular

Luz circularmente polarizada é aquela cujo o vetor de campo elétrico descreve uma circunferência sobre qualquer plano normal à propagação que atravessa, descrito pela Eq.(2.3.1) a partir de um referencial ortonormal desse plano. Essa polarização pode ser descrita equivalentemente pela interferência de dois feixes que propagam pelo mesmo caminho óptico, de mesma magnitude, linearmente polarizados, ortogonais e defasados em  $\lambda/4$  entre si. O sinal  $\pm$  representa o sentido de rotação do campo e depende do referencial escolhido, sendo mais comum ‘+’ representar a polarização circular horária (olhando o feixe indo o vetor de campo elétrico gira no mesmo sentido que os ponteiros do relógio ou, equivalentemente, gira conforme a ‘regra da mão direita’) e ‘-’ representar a anti-horária.

$$\underline{\mathbf{E}}_{\pm}(\mathbf{x}, t) = \underline{E}_0 \begin{pmatrix} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t + \phi) \\ \pm \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t + \phi) \end{pmatrix} = \underline{E}_0 \text{Re} \left[ \begin{pmatrix} 1 \\ \mp i \end{pmatrix} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t + \phi)} \right] \quad (2.3.1)$$

onde  $\mathbf{k}$  representa o vetor de onda e  $\phi$  a fase da onda em relação ao referencial.

De forma inversa, a polarização linear pode ser representada pela combinação de dois feixes circulares de polarizações opostas sobre um mesmo caminho óptico.

$$\underline{\mathbf{E}}(\mathbf{x}, t) = \underline{E}_0 \begin{pmatrix} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t + \phi_1) \\ \pm \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t + \phi_1) \end{pmatrix} + \underline{E}_0 \begin{pmatrix} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t + \phi_2) \\ \mp \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t + \phi_2) \end{pmatrix} = 2\underline{E}_0 \begin{pmatrix} \cos\Delta\phi \\ \pm \text{sen}\Delta\phi \end{pmatrix} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t + \phi) \quad (2.3.2)$$

onde foram adotadas as seguintes definições  $\phi_+ = \phi + \Delta\phi$  e  $\phi_- = \phi - \Delta\phi$ .

Pela expressão da Eq.(2.3.2) é possível observar que a relação de fase entre os feixes circularmente polarizados que propagam pelo mesmo caminho óptico determina a direção da polarização linear resultante da interferência.

### 2.3.2 Birrefringência circular

Meios circularmente birrefringentes apresentam vetores de onda distintos  $\mathbf{k}_\pm$  para cada sentido de rotação da luz polarizada e mesma frequência angular  $\omega$ . O resultado da interferência de dois feixes circulares sobre um mesmo caminho óptico ( $\mathbf{k}_+ \parallel \mathbf{k}_-$ ), de polarizações opostas e com magnitudes iguais em meio circularmente birrefringente é luz linearmente polarizada que têm a direção do campo elétrico rotacionada conforme percorre o meio, como mostra a Eq.(2.3.3).

$$\underline{\mathbf{E}}(\mathbf{x}, t) = \underline{E}_0 \begin{pmatrix} \cos(\mathbf{k}_+ \cdot \mathbf{x} - \omega t + \phi_+) \\ \pm \text{sen}(\mathbf{k}_+ \cdot \mathbf{x} - \omega t + \phi_+) \end{pmatrix} + \underline{E}_0 \begin{pmatrix} \cos(\mathbf{k}_- \cdot \mathbf{x} - \omega t + \phi_-) \\ \mp \text{sen}(\mathbf{k}_- \cdot \mathbf{x} - \omega t + \phi_-) \end{pmatrix} = 2\underline{E}_0 \begin{pmatrix} \cos(\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} + \Delta\phi) \\ \pm \text{sen}(\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} + \Delta\phi) \end{pmatrix} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t + \phi) \quad (2.3.3)$$

onde  $\mathbf{k}_+ = \mathbf{k} + \Delta\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}_- = \mathbf{k} - \Delta\mathbf{k}$ . A Eq.(2.3.3), em comparação com a Eq.(2.3.2) mostra explicitamente que na presença de birrefringência circular ( $\mathbf{k}_+ \neq \mathbf{k}_-$ ) a polarização linear têm sua direção rotacionada conforme percorre o meio. O termo  $\varrho = |\Delta\mathbf{k}|$  é chamado de ‘coeficiente de atividade óptica’ e representa a taxa de giro do plano de polarização da luz linear.

### 2.3.3 Dispersão espacial

A birrefringência circular é uma consequência dos efeitos que o momento de quadrupolo dos materiais opticamente ativos exercem sobre a propagação da luz pelo material. Considerando a contribuição do campo auxiliar gerado pelo momento de quadrupolo elétrico  $\mathbf{Q}$ , a relação entre os campos materiais é[58]

$$\underline{\mathbf{D}}(\mathbf{x}, \omega) = \varepsilon_0 \underline{\mathbf{E}}(\mathbf{x}, \omega) + \underline{\mathbf{P}}(\mathbf{x}, \omega) - \underbrace{\left\{ \frac{\partial Q'_{il}}{\partial x_l} \right\}}_{\text{Campo de quadrupolo elétrico}} \quad (2.3.4)$$

Materiais fotorrefrativos como os da família das silenitas,  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ,  $M = \text{Si}, \text{Ti}$  ou  $\text{Ge}$  possuem momento de dipolo elétrico linear[5]:

$$\underline{\mathbf{P}}(\mathbf{x}, \omega) = \varepsilon_0 \underline{\chi}(\omega) \underline{\mathbf{E}}(\mathbf{x}, \omega) \quad (2.3.5)$$

onde  $\underline{\chi}(\omega)$  é o tensor de susceptibilidade de dipolo elétrico.

O campo auxiliar de quadrupolo elétrico na Eq.(2.3.4), assim como o campo de dipolo elétrico  $\underline{\mathbf{P}}(\mathbf{x}, \omega)$  é induzido pela ação do campo elétrico. Considerando que seu efeito nos materiais opticamente ativos é pequeno, como poderíamos esperar uma vez que grande número de materiais não apresenta contribuição relevante deste termo, apenas as respostas com variação linear são relevantes.

$$Q'_{il} = -\varepsilon_0 v_{ijl}(\omega) \underline{E}_j(\mathbf{x}, \omega) \quad (2.3.6)$$

Substituindo então as Eqs.(2.3.5) e (2.3.6) na Eq.(2.3.4) encontramos o campo de deslocamento elétrico.

$$\underline{\mathbf{D}}(\mathbf{x}, \omega) = \varepsilon_0 \left( [1 + \underline{\chi}(\omega)] \underline{\mathbf{E}}(\mathbf{x}, \omega) + \left\{ v_{ijl}(\omega) \frac{\partial \underline{E}_j(\mathbf{x}, \omega)}{\partial x_l} \right\} \right) \quad (2.3.7)$$

A representação da Eq.(2.3.7) na base das ondas planas,  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$ , permite eliminar a derivada e expressar o problema de forma mais simples.

$$\underline{\mathbf{D}}(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon_0 \underline{\epsilon}(\mathbf{k}, \omega) \underline{\mathbf{E}}(\mathbf{k}, \omega) \quad (2.3.8)$$

onde

$$\epsilon_{ij}(\mathbf{k}, \omega) = 1 + \chi_{ij}(\omega) + v_{ijl}(\omega) k_l \quad (2.3.9)$$

é o tensor dielétrico.

A Eq.(2.3.9) deixa evidente que, em virtude do campo de quadrupolo elétrico o tensor dielétrico  $\underline{\epsilon}(\mathbf{k}, \omega)$  depende do vetor de onda  $\mathbf{k}$  e por esta razão se diz que o tensor possui dispersão espacial. O tensor  $v_{ijl}$  é o tensor de susceptibilidade de quadrupolo

elétrico mas também podemos chamá-lo neste contexto mais especificamente de tensor de dispersão. Tensores de dispersão representam propriedades intrínsecas do material e devem seguir as regras de simetria, como mostrado anteriormente. Para materiais da família das silenitas o tensor de dispersão possui a mesma forma geral do tensor da Eq.(2.2.3) e também possui dois parâmetros independentes, componentes real e imaginária de  $\nu_0$ . Para determinar as consequências da dispersão espacial ainda resta considerar a equação de onda do campo elétrico da luz que propaga por um dielétrico eletricamente neutro.

$$\nabla^2 \underline{\mathbf{E}}(\mathbf{x}, \omega) + \nu \mu_0 \omega \underline{\mathbf{J}}(\mathbf{x}, \omega) + \mu_0 \omega^2 \underline{\mathbf{D}}(\mathbf{x}, \omega) = 0 \quad (2.3.10)$$

A representação da Eq.(2.3.10) na base das ondas planas transforma o problema diferencial em algébrico. Nesta condição e substituindo a Eq.(2.3.8) obtemos:

$$\left\{ \mathbf{k}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} [1 + \chi(\omega)] \right\} \underline{\mathbf{E}}(\mathbf{k}, \omega) - \nu \mu_0 \omega \underline{\mathbf{J}}(\mathbf{k}, \omega) - i \frac{\omega^2}{c^2} \left\{ v_{ijl}(\omega) k_l \underline{\mathbf{E}}_j(\mathbf{k}, \omega) \right\} = 0 \quad (2.3.11)$$

O vetor de onda  $\mathbf{k}$  possui componente real, associada à propagação conservativa da luz pelo material e imaginária, associada à absorção de energia. Os efeitos da absorção da luz pelo material dielétrico transparente são relevantes, evidentemente, porém pequenos o suficiente para não interferirem na forma como ocorre a propagação conservativa e seus efeitos podem ser desconsiderados desta avaliação sem qualquer prejuízo para as conclusões teóricas. Portanto serão consideradas neste momento apenas componente real de  $\mathbf{k}$  e imaginária do tensor  $v_{ijl}(\omega)$  e serão desconsiderados todos os efeitos da corrente e da componente real do tensor de dispersão.

$$\left\{ \mathbf{k}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} [1 + \chi(\omega)] + \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{G}(\omega) \right\} \underline{\mathbf{E}}(\mathbf{k}, \omega) = 0 \quad (2.3.12)$$

onde

$$g_{ij}(\omega) = \text{Im}[v_{ijl}(\omega)] k_l \quad (2.3.13)$$

A equação de onda do campo elétrico na Eq.(2.3.12), como uma equação de auto-vetor, deve cumprir a condição de determinante nulo da matriz que multiplica o campo

elétrico. Nesta condição, para os fotorrefrativos da família das silenitas, vale a seguinte igualdade:

$$\left\{ \mathbf{k}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} [1 + \chi_0(\omega)] \right\}^2 - \frac{\omega^4}{c^4} \text{Im}^2[v_0(\omega)] \mathbf{k}^2 = 0 \quad (2.3.14)$$

cuja a solução é

$$k = \frac{1}{2} \frac{\omega^2}{c^2} |\text{Im}[v_0(\omega)]| \pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\omega^4}{c^4} \text{Im}^2[v_0(\omega)] + 4 \frac{\omega^2}{c^2} [1 + \chi_0(\omega)]} \quad (2.3.15)$$

O coeficiente de atividade óptica, que é a magnitude da diferença entre os números de onda é então:

$$\varrho = \sqrt{\frac{\omega^4}{c^4} \text{Im}^2[v_0(\omega)] + 4 \frac{\omega^2}{c^2} [1 + \chi_0(\omega)]} \quad (2.3.16)$$

Para mostrar as consequências da Eq.(2.3.12) podemos projetar os autovetores sobre uma base ortogonal abstrata  $\{\mathbf{k}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2\}$ .

$$\underline{E}_2(\mathbf{k}, \omega) = -\text{sign}(\text{Im}[v_0(\omega)]) \iota \underline{E}_1(\mathbf{k}, \omega) \quad (2.3.17)$$

onde  $\underline{E}_i(\mathbf{k}, \omega) = \mathbf{v}_i \cdot \underline{\mathbf{E}}(\mathbf{k}, \omega)$  para  $i = 1, 2$ .

Em razão da existência de dois autovalores distintos para a Eq.(2.3.12) significa que no interior do meio existem apenas dois autovetores possíveis; não é possível haver vetor de campo diferente de um desses autovetores e de seus múltiplos. Incidência de luz em meios birrefringentes, polarizada linearmente, por exemplo, sofre decomposição em componentes projetadas ao longo desses autovetores, que neste caso representam luz circularmente polarizada, horária e anti-horária, conforme determinado pela Eq.(2.3.17), se propagam pelo material cada uma conforme seu próprio índice de refração e velocidade sofrendo defasagem relativa ao longo do percurso e na interface de saída voltam a se combinar formando novamente luz linearmente polarizada mas de direção rotacionada. O sentido de rotação da polarização linear, horário ou anti-horário é dado pelo sinal da componente imaginária do tensor de dispersão. Meios isotrópicos propagam quaisquer estado de polarização pois seus dois autovetores permitidos possuem o mesmo autovalor e desta forma qualquer combinação linear desses estados de polarização é também um estado permitido.

## 2.4 Fluxo de carga elétrica

Os efeitos que geram fluxo de carga que são mais relevantes nos materiais fotorrefrativos são: arraste de carga  $\mathbf{J}_{\text{arr}}$  em decorrência da presença de um campo elétrico gerado por mecanismos internos ou aplicado externamente, gerado na região externa ao material, difusão de carga  $\mathbf{J}_{\text{dif}}$  em decorrência das diferenças de concentração pelo material e corrente fotovoltaica  $\mathbf{J}_{\text{phv}}$  em decorrência da incidência de luz. A densidade de corrente total é a soma direta dessas componentes.

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_{\text{arr}} + \mathbf{J}_{\text{dif}} + \mathbf{J}_{\text{phv}} \quad (2.4.1)$$

### 2.4.1 Corrente de arraste

A corrente de arraste é o tipo mais simples e mais conhecido de corrente elétrica. Este tipo ocorre pela força elétrica que um campo elétrico presente no material aplica sobre portadores de carga livres e pela resistência ao movimento própria do material. No caso particular dos materiais fotorrefrativos a corrente de arraste é:

$$\mathbf{J}_{\text{arr}} = \sigma \mathbf{E} \quad (2.4.2)$$

$$\sigma = e\mu\mathcal{N} \quad (2.4.3)$$

onde  $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$  é a magnitude da carga elétrica elementar,  $\mu$  é a mobilidade do portador de carga livre na banda, que pode ser um elétron ou um buraco (vacância de elétron),  $\sigma$  é a condutividade elétrica do material,  $\mathcal{N}$  é a densidade de portadores de carga livres na banda e  $\mathbf{E}$  é o campo elétrico, que pode ser de origem externa quando aplicado por uma fonte ou de origem interna em razão da modulação espacial de cargas, conforme a lei de Gauss.

$$\nabla \cdot (\epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}) = \rho \quad (2.4.4)$$

sendo  $\epsilon_0$  a permissividade elétrica no vácuo,  $\epsilon$  a permissividade elétrica do meio para campos elétricos  $\mathbf{E}$  constantes no tempo.

### 2.4.2 Corrente de difusão

A difusão ocorre em virtude da repulsão mútua que existe entre os portadores de mesma carga. Quando estão livres para se moverem pelo material migram das regiões mais concentradas para as regiões menos concentradas, conforme a lei de difusão:

$$\mathbf{J}_{\text{dif}} = -q\mathcal{D}\nabla\mathcal{N} \quad (2.4.5)$$

onde  $q$  é a carga do portador,  $+e$  para os buracos e  $-e$  para os elétrons e  $\mathcal{D}$  é a constante de difusão do portador de carga.

### 2.4.3 Corrente fotovoltaica

Corrente fotovoltaica é um fluxo de carga constante que surge em alguns materiais homogêneos em resposta à iluminação, mesmo uniformemente distribuída pelo material[4, 59]. A expressão que define a densidade de corrente fotovoltaica, como a apresentada por materiais fotorrefrativos é

$$J_{\text{phv}_i} = \beta_{\text{phv}_{ijk}}(\omega, -\omega) \underline{E}_j(\mathbf{x}, \omega) \underline{E}_k(\mathbf{x}, -\omega), \quad i, j, k \in \{x, y, z\} \quad (2.4.6)$$

onde  $\mathbf{J}_{\text{phv}}$  representa a densidade de corrente fotovoltaica,  $\beta_{\text{phv}}$  o tensor fotovoltaico, de ordem 3, e  $\underline{\mathbf{E}}(\mathbf{x}, \omega)$  o campo elétrico complexo da luz incidente.

Por se tratar de um fluxo de carga constante no tempo, a corrente dada pela Eq.(2.4.6), que define a magnitude da corrente no domínio das frequências temporais, não pode assumir valores complexos, ou seja,  $\mathbf{J}_{\text{phv}}^* = \mathbf{J}_{\text{phv}}$  e portanto:

$$\beta_{\text{phv}_{ijk}}(\omega, -\omega) = \beta_{\text{phv}_{ijk}}^*(\omega, -\omega) \quad (2.4.7)$$

Possuir simetria cristalina não centrossimétrica é condição necessária para a existência de correntes fotovoltaicas deste tipo, intrínsecas ao próprio material[53]. Um material qualquer que é não centrossimétrico pode, por si só gerar corrente fotovoltaica. Como nos materiais fotorrefrativos há geração de elétrons com energia cinética, podem ser excitados para regiões mais energéticas das bandas estendidas onde há escassez de portadores, que por sua vez vão trafegar pelo material conforme orientação do campo elétrico da luz e da simetria, perder energia para o material e decair até o nível menos energético da banda onde há um mar de outros portadores. Este efeito é o predominante em materiais

fotorrefrativos[34, 60]. Portanto a corrente fotovoltaica depende da capacidade do material em gerar elétrons livres.

$$\mathbf{J}_{\text{phv}}^e = \boldsymbol{\kappa}(\theta) SN^0 I \quad (2.4.8)$$

$$\mathbf{J}_{\text{phv}}^h = \boldsymbol{\kappa}(\theta) SN^+ I \quad (2.4.9)$$

$$\kappa_i(\theta) = \kappa_{ijk} e_j e_k^*, \quad i, j, k = x, y, z \quad (2.4.10)$$

É possível, em princípio, haver corrente fotovoltaica tanto pelo fluxo eletrônico de carga,  $\mathbf{J}_{\text{phv}}^e$ , em virtude dos centros mais rasos e próximos da banda de condução quanto pelo fluxo de buracos,  $\mathbf{J}_{\text{phv}}^h$ , em virtude dos mais profundos e próximos da banda de valência. O vetor fotovoltaico  $\boldsymbol{\kappa}$  define a capacidade de geração de corrente fotovoltaica dos materiais e a orientação do fluxo de carga em resposta à iluminação com versor  $\mathbf{e}$ . O campo elétrico da iluminação que propaga ao longo do eixo  $\hat{\mathbf{z}}$  com orientação dos eixos externos dada pela Fig.2.3.1 pode ser definido da seguinte maneira:

$$\underline{\mathbf{E}}(\mathbf{x}, \omega) = \underline{E}_0(\omega) \begin{pmatrix} \text{sen}(\varrho z + \Delta\phi) \\ \text{cos}(\varrho z + \Delta\phi) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.4.11)$$

Particularmente para os cristais fotorrefrativos da família das silenitas, com tensor fotovoltaico dado pela Eq.(2.2.3), considerando iluminação uniforme dada pela Eq.(2.4.11), o vetor fotovoltaico  $\kappa_i(\theta)$  é:

$$\boldsymbol{\kappa} = -\kappa \begin{pmatrix} \text{sen}(2\varrho z + 2\Delta\phi) \\ \text{sen}^2(\varrho z + \Delta\phi) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.4.12)$$

## 2.5 Iluminação uniforme

A condição mais simples de iluminação é a uniforme, quando a intensidade é distribuída de forma homogênea sobre a superfície plana da interface,  $I(x, y, 0) = I(z = 0)$ . Esta forma de iluminação permite caracterizações de maneira mais simples de efeitos como o fotocromico e o de corrente fotovoltaica, bem como o de fotocondutividade[4, 5] e tempo de vida de portadores de carga livres[4, 5]. A iluminação uniforme pode ser distribuída



ao longo da interface mas não em todo o volume do material, que seria uma condição ideal. Em razão da absorção de luz, cuja a descrição é dada pela Eq.(2.5.1), existem as variações ao longo do caminho percorrido na profundidade do material, que no caso dos fotorrefrativos a absorção pode chegar a cerca de metade da intensidade incidente.

$$\frac{\partial I(z)}{\partial z} + \alpha[I(z)] I(z) = 0 \quad (2.5.1)$$

Toda não uniformidade de iluminação sobre os materiais fotorrefrativos gera como resposta gradiente de portadores de carga livres, mais numerosos nas regiões mais iluminadas e mais escassos nas menos iluminadas e como na Eq.(2.4.5) têm em consequência a redistribuição da carga, com fluxo partindo das regiões mais concentradas de portadores livres, mais iluminadas, deixando para trás centros mais vazios, com direção para as regiões mais escuras, se tornando mais ricas em centros preenchidos. Logo, como a absorção de luz do material depende diretamente da densidade dos centros fotoativos preenchidos, através deste processo há a tendência de o material se tornar mais transparente na região mais iluminada e mais opaco na região menos iluminada. Entretanto, para este caso particular de gradiente de iluminação que surge como resposta ao efeito de absorção da luz, a estimativa da redistribuição de carga é tão baixo que pode ser desprezado. Isto significa que na condição de iluminação uniforme a densidade líquida de carga ao longo do material é  $\rho = 0$  e portanto  $\alpha$  é constante ao longo da profundidade do material.

No caso particular dos materiais descritos pelo modelo de um centro fotoativo na condição de iluminação uniforme, o conjunto de equações que descreve a dinâmica de cargas têm solução analítica, obtida pela substituição das Eqs.(2.1.2) e (2.1.3) na Eq.(2.1.1).

$$\frac{\partial}{\partial t} (rN^+) + (rN^+)^2 + \left( \frac{\phi SI}{\hbar\omega} + \beta - rN_A \right) (rN^+) = \left( \frac{\phi SI}{\hbar\omega} + \beta \right) rN \quad (2.5.2)$$

cuja a solução analítica é simples.

$$2rN^+(t) = - \left( \frac{\phi SI}{\hbar\omega} + \beta - rN_A \right) + \sqrt{\left( \frac{\phi SI}{\hbar\omega} + \beta - rN_A \right)^2 + 4 \left( \frac{\phi SI}{\hbar\omega} + \beta \right) rN} \tanh \left[ \frac{1}{2} \sqrt{\left( \frac{\phi SI}{\hbar\omega} + \beta - rN_A \right)^2 + 4 \left( \frac{\phi SI}{\hbar\omega} + \beta \right) rN} (t + t_0) \right] \quad (2.5.3)$$

onde  $t_0$  é um instante de tempo arbitrário escolhido conforme a condição inicial dos centros preenchidos; com  $t_0 = 0$  s o início da iluminação ocorre com o material relaxado em equilíbrio no escuro e  $t_0 > 0$  s quando o material é iluminado fora da condição de equilíbrio no escuro, com alguns centros já preenchidos por alguma iluminação prévia.

As grandezas relacionadas têm valores típicos  $\frac{\phi SI}{\hbar\omega} \lesssim 10^1 \text{ s}^{-1}$ ,  $\beta \lesssim 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $rN_A \gtrsim 10^9 \text{ s}^{-1}$ , de forma que a soma  $\frac{\phi SI}{\hbar\omega} + \beta - rN_A \approx -rN_A$ . A constante de tempo da Eq.(2.5.3),  $\lesssim 1 \text{ ns}$  é muito pequena comparada às ordens de tempo envolvidas em experimentos sob iluminação por lasers contínuos, chegando  $N^+(t)$  ao estado estacionário logo no curto intervalo entre o início da iluminação e a primeira medida. Então, considerando sempre o estado estacionário ( $t \rightarrow \infty$ ) e termos de geração de carga térmico e fotônico muito pequenos comparado ao termo de recombinação, expressando  $N^+(t)$  em série de potências do termo de geração e truncando até o termo de primeira ordem,  $N^+(t)$  assume a seguinte expressão.

$$N^+(\infty) = N_A \left( 1 + \frac{N - N_A}{N_A} \frac{\frac{\phi SI}{\hbar\omega} + \beta}{rN_A} \right) \quad (2.5.4)$$

O termo dependente da intensidade da iluminação na Eq.(2.5.4) é muito menor do que o termo constante, de forma que a variação em  $N^+$  fica perceptível apenas para intensidades muito altas ou para observações muito sensíveis. Desta forma, considerando a Eq.(2.1.4), os materiais de um centro fotoativo não apresentam efeito fotocromico. Considerando as componentes que contribuem para a carga pontual no material na Eq.(2.1.3), para manter  $\rho = 0$ , então  $\mathcal{N} \ll N^+$ .

$$\mathcal{N}(\infty) = \frac{N - N_A}{N_A} \frac{\frac{\phi SI}{\hbar\omega} + \beta}{r} \quad (2.5.5)$$

Como os materiais de dois centros fotoativos e dois portadores de carga se comportam como a sobreposição de dois materiais de um centro fotoativo, a iluminação uniforme sobre nestes materiais têm resultado idêntico ao caso anterior para cada um dos centros,  $N_1^+$  e  $N_2^+$ . Como não há troca de carga entre  $\rho_1$  e  $\rho_2$ , variações nessas densidades só ocorrem quando carga de uma região é deslocada para outra, o que não ocorre pelo gradiente de intensidade gerado pela simples absorção da luz, permanecendo  $\rho_1 = 0$  e  $\rho_2 = 0$ . Os materiais descritos por este modelo também não apresentam efeito fotocromico.

$$N_1^+(\infty) = N_A \left( 1 + \frac{N_1 - N_A}{N_A} \frac{\frac{\phi_1 S_1 I}{\hbar\omega} + \beta_1}{r_1 N_A} \right) \quad (2.5.6a)$$

$$N_2^+(\infty) = N_B \left( 1 - \frac{N_B}{N_2 - N_B} \frac{\frac{\phi_2 S_2 I}{\hbar\omega} + \beta_2}{r_2 N_B} \right) \quad (2.5.6b)$$

Os materiais descritos pelo modelo de dois centros e um portador de carga apresentam efeito fotocromico, diferente dos casos anteriores. Isso ocorre em razão da transferência

de carga entre os centros profundo e raso indiretamente via banda de condução, resultando em variação da absorção pela Eq.(2.1.8). A substituição direta das Eqs.(2.1.7) e (2.1.5) na Eq.(2.1.8) deve levar em consideração as ordens de grandeza típicas,  $\mathcal{N} \sim 10^{14} \text{ m}^{-3}$  e  $N_A, N^+ \sim 10^{22}\text{--}10^{23} \text{ m}^{-3}$ , de forma que  $N_1^+ + N_2^+ - \mathcal{N} + N_A \approx N_1^+ + N_2^+ + N_A$ .

$$\begin{aligned} & [(r_1 - r_2) \alpha - (r_1 - r_2) (S_1 N_1 + S_2 N_2) + (r_1 S_2 - r_2 S_1) N_A] \frac{\partial \alpha}{\partial t} \\ & = -\zeta \left[ (a_0 + I) \alpha^2 - (b_0 + b_1 I) \alpha + (c_0 + c_1 I) \right] \end{aligned} \quad (2.5.7)$$

com as seguintes definições de parâmetros

$$\begin{cases} \zeta = r_1 \frac{\phi_2 S_2}{\hbar \omega} - r_2 \frac{\phi_1 S_1}{\hbar \omega} \\ \zeta b_1 = r_1 \frac{\phi_2 S_2}{\hbar \omega} [2S_1 N_1 + (S_1 + S_2) (N_2 - N_A)] - r_2 \frac{\phi_1 S_1}{\hbar \omega} [(S_1 + S_2) (N_1 - N_A) + 2S_2 N_2] \\ \zeta c_1 = (N_1 + N_2 - N_A) \left\{ r_1 S_1 \frac{\phi_2 S_2}{\hbar \omega} [S_1 N_1 + S_2 (N_2 - N_A)] - r_2 S_2 \frac{\phi_1 S_1}{\hbar \omega} [S_1 (N_1 - N_A) + S_2 N_2] \right\} \\ \zeta a_0 = r_1 \beta_2 - r_2 \beta_1 \\ \zeta b_0 = r_1 \beta_2 [2S_1 N_1 + (S_1 + S_2) (N_2 - N_A)] - r_2 \beta_1 [(S_1 + S_2) (N_1 - N_A) + 2S_2 N_2] \\ \zeta c_0 = (N_1 + N_2 - N_A) \left\{ r_1 S_1 \beta_2 [S_1 N_1 + S_2 (N_2 - N_A)] - r_2 S_2 \beta_1 [S_1 (N_1 - N_A) + S_2 N_2] \right\} \end{cases} \quad (2.5.8)$$

## 2.6 Corrente fotovoltaica em materiais fotorrefrativos

A corrente elétrica que atravessa a face perpendicular à direção  $i$  de um material em formato de bloco retangular é

$$I_{\text{phv}_i} = \iint dA_i J_{\text{phv}_i} \quad (2.6.1)$$

A descrição da corrente fotovoltaica  $I_{\text{phv}}$  de materiais de um centro fotoativo com elétrons como os portadores de carga e iluminados de maneira uniforme por toda a superfície da interface pode ser encontrada pela combinação das Eqs.(2.4.8), (2.5.1), (2.5.4) e (2.6.1). Como estes materiais de um centro não apresentam efeito fotocrômico, o termo dependente da intensidade da luz na Eq.(2.5.4) pode ser desconsiderado. Seguindo a orientação conforme a Fig.2.3.1, a corrente que atravessa o material ao longo do eixo  $\hat{y}$  é dada pela seguinte expressão.

$$I_{\text{phv}_y} = w \kappa_y(\theta) (1 - e^{-\alpha d}) I(0) \quad (2.6.2)$$

A corrente dos materiais de dois centros e dois portadores de carga têm comportamento idêntico. Nestes materiais a corrente total é a soma da contribuição em razão dos elétrons livres e dos buracos livres,  $\mathbf{J}_{\text{phv}} = \mathbf{J}_{\text{phv}}^e + \mathbf{J}_{\text{phv}}^h$ . Assim como no caso anterior, como este modelo não apresenta efeito fotocromico o termo dependente da intensidade da luz nas Eqs.(2.5.6) pode ser desconsiderado.

$$I_{\text{phv}_y} = w \frac{\kappa_{1y}(\theta)S_1(N_1 - N_A) + \kappa_{2y}(\theta)S_2N_B}{S_1(N_1 - N_A) + S_2N_B} (1 - e^{-\alpha d}) I(0) \quad (2.6.3)$$

Para uma descrição teórica precisa de corrente fotovoltaica de materiais de dois centros e um portador de carga é necessário levar em consideração o efeito fotocromico presente neles (apesar de até o presente momento desconhecemos estudos que consideraram qualquer variação do efeito fotocromico ao longo da profundidade do material), para isto deve ser resolvida a Eq.(2.5.7) para o estado estacionário, cuja a solução é

$$\alpha(I) = \frac{(b_0 + b_1 I) - \sqrt{(b_0 + b_1 I)^2 - 4(a_0 + I)(c_0 + c_1 I)}}{2(a_0 + I)} \quad (2.6.4)$$

Nesses materiais cada centro fotoativo pode ter sua contribuição no fluxo fotovoltaico de elétrons, de forma que a densidade total de corrente é  $\mathbf{J}_{\text{phv}} = \mathbf{J}_{\text{phv}_1}^e + \mathbf{J}_{\text{phv}_2}^e$ . A intensidade da luz que surge em resposta à uma absorção na forma como a da Eq.(2.6.4) não tem forma analítica conhecida e portanto a corrente fotovoltaica também não.

$$I_{\text{phv}_x} = h \int_0^d dz (-A\alpha d + B) \text{sen}(2\rho z + 2\Delta\phi) I(z) \quad (2.6.5a)$$

$$I_{\text{phv}_y} = w \int_0^d dz (-A\alpha d + B) \text{sen}^2(\rho z + \Delta\phi) I(z) \quad (2.6.5b)$$

$$\begin{cases} A = \frac{\kappa_1 S_1 - \kappa_2 S_2}{(S_1 - S_2)d} \\ B = (\kappa_1 - \kappa_2) \frac{S_1 S_2}{S_1 - S_2} (N_1 + N_2 - N_A) \end{cases} \quad (2.6.6)$$

onde  $I_{\text{phv}}^x$  e  $I_{\text{phv}}^y$  são as correntes fotovoltaicas que atravessam as faces do bloco normais respectivamente aos eixos  $\hat{\mathbf{x}}$  e  $\hat{\mathbf{y}}$ .

## 2.7 Processo de registro holográfico em materiais fotorrefrativos

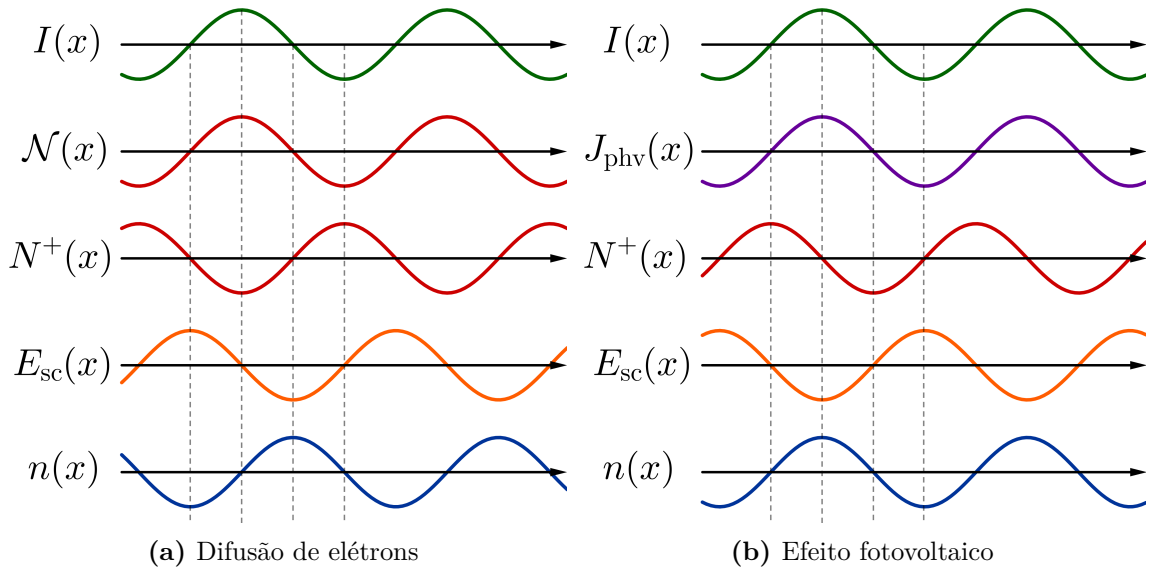
Iluminação modulada espacialmente que incide sobre os materiais fotorrefrativos gera em decorrência modulação espacial de índice de refração. A sequência dos processos internos que ocorrem entre a incidência de um padrão de interferência de duas ondas planas até a modulação do índice de refração dos materiais está representada na Fig.2.7.1.

A intensidade da luz modulada espacialmente  $I(x)$  gera tanto excitação de portadores de carga livres de forma diferenciada, uma quantidade maior nas regiões mais iluminadas do que nas mais escuras, estabelecendo uma modulação espacial da densidade de portadores de carga livres  $\mathcal{N}(x)$  quanto corrente fotovoltaica  $J_{\text{phv}}(x)$  mais intensa nas regiões mais claras do que nas regiões mais escuras. Essa modulação de  $\mathcal{N}(x)$  e  $J_{\text{phv}}(x)$  redistribuem as cargas contidas nos centros fotoativos, gerando em resposta uma modulação espacial da densidade de centros fotoativos vazios  $N^+(x)$ .

Os materiais fotorrefrativos têm seu registro holográfico determinado, em geral, de forma predominante por difusão ou por corrente fotovoltaica. Nos materiais com registro holográfico determinado predominantemente por difusão de portadores de carga a modulação de  $N^+(x)$  é oposta à modulação de  $I(x)$ , como mostrado na Fig.2.7.1a enquanto nos materiais predominantemente de fotovoltaicos,  $N^+(x)$  é defasado em  $90^\circ$  em relação a  $I(x)$ , como mostrado na Fig.2.7.1b.

A densidade de centros fotoativos vazios  $N^+(x)$  é responsável pela modulação da carga elétrica efetiva no material fotorrefrativo e que, por sua vez e através da lei de Gauss, Eq.(2.4.4), modula o campo elétrico interno  $E_{\text{sc}}(x)$ , chamado de campo espacial de carga. O campo espacial de carga  $E_{\text{sc}}(x)$  é defasado em  $90^\circ$  em relação a  $N^+(x)$ . Por sua vez o campo espacial de carga  $E_{\text{sc}}(x)$ , através do efeito eletroóptico linear, o efeito Pockels, modula espacialmente o índice de refração  $n(t)$  defasado em meio período.

Assim, através dessa sequência de processos fica registrada no material uma rede de difração de luz em volume. Como representa a figura, a modulação do registro é defasada em  $90^\circ$  do padrão da iluminação para materiais com difusão como transporte de carga predominante e de  $0^\circ$  para materiais fotovoltaicos.



**Figura 2.7.1** – Ilustração da sequência que o processo de formação de modulação espacial de índice de refração segue a partir da iluminação modulada espacialmente para um material cujo o mecanismo predominante de transporte de carga é (a) difusão de elétrons e (b) efeito fotovoltaico. Figura inspirada pela da referência [1].

### 2.7.1 Acoplamento de ondas por redes holográficas espessas

Redes holográficas espessas são redes de difração gravadas ao longo do volume do material. Esse tipo de rede de difração possui a característica de difratar luz em apenas uma ordem, em um ângulo particular chamado de ângulo de Bragg; diferentemente das redes finas que difratam luz em múltiplas ordens. A teoria que descreve a difração de luz por redes holográficas espessas foi desenvolvida por Kogelnik[61].

A equação de onda que descreve o comportamento do campo elétrico da luz monocromática  $\underline{E}(\mathbf{x}, \omega)$  é[5]

$$\nabla^2 \underline{E}(\mathbf{x}) + k^2 \underline{E}(\mathbf{x}) = 0 \quad (2.7.1)$$

$$k^2 = k_0^2 \epsilon(\omega) + ik_0 \mu_0 c \sigma(\omega) \quad (2.7.2)$$

$$k_0 = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.7.3)$$

sendo  $k$  e  $k_0$  os números de onda no material e no vácuo, respectivamente,  $\epsilon(\omega)$  a permissividade elétrica e  $\sigma(\omega)$  a condutividade elétrica do material, ambos para luz de frequência angular  $\omega$ ,  $c$  a velocidade da luz no vácuo e  $\lambda$  o comprimento de onda no vácuo.

Na região visível do espectro,  $\lambda \sim 10^{-7}$  m os parâmetros  $\epsilon(\omega)$  e  $\sigma(\omega)$  são de complexa medição direta. Parâmetros como o índice de refração  $n$  e coeficiente de absorção  $\alpha$  são de medição relativamente simples para essa região do espectro e também caracterizam a propagação da luz dentro dos materiais. Por esses motivos é mais conveniente expressar a Eq.(2.7.2) nestes termos.

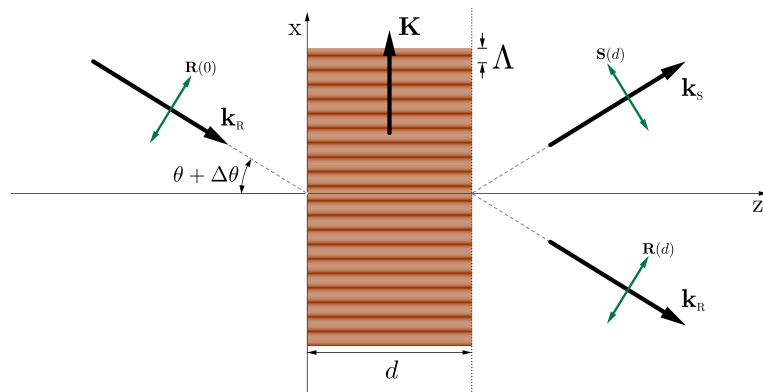
$$k_0 n = \text{Re}[k] \tag{2.7.4}$$

$$\frac{1}{2}\alpha = \text{Im}[k] \tag{2.7.5}$$

Nos materiais fotorrefrativos os valores típicos de coeficiente de absorção são muito menores do que o produto  $k_0 n$  ( $\alpha \sim 10^2 - 10^3 \text{ m}^{-1}$  e  $n \sim 2.0 - 3.0$  para  $k_0 \sim 10^7 \text{ m}^{-1}$ ) para o espectro visível. Substituindo então as Eqs.(2.7.4) e (2.7.5) na Eq.(2.7.2) temos

$$k^2 = k_0^2 n^2 + i2k_0 n \alpha \tag{2.7.6}$$

O acoplamento de ondas por redes holográficas espessas ocorre em razão da modulação espacial do índice de refração e do coeficiente de absorção. A Fig.2.7.2 representa a difração do feixe na direção de  $\mathbf{k}_R$  causada pela modulação espacial senoidal em  $n$  e  $\alpha$ . Esta é a modulação espacial mais simples que causa difração de luz.



**Figura 2.7.2** – Difração de feixe único, de vetor de onda  $\mathbf{k}_R$ , que faz um ângulo  $\theta + \Delta\theta$  em relação à normal da interface, incidente sobre um registro holográfico uniforme com vetor de onda  $\mathbf{K}$ , período espacial  $\Lambda$  e espessura  $d$ . Em redes holográficas espessas o vetor de onda difratado  $\mathbf{k}_S$  é o único observado. O ângulo  $\theta$  é o ângulo de máxima eficiência da rede em difratar a luz, chamado de ‘ângulo de Bragg’ e  $\Delta\theta$  é o desvio em relação a este ângulo.

Os planos de  $n$  e  $\alpha$  constantes atuam como se fossem espelhos, com vetor de onda  $\mathbf{K}$  normal a estes planos, refletindo a luz de vetor de onda  $\mathbf{k}_R$  sobre a direção do vetor  $\mathbf{k}_S$ ; a analogia é a mesma aplicada à difração de Bragg.

A modulação que representada na Fig.2.7.2 é descrita por

$$n = n_0 + \frac{1}{2} \left( n_1 e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} + n_1^* e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} \right) \quad (2.7.7)$$

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{1}{2} \left( \alpha_1 e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} + \alpha_1^* e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} \right) \quad (2.7.8)$$

onde  $n_0$  e  $\alpha_0$  são os valores médios do índice de refração e do coeficiente de absorção e  $n_1$  e  $\alpha_1$  são suas respectivas amplitudes complexas de modulação espacial.

Substituindo as Eqs.(2.7.7) e (2.7.8) nas Eqs.(2.7.1) temos

$$\nabla^2 \underline{E}(\mathbf{x}) + \left[ k_0^2 n_0^2 + ik_0 n_0 \alpha_0 + \frac{1}{2} 2k_0 n_0 \left( \kappa_+ e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} + \kappa_- e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} \right) \right] \underline{E}(\mathbf{x}) = 0 \quad (2.7.9)$$

$$\kappa_+ = k_0 n_1 + i \frac{1}{2} \alpha_1 \quad (2.7.10a)$$

$$\kappa_- = k_0 n_1^* + i \frac{1}{2} \alpha_1^* \quad (2.7.10b)$$

As constantes  $\kappa$  são chamadas de ‘constantes de acoplamento’ (cuja a influência fica evidente mais adiante, pelas Eqs.(2.7.13) e (2.7.14)). É em razão deste acoplamento das ondas que ocorre a troca de energia entre os feixes transmitido e difratado.

O campo elétrico total da luz  $\underline{E}(\mathbf{x})$  na região interna da rede holográfica é a soma direta dos campos individuais que propagam nas direções  $\mathbf{k}_R$  e  $\mathbf{k}_S$ . Com a iluminação da rede holográfica com onda plana, a luz difratada é também uma onda plana, então o campo elétrico pode ser representado como

$$\underline{E}(\mathbf{x}) = R(z) e^{i\mathbf{k}_R \cdot \mathbf{x}} + S(z) e^{i\mathbf{k}_S \cdot \mathbf{x}} \quad (2.7.11)$$

Substituindo o campo da Eq.(2.7.11) na Eq.(2.7.9) encontramos que a mistura de ondas ocorre apenas quando

$$\mathbf{k}_S = \mathbf{k}_R + \mathbf{K} \quad (2.7.12)$$



Isto significa que o feixe na direção  $\mathbf{k}_s$  recebe energia do feixe em  $\mathbf{k}_R$  apenas quando é verdadeira a Eq.(2.7.12) e o inverso também, o segundo feixe cede energia ao primeiro apenas neste caso. Desconsiderando os termos de difração de ordens diferentes, temos então

$$\frac{d^2 R(z)}{dz^2} + i2k_{Rz} \frac{dR(z)}{dz} + (k_0^2 n_0^2 - k_R^2 + ik_0 n_0 \alpha_0) R(z) = -\frac{1}{2} 2k_0 n_0 \kappa_- S(z) \quad (2.7.13)$$

$$\frac{d^2 S(z)}{dz^2} + i2k_{sz} \frac{dS(z)}{dz} + (k_0^2 n_0^2 - k_s^2 + ik_0 n_0 \alpha_0) S(z) = -\frac{1}{2} 2k_0 n_0 \kappa_+ R(z) \quad (2.7.14)$$

O conjunto de Eqs.(2.7.13) e (2.7.14), diferenciais lineares e acopladas possuem solução analítica da forma como se apresentam, mas nas aplicações predominantes o termos diferenciais de ordem 2 são pequenos e irrelevantes. Esta condição de acoplamento fraco pode ser expressa da seguinte maneira, cuja a validade pode ser verificada posteriormente.

$$|f''| \ll \begin{cases} |k_z f'| \\ k_0 n_0 \alpha_0 |f| \end{cases}, \quad f = R(z), S(z) \quad (2.7.15)$$

Substituindo então a condição de acoplamento fraco (2.7.15) nas Eqs.(2.7.14) e (2.7.13) temos

$$\cos(\theta + \Delta\theta) \frac{dR(z)}{dz} + \frac{1}{2} \alpha_0 R(z) = i \frac{1}{2} \kappa_- S(z) \quad (2.7.16)$$

$$\cos(\theta + \Delta\theta) \frac{dS(z)}{dz} + \left( \frac{1}{2} \alpha_0 - i\vartheta \right) S(z) = i \frac{1}{2} \kappa_+ R(z) \quad (2.7.17)$$

Como representado no esquema da Fig.2.7.2, os planos da modulação de índice de refração se comportam como se fossem espelhos que refletem a luz difratada. Nesta condição é natural que a condição de contorno da difração seja de difração nula na interface de entrada da rede ( $z < 0$ ).

$$S(0) = 0 \quad (2.7.18)$$

sendo os novos parâmetros definidos da seguinte maneira

$$k_R = k_0 n_0 \quad (2.7.19)$$

$$\cos(\theta + \Delta\theta) = \frac{k_{Rz}}{k_R} \quad (2.7.20)$$

$$k_{Sz} = k_{Rz} \quad (2.7.21)$$

$$\mathbf{k}_R \cdot \mathbf{K} = -k_R K \sin(\theta + \Delta\theta) \quad (2.7.22)$$

$$\vartheta = \frac{k_R^2 - k_S^2}{2k_R} \quad (2.7.23)$$

O parâmetro  $\vartheta$  definido pela Eq.(2.7.23) é chamado de ‘medida de defasagem’, em analogia à difração de Bragg e representa o quanto o ângulo de incidência está distante do ângulo de Bragg.

A difração de luz por redes holográficas espessas pode ser descrito a partir das Eqs.(2.7.16), (2.7.17) e (2.7.18). As amplitudes de modulação  $n_1$  e  $\alpha_1$  são parâmetros que dependem da forma como ocorre o registro holográfico no material e podem variar com a profundidade. Portanto é impossível de se resolver *a priori* esse sistema de equações sem o conhecimento prévio da forma como o registro foi feito ou de alguma hipótese da forma com a qual esses parâmetros variam. Amplitudes de modulação constantes ocorrem quando, durante a gravação da rede, a intensidade da difração é pequena comparada à transmissão, de forma que a difração da luz seja irrelevante no processo de gravação.

### 2.7.1.1 Redes holográficas uniformes

Assumindo  $n_1$  e  $\alpha_1$  constantes ao longo da profundidade do material, as soluções das Eqs.(2.7.16), (2.7.17) e (2.7.18) são

$$R(z) = \frac{1}{2} \underline{E}(0) (e^{\gamma+z} + e^{\gamma-z}) - \frac{1}{2} \frac{\xi}{\nu} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\xi^2}{\nu^2}}} \underline{E}(0) (e^{\gamma+z} - e^{\gamma-z}) \quad (2.7.24)$$

$$S(z) = \frac{1}{2} \frac{\kappa_+}{\sqrt{\kappa_+ \kappa_-}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\xi^2}{\nu^2}}} \underline{E}(0) (e^{\gamma+z} - e^{\gamma-z}) \quad (2.7.25)$$

com

$$\gamma_{\pm} = -\frac{1}{2} \frac{1}{\cos(\theta + \Delta\theta)} \left\{ \alpha_0 - \nu \vartheta \mp \nu \sqrt{\vartheta^2 + \kappa_+ \kappa_-} \right\} \quad (2.7.26)$$

$$\xi = \frac{1}{2} \frac{\vartheta d}{\cos(\theta + \Delta\theta)} \quad (2.7.27)$$

$$\nu = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\kappa_+ \kappa_-} d}{\cos(\theta + \Delta\theta)} \quad (2.7.28)$$

A medida de defasagem  $\vartheta$  é um parâmetro extremamente sensível ao desvio angular de Bragg  $\Delta\theta$  e aumenta expressivamente com a mínima variação. Com o aumento de  $\vartheta$ , os parâmetros  $\gamma_{\pm}$  podem assumir valores complexos e combinados com as Eqs.(2.7.25) e (2.7.27) a amplitude do campo elétrico da luz difratada cai expressivamente. Nos casos de pequenos desvios angulares de Bragg,  $\Delta\theta \lesssim 0.1^\circ$  a ordem de grandeza dos parâmetros envolvidos  $|\gamma_{\pm}| \sim \alpha_0 \ll k_0 n_0$  justifica a hipótese inicial de acoplamento fraco (2.7.15), para desvios maiores praticamente não há difração de forma que o termo desconsiderado anteriormente se torna ainda menos relevante.

Nos materiais fotorrefrativos a rede holográfica gerada pela modulação da absorção do material é irrelevante,  $|\alpha_1| \ll k_0 |n_1|$ . Nesta condição as constantes de acoplamento são  $\kappa_+ = \kappa_- = k_0 n_1$  e

$$\nu = \frac{\pi |n_1| d}{\lambda \cos(\theta + \Delta\theta)} \quad (2.7.29)$$

Um parâmetro de interesse que caracteriza as redes holográficas é a eficiência de difração  $\eta$ , que representa a capacidade da rede holográfica de transformar a luz incidente em luz difratada, definida como a razão entre a intensidade difratada pela intensidade total.

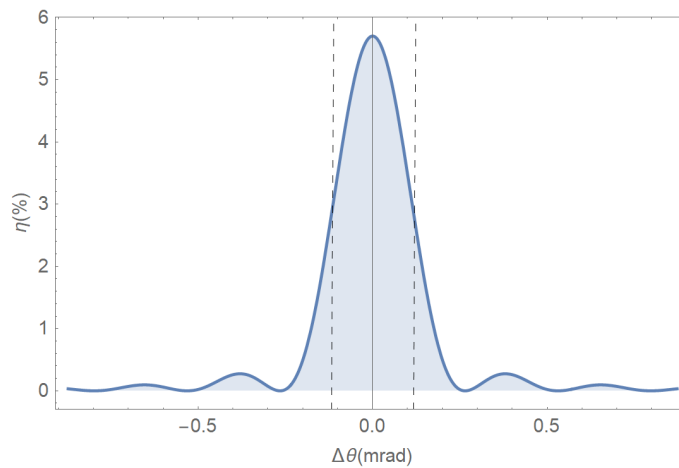
$$\eta = \frac{S(d) S^*(d)}{R(d) R^*(d) + S(d) S^*(d)} = \frac{\text{sen}^2(\sqrt{\xi^2 + \nu^2})}{1 + \frac{\xi^2}{\nu^2}} \quad (2.7.30)$$

Partindo da Eq.(2.7.30), pode ser observado que o máximo absoluto de eficiência em difratar luz ocorre quando a medida de defasagem  $\vartheta = 0$ , condição equivalente a  $k_S = k_R$ . Como definido na Fig.2.7.2, o ângulo  $\theta$  é o ângulo de máxima difração, ou seja

$\Delta\theta = 0$  nesta condição. A partir destas informações e das Eqs.(2.7.12) e (2.7.22) podemos encontrar o valor do ângulo de Bragg  $\theta$  para a máxima eficiência de difração.

$$\text{sen } \theta = \frac{K}{2k_R} \quad (2.7.31)$$

A difração de luz por redes holográficas espessas é muito sensível ao ângulo de iluminação, como mostra o comportamento de  $\eta$  em função do desvio do ângulo de incidência  $\Delta\theta$  da iluminação da rede holográfica para um conjunto de parâmetros típicos das redes em materiais fotorrefrativos na Fig.2.7.3. Esta propriedade das redes holográficas espessas têm aplicações em filtros de luz. Seletividade angular é uma medida da capacidade da rede em filtrar luz com base na inclinação do vetor de onda. A medida de seletividade angular é o mínimo desvio em relação ao ângulo de Bragg tal que a difração seja metade da difração máxima, com desvio nulo.



**Figura 2.7.3** – Eficiência de difração  $\eta$  em função do desvio em relação ao ângulo de Bragg  $\Delta\theta$  para uma rede uniforme com parâmetros:  $d = 2 \text{ mm}$ ,  $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $n_0 = 2.5$ ,  $n_1 = 10^{-5}$ ,  $\alpha_1 = 0 \text{ mm}^{-1}$  e  $\theta = 30^\circ$ . Para esta rede a seletividade angular é  $\approx 0.12 \text{ mrad}$ .

## 2.7.2 Aproximação do primeiro harmônico espacial

Iluminação modulada espacialmente sobre os materiais fotorrefrativos descritos pelo modelo de dois centros fotoativos e dois portadores de carga, através das Eqs.(2.1.9) e (2.1.10), geram aumento da concentração de centros fotoativos vazios, mais intenso nas regiões de maior iluminação e menos na região menos iluminadas, formando assim uma modulação de centros fotoativos associada. Em virtude deste efeito, através da Eq.(2.4.5) ocorre a difusão dos portadores de carga livres excitados à banda, mais concentrados nas regiões mais iluminadas e menos nas menos iluminadas, formando uma modulação espacial na corrente de difusão. Ocorre também a modulação da corrente fotovoltaica, da

Eq.(2.6.3). Em virtude da continuidade da carga elétrica

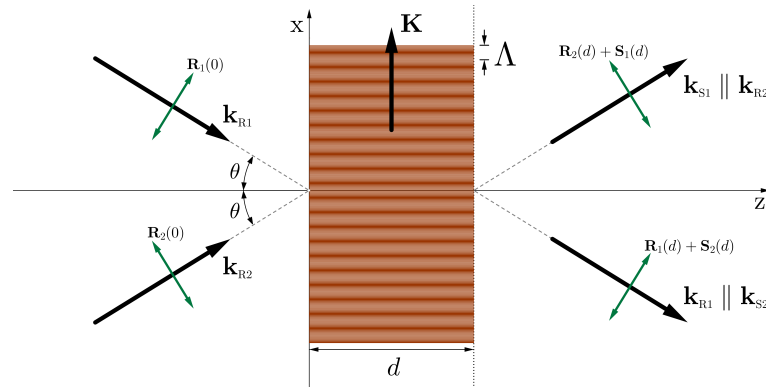
$$\nabla \cdot \mathbf{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (2.7.32)$$

surge no material uma corrente de arraste modulada espacialmente, em resposta à modulação espacial das correntes de difusão e fotovoltaica, que no estado estacionário compensa completamente a modulação espacial. Essa corrente de arraste modulada espacialmente surge, através da Eq.(2.4.2), em razão de um campo elétrico modulado espacialmente. Por fim, este campo elétrico modulado espacialmente, através do efeito eletroóptico linear (efeito Pockels), modula espacialmente o índice de refração, estabelecendo assim no volume do material uma rede holográfica.

A interferência de dois feixes com frente de onda plana é uma distribuição de intensidade de iluminação simples. Por esta simplicidade podemos relacionar medidas macroscópicas de difração da luz com as propriedades microscópicas dos materiais, permitindo assim utilizar a gravação e o apagamento das redes holográficas como ferramenta de caracterização. A Fig.2.7.4 mostra esquematicamente esse processo de gravação pela interferência de dois feixes de onda plana, com vetor de onda de interferência  $\mathbf{K}$  paralelo ao eixo x, cuja a distribuição de intensidade é

$$I = I_0 \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( m e^{iKx} + m^* e^{-iKx} \right) \right] \quad (2.7.33)$$

onde  $I_0$  é a soma das intensidades de cada um dos feixes e  $m$  é a modulação complexa do padrão de interferência, de forma que  $0 \leq |m| \leq 1$ .



**Figura 2.7.4** – Método de registro holográfico em materiais fotorrefrativos. O vetor  $\mathbf{K}$  é o vetor de onda das franjas de interferência, paralelo ao eixo x, com período espacial  $\Lambda$ . Os feixes incidentes, de vetores de onda  $\mathbf{k}_{R1}$  e  $\mathbf{k}_{R2}$  incidem ambos em ângulo  $\theta$  em relação à normal da interface e cada um difrata luz na direção  $\mathbf{k}_{S1}$  e  $\mathbf{k}_{S2}$ , respectivamente. A espessura da rede é  $d$ .

O conjunto de equações que descrevem os materiais fotorrefrativos de dois centros fotoativos e dois portadores de carga é não linear e muito complexo, não permitindo encontrar uma solução direta para a iluminação modulada espacialmente da Eq.(2.7.33). A aproximação do primeiro harmônico espacial lineariza essas equações e permite encontrar solução analítica. No regime de primeiro harmônico espacial são considerados como desprezíveis harmônicos de ordem 2 e acima, sendo relevantes apenas os termos constantes e os de primeiro harmônico. Então o primeiro passo é tomar as grandezas que podem ser moduladas, as densidades de centros fotoativos ionizados,  $N_1^+$  e  $N_2^+$ , densidades de portadores de carga livres,  $\mathcal{N}_h$  e  $\mathcal{N}_e$  e campo elétrico  $E$ , como aproximadamente senoidais no espaço.

$$N_1^+ = N_{1,0}^+ \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[ A_1(t) e^{\imath Kx} + A_1^*(t) e^{-\imath Kx} \right] \right\} \quad (2.7.34)$$

$$N_2^+ = N_{2,0}^+ \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[ A_2(t) e^{\imath Kx} + A_2^*(t) e^{-\imath Kx} \right] \right\} \quad (2.7.35)$$

$$\mathcal{N}_e = \mathcal{N}_{e,0} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[ a_e(t) e^{\imath Kx} + a_e^*(t) e^{-\imath Kx} \right] \right\} \quad (2.7.36)$$

$$\mathcal{N}_h = \mathcal{N}_{h,0} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[ a_h(t) e^{\imath Kx} + a_h^*(t) e^{-\imath Kx} \right] \right\} \quad (2.7.37)$$

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \left[ E_{sc}(t) e^{\imath Kx} + E_{sc}^*(t) e^{-\imath Kx} \right] \quad (2.7.38)$$

O parâmetro  $E_{sc}(t)$  definido na Eq.(2.7.38), que é determinado em razão das propriedades do material e da iluminação é chamado de ‘campo espacial de cargas’.

Substituindo então as aproximações definidas pelas Eqs.(2.7.34) à (2.7.38) nas Eqs.(2.1.9), (2.1.10), encontramos termos de segundo harmônico espacial, que podem ser desprezados quando

$$|A(t)|, |a(t)| \ll 1 \quad (2.7.39)$$

O resultado dessas aproximações é um sistema de equações lineares acopladas que descreve  $E_{sc}(t)$  (uma dedução detalhada destas equações é encontrada na Ref.[5]).

$$\tau_{sc1} \frac{dE_{sc1}(t)}{dt} + E_{sc1}(t) + \kappa_1 E_{sc2}(t) + m_1 \kappa_1 (E_{phv1} + \imath E_{D1}) = 0 \quad (2.7.40a)$$

$$\tau_{\text{sc}2} \frac{dE_{\text{sc}2}(t)}{dt} + E_{\text{sc}2}(t) + \kappa_2 E_{\text{sc}1}(t) + m_2 \kappa_2 (E_{\text{phv}2} - \iota E_{\text{D}2}) = 0 \quad (2.7.40b)$$

$$E_{\text{sc}}(t) = E_{\text{sc}1}(t) + E_{\text{sc}2}(t) \quad (2.7.41)$$

onde  $E_{\text{sc}j}(t)$ ,  $j = 1, 2$  são os campos espaciais de carga, gerados separadamente por cada um dos centros fotoativos,  $\tau_{\text{sc}j}$  representam as constantes de tempo de cada um dos campos espaciais de carga,  $\kappa_j$  são constantes análogas às de acoplamento entre os campos,  $E_{\text{eff}j}$  campo espacial de carga do estado estacionário para os modelos de 1 centro fotoativo e modulação efetiva  $m_j$ . Na ausência de campo elétrico aplicado externamente, os parâmetros são definidos da seguinte maneira.

$$\kappa_1 = \frac{1}{1 + \frac{E_{\text{D}1}}{E_{\text{q}1}} + \iota \frac{E_{\text{phv}1}}{E_{\text{q}1}} \frac{N_1 - N_{1,0}^+}{N_1} \frac{\frac{\phi_1 S_1 I_0}{\hbar \omega}}{\frac{\phi_1 S_1 I_0}{\hbar \omega} + \beta_1}}, \quad \kappa_2 = \frac{1}{1 + \frac{E_{\text{D}2}}{E_{\text{q}2}} - \iota \frac{E_{\text{phv}2}}{E_{\text{q}2}} \frac{N_{2,0}^+}{N_2} \frac{\frac{\phi_2 S_2 I_0}{\hbar \omega}}{\frac{\phi_2 S_2 I_0}{\hbar \omega} + \beta_2}} \quad (2.7.42)$$

$$E_{\text{D}1} = \frac{K \mathcal{D}_e}{\mu_e}, \quad E_{\text{D}2} = \frac{K \mathcal{D}_h}{\mu_h} \quad (2.7.43)$$

$$E_{\text{phv}1} = \kappa_{\text{eff}1} \frac{\hbar \omega}{e \phi_1 \mu_e} \frac{r_1 (N_{1,0}^+)^2}{N_1 - N_{1,0}^+}, \quad E_{\text{phv}2} = \kappa_{\text{eff}2} \frac{\hbar \omega}{e \phi_2 \mu_h} \frac{r_2 (N_2 - N_{2,0}^+)^2}{N_{2,0}^+} \quad (2.7.44)$$

$$E_{\text{q}1} = \frac{e \frac{N_{1,0}^+ (N_1 - N_{1,0}^+)}{N_1}}{\varepsilon_0 \epsilon K}, \quad E_{\text{q}2} = \frac{e \frac{N_{2,0}^+ (N_2 - N_{2,0}^+)}{N_2}}{\varepsilon_0 \epsilon K} \quad (2.7.45)$$

$$m_j = \frac{\frac{\phi_j S_j I_0}{\hbar \omega}}{\frac{\phi_j S_j I_0}{\hbar \omega} + \beta_j} m, \quad j = 1, 2 \quad (2.7.46)$$

$$\tau_{\text{sc}1} = \kappa_1 \tau_{\text{D}1} (1 + \mu_e \tau_1 K E_{\text{D}1}), \quad \tau_{\text{sc}2} = \kappa_2 \tau_{\text{D}2} (1 + \mu_h \tau_2 K E_{\text{D}2}) \quad (2.7.47)$$

$$\tau_{\text{D}1} = \frac{\varepsilon_0 \epsilon}{e \mu_e \mathcal{N}_{e,0}}, \quad \tau_{\text{D}2} = \frac{\varepsilon_0 \epsilon}{e \mu_h \mathcal{N}_{h,0}} \quad (2.7.48)$$

$$\tau_1 = \frac{1}{r_1 N_{1,0}^+}, \quad \tau_2 = \frac{1}{r_2 (N_2 - N_{2,0}^+)} \quad (2.7.49)$$

sendo  $\tau_j$  o ‘tempo de vida’ de um portador de carga (tempo que o portador permanece livre na banda), com  $j = 1, 2$  para elétrons e buracos, respectivamente,  $\tau_D$  os tempos de relaxamento de dielétricos lineares,  $E_D$ ,  $E_{\text{phv}}$  e  $E_q$  são os campos de difusão, fotovoltaico e de saturação, respectivamente.

A aproximação do primeiro harmônico espacial é razoável para os casos reais nos quais valem as condições (2.7.39). Tomando valores típicos para as grandezas envolvidas, verificamos que  $A(t)$ ,  $a(t) \lesssim 10^{-2} \ll 1$ , fazendo com que a condição para aproximação de primeiro harmônico espacial seja razoável.

A solução das Eqs.(2.7.40a) e (2.7.40b) é:

$$E_{\text{sc}}(t) = A_{\text{F}} e^{-t/\tau_+} + A_{\text{S}} e^{-i\varphi} e^{-t/\tau_-} + E_{\text{sc}}(\infty) \quad (2.7.50)$$

com

$$\frac{1}{\tau_{\pm}} = \frac{1}{2\tau_{\text{sc1}}} + \frac{1}{2\tau_{\text{sc2}}} \pm \sqrt{\left(\frac{1}{2\tau_{\text{sc1}}} - \frac{1}{2\tau_{\text{sc2}}}\right)^2 + \frac{\kappa_1}{\tau_{\text{sc1}}} \frac{\kappa_2}{\tau_{\text{sc2}}}} \quad (2.7.51)$$

$$E_{\text{sc}}(\infty) = -\left(\frac{1 - \kappa_2}{1 - \kappa_1 \kappa_2}\right) m_1 \kappa_1 (E_{\text{phv1}} - iE_{\text{D1}}) - \left(\frac{1 - \kappa_1}{1 - \kappa_1 \kappa_2}\right) m_2 \kappa_2 (E_{\text{phv2}} - iE_{\text{D2}}) \quad (2.7.52)$$

onde  $A_{\text{F}}$  e  $A_{\text{S}}$  são as amplitudes e  $\tau_+$ ,  $\tau_-$  os tempos de resposta das redes holográficas rápida e lenta, respectivamente e  $\varphi$  a diferença de fase entre as redes rápida e lenta.

## 2.8 Efeito Pockels

Efeito Pockels é um efeito eletroóptico através do qual o índice de refração do meio depende linearmente do campo elétrico. A descrição do efeito pode ser encontrada partindo inicialmente da equação de onda que define a propagação do campo elétrico da luz nos meios materiais, como na Eq.(2.7.1), no domínio das frequências espaciais.

$$(\underline{\epsilon} - n^2) \underline{\mathbf{E}}(\mathbf{k}) = 0 \quad (2.8.1)$$

onde  $n^2$  é o índice de refração do material e autovalor do tensor dielétrico para o campo elétrico da luz  $\underline{\epsilon}$ .

Multiplicando o lado esquerdo da Eq.(2.8.1) por  $\underline{\mathbf{D}}^*(\mathbf{k})$  e expressando a equação apenas em função do campo de deslocamento se tem a expressão que define o índice de



refração do material em função da orientação da polarização do campo da iluminação, característica de materiais birrefringentes.

$$\underline{\mathbf{D}}^*(\mathbf{k}) \underline{\epsilon}^{-1} \underline{\mathbf{D}}(\mathbf{k}) = n^{-2} \underline{D}^2(\mathbf{k}) \quad (2.8.2)$$

Um material eletroóptico têm seus parâmetros  $\underline{\epsilon}^{-1}$  e  $n^{-2}$  dependentes de um campo elétrico aplicado  $\mathbf{E}$ . O efeito eletroóptico linear têm seu efeito restrito apenas até o termo de primeira ordem de uma expansão em série de potências de  $\mathbf{E}$ .

$$\underline{\epsilon}^{-1} = \underline{\epsilon}_0^{-1} + \mathbf{r} \mathbf{E} \quad (2.8.3)$$

$$n^{-2} = n_0^{-2} - 2n_0^{-3} n_{1k} E_k = n_0^{-2} + \mathbf{r} \cdot \mathbf{E} \quad (2.8.4)$$

onde  $\mathbf{r}$  é um tensor de ordem 3, chamado de coeficiente eletroóptico linear e segue as mesmas propriedades de simetria do material e  $n_{1k}$  é o coeficiente de variação de índice em resposta à componente  $E_k$  do campo elétrico e é definido em razão da expansão em série de potências de  $n$ :

$$n = n_0 + n_{1k} E_k \quad (2.8.5)$$

Substituindo então as Eqs.(2.8.3) e (2.8.4) na Eq.(2.8.2),

$$\mathbf{n}_1 = -\frac{1}{2} n_0^{-3} \mathbf{r} \quad (2.8.6)$$

onde

$$\mathbf{r} = \frac{\underline{\mathbf{D}}^*(\mathbf{k}) \mathbf{r} \underline{\mathbf{D}}(\mathbf{k})}{\underline{D}^2(\mathbf{k})} \quad (2.8.7)$$

O efeito eletroóptico é o mecanismo presente nos materiais fotorrefrativos que relaciona o campo espacial de carga gerado em resposta à iluminação inomogênea, dado pela Eq.(2.7.38) com a modulação de índice de refração em volume, dado pela Eq.(2.8.5), que determina a difração de luz. Substituindo então a primeira equação na segunda,

$$n = n_0 - \frac{n_0^3 r E_0}{2} - \frac{1}{2} \frac{n_0^3 r}{2} \left[ E_{\text{sc}}(t) e^{iKx} + E_{\text{sc}}^*(t) e^{-iKx} \right] \quad (2.8.8)$$

e reconhecendo os termos envolvidos, o termo de modulação de índice de refração de origem no campo espacial de carga  $E_{sc}$ , temos o termo de modulação espacial de índice de refração.

$$n_1(t) = -\frac{n_0^3 r E_{sc}(t)}{2} \quad (2.8.9)$$

Então, substituindo a Eq.(2.8.9) na Eq.(2.7.29) para encontrar uma relação direta entre eficiência de difração e campo espacial de cargas,

$$\nu = \frac{\pi r n_0^3 d}{2\lambda \cos(\theta + \Delta\theta)} |E_{sc}(t)| \quad (2.8.10)$$

Assim, nos casos em que o ângulo de incidência do feixe de leitura do holograma gravado é o ângulo de Bragg ( $\Delta\theta = 0$ ) e  $\eta$  é suficientemente pequena, a expressão que define a eficiência de difração pode ser resumida a

$$\eta = \left( \frac{\pi r n_0^3 d}{2\lambda \cos \theta} \right)^2 |E_{sc}(t)|^2 \quad (2.8.11)$$

### 3 Métodos, resultados e discussões

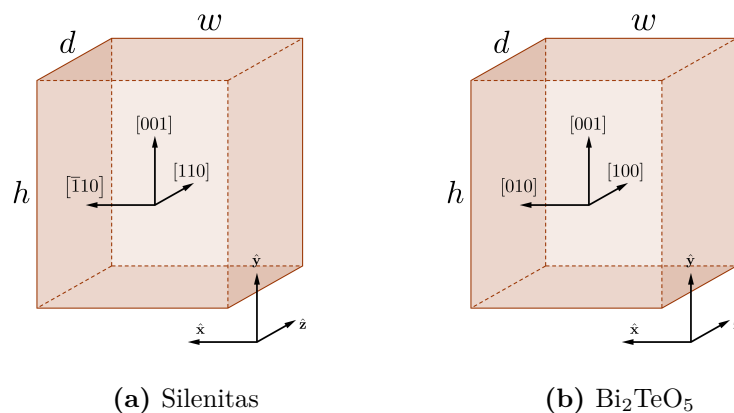
No capítulo anterior foi discutida a teoria essencial para a interpretar os fenômenos observados: modelos de transporte de carga por banda, atividade óptica, corrente fotovoltaica, difração por redes espessas e processo de registro holográfico. Neste capítulo é abordado os métodos e os procedimentos experimentais adotados para o estudo de corrente fotovoltaica e redes holográficas autofixantes, dados e resultados obtidos.

#### 3.1 Amostras

Foram feitas caracterizações de dois tipos de materiais fotorrefrativos: os da família das silenitas,  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  nominalmente puro,  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  nominalmente puro e dopado com Pb e o óxido de telúrio e bismuto,  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  nominalmente puro. As amostras utilizadas e suas dimensões estão listadas na Tab.3.1.1 e a orientação dos eixos das amostras estão representadas nas Figs.3.1.1.

**Tabela 3.1.1** – Dimensões dos cristais fotorrefrativos utilizados neste estudo.

Rótulo da amostra	Material	$w$ (mm)	$h$ (mm)	$d$ (mm)
LNb:Fe	$\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$	4.5	5.2	0.85
BTO-J40	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	6.0	5.4	2.0
BTO:Pb	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}\text{:Pb}$	4.4	4.5	1.8
BSO	$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	4.2	5.8	1.7
BTeO-1	$\text{Bi}_2\text{TeO}_5$	6.3	1.0	2.0
BTeO-2	$\text{Bi}_2\text{TeO}_5$	5.8	9.8	2.2



**Figura 3.1.1** – Representação esquemática da orientação das amostras utilizadas neste estudo; (a) as amostras da família das silenitas e (b) as amostras de óxido de telúrio e bismuto e a amostra de niobato de lítio. As dimensões de cada amostra estão listadas na Tab.3.1.1. As faces polidas são as faces perpendiculares ao eixo  $\hat{z}$ .

## 3.2 Silenitas

Nesta seção é apresentada a corrente fotovoltaica não linear que possui alguns cristais da família das silenitas,  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  nominalmente puro e  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  nominalmente puro e dopado com Pb. O modelo de dois centros fotoativos e um portador de carga foi capaz de descrever o efeito e valores numéricos dos parâmetros intrínsecos foram obtidos. Para melhor descrever o efeito foi sugerida a existência de um terceiro centro fotoativo.

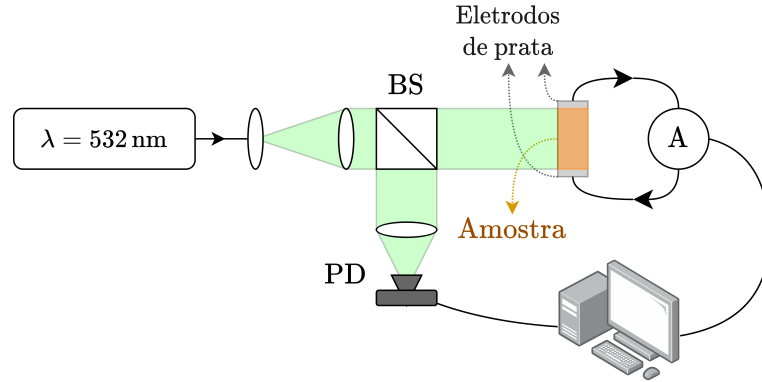
### 3.2.1 Medida direta de corrente fotovoltaica

A medida direta de corrente fotovoltaica foi feita nos cristais de silenita por um eletrômetro Keithley 610C, conectado às amostras por eletrodos formados com cola prata, conforme representação da Fig.3.2.1. Esse eletrômetro têm capacidade de medir com acurária de  $\pm 4\%$  correntes contínuas a partir de  $10^{-14}$  A. As amostras de silenita utilizadas foram: uma nominalmente pura de  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ , rotulada BTO-J40, uma dopada com chumbo, rotulada BTO-Pb e uma amostra nominalmente pura de  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , rotulada BSO. A amostra BTO-J40 foi crescida como descrito na Ref.[62]; com a semente orientada ao longo do eixo [110] (em vez de ao longo do eixo [001]) para evitar estrias de crescimento no caminho óptico, efeito deletério que prejudica a qualidade óptica do material. A amostra BTO-Pb foi crescida como descrito na Ref.[63].

A iluminação com  $\lambda = 532$  nm foi distribuída de maneira uniforme por toda a superfície do material. No início de cada sequência de medidas de corrente fotovoltaica as amostras estão relaxadas em equilíbrio no escuro por pelo menos um dia. A sequência de iluminação adotada foi início pela menor intensidade, aumento sequencial e final pela maior intensidade.

As ondas eletromagnéticas que permeiam o ambiente podem induzir correntes parasitas no circuito elétrico da Fig.3.2.1, por esta razão cuidados tiveram que ser tomados. Essas ondas têm origem bem diversa, desde as ondas de comunicação dos equipamentos eletrônicos até aquelas provocadas pelo atrito dos tecidos das roupas e das almofadas dos assentos. A ordem dessas correntes parasitárias pode chegar a um pico extremo de valor  $\sim 1$  mA com os eletrodos da amostra curto-circuitados, mas normalmente o valor médio é muito menor. Os materiais dessas amostras, as silenitas, possuem resistência elétrica  $\sim 10$  G $\Omega$ . Quando não estão curto-circuitados os terminais das amostras essas correntes parasitárias podem chegar a picos extremos de valores  $\sim$  pA. Os cuidados tomados foram: reforço no aterramento, uso de cabos e conexões com melhor isolamento, escolha de horários em que a perturbação é menor, afastamento do amperímetro e dos cabos de qualquer outro equipamento eletrônico, principalmente celulares e notebooks e evitar a movimentação corporal próximo ao equipamento.

O comportamento da corrente fotovoltaica  $I_{\text{phv}}$  das amostras de silenita foi com-



**Figura 3.2.1** – Representação esquemática da medida direta de corrente fotovoltaica. A amostra com eletrodos de cola de prata é ligada ao amperímetro em curto-circuito, iluminada com feixe laser de  $\lambda = 532$  nm expandido por um sistema de lentes e distribuído uniformemente por toda a superfície da amostra, com direção de incidência perpendicular à interface. Um divisor de feixe reflete uma fração da iluminação para monitoramento da intensidade sobre a amostra. A aquisição dos dados foi feita no estado estacionário, quando já não há mais variações com o tempo. As identificações, BS representa ‘divisor de feixe’ (*Beam-Splitter*) e PD representa ‘fotodetector’ (*PhotoDetector*).

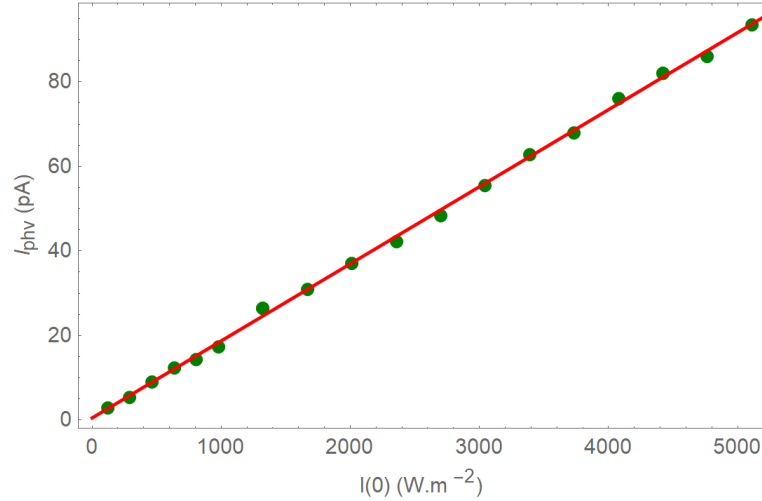
parado com o de uma amostra de  $\text{LiNbO}_3$  dopada com 0.015% de Fe (rotulada LNb:Fe), material fotorrefrativo e fotovoltaico bem conhecido. A medida na amostra LNb:Fe foi feita como na Fig.3.2.1 e os dados de  $I_{\text{phv}}$  em função de  $I(0)$ , a intensidade da luz dentro do material na posição  $z = 0$  mm, estão na Fig.3.2.2 para polarização da luz e direção da densidade de corrente orientados ao longo do eixo-c (eixo cristalino [001]). O comportamento linear dos dados é característico do material nesta faixa de intensidade de iluminação. Como o material é descrito pelo modelo de um centro fotoativo, com elétrons como os portadores de carga e não apresenta efeito fotocromico nesta faixa de iluminação,  $I_{\text{phv}}$  é descrito pela Eq.(2.6.2). Seguindo a nomenclatura da Fig.3.1.1b,  $I_{\text{phv}}$  para esta amostra é

$$I_{\text{phv}} = \kappa w (1 - e^{-\alpha d}) I(0) \quad (3.2.1)$$

O ajuste dos dados da Fig.3.2.2 com a Eq.(3.2.1), tomando a medida direta de  $\alpha = 730 \text{ m}^{-1}$  resultou em uma constante fotovoltaica  $\kappa_{\text{LNb}} = 8.76 \text{ pA.m.W}^{-1}$ .

### 3.2.2 Corrente fotovoltaica linear

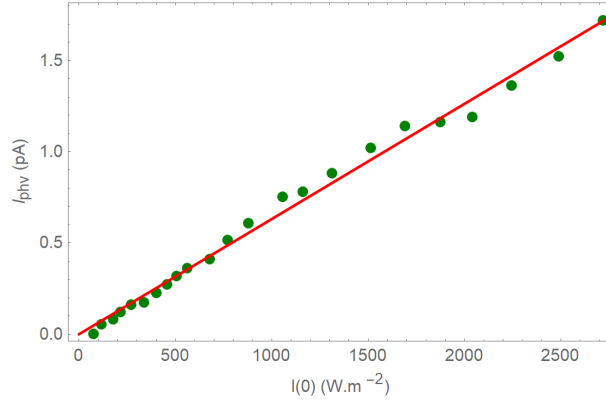
A corrente fotovoltaica da amostra BTO:Pb foi medida ao longo do eixo cristalino [001] com eletrodos sobre as faces que cortam o eixo  $\hat{y}$  e polarização da luz ao longo do mesmo eixo, o resultado destas medidas está apresentado na Fig.3.2.3, mostrando um comportamento linear. Deve ser considerada a predominância no efeito fotorrefrativo desse material de dois centros fotoativos e dois portadores de carga[20, 22, 64, 65], sendo a



**Figura 3.2.2** – Corrente fotovoltaica  $I_{\text{phv}}$  para a amostra LNb:Fe, medida ao longo do eixo-c (eixo [001]) em função da intensidade da luz incidente  $I(0)$ . A polarização da luz é linear e orientada ao longo do eixo-c. A linha contínua no gráfico é o melhor ajuste dos dados utilizando a Eq.(3.2.1), resultando em  $\kappa_{\text{LNb}} = 8.76 \text{ pA.m.W}^{-1}$ , tomando a medida direta de  $\alpha = 730 \text{ m}^{-1}$ .

Eq.(2.6.3) a descrição mais adequada para a corrente fotovoltaica no material. O material apresenta um evidente efeito fotocromico[4, 5, 47], entretanto a variação mais expressiva dos centros fotoativos é confinada às regiões mais baixas de iluminação  $I \lesssim 10^{-2} \text{ W.m}^{-2}$ [5]. Para as intensidades de iluminação da ordem das medidas apresentadas na Fig.3.2.3,  $I \sim 10 \text{ W.m}^{-2}$ , a densidade dos centros atinge um valor de saturação, sendo praticamente invariante com a intensidade da luz. Nessa região de intensidade o valor do coeficiente de absorção não é igual ao do material em equilíbrio no escuro, o material é mais opaco, mas por ser invariante pode ser descrito pelo modelo de dois centros e dois portadores de carga. Com a presente metodologia experimental a medida de  $I_{\text{phv}}$  em função unicamente da intensidade de iluminação não é possível determinar separadamente cada constante fotovoltaica do material,  $\kappa_{\text{v}}^{\text{e}}(0^\circ)$  e  $\kappa_{\text{v}}^{\text{h}}(0^\circ)$ , no entanto pelo comportamento linear do material podemos descrever a partir do modelo da Eq.(2.6.2) para estimar um valor de referência:  $\kappa_{\text{BTOpb}} \leq 0.197 \text{ pA.m.W}^{-1}$ , adotando  $\alpha = 723 \text{ m}^{-1}$ [5].

Materiais da família das silenitas não são considerados materiais fotovoltaicos apesar de apresentarem corrente fotovoltaica e isto ocorre em função da ordem de magnitude do efeito. Hologramas registrados em silenitas não são afetados por este efeito e são determinados pelas correntes de arraste e de difusão, bem como por campos elétricos externos aplicados sobre o material. Este valor de constante fotovoltaica encontrado, que representa o comportamento médio do material  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  dopado com Pb é quase duas ordens de grandeza menor do que a do  $\text{LiNbO}_3$ , material fotovoltaico bem conhecido, o que era esperado.



**Figura 3.2.3** – Corrente fotovoltaica  $I_{\text{phv}}$  em função da intensidade da luz  $I(0)$  medida ao longo do eixo cristalino  $[001]$  para a amostra BTO:Pb. A polarização da luz é linear e ao longo do mesmo eixo. A linha contínua no gráfico é o melhor ajuste dos dados utilizando a Eq.(2.6.2), resultando no valor de referência  $\kappa_{\text{BTO:Pb}} \leq 0.197 \text{ pA.m.W}^{-1}$ , adotando  $\alpha = 723 \text{ m}^{-1}$ [5].

### 3.2.3 Corrente fotovoltaica não linear

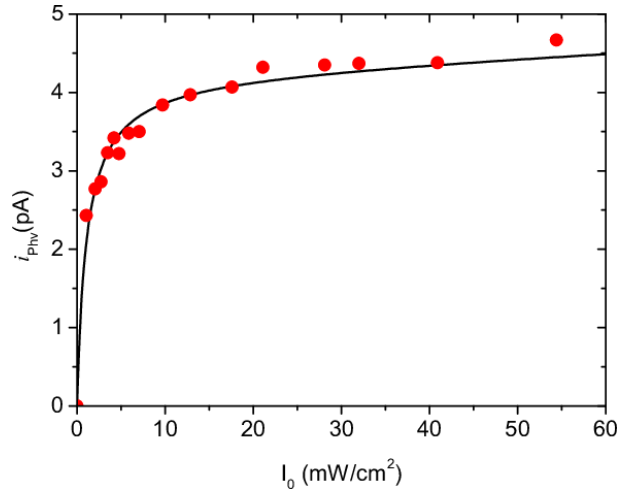
#### 3.2.3.1 Cálculo direto dos parâmetros intrínsecos

O resultado das medidas diretas de  $I_{\text{phv}}$  em função de  $I(0)$  da amostra BSO para direção da corrente e a polarização linear da luz orientados ao longo do eixo cristalino  $[001]$  estão no gráfico da Fig.3.2.4 e da amostra BTO-J40 para corrente e polarização ambos ao longo dos eixos  $[\bar{1}10]$ , representadas por (■) e ao longo do eixo  $[001]$ , representadas por (●) estão no gráfico da Fig.3.2.5. Os dados mostram evidente comportamento não linear de  $I_{\text{phv}}$  em função de  $I(0)$  para as amostras de  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  e de  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ , ambas nominalmente puras.

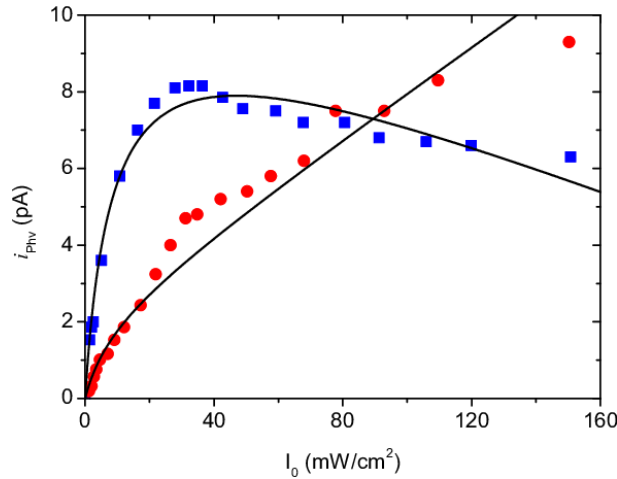
O ajuste dos dados das Figs.3.2.4 e 3.2.5 com as Eqs.(2.6.5a) e (2.6.5b) é complexo em razão do grande número de parâmetros intrínsecos do material. Dessa forma foi necessário deixar de considerar no ajuste dos dados os efeitos da atividade óptica ( $\varrho = 0$ ) e da variação da absorção ao longo da profundidade do material, que é um efeito relativamente fraco e sua desconsideração pode não introduzir grandes desvios ( $\alpha[I(z)] = \alpha[I(0)]$ ), este procedimento e os resultados dele obtidos foram publicados na Ref.[49]. Nesse procedimento, conforme descrito na publicação é feita inicialmente a consideração da ação que o efeito fotocromico causa sobre as medidas de  $I_{\text{phv}}$ . Um material fotocromico sofre variação de seu coeficiente de absorção mediante iluminação, então existe uma diferença  $\Delta\alpha$  entre o coeficiente do material em equilíbrio no escuro,  $\alpha(0)$  e o coeficiente com incidência de luz.

$$\Delta\alpha = \alpha - \alpha(0) \quad (3.2.2)$$

Esses materiais no escuro tem baixíssima ocupação de elétrons nos centros rasos e



**Figura 3.2.4** – Corrente fotovoltaica  $I_{phv}$  em função da intensidade da luz  $I(0)$  medida ao longo do eixo do cristalino [001] para a amostra BSO. A polarização da luz é linear e orientada ao longo do mesmo eixo. A linha contínua é um ajuste com a Eq.(3.2.5b) e os parâmetros calculados a partir dele estão organizados na Tabela 3.2.1. Figura retirada da Ref.[49].



**Figura 3.2.5** – Corrente fotovoltaica  $I_{phv}$  em função da intensidade da luz  $I(0)$  medida ao longo dos eixos  $[110]$ , representadas por (■) e ao longo do eixo [001], representadas por (●) para a amostra BTO-J40. A polarização da luz é linear e orientadas ao longo do mesmo eixo. As linhas contínuas são os ajustes com as Eqs.(3.2.5a) e (3.2.5b), respectivamente e os parâmetros calculados a partir deles estão organizados na Tabela 3.2.1. Figura retirada da Ref.[49].

neste caso a absorção no escuro é praticamente toda ela devida aos centros profundos e sob iluminação a densidade de centros profundos, que é maior do que a de centros rasos, permanece praticamente invariante, sendo a variação do coeficiente de absorção dada em razão apenas do centro raso[5], então

$$S_1 N_1^0 = \alpha(0) \quad (3.2.3a)$$

$$S_2 N_2^0 = \Delta\alpha \quad (3.2.3b)$$



Substituindo então as Eqs.(3.2.3) na Eq.(2.4.8),

$$\mathbf{J}_{\text{phv}} = \{\kappa_1 \alpha(0) + \kappa_2 [\alpha - \alpha(0)]\} e^{-\alpha z} I(0) \quad (3.2.4)$$

e integrando a densidade da Eq.(3.2.4) sobre toda a área da superfície dos eletrodos obtemos a corrente fotovoltaica.

$$I_{\text{phv}}^{[\bar{1}10]} = hd \left\{ \kappa_1^{[\bar{1}10]} \alpha(0) + \kappa_2^{[\bar{1}10]} [\alpha - \alpha(0)] \right\} \frac{1 - e^{-\alpha d}}{\alpha d} I(0) \quad (3.2.5a)$$

$$I_{\text{phv}}^{[001]} = wd \left\{ \kappa_1^{[001]} \alpha(0) + \kappa_2^{[001]} [\alpha - \alpha(0)] \right\} \frac{1 - e^{-\alpha d}}{\alpha d} I(0) \quad (3.2.5b)$$

As Eqs.(3.2.5) são não lineares em razão do coeficiente de absorção  $\alpha$ , dado pela Eq.(2.6.4). Através do ajuste dos dados com essas duas equações obtivemos as curvas das Figs.3.2.4 e 3.2.5. Para obter os parâmetros que caracterizam o material foi necessário ir um pouco além.

É possível formular expressões que permitem o cálculo direto dos coeficientes  $\kappa_1$  e  $\kappa_2$ . Considerando que o estado inicial das amostras, que estavam em equilíbrio no escuro, para as medidas de mais baixa intensidade  $\alpha \approx \alpha(0)$ . Considerando que  $I_{\text{phv}}(I = 0) = 0$ , a inclinação das curvas de ajuste dos dados para esta região das menores intensidades é

$$S_0 = \left. \frac{dI_{\text{phv}}}{dI} \right|_{I=0} = \lim_{I \rightarrow 0} \frac{I_{\text{phv}}}{I} \quad (3.2.6)$$

e considerando que  $\left. \frac{d\alpha}{dI} \right|_{I \rightarrow \infty} = 0$ , a inclinação das curvas de ajuste para as regiões de maiores intensidades,  $\alpha \approx \alpha(\infty)$  é

$$S_\infty = \left. \frac{dI_{\text{phv}}}{dI} \right|_{I \rightarrow \infty} = \lim_{I \rightarrow \infty} \frac{I_{\text{phv}}}{I} \quad (3.2.7)$$

As inclinações  $S_0$  e  $S_\infty$  são parâmetros simples de serem calculados. Partindo então das Eqs.(3.2.6) e (3.2.7) os parâmetros  $\kappa_1$  e  $\kappa_2$  são

$$\kappa_1^{[\bar{1}10]} = \frac{S_0^{[\bar{1}10]}}{h [1 - e^{-\alpha(0)d}]} \quad (3.2.8a)$$

$$\kappa_1^{[001]} = \frac{S_0^{[001]}}{w [1 - e^{-\alpha(0)d}]} \quad (3.2.8b)$$

$$\kappa_2^{[\bar{1}10]} = \frac{S_\infty^{[\bar{1}10]}}{h [1 - e^{-\alpha(\infty)d}]} \frac{\alpha(\infty)}{\alpha(\infty) - \alpha(0)} - \frac{S_0^{[\bar{1}10]}}{h [1 - e^{-\alpha(0)d}]} \frac{\alpha(0)}{\alpha(\infty) - \alpha(0)} \quad (3.2.9a)$$

$$\kappa_2^{[001]} = \frac{S_\infty^{[001]}}{w [1 - e^{-\alpha(\infty)d}]} \frac{\alpha(\infty)}{\alpha(\infty) - \alpha(0)} - \frac{S_0^{[001]}}{w [1 - e^{-\alpha(0)d}]} \frac{\alpha(0)}{\alpha(\infty) - \alpha(0)} \quad (3.2.9b)$$

A partir das curvas de ajuste foi possível determinar os valores de  $\kappa_1$  e  $\kappa_2$  para ambas as amostras, BSO e BTO-J40. Todos os parâmetros da amostra BSO estão na Tab.3.2.1. O restante dos parâmetros da amostra BTO-J40 precisam ser determinados de maneira única. Em razão do comportamento da corrente na direção  $[\bar{1}10]$  ser mais pronunciado e ser mais restritivo para um ajuste adequado dos dados o cálculo dos parâmetros foi feito a partir dele, cujos os dados estão representados por (■) na Fig.3.2.5. Tendo encontrado neste ajuste os valores dos parâmetros que caracterizam o material ele foi replicado para a outra direção. Os parâmetros encontrados estão listados na Tab.3.2.1. Todos estes resultados foram publicados na Ref.[49].

**Tabela 3.2.1** – Parâmetros intrínsecos obtidos pelo ajuste dos dados das Figs.3.2.4 e 3.2.5 com as Eqs.(3.2.5).

Parâmetro	Amostra			
	BTO-Pb	BSO	BTO-J40	
Polarização (ao longo do eixo)	[001]	[001]	$[\bar{1}10]$	[001]
$N_1$ ( $10^{25} \text{ m}^{-3}$ )	—	5.9	2.9	2.9 <sup>a</sup>
$N_2$ ( $10^{22} \text{ m}^{-3}$ )	—	2.65	19.4	19.4 <sup>a</sup>
$N_A$ ( $10^{24} \text{ m}^{-3}$ )	—	1.95	8.2	8.2 <sup>a</sup>
$\kappa_1$ ( $\text{pA.m.W}^{-1}$ )	0.197	7.74	0.68	2.89
$\kappa_2$ ( $\text{pA.m.W}^{-1}$ )	—	-0.85	-37.8	-6.66
$S_1\phi_1$ ( $10^{-22} \text{ m}^2$ )	—	1.31	3.38	3.38 <sup>a</sup>
$S_2\phi_2$ ( $10^{-21} \text{ m}^2$ )	—	64.2	7.1	7.1 <sup>a</sup>
$\beta_2$ ( $\text{s}^{-1}$ )	—	2.1	1.45	1.45 <sup>a</sup>
$r_1$ ( $10^{-16} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ )	—	1.72	0.73	0.73 <sup>a</sup>
$r_2$ ( $10^{-15} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ )	—	1.92	0.4	0.4 <sup>a</sup>
$\alpha_0$ ( $\text{m}^{-1}$ )	480[5]	160 <sup>b</sup>	360	
$\alpha_\infty$ ( $\text{m}^{-1}$ )	723[5]	470 <sup>b</sup>	700 <sup>b</sup>	

<sup>a</sup> Replicado do ajuste da coluna  $[\bar{1}10]$

<sup>b</sup> Medido diretamente

As densidades total dos centros envolvidos,  $N_{D1}$  e  $N_{D2}$  e a da carga não fotossensível  $N_A$ , embora são encontradas do ajuste os valores iniciais do ‘chute’ foram escolhidos da literatura. Obtivemos resultados razoáveis para os outros parâmetros, como é o caso das secções de choque para a emissão de fotoelétrons  $s = S\phi$ ,  $s_1$  e  $s_2$ , sendo o segundo muito maior do que o primeiro, em boa concordância com o efeito de escurecimento das amostras

sob iluminação. Quanto aos parâmetros  $\beta_2$  não resultaram em valores desprezíveis como esperado para os centros rasos de nossas amostras. Além disso os coeficientes fotovoltaicos  $\kappa_1$  e  $\kappa_2$  são sensivelmente diferentes para as correntes ao longo dos eixos  $[\bar{1}10]$  e  $[001]$  na amostra BTO-J40, como era esperado em virtude da natureza tensorial dos efeitos de direção de polarização fotovoltaica e de luz. É importante notar que  $s_1$  é da mesma ordem de magnitude para as amostras BSO e BTO-J40 enquanto  $s_2$  é diferente em quase uma ordem de magnitude, um fato que pode indicar mesma origem para os centros profundos de ambos os materiais (provavelmente aqueles presentes no nível de Fermi, cerca de 2.2 eV abaixo da parte inferior da banda de condução) enquanto os rasos podem aparentemente ter origem distinta.

Os valores de  $\kappa$  das amostras BSO e BTO-J40 são comparáveis e até maiores do que da LNb:Fe, sendo em particular o coeficiente da direção  $[\bar{1}10]$  de BTO-J40 cerca de  $5\times$  maior do que da amostra fotovoltaica na direção de maior corrente. O fato de o coeficiente fotovoltaico de uma amostra não fotovoltaica ser maior do que o de uma amostra fotovoltaica não é estranho[66, 67]. Um material fotorrefrativo fotovoltaico é aquele cujo o registro holográfico depende predominantemente do campo fotovoltaico em detrimento do campo de difusão, que é o caso de materiais de  $\text{LiNbO}_3$ . Como o campo fotovoltaico depende não apenas de  $\kappa$ , mas também da mobilidade dos portadores, da eficiência quântica, da constante de recombinação e da densidade média dos centros, são então muitas outras as variáveis que determinam a intensidade do campo e estas inclusive têm maior influência no valor do campo fotovoltaico, então basta que no material seja a combinação desses parâmetros que resulte em um alto valor do campo e não necessariamente que seja apenas  $\kappa$  alto.

### 3.2.3.2 Possível origem da não linearidade de $I_{\text{phv}}$ em silenitas

Na publicação que reporta a não linearidade de  $I_{\text{phv}}$  de silenitas, Ref.[49] foi mencionada a evidente diferença de comportamento entre o efeito fotocromico e efeito fotovoltaico e dela uma dúvida foi levantada sobre a origem de  $I_{\text{phv}}$  nesses materiais, se os 2 centros predominantes que determinam o modelo a ser adotado para descrever o material e também responsáveis pelo efeito fotocromico seriam ou não os mesmos responsáveis diretos pela origem do efeito fotovoltaico. Apesar de o modelo considerar implicitamente que a origem de ambos é a mesma e reproduzir bem o comportamento observado a conclusão final foi que de fato se tratam de origens distintas, os centros fotocromicos não são responsáveis pela geração da corrente. Nesta seção o ajuste dos dados de  $I_{\text{phv}}$  é feito por uma abordagem mais direta, considerando o que foi desconsiderado anteriormente, como os efeitos da atividade óptica e da variação da absorção ao longo da profundidade, sem tomar as aproximações tomadas anteriormente como origem do efeito fotocromico dada apenas pelo centro raso e conseqüentemente sem o uso da estratégia de ajuste. A

conclusão sobre a origem do efeito é reforçada pela abordagem direta e se torna mais evidente.

A intensidade da luz diminui ao longo do caminho percorrido dentro do material, conforme Eq.(2.5.1) e em decorrência dessa absorção da luz pelo caminho a absorção, que depende da intensidade da luz, também sofre variação ao longo da profundidade no material. O ajuste dos dados de  $I_{\text{phv}}$  em função de  $I(0)$  deve considerar essa variação e ser feito pelas Eqs.(2.6.5) e para isso é necessário conhecer antes a função  $I(z)$ . Adotando a definição de referencial adotada na Fig.3.1.1a a função têm a seguinte forma:

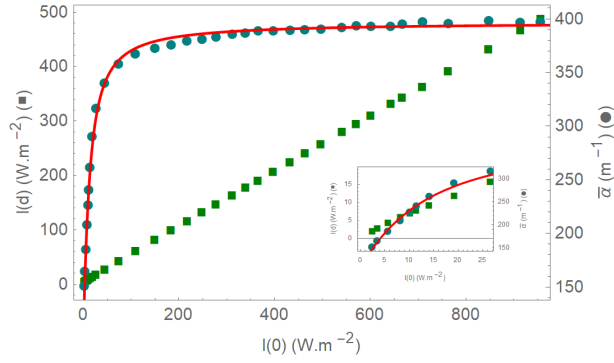
$$I_{\text{phv}}^{[\bar{1}10]} = Ahd \left[ \int_0^d dz \sin(2\rho z + 2\theta) \frac{\partial I(z)}{\partial z} \right] + Bh \left[ \int_0^d dz \sin(2\rho z + 2\theta) I(z) \right] \quad (3.2.10a)$$

$$I_{\text{phv}}^{[001]} = Awd \left[ \int_0^d dz \sin^2(\rho z + \theta) \frac{\partial I(z)}{\partial z} \right] + Bw \left[ \int_0^d dz \sin^2(\rho z + \theta) I(z) \right] \quad (3.2.10b)$$

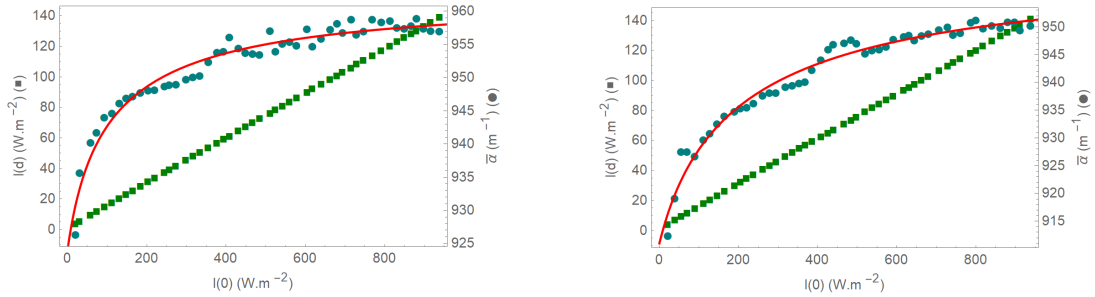
Foram feitas medidas diretas da intensidade transmitida pela amostra  $I(d)$  em função de  $I(0)$ , em faixa de intensidade de iluminação compatível com as medidas de  $I_{\text{phv}}$  para  $\lambda = 532 \text{ nm}$  e destas medidas foram calculados os coeficientes de absorção médio  $\bar{\alpha}$  para cada intensidade. A ordem das medidas foi sequencial ascendente pois uma vez o material iluminado por uma determinada intensidade o coeficiente de absorção aumenta e atinge rapidamente o equilíbrio e uma vez cessada a iluminação ou iluminado com intensidade menor não volta a ser mais transparente em um tempo curto. Os resultados das medidas de  $I(0)$  e  $\bar{\alpha}$  estão nos gráficos da Fig.3.2.6 para a amostra BSO e polarização ao longo do eixo  $[001]$  com  $\lambda = 532 \text{ nm}$  e nos gráficos das Figs.3.2.7 para a amostra BTO-J40 polarização ao longo dos eixos  $[\bar{1}10]$  e  $[001]$ . A curva contínua é o ajuste dos dados de  $\bar{\alpha}$  pela solução numérica da Eq.(2.5.1) com Eq.(2.6.4) e os parâmetros encontrados estão na Tab.3.2.2. O ajuste reproduz muito bem a tendência dos dados. Deste processo foram encontradas as funções  $I(z)$  necessárias para o ajuste dos dados de  $I_{\text{phv}}$ .

**Tabela 3.2.2** – Parâmetros do melhor ajuste dos dados de absorção induzida por luz pela solução numérica do conjunto de Eqs.(2.5.1) e (2.6.4) das amostras BSO e BTOJ40.

Parâmetro	Amostra		
	BSO	BTO-J40	
Polarização (ao longo do eixo)	$[001]$	$[\bar{1}10]$	$[001]$
$b_1 \text{ (m}^{-1}\text{)}$	$3.08 \times 10^7$	$1.70 \times 10^3$	$1.45 \times 10^3$
$c_1 \text{ (m}^{-2}\text{)}$	$6.11 \times 10^9$	$5.84 \times 10^5$	$4.68 \times 10^5$
$a_0 \text{ (W.m}^{-2}\text{)}$	$1.67 \times 10^6$	$-15.1$	$-17.9$
$b_0 \text{ (W.m}^{-3}\text{)}$	$6.20 \times 10^8$	$1.63 \times 10^4$	$2.48 \times 10^4$
$c_0 \text{ (W.m}^{-4}\text{)}$	$2.84 \times 10^{10}$	$1.08 \times 10^7$	$1.50 \times 10^7$



**Figura 3.2.6** – Medida de  $I(d)$  e de  $\bar{\alpha}$  em função de  $I(0)$  da amostra BSO. Os marcadores (■) representam as medidas de intensidade transmitida com escala dada pelo eixo esquerdo e os marcadores (●) representam o respectivo valor de coeficiente de absorção médio com escala à direita. A linha contínua é o melhor ajuste da solução numérica do conjunto de Eqs.(2.5.1) e (2.6.4).



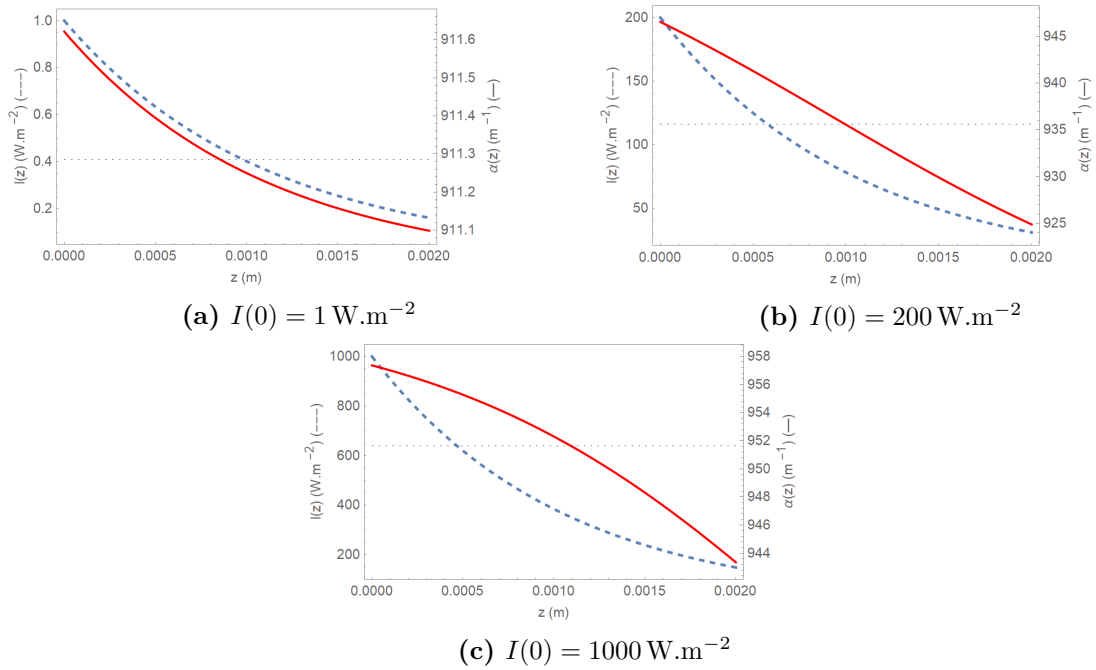
(a) Polarização linear paralela ao eixo  $[110]$

(b) Polarização linear paralela ao eixo  $[001]$

**Figura 3.2.7** – Medida de  $I(d)$  e de  $\bar{\alpha}$  em função de  $I(0)$  da amostra BTO-J40. Os marcadores (■) representam as medidas de intensidade transmitida com escala dada pelo eixo esquerdo e os marcadores (●) representam o respectivo valor de coeficiente de absorção médio com escala à direita. A linha contínua é o melhor ajuste da solução numérica do conjunto de Eqs.(2.5.1) e (2.6.4).

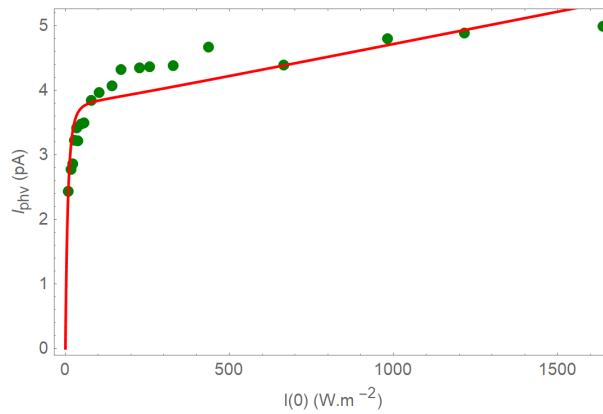
Para efeito de visualização da forma que assumem as funções  $I(z)$  e  $\alpha[I(z)]$ , foram feitos os gráficos nas Figs.3.2.8 delas a partir dos valores apresentados na Tab.3.2.2 para três valores de  $I(0)$ : 1, 200 e  $1000 \text{ W.m}^{-2}$ , para os parâmetros da amostra BTO-J40 de polarização ao longo do eixo  $[001]$ . A partir dos dados e da solução numérica fica evidente que o coeficiente de absorção sofre variação ao longo da profundidade no material, porém esta variação é pequena  $\sim 1\%$  e que a absorção é tanto maior quanto mais próxima a posição da face iluminada, como era o esperado, porém quanto maior a intensidade mais lenta a absorção diminui ao longo da profundidade do material. Esta observação pode justificar a hipótese predominante em teoria de fotorrefrativos de  $\alpha$  invariante ao longo da profundidade do material apesar da grande variação de intensidade, permitindo assim resolver analiticamente a Eq.(2.5.1) sem introdução de um desvio teórico relevante.

O conhecimento da forma como varia a função  $I(z)$  para cada caso permite ser feito os ajustes pelas Eqs.(3.2.10) dos dados de  $I_{\text{phv}}$  nas amostras BSO e BTO-J40, que estão nos gráficos das Figs.3.2.9 e 3.2.10. O problema é uma simples combinação linear

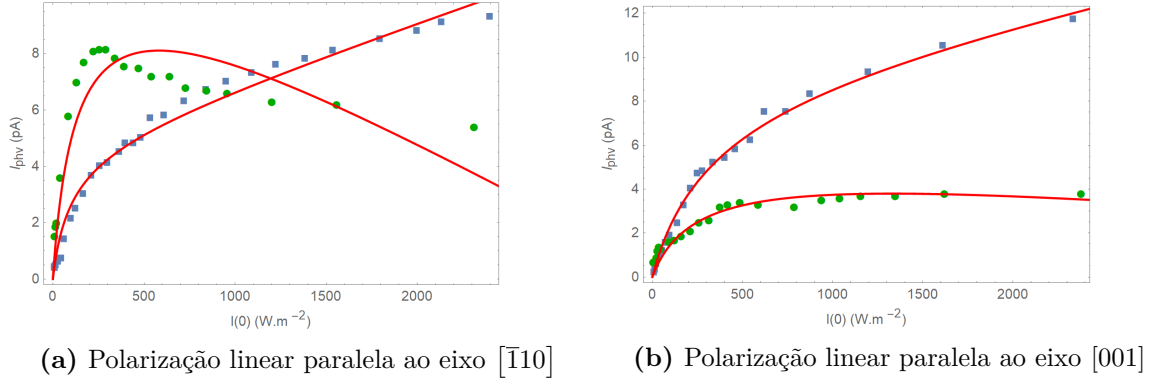


**Figura 3.2.8** – Projeção da intensidade da luz  $I(z)$  e do coeficiente de absorção  $\alpha[I(z)]$  para a amostra BTO-J40 ao longo de [001] para as intensidades incidentes: (a)  $I(0) = 1 \text{ W.m}^{-2}$ , (b)  $I(0) = 200 \text{ W.m}^{-2}$  e (c)  $I(0) = 1000 \text{ W.m}^{-2}$ . As linhas pontilhadas são os valores de  $\bar{\alpha}$ . As curvas foram obtidas a partir dos dados da Tab.3.2.2.

de duas funções conhecidas. Os parâmetros que melhor caracterizam a descrição de  $I_{\text{phv}}$  estão na Tab.3.2.3.



**Figura 3.2.9** – Corrente fotovoltaica  $I_{\text{phv}}$  em função da intensidade da luz  $I(0)$  para a amostra BSO. Os marcadores (●) representam as medidas de densidade de corrente e polarização da luz linear ao longo do eixo [001]. A linha contínua é o melhor ajuste com a Eq.(3.2.10b) e os parâmetros encontrados estão na Tab.3.2.3.



**Figura 3.2.10** – Corrente fotovoltaica  $I_{\text{phv}}$  em função da intensidade da luz  $I(0)$  para a amostra BTO-J40. Os marcadores (●) e (■) representam as medidas de densidade de corrente ao longo respectivamente dos eixos  $[\bar{1}10]$  e  $[001]$  com polarização da luz linear ao longo dos eixos (a)  $[\bar{1}10]$  e (b)  $[001]$ . As linhas contínuas são os melhores ajustes com as Eqs.(3.2.10) e os parâmetros encontrados estão na Tab.3.2.3.

**Tabela 3.2.3** – Parâmetros do melhor ajuste dos dados de  $I_{\text{phv}}$  pelas Eqs.(3.2.10) das amostras BSO e BTOJ40.

Parâmetro	Amostra				
	BSO	BTO-J40			
Direção da corrente	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 90^\circ$	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 90^\circ$	$\theta = 0^\circ$
Polarização (ao longo do eixo)	$[001]$	$[\bar{1}10]$	$[001]$	$[\bar{1}10]$	$[001]$
$A \left(10^{-7} \text{ V}^{-1}\right)$	7.21	11.3	1.35	-1.91	23.2
$B \left(10^{-7} \text{ V}^{-1}\right)$	4.87	21.7	2.59	-3.67	44.7
$B/A$	0.68	1.92	1.93	1.92	1.93

Os conjuntos de parâmetros fotovoltaicos da amostra BTO-J40, obtidos pelo ajuste de cada curva individualmente são diferentes um dos outros por até uma ordem de grandeza, este fato está bem distante da igualdade esperada entre eles. Apesar das diferenças a razão  $B/A$  permanece praticamente a mesma entre os dados da amostra BTO-J40, fato este transmite a consistência dessa forma de análise dos dados e que nos permite atribuir a discrepância dos valores absolutos à algum erro experimental não previsto ou cujos os cuidados foram insuficientes. Um cuidado que não tivemos foi o controle da temperatura da amostra. A variação da temperatura pode interferir deixando a amostra mais condutora ou mais resistente tornando-a mais ou menos permeável ao fluxo de carga e assim multiplicando ou dividindo o valor da corrente fotovoltaica enquanto a razão  $B/A$  permanece inalterada. Os efeitos da temperatura foram considerados nas equações da dinâmica de cargas de materiais semicondutores, Eqs.(2.1.5), entretanto não foi considerado seu efeito direto sobre a corrente fotovoltaica, descrita pelo tensor fotovoltaico  $\kappa_{ijk}$ , permanecendo ainda desconhecido como a temperatura influi neste tensor.

Alguns dos ajustes não reproduziram tão bem o comportamento dos dados, como é o caso do BSO e BTO-J40 para polarização e densidade de corrente ao longo de  $[\bar{1}10]$ ,

mesmo que a curva teórica seja uma combinação linear de outras duas funções conhecidas e por esta razão o método de regressão têm ponto único de convergência. Isto significa que o desvio não é causado por uma falha na execução da análise dos dados, mas talvez seja causado por uma insuficiência das hipóteses iniciais. Como mencionado pela publicação da Ref.[49] e anteriormente nesta seção, está evidente que o efeito fotovoltaico não compartilha da mesma origem do efeito fotocromico, este sim bem reproduzido pelo modelo de 2 centros e 1 portador, como mostrado anteriormente. Logo há de se complementar a descrição teórica para um bom ajuste dos dados. Neste sentido podemos sugerir a presença de um 3º centro fotoativo, que até poderia ser relevante no efeito fotocromico e seu efeito no ajuste de  $\bar{\alpha}$  refinar o resultado anterior, mas como o ajuste já reproduziu bem os dados sua ação no efeito fotocromico pode ser deixada de lado neste momento.

O centro fotovoltaico cuja a existência e relevância são sugeridos têm a mesma dinâmica de carga que os outros dois fotocromicos, conforme Eqs.(2.1.5).

$$\frac{\partial N_3^+}{\partial t} = N_3^0 \left( \frac{\phi_3 S_3 I}{\hbar \omega} + \beta_3 \right) - r_3 N_3^+ \mathcal{N} \quad (3.2.11)$$

Para resolver isoladamente a Eq.(3.2.11) no estado estacionário é necessário conhecer  $\mathcal{N}$ . Com objetivo de simplificar a análise podemos considerar por hipótese a variação linear de  $\mathcal{N}$  com a intensidade da luz[5].

$$\mathcal{N} = \mathcal{N}_0 + \mathcal{N}_1 I \quad (3.2.12)$$

Seguindo o desenvolvimento teórico como apresentado anteriormente, com a diferença de que neste caso a geração é dada apenas pelo centro fotovoltaico encontramos as expressões de  $I_{\text{phv}}$

$$I_{\text{phv}}^{[\bar{1}10]} = -h \int_0^d dz \frac{A_1 + A_2 I(z)}{A_3 + I(z)} \text{sen}(2\rho z + 2\theta) I(z) \quad (3.2.13a)$$

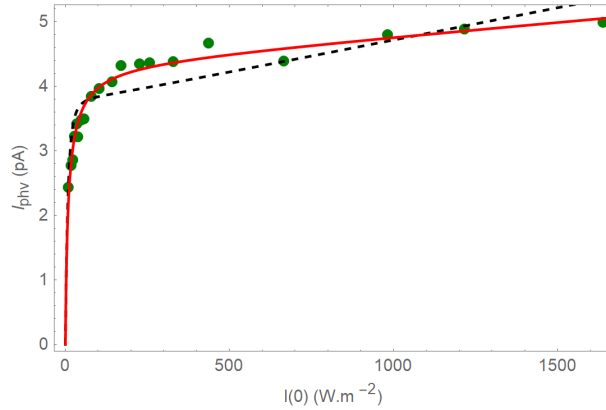
$$I_{\text{phv}}^{[001]} = -w \int_0^d dz \frac{A_1 + A_2 I(z)}{A_3 + I(z)} \text{sen}^2(\rho z + \theta) I(z) \quad (3.2.13b)$$



com as seguintes relações de parâmetros.

$$\begin{cases} A_1 = \frac{\kappa_3 S_3 r_3 N_3 \mathcal{N}_0}{\frac{\phi_3 S_3}{\hbar \omega} + r_3 \mathcal{N}_1} \\ A_2 = \frac{\kappa_3 S_3 r_3 N_3 \mathcal{N}_1}{\frac{\phi_3 S_3}{\hbar \omega} + r_3 \mathcal{N}_1} \\ A_3 = \frac{\beta_3 + r_3 \mathcal{N}_0}{\frac{\phi_3 S_3}{\hbar \omega} + r_3 \mathcal{N}_1} \end{cases} \quad (3.2.14)$$

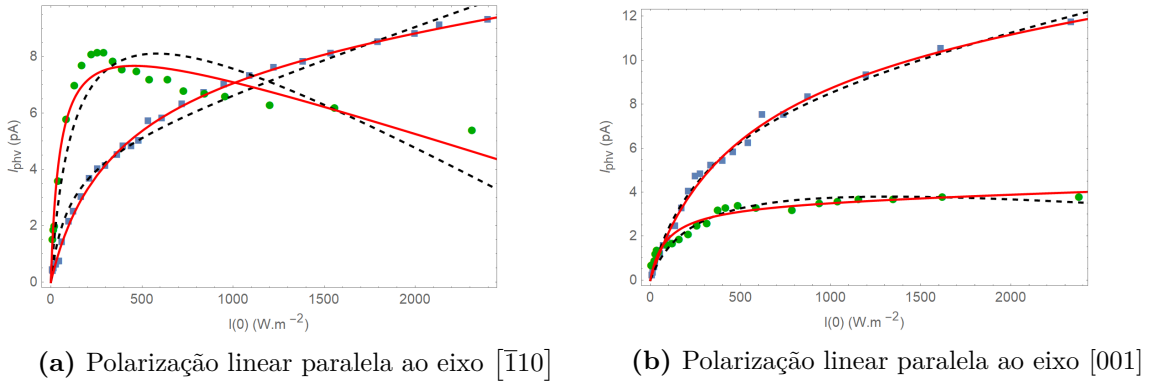
O resultado do ajuste de  $I_{\text{phv}}$  com as Eqs.(3.2.13) estão representados nas Figs.3.2.11 e 3.2.12 e os parâmetros obtidos estão listados na Tab.3.2.4. Os gráficos as linhas contínuas representam as descrições teóricas considerando a existência do centro fotovoltaico enquanto as linhas tracejadas representam as hipóteses anteriores, da existência de apenas dois centros. Nas figuras são evidentes as melhorias das descrições, sendo apenas o caso mais característico de BTO-J40 de corrente e polarização ao longo de  $[\bar{1}10]$  que ainda permaneceu um pouco distante das medidas experimentais, os demais foram muito bem descritos demonstrando a consistência da hipótese da existência de um centro fotovoltaico.



**Figura 3.2.11** – Corrente fotovoltaica  $I_{\text{phv}}$  em função da intensidade da luz  $I(0)$  para a amostra BSO. Os marcadores (●) representam as medidas de densidade de corrente e polarização da luz linear ao longo do eixo  $[001]$ . A linha contínua é o melhor ajuste com a Eq.(3.2.13b) e a linha tracejada com a Eq.(3.2.10b).

**Tabela 3.2.4** – Parâmetros do melhor ajuste dos dados de  $I_{\text{phv}}$  pelas Eqs.(3.2.13) das amostras BSO e BTOJ40.

Parâmetro	Amostra				
	BSO	BTO-J40			
Direção da corrente	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 90^\circ$	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 0^\circ$
Polarização (ao longo do eixo)	$[001]$	$[\bar{1}10]$	$[001]$	$[\bar{1}10]$	$[001]$
$A_1$ ( $10^{-7}10^{12}$ pA.m $^{-2}$ )	-27.2	-53.3	-7.95	2.00	-266
$A_2$ ( $10^{-10}$ V $^{-1}$ )	-4.43	37.2	-1.43	4.08	-65.2
$A_3$ (W.m $^{-2}$ )	6.88	15.45	151	27.1	128



**Figura 3.2.12** – Corrente fotovoltaica  $I_{\text{phv}}$  em função da intensidade da luz  $I(0)$  para a amostra BTO-J40. Os marcadores (●) e (■) representam as medidas de densidade de corrente ao longo respectivamente dos eixos  $[\bar{1}10]$  e  $[001]$  com polarização da luz linear ao longo dos eixos (a)  $[\bar{1}10]$  e (b)  $[001]$ . As linhas contínuas são os melhores ajustes com as Eqs.(3.2.13) e as linhas tracejadas com as Eqs.(3.2.10)

Apesar de considerar nesta última análise que a  $I_{\text{phv}}$  é dada exclusivamente pelo centro fotovoltaico não significa que o efeito direto sobre a corrente dos outros dois centros fotocromicos deveria ser desconsiderado, significa apenas que o efeito isolado do 3° já é suficiente para representar melhor o comportamento do que nas análises anteriores apresentadas aqui.

A interpretação nesta seção dos dados de  $I_{\text{phv}}$  não permite determinar individualmente cada parâmetro intrínseco do material, nem ao menos um, apenas combinações de parâmetros diferente de como foi feito na seção anterior. Entretanto esta interpretação sugere a insuficiência do modelo de 2 centros e 1 portador de carga para uma boa descrição do efeito fotovoltaico presente nesses materiais, sendo a existência de um 3° centro uma possibilidade que poderia completar ou tornar mais adequada a descrição.

### 3.2.4 Efeito da dopagem por chumbo em BTO

Tanto o  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  dopado com Pb quanto nominalmente puro exibem evidente absorção induzida por luz bem como efeitos fotovoltaicos. No entanto a não linearidade do efeito fotovoltaico está presente na amostra não dopada mas praticamente ausente na amostra dopada para a mesma intensidade de iluminação com  $\lambda = 532 \text{ nm}$ . Acredita-se que o íon de  $\text{Pb}^{2+}$  ocupa os sítios tetraédricos das silenitas[68] competindo com o defeito ( $\text{Bi}^{3+} + \text{h}^+$ ) presente em  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  nominalmente puro, alterando o mecanismo local de compensação de carga e sendo a provável razão da grande compensação elétron-buraco. Como mostrado aqui, a dopagem por Pb de alguma forma reduz dramaticamente a não linearidade fotovoltaica sem afetar significativamente os efeitos induzidos pela luz. É possível especular sobre a dopagem destruir de alguma forma a assimetria na distribuição espacial do sítio aceitador-doador do centro raso, tirando assim sua contribuição no processo fotovoltaico e ainda ser capaz de apresentar o efeito de absorção induzida pela luz.

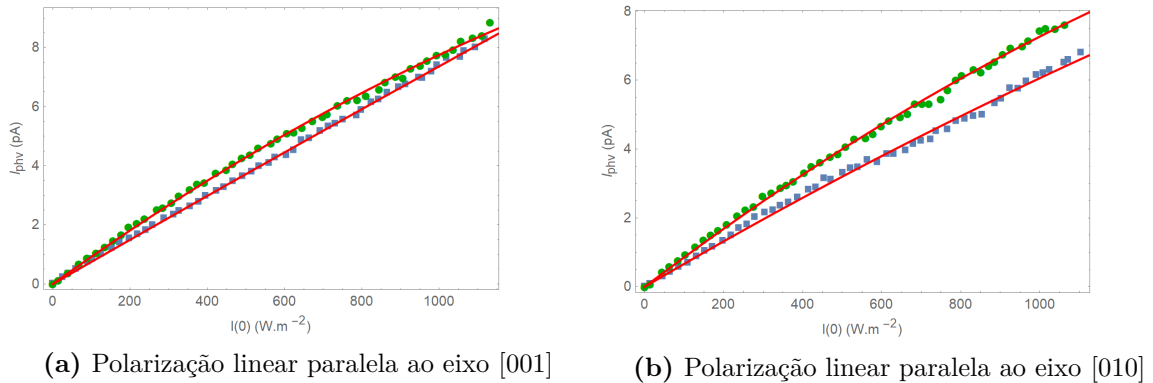
### 3.3 Bi<sub>2</sub>TeO<sub>5</sub>

Nesta seção é apresentada a corrente fotovoltaica que possui o cristal de Bi<sub>5</sub>TeO<sub>2</sub> nominalmente puro e valores numéricos de parâmetros intrínsecos foram obtidos. Foi sugerido que pelo menos um dos centros fotovoltaicos é responsável pela geração da corrente fotovoltaica. Também é apresentado o registro de redes holográficas voláteis rápida e lenta, registro de uma rede holográfica permanente e a dependência com a intensidade da luz.

Todas as medidas foram realizadas em amostras de Bi<sub>2</sub>TeO<sub>5</sub> opticamente uniformes, crescidas a partir de matéria-prima de alta pureza. O óxido de bismuto (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich, 99.999%) e o óxido de telúrio (TeO<sub>2</sub>, Sigma-Aldrich, 99.99%) foram misturados na razão molar de 1 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1.1 TeO<sub>2</sub> e pré-sintetizados por reação em estado sólido. Os cristais foram crescidos a partir de sementes orientadas ao longo da direção [001] por um método Czochralski modificado[69].

#### 3.3.1 Medida direta de corrente fotovoltaica

A medida direta de corrente fotovoltaica na amostra BTeO-01 foi feita por um eletrômetro Keithley modelo 6514 seguindo o mesmo procedimento experimental apresentado anteriormente na Fig.3.2.1, os cuidados também foram os mesmos. Os resultados estão nos gráficos das Figs.3.3.1.



**Figura 3.3.1** – Corrente fotovoltaica  $I_{phv}$  em função da intensidade da luz  $I(0)$  para a amostra BTeO-01. Os marcadores (●) e (■) representam as medidas de densidade de corrente ao longo respectivamente dos eixos [001] e [010] com polarização da luz linear e ao longo dos eixos (a) [001] e (b) [010]. As linhas contínuas são os melhores ajustes com as Eqs.(3.3.1) e os parâmetros encontrados estão na Tab.3.3.1.

Não é prevista para os materiais do grupo de simetria Aem2 corrente fotovoltaica ao longo do eixo [010] para luz polarizada linearmente e orientada ao longo dos eixos cristalinos, conforme tensor na Eq.(2.2.5). Entretanto a medida neste eixo gerou observação não desprezível (marcadores ■) e comparável ao da direção [001] (marcadores ●), que é prevista. Se não fosse comparável poderia ser atribuída à alguma forma de erro experi-

mental, como algum desvio de polarização ou algum desalinhamento dos eixos durante o corte do material. A razão desta observação não prevista ainda é desconhecida.

O resultado das medidas de  $I_{\text{phv}}$  mostra um comportamento aproximadamente linear com  $I(0)$  e conforme as definições nas Eqs.(2.4.8) e (2.4.9), toda não linearidade de  $I_{\text{phv}}$  está associada à variação da densidade dos centros fotoativos responsáveis pela geração da corrente. É conhecida a existência de efeito fotocromico em  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ [42] e também é conhecido que o material pode ser descrito pelo modelo de dois centros fotoativos e dois portadores de carga[70]. Em um modelo de dois centros fotoativos e dois portadores de carga, assim como no caso da amostra BTO:Pb não é possível determinar com apenas este tipo de medida ambas as constantes fotovoltaicas separadamente, cada uma representando o efeito causado por cada um dos centros, mas é possível estimar uma constante fotovoltaica de referência para futuras comparações, como se se tratasse de um caso em que fosse apenas um único centro o responsável por toda a corrente, o que neste momento ainda é uma possibilidade. A corrente fotovoltaica deste material é provavelmente de origem eletrônica.[55] Adotando então neste caso apenas a corrente dada pela Eq.(2.4.8) (tomando  $\kappa^h = 0$ ) e uma fraca variação dos centros fotovoltaicos dada pela Eq.(2.5.6a), temos:

$$I_{\text{phv}}^{[001]} = \kappa^{[001]} w \left[ \left(1 - e^{-\alpha d}\right) - \frac{A^{[001]}}{2} \left(1 - e^{-2\alpha d}\right) I(0) \right] I(0) \quad (3.3.1a)$$

$$I_{\text{phv}}^{[010]} = \kappa^{[010]} h \left[ \left(1 - e^{-\alpha d}\right) - \frac{A^{[010]}}{2} \left(1 - e^{-2\alpha d}\right) I(0) \right] I(0) \quad (3.3.1b)$$

Esta amostra foi estudada anteriormente e suas propriedades foram publicadas na Ref.[55] e desta referência foi adotada a estimativa  $\alpha \approx 150 \text{ m}^{-1}$ . Essa medida de coeficiente de absorção foi feita por luz de baixíssima intensidade de modo que o valor encontrado representa aproximadamente o valor da absorção da amostra no escuro, sem manifestar o efeito fotocromico. Portanto, neste sentido foi considerada nas Eqs.(3.3.1) a seguinte relação:

$$\alpha = S_1 N_1^0 (I = 0) \quad (3.3.2)$$

Os parâmetros do melhor ajuste com as Eqs.(3.3.1) dos dados das Figs.3.3.1 estão na Tab.3.3.1.

**Tabela 3.3.1** – Parâmetros do melhor ajuste dos dados de  $I_{\text{phv}}$  pelas Eqs.(3.3.1).

Parâmetro	Amostra			
	BTeO-01			
Direção da corrente	$\theta = 90^\circ$		$\theta = 0^\circ$	
Polarização (ao longo do eixo)	[010]	[001]	[010]	[001]
$\kappa$ (pA.m.W <sup>-1</sup> )	33.6	4.12	36.3	4.60
$A$ (10 <sup>-5</sup> m <sup>2</sup> .W <sup>-1</sup> )	19.2	11.5	20.1	2.21

Como resultado dos ajustes, observamos que a variação da densidade de centros fotoativos

$$\frac{N_1^0(I) - N_1^0(I = 0)}{N_1^0(I = 0)} = -AI \quad (3.3.3)$$

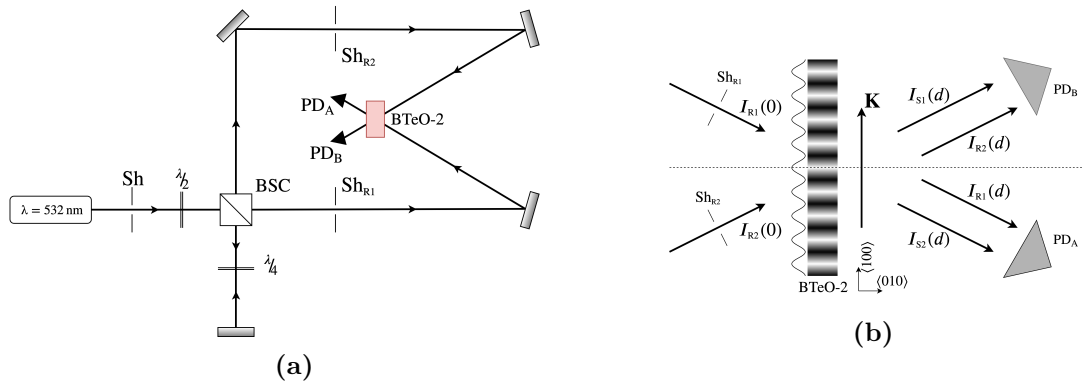
entre o valor atingido em resposta à iluminação e o valor de equilíbrio no escuro  $N_1^0(I = 0)$  chegou a um aumento de 20%. O coeficiente de absorção teve variação deste tipo de cerca de  $\frac{\alpha_{\text{ii}}}{\alpha} \sim 10\%$ [42]. As ordens dessas medidas comparativas são próximas e pode indicar que os centros predominantes na geração de corrente fotovoltaica e no efeito fotocromico são os mesmos; ainda não é possível afirmar que são mas também ainda não foi encontrado argumento exigindo considerar que são diferentes, assim como ocorreu no caso do ajuste dos dados da corrente fotovoltaica das silenitas.

### 3.3.2 Redes holográficas em Bi<sub>2</sub>TeO<sub>5</sub>

Foram feitos registros holográficos na amostra BTeO-2 por interferência de dois feixes não expandidos (incidência direta) de  $\lambda = 532$  nm, como mostram as ilustrações da montagem experimental nas Figs.3.3.2, polarizados paralelos ao plano de incidência (ao longo do plano xz), perpendicular ao eixo [001]. O vetor de onda do padrão de interferência  $\mathbf{K}$ ,  $K = 9.42 \mu\text{m}^{-1}$  foi alinhado paralelo ao eixo [010]. O registro foi feito à temperatura e atmosfera ambiente, durante 2 min (exceto quando for mencionado tempo diferente). Este procedimento e os resultados dele obtidos foram publicados na Ref.[70].

#### 3.3.2.1 Redes holográficas voláteis em Bi<sub>2</sub>TeO<sub>5</sub>

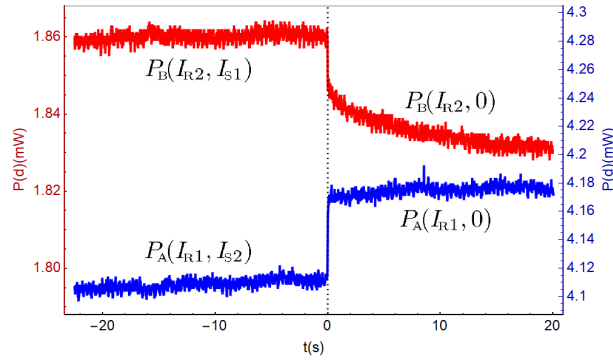
Nos cristais fotorrefrativos as redes holográficas são formadas pela modulação espacial do índice de refração. As redes holográficas formadas pela modulação espacial de índice de refração possuem a característica de não dissipar energia dos feixes, propriedade esta que pode ser observada na ausência do coeficiente de absorção na Eq.(2.7.30), ou seja, para a rede holográfica de índice de refração já registrada no material é indiferente se o material é idealmente transparente ou muito opaco. Os efeitos da absorção na rede



**Figura 3.3.2** – Ilustração da montagem experimental para registro holográfico na amostra BTeO-2 por interferência de dois feixes; Sh são os obturadores (*shutters*), BSC é o cubo divisor de feixe, PD são os fotodetetores,  $\lambda/2$  e  $\lambda/4$  são lâminas birrefringentes de meia-onda e de quarto de onda,  $I_R$  e  $I_S$  são as intensidades dos feixes transmitidos e difratados e  $\mathbf{K}$  é o vetor de onda da interferência entre os feixes  $R_1$  e  $R_2$ .

holográfica são observados no ato do registro sob iluminação, neste momento é evidente que a absorção têm papel relevante na qualidade do registro mas, uma vez o registro feito a difração por esta rede não depende desta propriedade. Portanto, como não há dissipação de energia pela rede seu papel se resume a transferir a energia de um dos feixes para o outro. A incidência dos dois feixes de registro sobre o material, como na Fig.3.3.2b geram como resposta quatro feixes, os dois transmitidos e os dois difratados pela rede. Feixes transmitidos por uma incidência e difratado pela outra percorrem o mesmo caminho óptico, sendo indistinguíveis a olho nu e desta forma observamos sempre dois feixes que atravessam o material como se não houvesse rede. Então, como existem dois feixes sobre o mesmo caminho óptico existe a interferência. Nas redes de índice de refração o feixe transmitido pode ser atenuado pelo difratado da outra incidência enquanto nas redes holográficas que surgem em virtude da modulação espacial da absorção do material não possuem essa propriedade, ambos os feixes transmitidos são intensificados pelo difratado do outro. A determinação da rede holográfica de índice na amostra BTeO-2, ao menos de forma predominante foi feito pelo acompanhamento do feixe transmitido com e sem difratado do outro e o resultado desta medida está na Fig.3.3.3. Esta figura mostra a potência de luz total medida pelos fotodetetores PD representados na Fig.3.3.2a na transição entre o final do processo de registro holográfico ( $t < 0$  s) para a interrupção do feixe que difrata sobre essa direção ( $t > 0$  s). Para as condições descritas anteriormente[5], o fator de ganho, coeficiente que representa a troca de energia foi estimado em  $\Gamma \approx 10 \text{ m}^{-1}$ .

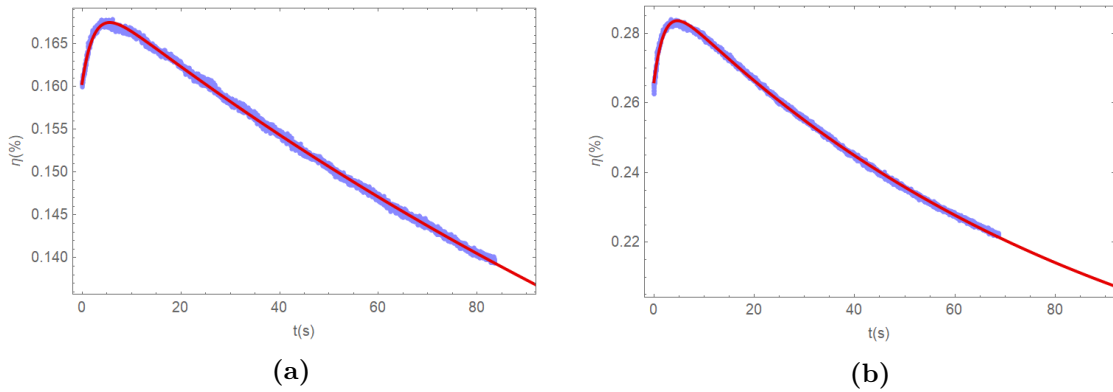
Foram registrados hologramas para várias intensidades totais de registro,  $I(0) = I_{R1}(0) + I_{R2}(0)$  e apagados sob iluminação uniforme com intensidade fixa  $I_{R1}(0) \approx 0.17 \text{ KW.m}^{-2}$ . A evolução temporal da eficiência de difração,  $\eta(t)$  desse apagamento foi acompanhada, calculada pela Eq.(3.3.4), que representa a definição de  $\eta$  na Eq.(2.7.30) mas seguindo notação das Figs.3.3.2. Nas Figs.3.3.4 são mostrados os dados das medidas de  $\eta(t)$  para duas intensidades de registro do holograma de comportamento



**Figura 3.3.3** – Troca de energia entre os feixes de gravação do holograma na amostra BTeO-2;  $P_A$  e  $P_B$  são os valores de potência de luz medidos respectivamente pelos fotodetetores  $PD_A$  e  $PD_B$ . A linha vertical pontilhada em  $t = 0$ s indica o momento ao final do registro de um holograma quando o feixe que difrata luz na direção do fotodetector é bloqueado. A intensidade total de luz incidente é  $I(0) = 0.4 \text{ KW.m}^{-2}$  com razão entre feixes  $I_{R1}(0)/I_{R2}(0) \approx 2$ .

típico:  $9.7$  e  $23.1 \text{ KW.m}^{-2}$  com relação de intensidade entre feixes  $I_{R1}(0)/I_{R2}(0) \approx 2$ . As curvas contínuas são os ajustes teóricos com as Eqs.(2.7.50) e (2.8.11) e os parâmetros obtidos estão organizados na Tab.3.3.2.

$$\eta = \frac{I_B}{I_A + I_B} \quad (3.3.4)$$



**Figura 3.3.4** – Evolução  $\eta(t)$  do apagamento das redes holográficas voláteis na amostra BTeO-2 por iluminação uniforme. O registro dos hologramas ocorreu sem aplicação de campo elétrico externo e com iluminação de  $\lambda = 532 \text{ nm}$  para duas intensidades totais: (a)  $I(0) = 9.7 \text{ KW.m}^{-2}$  e (b)  $I(0) = 23.1 \text{ KW.m}^{-2}$ , ambas com  $I_R^0/I_S^0 \approx 2$ .

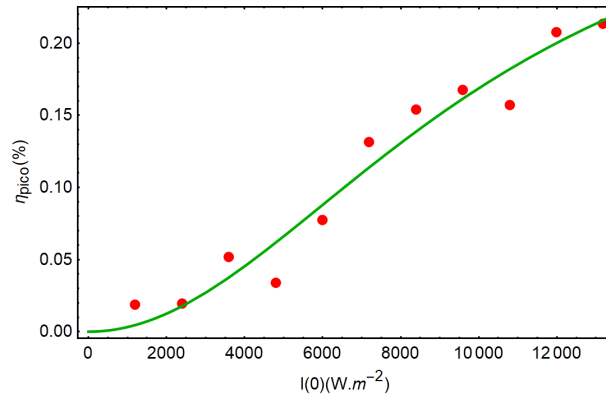
A eficiência de difração do apagamento holográfico da amostra BTeO-2 apresenta um comportamento de aumento nos instantes iniciais, que no caso de  $\varphi = \pi$  rad indica maior intensidade inicial da rede lenta do que da rede rápida para o tempo de registro escolhido, 2 min. Este efeito ocorre em razão da máxima defasagem entre as redes e isto gera uma compensação entre elas. Em um caso onde a rede que apaga mais rapidamente fosse inicialmente mais intensa, haveria em algum momento amplitudes iguais entre as

**Tabela 3.3.2** – Parâmetros do ajuste dos apagamentos holográficos apresentados nas Figs.3.3.4.

$I(0) = 9.7 \text{ KW.m}^{-2}$		$I(0) = 23.1 \text{ KW.m}^{-2}$	
$A_F = 0.18 \text{ V.m}^1$	$A_S = 3.13 \text{ V.m}^1$	$A_F = 0.39 \text{ V.m}^1$	$A_S = 3.64 \text{ V.m}^1$
$\tau_+ = 2.42 \text{ s}$	$\tau_- = 426.6 \text{ s}$	$\tau_+ = 2.06 \text{ s}$	$\tau_- = 175.3 \text{ s}$
$\varphi = \pi \text{ rad}$		$\varphi = \pi \text{ rad}$	

duas redes e, com máxima defasagem, se compensariam completamente e haveria neste instante nenhuma difração ( $\eta = 0$ ), esta compensação completa não ocorreu nos registros desta amostra e os parâmetros encontrados representam esta condição.

As amplitudes  $A_F$  e  $A_S$  das redes encontradas pelo ajuste direto com as Eqs.(2.7.50) e (2.8.11) sofreram com ampla dispersão e não permitem reconhecer o padrão de variação, isto ocorreu pelo registro não estabilizado. Pela falta de estabilização o tempo de registro 2 min foi escolhido por ser um valor ótimo entre a máxima intensidade com mínima perturbação ambiental sobre o laboratório. Por esta razão a amplitude total da rede no início do apagamento não é o valor máximo absoluto que seria encontrado para a intensidade da iluminação em cada registro, mas são as amplitudes máximas possíveis de se obter para esta condição experimental. O pico das curvas de  $\eta(t)$  do apagamento holográfico são dados com baixa dispersão e são apresentados no gráfico da Fig.3.3.5. Nesse ponto a rede rápida, que já é uma ordem de grandeza menor do que a rede lenta, sofreu redução de quase 90% pelo apagamento enquanto a rede lenta sofreu no máximo cerca de 3% de redução pelo apagamento. Ou seja, o valor de pico de difração do apagamento é aproximadamente o valor de eficiência de difração inicial dado exclusivamente pela rede lenta. Conforme a Eq.(2.8.11), o pico de difração é

**Figura 3.3.5** – Eficiência de difração  $\eta_{\text{pico}}$  da componente lenta do holograma função de  $I(0)$ , para  $K = 9.42 \mu\text{m}^{-1}$ . A curva contínua é o melhor ajuste com a Eq.(3.3.5).

$$\eta_{\text{pico}} = \left( \frac{\pi r n_0^3 d}{2\lambda \cos \theta} \right)^2 |E_{\text{sc,s}}|^2 = \left( \frac{\pi r n_0^3 d}{2\lambda \cos \theta} \right)^2 \left[ \text{Re}^2(E_{\text{sc,s}}) + \text{Im}^2(E_{\text{sc,s}}) \right] \quad (3.3.5)$$



O fato observado de a rede mais lenta ser inicialmente mais intensa do que a rede mais rápida não é atribuído à falta de estabilização do registro. Na presença de perturbações externas, pequenas vibrações mecânicas constantes de baixa frequência do aparato óptico que alteram a relação de fase do padrão de interferência do registro, as redes sofrem interferência em seus registros e têm seus desempenhos prejudicados. Uma pequena alteração no caminho óptico, aumentando ou diminuindo, da ordem do comprimento de onda da luz é suficiente para prejudicar o registro, podendo apagar o holograma. Enquanto a rede rápida pode ser até completamente apagada pelas perturbações externas, mas como seu tempo de registro é curto pode voltar à condição anterior e a depender do material e da condição ambiental pode atingir a máxima eficiência sem necessidade de estabilização, a rede lenta sofre interferência e mesmo não sendo completamente apagada pelas perturbações também não têm velocidade suficiente para recuperar novamente o desempenho, tendo reduzido seu desempenho máximo quando comparado a um registro com estabilização da fase do padrão de interferência. Portanto, como o efeito da perturbação externa é muito fraco sobre a rede rápida e expressivo sobre a rede lenta, considerando apenas a perturbação esperaríamos observar a rede rápida mais intensa ao final de um registro do que a rede lenta, entretanto não é o que ocorre. Inicialmente a amplitude da rede lenta é  $10\times$  do que a da rede rápida, sendo esta então uma característica relevante do material, o material é muito mais eficiente gravando redes lentas do que redes rápidas.

A partir destes resultados o cálculo de parâmetros intrínsecos deve ser feito a partir das Eqs.(3.3.6), que representam as amplitudes do estado estacionário do registro holográfico podemos ver que a amplitude final de cada componente da rede depende dos termos que multiplicam os campos de difusão e fotovoltaico, a relação entre constantes de tempo de cada centro e das constantes de acoplamento.

$$\left(\frac{1}{\tau_-} - \frac{1}{\tau_+}\right) A_F = m_1 \kappa_1 \left(\frac{1}{\tau_-} \frac{1 - \kappa_2}{1 - \kappa_1 \kappa_2} - \frac{1}{\tau_{sc1}}\right) (E_{phv1} + \nu E_{D1}) + m_2 \kappa_2 \left(\frac{1}{\tau_-} \frac{1 - \kappa_1}{1 - \kappa_1 \kappa_2} - \frac{1}{\tau_{sc2}}\right) (E_{phv2} - \nu E_{D2}) \quad (3.3.6a)$$

$$\left(\frac{1}{\tau_-} - \frac{1}{\tau_+}\right) A_S e^{-\nu\varphi} = -m_1 \kappa_1 \left(\frac{1}{\tau_+} \frac{1 - \kappa_2}{1 - \kappa_1 \kappa_2} - \frac{1}{\tau_{sc1}}\right) (E_{phv1} + \nu E_{D1}) - m_2 \kappa_2 \left(\frac{1}{\tau_+} \frac{1 - \kappa_1}{1 - \kappa_1 \kappa_2} - \frac{1}{\tau_{sc2}}\right) (E_{phv2} - \nu E_{D2}) \quad (3.3.6b)$$

Assim como em casos anteriores, não é possível, partindo apenas deste experimento determinar independentemente as propriedades intrínsecas de cada centro fotoativo que participa do registro holográfico. Então, assim como nos casos anteriores podemos determinar valores médios de referência baseados na hipótese da participação de um único centro na formação da rede lenta. Isto pode ser feito tomando como mais lenta a rede

formada apenas pelo centro profundo,  $\tau_{sc2} > \tau_{sc1}$  e o fraco acoplamento do centro raso  $\kappa_1 \rightarrow 0$ . Aplicando estas hipóteses às Eqs.(3.3.6) encontramos:

$$E_{sc,s} = -m_2 \kappa_2 (E_{phv2} - \imath E_{D2}) \quad (3.3.7)$$

$$\text{Re}(E_{sc,s}) = -E_{phv2} \frac{1 + K^2 l_{s2}^2 \left(1 - \frac{N_{2,0}^+}{N_2}\right)}{\left(1 + K^2 l_{s2}^2\right)^2 + K^4 l_{s2}^4 \left(\frac{E_{phv2}}{E_{D2}} \frac{N_{2,0}^+}{N_2}\right)^2} \quad (3.3.8a)$$

$$\text{Im}(E_{sc,s}) = E_{D2} \frac{1 + K^2 l_{s2}^2 \left(1 + \frac{E_{phv2}^2}{E_{D2}^2} \frac{N_{2,0}^+}{N_2}\right)}{\left(1 + K^2 l_{s2}^2\right)^2 + K^4 l_{s2}^4 \left(\frac{E_{phv2}}{E_{D2}} \frac{N_{2,0}^+}{N_2}\right)^2} \quad (3.3.8b)$$

onde  $l_{s2}$  é o comprimento de blindagem de Debye para o centro raso[5].

$$K^2 l_{s2}^2 = \frac{E_{D2}}{E_{q2}} \quad (3.3.9)$$

Foi demonstrado anteriormente[70–74] que em razão do aumento de  $N^+$  sob ação da iluminação o comprimento de blindagem de Debye  $l_s$  sofre mudança em seu valor. É possível então reescrever a Eq.(3.3.9) como:

$$l_{s2} = F_2(I) l_{s02} \quad (3.3.10)$$

onde

$$I_{sat2} = \frac{\hbar \omega r_2 N_B}{\phi_2 S_2} \quad (3.3.11)$$

$$F_2^2(I) = \frac{N_B}{N_2} \frac{I_{sat2}}{I} \quad (3.3.12)$$

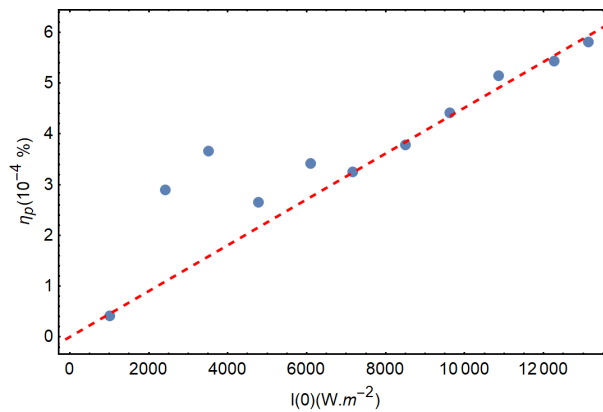
$$l_{s02}^2 = \frac{\varepsilon_0 \epsilon k_B T}{e^2} \frac{N_B - N_2}{N_B^2} \quad (3.3.13)$$

Do ajuste dos dados encontramos, adotando os parâmetros  $E_{phv2} = 10 \text{ KV.m}^{-1}$  e  $l_{s02} = 0.34 \mu\text{m}$  conforme reportado anteriormente[38, 43] para a mesma amostra BTeO-2 calculamos os parâmetros  $I_{sat2} = 240 \text{ W.m}^{-2}$  e  $N_2/N_B = 0.146$ .

### 3.3.2.2 Redes holográficas permanentes em BTeO

Após o registro holográfico e o apagamento da rede rápida, conforme descritos anteriormente o apagamento da rede holográfica residual foi feito por iluminação uniforme com  $I_{R1} \approx 17 \text{ KW.m}^{-2}$  por período de mais de 4 horas ininterruptas, garantindo assim o apagamento completo das redes que puderem ser apagadas por iluminação. Após o completo apagamento das redes fotossensíveis foi observada a presença de uma rede holográfica, menos eficiente comparada às redes apagadas anteriormente, mas resistente à iluminação uniforme, que não é apagada mesmo por longos períodos de intensa iluminação uniforme e por esta razão a rede não fotossensível pode ser dita permanente (as redes gravadas anteriormente são ditas voláteis pela capacidade do apagamento por iluminação ou por simples redistribuição natural das cargas com o tempo). Estas redes apesar de serem rotuladas permanentes são reversíveis sob aquecimento. Após cada registro a amostra foi aquecida a  $300^\circ\text{C}$ , com taxa de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  por 30 min. Aquecimento com temperaturas mais baixas não parecem apagar o registro nem ao menos enfraquecer a rede permanente.

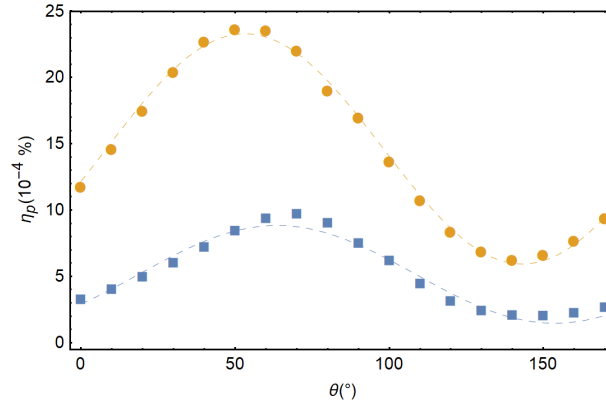
Com iluminação pelo feixe  $R_1$ , que é um dos feixes de gravação e assim está automaticamente na condição de máxima difração foi medida a eficiência de difração  $\eta_p$  da rede permanente em função da intensidade total de gravação dos hologramas voláteis  $I(0)$  e os resultados são mostrados na Fig.3.3.6. Em uma observação imediata dos dados apresentados, a ordem de  $\eta_p$  é  $10^3$  vezes menor do que a magnitude de  $\eta$  das redes fotossensíveis, portanto é seguro desconsiderar qualquer eventual acoplamento da rede permanente sobre as redes rápida e lenta.



**Figura 3.3.6** – Eficiência de difração  $\eta_p$  da rede holográfica permanente em função da intensidade total de gravação dos hologramas voláteis  $I(0)$ . A linha tracejada é apenas uma referência para os olhos.

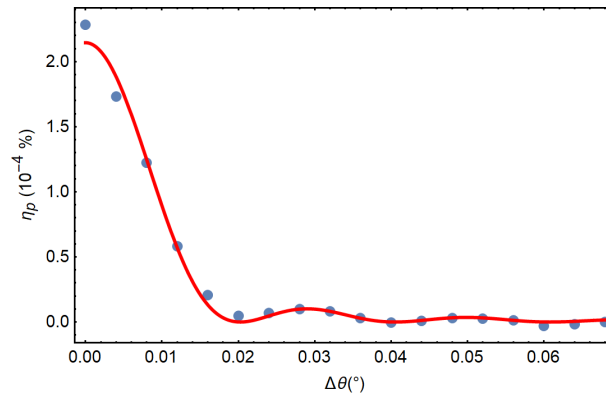
Foi medido  $\eta_p$  da rede permanente observada na amostra BTeO-2 para diferentes direções de polarização linear do feixe de leitura  $R_1$ , para o caso do registro sob intensidade total  $I(0) = 12.3 \text{ KW.m}^{-2}$  e dois intervalos de registro, 10 min e 20 min; os dados estão apresentados na Fig.3.3.7. Para variar o ângulo de polarização foi utilizada uma lâmina birrefringente  $\lambda/2$  de ordem zero específica para o comprimento de onda  $\lambda = 532 \text{ nm}$  para

garantir que a intensidade da luz seja constante ao longo de toda a medida. A observação mais imediata desta medida é a existência de uma polarização diferente da do registro com maior eficiência de difração, cerca de  $60-70^\circ$  em relação ao ângulo de registro.



**Figura 3.3.7** – Eficiência de difração  $\eta_p$  da rede permanente em função do ângulo de polarização linear  $\theta$  para intensidade de gravação  $I(0) = 12.3 \text{ KW.m}^{-2}$  e intervalos de registro 10 min (■) e 20 min (●). O ângulo com  $\theta = 0^\circ$  corresponde à polarização da luz ao longo eixo cristalino [001] (vertical, normal ao plano de incidência). A linha tracejada é apenas um guia para os olhos.

Foi medido  $\eta_p$  para incidência da iluminação em varios ângulos de desvio do ângulo de Bragg e estes dados são mostrados na Fig.3.3.8, onde a curva contínua é o melhor ajuste com a Eq.(2.7.30). A seletividade angular medida foi  $\sim 0.18 \text{ mrad}$  e a modulação de índice de refração que caracteriza a rede fixa é  $\Delta n = 1.12 \times 10^{-7}$ .



**Figura 3.3.8** – Eficiência de difração  $\eta_p$  da rede permanente em função do desvio angular  $\Delta\theta$ . A curva contínua é o melhor ajuste com a Eq.(2.7.30). Desse ajuste, calculamos a seletividade angular,  $\sim 0.18 \text{ mrad}$  e a modulação do índice de refração para a grade fixa  $\Delta n = 1.12 \times 10^{-7}$ .

O efeito que torna permanente este registro de modulação de índice de refração em  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  não deve ter origem na modulação espacial de centros fotoativos, que modulam o campo elétrico interno e por sua vez pelo efeito eletroóptico modula o índice de refração, ainda que esta rede holográfica não fotossensível possa ter surgido como ou seja uma consequência da presença de uma rede volátil no material, pois a modulação de centros é em sua própria natureza reversível. Ou seja, a modulação espacial de centros fotoativos

não pode ser a origem da modulação permanente de índice mas pode ou deve ser a causa cuja a consequência é a manifestação de um efeito ainda desconhecido e este é a origem da modulação da permanência da modulação de índice observada. Fixação de redes holográficas é um processo à parte do registro, que pode ou não ser executado. Neste processo o material é aquecido durante o registro ou após ele para induzir mobilidade aos íons  $H^+$  acrescentados ao material durante o crescimento, os íons se redistribuem para compensar a carga modulada e após o resfriamento os íons se tornam imóveis, tornando fixa a rede cuja a modulação é devida às cargas iônicas. Este processo de fixação exige o aquecimento e o resfriamento, não sendo possível em uma temperatura única. Em razão da existência de uma rede permanente que dispensa este processo de fixação à parte podemos chamar este processo de “autofixação”. A primeira hipótese da origem da autofixação das redes em  $Bi_2TeO_5$  é de modulação espacial de carga iônica, cujo o processo de redistribuição ocorreria à temperatura ambiente[39]. Entretanto essa condição da forma como foi sugerida não difere da redistribuição à temperatura ambiente de elétrons ou buracos e caso realmente existam íons móveis à temperatura ambiente no material, sua redistribuição é reversível; da mesma maneira que os íons seriam livres para se moverem pelo material e assim modular o campo elétrico interno seriam livres para se redistribuírem de maneira uniforme e apagar a rede sob iluminação mais mais intensa.

A hipótese da origem da autofixação que neste momento nos parece mais plausível é a da manifestação do efeito ferroelétrico[41], cujo o campo de polarização espontâneo permanente seja comparável ao campo elétrico da modulação. Neste caso a autofixação ocorre primeiramente pelo registro do campo espacial de carga, este campo excitaria localmente a polarização permanente do efeito ferroelétrico, seguindo a mesma modulação espacial e gerando assim um campo de polarização permanente modulado espacialmente. Este tipo de modulação é necessariamente insensível e não se degrada com iluminação uniforme. A diferença deste tipo de modulação espacial de campo elétrico para a modulação volátil registrada pela interferência de duas ondas planas é a forma da modulação; enquanto mantém o período a modulação volátil é senoidal enquanto a modulação permanente sugerida aqui têm variação discreta assumindo apenas três possíveis valores, ou nulo ou possui o valor da polarização espontânea para um ou para o outro sentido. As regiões de polarização espontânea nula ocorrem onde o campo espacial de carga não atinge certo valor mínimo para excitar a polarização espontânea permanente, sendo mais curtas para os campos de carga mais intensos e mais longas para os campos mais fracos. Portanto campos de carga com máximo abaixo deste certo valor mínimo pode não gerar qualquer rede permanente. Polarizações espontâneas voltam ao valor nulo quando aquecidas, sendo esta a única forma de apagamento deste tipo de rede.

## 4 Conclusões

Neste trabalho foram observadas e caracterizadas as correntes fotovoltaicas não lineares que possuem alguns materiais da família das silenitas,  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  nominalmente puro e  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  nominalmente puro e dopado com Pb. O efeito foi bem descrito pelo modelo de dois centros fotoativos e um portador de carga, foram calculados valores numéricos dos parâmetros intrínsecos e foi sugerida a existência de um terceiro centro fotoativo. Também foram observadas a corrente fotovoltaica que possui o cristal de  $\text{Bi}_5\text{TeO}_2$  nominalmente puro, calculados valores numéricos de parâmetros intrínsecos e sugerido que pelo menos um dos centros fotovoltaicos é responsável pela geração da corrente fotovoltaica. Também é apresentado nesse material o registro de redes holográficas voláteis rápida e lenta, registro de uma rede holográfica permanente, a dependência com a intensidade da luz e um possível mecanismo de autofixação que merece mais estudos. Nesta seção foram elencados os principais resultados obtidos neste estudo.

### 4.1 Silenitas

Um dos principais objetivos deste estudo foi apresentar a corrente fotovoltaica não linear observada em alguns cristais de silenita, sugerindo o modelo de dois centros fotoativos e um portador de carga para descrever esse comportamento, que descreve adequadamente a corrente e encontramos estimativas razoáveis para os parâmetros intrínsecos do material. Mostramos que os materiais, apesar de apresentarem efeito de corrente fotovoltaica, como o esperado para materiais não centrossimétricos, são muito menos intensos do que materiais tipicamente fotovoltaicos como  $\text{LiNbO}_3$ , cujo o modelo de gravação holográfica é fortemente influenciado por este efeito, predominando em seu fluxo de portadores livres. Também consideramos que o efeito em  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  da dopagem por Pb aparentemente destrói o ambiente assimétrico doador-aceitador no nível dos centros rasos, mas não no nível dos centros profundos, sem interferência sensível no efeito de absorção induzida pela luz, um fato que merece mais estudos. Também mostramos por uma análise detalhada que a corrente fotovoltaica ocorre predominantemente por pelo menos um centro fotovoltaico que não é um dos dois centros do modelo e que participam do efeito fotocromico; em silenitas efeito fotocromico e efeito fotovoltaico não compartilham centros fotoativos e têm relação direta.

## 4.2 $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$

Neste estudo foi confirmada corrente fotovoltaica em  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  nominalmente puro para ambas as direções [001] e [010], reportado anteriormente apenas para esta última[43]. Foi observada uma componente não linear na dependência da corrente fotovoltaica com a intensidade da iluminação em razão da relevância no efeito da variação da densidade de centros fotoativos e os coeficientes fotovoltaicos foram obtidos com diferença aproximada de 8 vezes entre as direções de corrente medida, sendo [010] a maior e o efeito da polarização sobre a constante fotovoltaica é aproximadamente de 10%, sendo maior para a polarização orientada ao longo de [001]. É possível sugerir por estes resultados que os centros fotoativos são os mesmos centros fotovoltaicos.

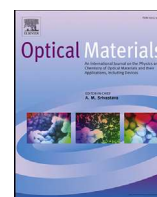
Este estudo mostra que os cristais fotorrefrativos de  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  nominalmente puros apresentam redes holográficas geradas pela modulação espacial de índice de refração e a existência de uma rede permanente. Foram observadas a presença de quatro redes holográficas em um único registro: redes voláteis rápida, lenta e uma residual muito lenta, esta cujo o apagamento foi feito por iluminação uniforme relativamente intensa e por um tempo longo de exposição e uma rede resistente à iluminação, não fotossensível, chamada portanto de permanente. O modelo de dois centros fotoativos e dois portadores de carga foi adotado para descrever o comportamento do apagamento das redes rápida e lenta. Durante o apagamento foi possível observar que a magnitude da rede rápida é maior do que a da rede lenta, através tanto do ajuste dos dados quanto do comportamento qualitativo da curva. A magnitude da rede lenta aumenta com a intensidade da luz e isto é devido à variação dos centros rasos preenchidos, sendo esvaziados com a intensidade da luz. Os resultados mostram que há defasagem entre as redes rápida e lenta de exatamente meio período, sendo esta uma característica de redes formadas tanto por elétrons quanto por buracos[5]. A eficiência de difração da rede holográfica permanente varia com a intensidade assim como varia a da rede lenta, mas de forma distinta, enquanto a primeira parece claro que têm variação linear a última têm variação mais complexa, conforme a teoria apresentada. Enquanto ainda for desconhecida a razão que gera a “autofixação” da rede permanente não é possível apontar o motivo da distinção dessa dependência com a intensidade da luz, mesmo que a rede permanente tenha surgido em resposta à rede volátil, mas um possível autofixante foi sugerido para orientar e motivar futuros estudos.

A boa caracterização deste tipo de material pode contribuir para o surgimento de novos materiais, com respostas mais intensas dessas redes holográficas permanentes e posterior aplicação tecnológica na fabricação de dispositivos ópticos mais eficientes, como filtros holográficos espaciais de luz e polarizadores.

## Publicações referentes ao trabalho

Durante o desenvolvimento deste projeto foram publicados os resultados aqui reportados. Os resultados do estudo sobre o efeito fotovoltaico não linear em silenitas foram publicados no periódico *Optical Materials*, volume 66, páginas 72–78 (2017). Os resultados do estudo sobre efeito fotovoltaico em  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  foram publicados no periódico *Optical Materials*, volume 94, páginas 398–402 (2019). Os resultados do estudo sobre redes holográficas voláteis e permanentes em  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  foram publicados no periódico *Applied Optics*, volume 59, páginas 2248–2253 (2020). Esses periódicos possuem circulação internacional e são dedicados às áreas da física. Abaixo estão as primeiras páginas de cada publicação.





# Nonlinear photovoltaic effect in Sillenite photorefractive crystals



Ivan de Oliveira<sup>a,\*</sup>, Danilo Augusto Capovilla<sup>a</sup>, André L. Moura<sup>b</sup>, Varese S. Timóteo<sup>a</sup>, Jesiel F. Carvalho<sup>c</sup>, Jaime Frejlich<sup>d</sup>

<sup>a</sup> GOMNI-Grupo de Óptica e Modelagem Numérica, Faculdade de Tecnologia/UNICAMP, Limeira, SP, Brazil

<sup>b</sup> Universidade Federal de Alagoas, Arapiraca, AL, Brazil

<sup>c</sup> Instituto de Física Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO, Brazil

<sup>d</sup> Instituto de Física "Gleb Wataghin"/UNICAMP, Campinas, Brazil

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 14 November 2016

Received in revised form

26 December 2016

Accepted 13 January 2017

Available online 31 January 2017

### Keywords:

Photorefractive materials

Nonlinear optical materials

Photovoltaic

## ABSTRACT

We report on the presence of photovoltaic effect in some Sillenite photorefractive crystals and compare their behavior with that of the well known photovoltaic  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  crystal. Nonlinear photovoltaic behavior of these Sillenites are also reported here for the first time and explained by the presence of shallow along with deep photovoltaic centers.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Photorefractive materials exhibit photoconductivity and electro-optic effects that allow them to record a pattern of light as a volume modulation of their index of refraction thus allowing the recorded pattern of light to be recovered by the diffraction of a probe reading beam [1].

Among the photorefractive crystals, Sillenites ( $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  with  $\text{M} \equiv \text{Si}, \text{Ge}$  and  $\text{Ti}$ ) are specially interesting because of their anisotropic diffraction [2] and fast response in the visible spectral range that make them useful for many applications such as signal and image processing, dynamic phase conjugation, and volume-holographic storage [3,4]. These materials have been used in many interferometric applications [5–9].

$\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  and materials belonging to the Perovskite family do exhibit photovoltaic properties, that is to say, they produce a voltage difference (and associated electric current in a closed loop circuit) under the action of light of appropriate wavelength [10]. Photovoltaic properties have been also reported [11–13] in some crystals of the Sillenite family and for other photorefractive materials [14,15]. This effect is believed to be due to some non-symmetric distribution of donors and acceptors in the crystal that

results in a preferential migration direction of photoexcited charge carriers. Photovoltaic effect has interesting practical applications and is an active research subject.

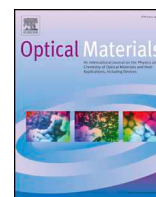
In this work we report photovoltaic and nonlinear photovoltaic effects in some photorefractive doped and undoped Sillenite  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  crystals with  $\text{M} \equiv \text{Si}$  and  $\text{Ti}$ . Nonlinear photovoltaic effects have been also reported in Fe-doped [16] and undoped  $\text{LiNbO}_3$  [17] but for much higher light irradiances than here reported for Sillenites. Cudney et al. [18] first proposed a Two Photovoltaic Center model to explain the light intensity dependence of photovoltaic effect on  $\text{BaTiO}_3$  crystals and Jermann et al. [19] further developed this model to explain quantitatively their results on  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ . Later on Carnicero et al. [20] also explained the nonlinear photovoltaic effect in  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  in terms of this Two-Center model with  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  the primary center and  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}/\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$  the secondary center. Such a nonlinear behavior in Sillenites instead, has never been reported before.

## 2. Theoretical model

Glass et al. [10] showed that it is possible to produce stationary electric currents in  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  crystals when illuminated with uniform light with the transverse photocurrent density  $j_{\text{phv}}(z)$  being proportional to the light intensity  $I(z)$  and the light intensity absorption coefficient  $\alpha$  of the material:

\* Corresponding author.

E-mail address: [ivan@ft.unicamp.br](mailto:ivan@ft.unicamp.br) (I. de Oliveira).



## Electrical and photoelectrical properties of Bi<sub>2</sub>TeO<sub>5</sub> single crystals

R. Montenegro<sup>a</sup>, Z.V. Fabris<sup>a</sup>, Danilo Augusto Capovilla<sup>b</sup>, Ivan de Oliveira<sup>b,\*</sup>, Jaime Frejlich<sup>c</sup>, Jesiel F. Carvalho<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Física Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO, Brazil

<sup>b</sup> GOMNI-Grupo de Óptica e Modelagem Numérica, Faculdade de Tecnologia/UNICAMP, Limeira, SP, Brazil

<sup>c</sup> School of Mechanical Engineering/UNICAMP, Campinas, SP, Brazil



### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Photorefractive materials  
Photovoltaic effect  
Photoconductivity  
Dark conductivity

### ABSTRACT

We report on optical and electrical measurements contributing for a better characterization of the relevant properties of undoped Bi<sub>2</sub>TeO<sub>5</sub>. Optical absorption, dark conductivity, photoconductivity and photovoltaic effect measurements were carried out for different crystallographic directions at room temperature. The position of photoactive centers in the Band Gap were determined and the optical Bandgap was calculated. The components of dark conductivity tensor were determined.

### 1. Introduction

Bismuth tellurite (Bi<sub>2</sub>TeO<sub>5</sub>) [1,2], here labeled BTeO, single crystal was grown using double crucible Czochralski method [3]. Bi<sub>2</sub>TeO<sub>5</sub> crystallizes in the orthorhombic structure with noncentrosymmetric space group *Abm2* [1]. This crystal presents interesting properties such as second harmonic generation [4,5], piezoelectricity [6], photorefractivity [7] and recently reported [8] photovoltaic effect. It has good capabilities as data storage medium and long lifetime holograms with rather large diffraction efficiency that may be recorded using blue and green light [9,10], as well as  $\lambda = 633$  nm [12].

Optical recording in photorefractive crystals, that are photoconductive and electro-optic materials [13,14], occurs because charge carriers are excited, under the action of spatially modulated light of adequate photonic energy ( $h\nu$ ), to Extended States where they diffuse and/or are drifted until be trapped into acceptor centers. Thus a spatial modulation of charge carriers is produced with and associated space-charge field modulation leading to a volume refractive index modulation due to the electro optical effect. Photorefractive effect is thus strongly dependent on transport properties and on the presence of charge carrier donors and traps in the crystal and therefore their characterization is essential [14,15]. Accordingly we report here a systematic investigation of some of the optical and electrical properties of BTeO single crystals.

### 2. Experimental

All experiments were performed on optically uniform BTeO samples grown from high purity raw materials. Bismuth oxide (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sigma-

Aldrich, 99,999%) and tellurium oxide (TeO<sub>2</sub>, Sigma-Aldrich, 99,99%) were mixed in the molar ratio of 1Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1.1TeO<sub>2</sub> and pre-synthesized by solid-state reaction. Crystals were grown on seeds oriented along <001> direction by a modified Czochralski method as described elsewhere [3].

Transmission spectra were measured on polished samples of about 0.2–4.0 mm in thickness, on a UV/VIS/NIR Perkin Elmer Lambda 1050 Spectrometer in the visible and near infrared spectral region for unpolarized incident light. The measurements were carried out from low to high light photonic energy ( $h\nu$ ) and the samples were kept in the dark before measurements to ensure adequate material relaxation.

Dark conductivity was obtained by direct measurement of dc dark current  $i_d$  as a function of applied voltage  $V$  using a Keithley System Electrometer Model 6514. The sample was kept inside the measurement chamber sealed from all light a day before the experiment.

Wavelength-Resolved Photoconductivity (WRP) was measured using a classical system consisting of a Xenon lamp source and monochromator to illuminate the sample with uniform light. Dark and total currents were measured as a function of applied voltage  $V$  for each light wavelength, from lower to higher photonic energy, using the same above referred Electrometer. Dark current  $i_d$  was subtracted from the total current to obtain the photocurrent  $i_{ph}$  for every voltage  $V$ . Both currents were measured when they reached a stationary value. The intensity of the incident light  $I_0$  outside the crystal was independently measured using a standard monolithic Silicon IC (photodiode with transimpedance operational amplifier) detector. Dark conductivity and photoconductivity were measured in the transverse configuration (silver glue electrodes collecting the current perpendicularly to <100>

\* Corresponding author.

E-mail address: [ivan@ft.unicamp.br](mailto:ivan@ft.unicamp.br) (I. de Oliveira).

# Volatile and permanent optical gratings recorded in $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ photorefractive crystal under high cw intensity

I. DE OLIVEIRA\* AND D. A. CAPOVILLA

Laboratório de Óptica, Faculdade de Tecnologia/UNICAMP, Limeira-SP, Brazil

\*Corresponding author: [ivan@ft.unicamp.br](mailto:ivan@ft.unicamp.br)

Received 30 October 2019; revised 14 January 2020; accepted 17 January 2020; posted 21 January 2020 (Doc. ID 381665); published 2 March 2020

**We report the recording of optical gratings on photorefractive  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  crystals using  $\lambda = 532$  nm wavelength light. We studied the behavior of this material under high light intensity and found the presence of fast and slow gratings, both of photorefractive nature and exhibiting quite significant light intensity dependence for the 1 – 13 kW/m<sup>2</sup> range. A permanent grating was found after the complete erasure of fast and slow holograms recorded at room temperature. The experimental results show that the diffraction efficiency of the permanent grating increases with the recorded light intensity. The permanent grating performance as an optical Bragg filter was characterized by measuring the angular selectivity approximately 1.0 mrad. We also show that the diffraction efficiency of the permanent grating is quite dependent on the direction of light polarization.** © 2020 Optical Society of America

<https://doi.org/10.1364/AO.381665>

## 1. INTRODUCTION

In photorefractive crystals, the light excites charge carriers from the photoactive center in the forbidden band gap to conduction (CB) or valence bands (VBs). Once in extended states (CB and VB), they move by action of diffusion, external electric field, or photovoltaic effect. After multiple excitations and recombinations, charges of one signal accumulate in the dark regions and the opposite signal in the brighter regions. At the end of this process, a spatial modulation of charges appears in the volume of the sample. Charge modulation gives rise to the space-charge field that in its turn produces an index-of-refraction modulation. The index-of-refraction modulation produced can be turned over by action of light or dark relaxation [1,2].

The photorefractive materials have great application potential in different areas, such as image processing [3], optical disposition [4], sensors of vibration and deformation [5–7], and photoelectric conversion devices [8].

Optical gratings are interesting for different applications. Müller *et al.* showed that permanent optical gratings can be used as narrowband light filters [9].

Permanent gratings, i.e., nonphotosensitive gratings, are recorded in photorefractive materials by different processes [10–13]. Among them, the three-step temperature process is the most used [14]. This process, carried out mainly on  $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ , is based on recording an electronic grating at room temperature or by using simultaneous compensation at high

temperature [10]. The complete compensation at high temperature occurs by nonphotosensitive  $\text{H}^+$  ions already present in the volume of the material.

Bismuth tellurite oxide  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  (labeled BTeO) crystallizes in an orthorhombic structure, with non-centro symmetric spacegroup Abm2 [15]. BTeO crystals have already been reported by other researchers [16,17] who mentioned them as being interesting for holographic recording due to their being rather transparent in the visible spectral range, exhibiting a rather large diffraction efficiency [17]. Several researchers have shown that this crystal allows applications such as second-harmonic generation and piezoelectricity [18,19]. Berger *et al.* show that it is possible to record non-volatile gratings in BTeO [20]. In contrast to thermal fixing, typically used in most cases, with  $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ , the fixing grating in BTeO does not require any other process such as chemical or thermal heating.

In this paper, we report the recording of fast and slow gratings in a nominally undoped  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  (BTeO) sample. The faster and the slower holograms are based on the excitation and diffusion of oppositely charged carriers (likely electrons and holes), and both depend on the light intensity (volatile gratings). The experimental results show that the diffraction efficiency of slow grating increases with the light intensity of the recording beams. The results are in agreement with the theoretical development, which shows that the density of ionized center  $N_D^+$  should depend on the intensity of the recording light. We found that it

# Referências

- [1] T.J. Hall, R. Jaura, L.M. Connors, and P.D. Foote. The photorefractive effect – a review. *Prog. Quant. Electr.*, 10(2):77–146, 1985.
- [2] D.M. Pepper, J. Feinberg, and N.V. Kukhtarev. The photorefractive effect. *Scientific American*, 263(4):62–74, 1990.
- [3] S.I. Stepanov. Applications of photorefractive crystals. *Rep. Prog. Phys.*, 57(1):39–116, 1994.
- [4] K. Buse. Light-induced charge transport processes in photorefractive crystals I: Models and experimental methods. *Appl. Phys. B*, 64(3):273–291, 1997.
- [5] J. Frejlich. *Photorefractive Materials: Fundamental Concepts, Holographic Recording, and Materials Characterization*. John Wiley and Sons, 2006.
- [6] P. Günter. Spontaneous polarization and pyroelectric effect in  $\text{KNbO}_3$ . *J. Appl. Phys.*, **48**:3475, 1977.
- [7] A. Hafiz, R. Magnusson, J.S. Bagby, D.R. Wilson, and T.D. Black. Visualization of aerodynamic flow fields using photorefractive crystals. *Appl. Opt.*, 28(8):1521–1524, 1989.
- [8] M.P. Georges, V.S. Scaufflaire, and P.C. Lemaire. Compact and portable holographic camera using photorefractive crystals. Application in various metrological problems. *Appl. Phys. B*, 72(6):761–765, 2001.
- [9] L. Arizmendi. Thermal fixing of holographic gratings in  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ . *J. Appl. Phys.*, **65**:423, 1989.
- [10] K. Buse, A. Adibi, and D. Psaltis. Non-volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals. *Nature*, **393**:665–668, 1998.
- [11] A. Ashkin, G.D. Boyd, J.M. Dziedzic, R.G. Smith, A.A. Ballman, and K. Nassau. Optically-induced refractive index inhomogeneities in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$ . *Appl. Phys. Lett.*, **9**:72, 1966.
- [12] F.S. Chen, J.T. La Macchia, and D.B. Fraser. Holographic storage in lithium niobate. *Appl. Phys. Lett.*, **13**:223, 1968.
- [13] P. Hariharan. *Basics of Holography*. Cambridge University Press, 2002.
- [14] Fevereiro 2021. URL <https://en.wikipedia.org/wiki/User:DrBob/Figures>.

- 
- [15] D.L. Staebler and J.J. Amodei. Coupled-wave analysis of holographic storage in  $\text{LiNbO}_3$ . *J. Appl. Phys.*, 43(3):1042–1049, 1972.
- [16] B.I. Sturman, M. Carrascosa, F. Agulló-López, and J. Limeres. Theory of high-temperature photorefractive phenomena in  $\text{LiNbO}_3$  crystals and applications to experiment. *Phys. Rev. B*, 57(20):12792, 1998.
- [17] I. de Oliveira, J. Frejlich, L. Arizmendi, and M. Carrascosa. Holographic phase-shift measurement during development of a fixed grating in lithium niobate crystals. *Opt. Lett.*, 28(12):1040–1042, 2003.
- [18] J.M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa, J. Rams, R. Müller, and E. Diéguez. Hydrogen in lithium niobate. *Adv. Phys.*, 45(5):349–392, 1996.
- [19] I. de Oliveira and J. Frejlich. Dielectric relaxation time measurement in absorbing photorefractive materials. *Opt. Commun.*, 178(1–3):251–255, 2000.
- [20] R. Montenegro, A. Shumelyuk, R. Kumamoto, J.F. Carvalho, R.C. Santana, and J. Frejlich. Vanadium-doped photorefractive titanosillenite crystal. *Appl. Phys. B*, 95(3):475–482, 2009.
- [21] I. de Oliveira and J. Frejlich. Detection of resonance space-charge wave peaks for holes and electrons in photorefractive crystals. *J. Opt. Soc. Am. B*, 24(6):1298–1302, 2007.
- [22] I. de Oliviera, R. Montenegro, and J. Frejlich. Hole-electron electrical coupling in photorefractive materials. *Appl. Phys. Lett.*, **95**:241908, 2009.
- [23] A. Shumelyuk, S. Odoulov, and G. Brost. Nearly degenerate two-beam coupling in photorefractive crystals with two species of movable carriers. *J. Opt. Soc. Am. B*, 15(7):2125–2131, 1998.
- [24] L. Wang, M.K. Ng, and L. Yu. Photorefraction and complementary grating competition in bipolar transport molecular material. *Phys. Rev. B*, 62(8):4973, 2000.
- [25] A.V. Khomenko, A. López Navarro, M. García-Zárate, and K. Shcherbin. Optically stimulated electron-hole resonance in photorefractive  $\text{CdTe}$  with a low frequency ac field. *J. Opt. Soc. Am. B*, 24(9):2172–2177, 2007.
- [26] S.M. Kostitskii, M. Aillerie, and O.G. Sevostyanov. Self-compensation of optical damage in reduced nominally pure  $\text{LiNbO}_3$  crystals. *J. Appl. Phys.*, **107**:123526, 2010.
- [27] G.C. Valley. Simultaneous electron/hole transport in photorefractive materials. *J. Appl. Phys.*, **59**:3363, 1986.

- [28] R. Müller, M.T. Santos, L. Arizmendi, and J.M. Cabrera. A narrow-band interference filter with photorefractive  $\text{LiNbO}_3$ . *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 27(2):241, 1994.
- [29] L. Hesselink, S.S. Orlov, and M.C. Bashaw. Holographic data storage systems. *Proceedings of the IEEE*, 92(8):1231–1280, 2004.
- [30] P. Günter and J.P. Huignard. *Photorefractive Materials and Their Applications 1*, volume 113 of *Springer Series in Optical Sciences*. Springer-Verlag, 2006.
- [31] P. Yeh. *Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics*. Wiley Series in Pure and Applied Optics. John Wiley and Sons, 1993.
- [32] M. Simon, S. Wevering, K. Buse, and E. Krätzig. The bulk photovoltaic effect of photorefractive  $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$  crystals at high light intensities. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 30(1):144–149, 1997.
- [33] G. de la Paliza, O. Caballero, A. García-Cabañes, M. Carrascosa, and J.M. Cabrera. Superlinear photovoltaic currents in proton-exchanged  $\text{LiNbO}_3$  waveguides. *Appl. Phys. B*, 76(5):555–559, 2003.
- [34] R.S. Cudney, R.M. Pierce, G.D. Bacher, D. Mahgerefteh, and J. Feinberg. Intensity dependence of the photogalvanic effect in barium titanate. *J. Opt. Soc. Am. B*, 9(9):1704–1713, 1992.
- [35] F. Jermann and J. Otten. Light-induced charge transport in  $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$  at high light intensities. *J. Opt. Soc. Am. B*, 10(11):2085–2092, 1993.
- [36] J. Carnicero, O. Caballero, M. Carrascosa, and J.M. Cabrera. Superlinear photovoltaic currents in  $\text{LiNbO}_3$ : analyses under the two-center model. *Appl. Phys. B*, 79(3):351–358, 2004.
- [37] I. Földvári, C. Denz, Á. Péter, J. Petter, and F. Visinka. Bismuth tellurite – a new material for holography memory. *Opt. Commun.*, 177:105–109, 2000.
- [38] I. de Oliveira, J.F. Carvalho, Z.V. Fabris, and J. Frejlich. Holographic recording and characterization of photorefractive  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  crystals at 633nm wavelength light. *J. Appl. Phys.*, 115:163514, 2014.
- [39] I. Földvári, H. Liu, R.C. Powell, and Á. Péter. Investigation of the photorefractive effect in  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ . *J. Appl. Phys.*, 71:5465, 1992.
- [40] W. Horn, I. Földvári, and C. Denz. Holographic data storage in photorefractive bismuth tellurite. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41(22):224006, 2008.

- [41] V.P. Avramenko, A.Y. Kudzin, S.P. Reprntcheva, L.Y. Sadovskaya, and G.X. Sokolianskii. Electric properties of  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  single crystals. *Ferroelectrics*, 82(1):173–178, 1988.
- [42] I. de Oliveira, D.A. Capovilla, V.S. Timóteo, J.F. Carvalho, and J. Frejlich. Nonlinear light-induced absorption in  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  photorefractive crystals. *J. Opt. Soc. Am. B*, 31(11):2677–2680, 2014.
- [43] I. de Oliveira, D.A. Capovilla, J.F. Carvalho, R. Montenegro, Z.V. Fabris, and J. Frejlich. Photovoltaic effect in  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  photorefractive crystal. *Appl. Phys. Lett.*, 107:151905, 2015.
- [44] K. Buse. Light-induced charge transport processes in photorefractive crystals II: Materials. *Appl. Phys. B*, 64(4):391–407, 1997.
- [45] I. Nee, M. Müller, K. Buse, and E. Krätzig. Role of iron in lithium-niobate crystals for the dark-storage time of holograms. *J. Appl. Phys.*, 88(7):4282–4286, 2000.
- [46] I.A. Sokolov and S.I. Stepanov. Non-steady-state photoelectromotive force in crystals with long photocarrier lifetimes. *J. Opt. Soc. Am. B*, 10(8):1483–1488, 1993.
- [47] G.A. Brost, R.A. Motes, and J.R. Rotgé. Intensity-dependent absorption and photorefractive effects in barium titanate. *J. Opt. Soc. Am. B*, 15(9):1879–1885, 1988.
- [48] I. de Oliveira, A.A. Freschi, I. Fier, and J. Frejlich. Stabilized photorefractive running holograms, with arbitrarily selected phase shift, for material characterization. *Opt. Mater. Express*, 2(3):228–234, 2012.
- [49] I. de Oliveira, D.A. Capovilla, A.L. Moura, V.S. Timóteo, J.F. Carvalho, and J. Frejlich. Nonlinear photovoltaic effect in sillenite photorefractive crystals. *Opt. Mat.*, 66:72–78, 2017.
- [50] P.V. Lenzo, E.G. Spencer, and A.A. Ballman. Optical activity and electrooptic effect in bismuth germanium oxide ( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ). *Appl. Opt.*, 5(10):1688–1689, 1966.
- [51] A.A. Ballman. The growth and properties of piezoelectric bismuth germanium oxide  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ . *J. Crystal Growth*, 1(1):37–40, 1967.
- [52] S.C. Abrahams, P.B. Jamieson, and J.L. Bernstein. Crystal structure of piezoelectric bismuth germanium oxide  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ . *J. Chem. Phys.*, 47(10):4034–4041, 1967.
- [53] R.C. Powell. *Symmetry, Group Theory, and the Physical Properties of Crystals*. Lecture Notes in Physics. Springer Science+Business Media, 2010.

- [54] D. Mercurio, M. El Farissi, B. Frit, and P. Goursat. Etude structurale et densification d'un nouveau materiau piezoelectrique:  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ . *Mater. Chem. Phys.*, 9(5):467–476, 1983.
- [55] R. Montenegro, Z.V. Fabris, D.A. Capovilla, I. de Oliveira, J. Frejlich, and J.F. Carvalho. Electrical and photoelectrical properties of  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  single crystals. *Opt. Mat.*, 94:398–402, 2019.
- [56] D.G. Papazoglou, A.G. Apostolidis, and E.D. Vanidhis. Index of refraction, optical activity and electro-optic coefficient of bismuth titanium oxide ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ). *Appl. Phys. B*, 65(4):499–503, 1997.
- [57] V. Tassev, M. Gospodinov, and M. Veleva. Optical activity of BSO crystals doped with Cr, Mn and Cu. *Opt. Mat.*, 13:249–253, 1999.
- [58] J.D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley and Sons, 3rd edition, 1998.
- [59] V.I. Belinicher and B.I. Sturman. The photogalvanic effect in media lacking a center of symmetry. *Sov. Phys. Usp.*, **23**:199–223, 1980.
- [60] A.M. Glass, D. von der Linde, and T.J. Negran. High-voltage bulk photovoltaic effect and the photorefractive process in  $\text{LiNbO}_3$ . *Appl. Phys. Lett.*, **25**:233, 1974.
- [61] H. Kogelnik. Coupled wave theory for thick hologram gratings. *Bell Syst. Tech. J.*, 48:2909–2947, 1969.
- [62] J.F. Carvalho and A.C. Hernandez. Large  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ -single crystals: a study of intrinsic defects and growth parameters. *J. Crystal Growth*, 205:185–190, 1999.
- [63] J.F. Carvalho and A.C. Hernandez. Growth and optical characterization of cerium and lead-doped  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  sillenite single crystals. *Cryst. Res. Technol.*, 40(9):847–851, 2005.
- [64] V.I. Chmyrev, V.M. Skorikov, and E.V. Larina. Doping effect on the optical, electro-optic, and photoconductive properties of  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  ( $M = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Ti}$ ). *Inorg. Mat.*, 42(4):381–392, 2006.
- [65] J. Frejlich, R. Montenegro, N.R. Inocente-Junior, P.V. dos Santos, and J.C. Launay. Phenomenological characterization of photoactive centers in  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  crystals. *J. Appl. Phys.*, **101**:043101, 2007.
- [66] H.G. Festl, P. Hertel, E. Krätzig, and R. von Baltz. Investigations of the photovoltaic tensor in doped  $\text{LiNbO}_3$ . *Phys. Stat. Sol.(b)*, 113:157–164, 1982.
- [67] A.I. Grachev and M.P. Petrov. Photogalvanic effects in bismuth oxide compounds in the impurity-induced absorption region. *Ferroelectrics*, 43(1):181–184, 1982.



- 
- [68] M. Valant and D. Suvorov. A stoichiometric model for sillenites. *Chem. Mater.*, 14(8):3471–3476, 2002.
- [69] J.F. Carvalho, Z.V. Fabris, I. de Oliveira, and J. Frejlich. Crystal growth of  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  by a double crucible Czochralski method. *J. Cryst. Growth*, **401**:795–797, 2014.
- [70] I. de Oliveira and D.A. Capovilla. Volatile and permanent optical gratings recorded in  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  photorefractive crystal under high cw intensity. *Appl. Opt.*, 59(8):2248–2253, 2020.
- [71] C.H. Kwak, S.Y. Park, and E-H Lee. Intensity dependent two-wave mixing at large modulation depth in photorefractive  $\text{BaTiO}_3$  crystal. *Opt. Commun.*, 115(3–4):315–322, 1995.
- [72] A. Shumelyuk, M. Wesner, M. Imlau, and S. Odoulov. Wave mixing in nominally undoped  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  at high light intensities. *Appl. Phys. B*, 95(3):497–503, 2009.
- [73] I. de Oliveira and J. Frejlich. Light intensity dependent Debye screening length in undoped photorefractive titanosillenite crystals. *J. Appl. Phys.*, **112**:113523, 2012.
- [74] I. de Oliveira, J.F. Carvalho, and J. Frejlich. Resonance running hologram velocity nonlinearity dependence upon light intensity in photorefractive crystals. *Appl. Phys. Lett.*, **102**:251913, 2013.