## Universidade Estadual de Campinas Instituto de Física Gleb Wataghin

## ESTUDO DE CENTROS FOTOATIVOS EM MATERIAIS FOTORREFRATIVOS

Renata Montenegro Pereira

Prof. Dr. Jaime Frejlich (orientador)

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin como requesito parcial para obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pela aluna Renata Montenegro Pereira e aprovada pela comissão julgadora em 29 de Novembro de 2010.

18/1/2011

Campinas 2010

#### FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

P414e Pereira, Renata Montenegro Estudo de centros fotoativos em materiais fotorrefrativos / Renata Montenegro Pereira. – Campinas, SP: [s.n.], 2010. Orientador: Jaime Frejlich. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin". 1. Holografia. 2. Materiais fotorrefrativos. 3. Grades complementares. 4. Cristais selenitas. I. Frejlich, Jaime. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". II. Tritulo.

- Título em inglês: Studies on photoactive centers in photorefractive materials
  - Palavras-chave em inglês (Keywords):
  - 1. Holography
  - 2. Photorefractive materials
  - 3. Complementary gratings
  - 4. Silenite crystals
- Área de concentração: Ótica
- Titulação: Doutora em Ciências
- Banca examinadora:
- Prof. Jaime Frejlich Prof. Pedro Valentim dos Santos
- Prof. Newton Cesario Frateschi
- Prof. Flávio Caldas da Cruz
- Prof. Agnaldo Aparecido Freschi
- Data da defesa: 29-11-2010
- Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE RENATA MONTENEGRO PEREIRA - RA982004, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 29/11/2010.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Jaime Frejlich Sochaczewsky - DFMC/IFGW/UNICAMP (Orientador do Candidato)

flux Colon 2. C

Prof. Dr. Flávio Caldas da Cruz – DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Newton Cesário Frateschi – DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Agnaldo Aparecido Freschi – CEMCSA/UFABC

Prof. Dr. Pedro Valentim dos Santos - IF/UFAL

Ao meu Deus

### Agradecimentos

O homem é como um sopro. Nossos dias são como uma sombra passageira. Passamos. Mas mesmo assim, somos únicos. Sem pedir licença, invadimos a vida das pessoas a nossa volta. Até que nos tornamos importantes, indispensáveis. Passamos a ser queridos. Amigos. E sem eles, depois, somos tão sozinhos.

Agradeço,

em primeiro lugar Àquele que não é passageiro, ao Pai da Eternidade, Jesus. Que capacita, cuida e ensina. "Àquele que está assentado no trono e ao Cordeiro sejam o louvor, a honra, a glória e o poder, para todo o sempre!"

ao meu orientador, prof. Jaime Frejlich. Não somente por ter depositado sua confiança em mim, mas também por ter oferecido as ferramentas e o apoio, por ter motivado, ensinado. Muito obrigada por esses oito anos, nunca serão esquecidos.

aos meus pais, Luiz e Claudia, e aos meus avós, Carmem, Marlene e Jair, por todo o carinho, pelo suporte incondicional e principalmente pelas guloseimas. Eu os amo muito! E aos meus irmãos, Andre e Juliana pela confusão incrível que nós entramos quando estamos juntos. Beijocas na Rebeca!

ao meu querido Justin, que de uma forma muito especial invadiu os últimos anos da minha vida. Muito obrigada por todo o seu apoio e carinho.

a duas parceiras sem comparação, Tatiane dos Santos e Renata Fleming! Não sei o que seria da minha vida sem vocês duas, com certeza muito menos divertida! Obrigada por todas as horas, aquelas horas, que vocês estavam lá. São anjos de Deus na minha vida, são como *irmães* para mim.

de forma especial, ao Joel, Izaura e a Christiane, por terem me acolhido com tanto carinho em Goiânia. Sinto muito por todo transtorno que eu causei, infiltrando-me lentamente na sua casa! Muito obrigada pela adoção!

aos meninos e às meninas de Campinas: Ozz, Jorge, Morelli, Ângela, Marcelo e Vanessa. São amigos que perduraram em tempestades (muitas) e bonanças, dividiram sorrisos e muitos jogos de *RPG*, e carregaram comigo mais de dez anos de história. Meu sincero muito obrigada. ao Jackson, Luiz Ávila pelas discussões, brincadeiras, e principalmente organizações das festas de aniversário no Lab. Obrigada por fazerem companhia nesses longos anos de doutorado. Vocês são ótimos!

ao Rodrigo, que fez medidas de condutividade no escuro no vanádio e até mesmo holográficas, sendo um grande suporte durante todo o período de tese, mas fundamental nesses momentos finais!

ao Ivan, um grande amigo. Foi você quem me ajudou nos meus primeiros passos no caminho da holografia! Muito obrigada.

à Carmem, à Neuza e à Ero. Grandes mulheres. Obrigada pelo sorriso e toda atenção! aos meus 'pais adotados', Kyoshi (aka Denise) e Elcid (aka Bidu)! Sinto saudades! aos professores que foram fundamentais para a minha formação. Muito obrigada

Fernando Paixão, Newton Frateschi, Lucila Cescato, Agnaldo Freschi e Jesiel Carvalho.

aos funcionários do Instituto de Física, em especial a Clô e Maria Inez, por todo auxílio. Foram longos anos juntos!

ao Corpo de Cristo que me adotou, suportou, ajudou, e abençoou, tanto em Campinas quanto em Goiânia. Aos pastores e irmãos, um muito obrigada.

Somos gratos à FAPESP, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, e à CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo apoio financeiro concedido a este trabalho. Agora, pois, nenhuma condenação há para os que estão em Cristo Jesus. Porque a lei do Espírito da vida, em Cristo Jesus, te livrou da lei do pecado e da morte.

Romanos 8:1-2

Porque pela graça sois salvos, mediante a fé; e isto não vem de vós; é dom de Deus; não de obras, para que ninguém se glorie. Pois somos feitura dEle, criados em Cristo Jesus para boas obras, as quais Deus de antemão preparou para que andássemos nelas.

Efésios 2:8-10

## Quadro de Símbolos

- $h\,$  Altura da amostra
- $\ell\,$ Largura da amostra
- $d\,$ Espessura da amostra
- q Carga elétrica elementar
- $c\,$ Velocidade da luz
- $\epsilon\,$ Constante dielétrica
- $k_B$  Constante de Boltzman
- $\mathbbm{h}$  Constante de Planck
- $\varepsilon_0$  Permissividade no vácuo
- G Probabilidade de geração
- ${\cal R}\,$ Probabilidade de recombinação
- $\mathcal{N}$  Densidade de elétrons livres
- ${\mathcal P}\,$ Densidade de buracos livres
- $N_A^-$ Densidade de íons não foto<br/>ativos
- $N_D$  Densidade de doadores
- $N_D^+$  Densidade de doadores ionizados
- $\vec{J}_{drift}$ Densidade de corrente de arraste
  - $\vec{J}$ Densidade de corrente total
  - ${\cal J}_d$ Densidade de corrente de difusão
  - $E_D$  Campo de difusão
  - $E_0$  Campo elétrico externo

- $E_{sc}$  Campo espacial de cargas
- $E_{eff}$  Campo efetivo
  - $\xi$  Coeficiente efetivo de campo
  - xCampo elétrico normalizado  $(x=\xi E_0/E_D)$
- $r_{41}$  Coeficiente eletro-óptico
- $r_{e\!f\!f}$ Coeficiente eletro-óptico efetivo
- $\sigma_d$ Condutividade no escuro
- $\alpha\,$ Coeficiente de absorção
- $\gamma_R\,$ Constante de recombinação de elétrons livres
- $D_i$  Constante de difusão
  - $\lambda\,$ Comprimento de onda
- $L_D$  Comprimento de difusão
  - $l_s$  Comprimento de Debye
- $N_{eff}$  Densidade efetiva de centros
  - $m\,$ Visibilidade das franjas
- $m_{eff}$  Visibilidade efetiva
  - s Secção transversal de fotoexcitação
  - $\beta_T$  Taxa de excitação térmica
  - $\tau_{sc}$ Tempo de resposta para a formação do campo de cargas espacial
  - $\tau_M$ Tempo de relaxação de Maxwell
    - $\tau\,$ Tempo de vida recombinação
    - $\eta\,$ Eficiência de difração

- $\Phi\,$ Eficiência quântica
- $\mu$ Mobilidade
- $n\,$ Índice de refração
- $\Delta n\,$ Modulação de índice
  - $\phi\,$ Diferença de fase
  - $\nu$ Frequência
  - $\Omega\,$ Frequência angular
  - $\Delta\,$ Período espacial do padrão de franjas senoidal
- $\vec{K}$ Vetor de grade
- ${\cal I}\,$ Intensidade da luz
- $\beta^2$ Relação de intensidade dos braços do interferômetro

### $\psi_D\,$ Modulação de fase

### T Temperatura

- t Tempo
- $\nabla$  Operador diferencial

## Lista de publicações

- J. Frejlich, R. Montenegro, N. R. Inocente-Junior, P. V. dos Santos, C. Longeaud, J. C. Launay, J. F. Carvalho. *Phenomenological characterization of photoactive centers in Bi*<sub>12</sub>*TiO*<sub>20</sub> crystals. Journal of Applied Physics. , v.101, p.043101 (2007).
- R. Montenegro, A. A. Freschi, J. Frejlich. *Photorefractive two-wave mixing phase coupling measurement in a self-stabilized recording regime*. Journal of Optics. A, Pure and Applied Optics., v.10, p.104006 (2008).
- J. Frejlich, R. Montenegro, T. O. dos Santos and J. F. Carvalho. Characterization of photorefractive undoped and doped sillenite crystals using holographic and photoconductivity techniques. J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 10 (2008).
- A. Salazar, H. Lorduy G, R. Montenegro, J. Frejlich. An improved procedure for fringelocked photorefractive running hologram data processing. Journal of Optics. A, Pure and Applied Optics., v.11, p.045201 (2009).
- I. Oliveira, R. Montenegro, J. Frejlich. Hole-electron electrical coupling in photorefractive materials. Applied Physics Letters., v.95, p.241908 (2009).
- R. Montenegro, A. Shumelyuk, R. Kumamoto, J. F. Carvalho, R. C. Santana, T. O. dos Santos, J. Frejlich. Vanadium-doped photorefractive titanosillenite crystal. Applied Physics. B, Lasers and Optics., v.95, p.475 482 (2009).

### **RESUMO**

Utilizamos técnicas holográficas para o estudo dos centros fotoativos em cristais fotorrefrativos da família das sillenitas. Utilizamos uma nova técnica de registro holográfico autoestabilizado que permite gerar hologramas estacionários com fases holográficas arbitrárias, o que nos permitiu medir essas fases com maior precisão. A medida dessas fases, assim como da eficiência de difração, em função do campo elétrico aplicado, nos permitiu calcular alguns parâmetros importantes referentes aos centros fotoativos de titanosillenitas ( $Bi_{12}TiO_{20}$ ) puras e dopadas. Fizemos também um estudo detalhado de um cristal de titanosillenita dopado com Vanádio (BTO:V) e verificamos que, nesse material, a participação de buracos no processo de registro holográfico chega a ser igual ou até maior que a de elétrons.

## ABSTRACT

We studied photoactive centers in sillenite photorefractive materials using holographic techniques. We used a new technique of self-stabilized holographic recording that allowed us to produce stationary holograms with arbitrary holographic phases, and it allowed us to measure phases with a better accuracy. The measurement of holographic phases and the diffraction efficiency as function of the applied eletric field allowed us to find some important parameters related to the photoactive centers of doped and undoped titanosillenite. We also studied vanadium doped  $Bi_{12}TiO_{20}$  (BTO:V) and we showed that in this material the participation of holes in the holographic recording can be as much as or higher than that of electrons.

# Conteúdo

1	Intr	Introdução			
Ι	Teoria				
<b>2</b>	Efeito Fotorrefrativo				
	2.1	Formu	lação Geral	6	
	2.2	Mecan	ismos de Transporte de Carga	8	
		2.2.1	Difusão	8	
		2.2.2	Arraste	9	
		2.2.3	Efeito Fotovoltaico	10	
		2.2.4	Densidade de Corrente Total	10	
	2.3	Model	o de Transporte de Bandas	10	
		2.3.1	Modelo de Um Centro	10	
		2.3.2	Modelo de Dois Centros	16	
	2.4	Mistu	ca de Ondas	19	
		2.4.1	Eficiência de Difração	21	
		2.4.2	Diferença de Fase	21	
		2.4.3	Luz Transmitida	22	
3	Técnicas e Materiais				
	3.1	Técnie	eas Holográficas Diretas	24	
		3.1.1	Transferência de Energia	25	
		3.1.2	Apagamento e Escrita Holográficos	26	
	3.2	Técnie	as de Modulação de Fase	27	

		3.2.1	O Sistema Estabilizado	29
		3.2.2	Hologramas em Movimento	32
		3.2.3	Hologramas em Movimento com Retroalimentação	33
		3.2.4	Estabilização em Fase Arbitrária	34
	3.3	Crista	is do Tipo Sillenitas	38
II	$\mathbf{E}$	xperi	mento	39
4	Fase	e Holo	gráfica no Regime Autoestabilizado	40
	4.1	Procee	limento Experimental	41
		4.1.1	Holograma Estacionário	41
	4.2	Result	ados	42
		4.2.1	$BTO(13) \dots \dots$	42
		4.2.2	BTO(007)	45
		4.2.3	BTO:Pb	45
		4.2.4	BTO:Zr	47
		4.2.5	Densidade Efetiva de Centros Fotoativos	47
	4.3	Conclu	usões	48
<b>5</b>	Caracterização do BTO:V			
	5.1	BTO:	V	51
	5.2	BTO:	V(J13)	52
		5.2.1	Condutividade no Escuro e Fotossensibilidade	53
		5.2.2	Constantes de Tempo	57
	5.3	BTO:	V(J16c)	60
	5.4	Conclu	usão	61
6	Con	nclusõe	s	64
II	I	Apêno	lices	66
$\mathbf{A}$	Efei	itos de	Polarização	67
	A.1	Ondas	Propagantes em Meio Anisotrópico	67

A.2	Materiais Cristalinos e suas Propriedades			
	A.2.1	A Elipsóide de Índice	69	
	A.2.2	Cristais Fotorrefrativos do tipo BTO	69	

## IV Bibliografia

# Lista de Tabelas

3.1	Composição e dimensões das amostras estudadas.	38
4.1	Comprimento de Debye $l_s$ e o coeficiente de campo $\xi$ medidos no BTO(13)	44
4.2	Densidade efetiva de centros foto ativos para diferentes amostras de BTO $\ .\ .\ .$	48
A.1	Elipsóides de índice modificadas pelo campo	71

# Lista de Figuras

2.1	Processo de gravação	7
2.2	Processo fotorrefrativo	8
2.3	Diagrama de banda do modelo de um centro	11
2.4	Processo de mistura de ondas	22
3.1	Interferômetro simples	25
3.2	Transferência de energia - BTO(13) $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	25
3.3	Esquema experimental holográfico	26
3.4	Eficiência de difração $\eta$ para (a) o BTO(13) e (b) BTO:V(J16c) $\ .$	27
3.5	Esquema experimental holográfico para técnica de modulação de fase	28
3.6	Diagrama de blocos do aparato estabilizado	30
3.7	Esquema experimental para produção de hologramas em movimento	32
3.8	Captura de dados para a técnica hologramas em movimento com retroalimentação	33
3.9	Esquema experimental da técnica hologramas em movimento com retroalimentação	34
3.10	Aparato experimental utilizado na técnica de controle arbritrário de fase	34
3.11	Esquema experimental para a calibração do sistema de controle arbitrário de fase	36
3.12	Sinais $V^{2\Omega}$ na configuração de visualisação <b>XY</b>	37
3.13	Sinal $V_{\Sigma}^{2\Omega}$ no modo visualisação <b>XY</b>	37
3.14	Sinal $V_{\Sigma}^{2\Omega}$ no modo visualisação <b>XY</b> para o sistema calibrado	38
4.1	Gráfico de $tan(\varphi_0)$ em função de $E_0/E_D$ para o BTO(13)	43
4.2	Gráfico de $\eta$ (transferência de energia) em função de $E_0/E_D$ para o BTO(13)	43
4.3	Gráfico de $\eta$ ( $V_Y$ ) em função de $E_0/E_D$ para o BTO(13)	44
4.4	Gráfico de $\eta$ ( $V_Y$ ) e tan( $\varphi_0$ ) em função de $E_0/E_D$ para o BTO(007)	46
4.5	Gráfico de $\eta$ ( $V_Y$ ) e tan( $\varphi_0$ ) em função de $E_0/E_D$ para o BTO:Pb	46

4.6	Gráfico de $\eta$ ( $V_Y$ ) e tan( $\varphi_0$ ) em função de $E_0/E_D$ para o BTO:Zr	47
5.1	$\eta$ em função de $t$ para a amostra BTO:V(J16c) e BTO:V(J13) $\hfill \ldots \ldots \ldots \ldots$	51
5.2	$\eta$ em função do $t$ para BTO:V(13) com $E_0{=}6.4 \rm kV cm^{-1}$	52
5.3	$\eta$ em função de $t$ para a amostra de BTO(13) $\hfill \ldots \hfill \hfill \ldots \hfill \ldots \hfill \hfill \ldots \hfill \hfi$	54
5.4	$\eta$ em função de $t$ para a amostra de BTO:V(J13) $\hfill \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	54
5.5	$\eta$ em função de $t$ para a amostra de BTO:V(J13) $\hfill \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	55
5.6	$\eta$ em função de $t$ para a amostra de BTO:V(J13)	56
5.7	Curva de Arrhenius para amostra de BTO:V(J13)	57
5.8	$\eta$ em função de $t$ para a amostra BTO:V(J13) $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	58
5.9	$\eta$ em função de $t$ para a amostra BTO:V(J13) $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	58
5.10	$\tau_{fast}$ e $\tau_{slow}$ em função de $E_0/E_D$ para o BTO:V(J13)	60
5.11	$\tau_{fast}$ e $\tau_{slow}$ em função de $E_0/E_D$ para o BTO:V(J16c) para $\lambda{=}514.5\mathrm{nm}$	61

# Capítulo 1

# Introdução

O efeito fotorrefrativo é um fenômeno óptico no qual o índice de refração local do material é alterado pela variação espacial da intensidade de luz [1-4]. Foi observado, pela primeira vez, na década de 60 nos seguintes cristais ferroelétricos: niobato de lítio, LiNbO<sub>3</sub>, e titanato de lítio, LiTaO<sub>3</sub>. A variação espacial do índice de refração leva ao espalhamento de luz e perda de colimação, e por isso foi referido como dano óptico, já que estes efeitos são indesejáveis para aplicações em moduladores ópticos e geradores de segundo harmônico [5,6].

Sem conhecer a natureza dos defeitos e do transporte de cargas, Chen demonstrou, em 1968, como o efeito fotorrefrativo poderia ser utilizado como base da memória holográfica com capacidade de armazenamento extremamente alta [7,8], e no ano seguinte Chen et al. [9] publicaram o primeiro modelo sobre migração de cargas em cristais ferroelétricos, mas consideraram apenas a contribuição da corrente de arraste devido à polarização espontânea desses cristais. No mesmo ano, Thaxter [10] demonstrou a influência do campo elétrico externo no holograma nos cristais de SBN, dando suporte ao modelo publicado por Chen.

Em 1970, Amodei [11] mostrou que a migração de cargas por difusão poderia ter um papel importante na gravação holográfica para grades de índice com períodos suficientemente pequenos, e deduziu as equações do campo elétrico gerado através de arraste e difusão para hologramas formados por ondas planas para esse caso.

Pesquisas sobre a estrutura eletrônica dos materiais fotorrefrativos e as origens dos portadores de cargas começaram a ser feitas. No entanto, todas as teorias sobre transporte de cargas em fotorrefrativos eram lineares, já que o efeito de campo fotogerado na difusão e deriva dos portadores de cargas não eram considerados nos modelos para a maioria dos materiais. Kim et al. [12], em 1974, desenvolveram uma teoria dinâmica não linear incorporando uma "retoalimentação" entre o campo fotogerado e a densidade de portadores de carga.

Em 1979, Kukhtarev et al. [13] publicaram o modelo mais completo sobre o transporte de cargas em mídias fotorrefrativas. Este modelo, utilizado ainda hoje, descreve a formação de uma rede de índice com a mesma frequência espacial da distribuição de luz incidente, e considera a contribuição do campo elétrico externo, efeito fotovoltaico no volume, entre outros.

Os cristais fotorrefrativos são o meio mais eficiente para gravar hologramas dinâmicos no volume. A informação pode ser armazenada, recuperada, e apagada pela iluminação de luz em tempo real, sem necessidade de nenhum tipo de revelação. Hologramas também podem ser fixados nestes materiais, possibilitando sua utilização como memória holográfica. São também utilizados em interferômetros de dupla exposição, processamento de imagem em tempo real, amplificadores de luz coerente, entre outras [3, 14–18]. Além da eficiente resposta holográfica, o acoplamento dos feixes, também conhecido como wave-mixing, ocorre naturalmente nesses materiais. Quando dois feixes de radiação coerente se cruzam dentro do material há a formação de uma grade de índice de refração. Na ausência de campo elétrico externo e efeito fotovoltaico, esta grade está deslocada de  $\pi/2$  em relação ao padrão de interferência. Essa diferença de fase leva a uma transferência de energia quando os feixes se propagam no meio. Essa propriedade única de transferência de energia não recíproca pode ser empregada para inúmeras aplicações como ressonadores, janelas de transmissão, etc. [2–4].

O estudo dos materiais proporciona a compreensão de suas características ópticas e eletrônicas. Foi isto que levou à descoberta do efeito fotovoltaico [2], da existência de múltiplos centros fotoativos participando do registro holográfico [19,20], da dependência sublinear da taxa do efeito fotorrefrativo com a intensidade de luz [21], etc. A investigação do efeito fotorrefrativo fornece informações importantes sobre os estados de defeito no cristal responsável pelo efeito. Esta informação é importante para a otimização de um material particular para aplicações específicas e, também, para o entendimento dos mecanismos de transporte e da sua estrutura cristalina.

### Motivações e Objetivos

No processo de gravação óptica, a presença de centros fotoativos dentro da banda proibida é essencial, já que é a partir desses centros que os portadores de carga são excitados pela luz, iniciando assim o processo. Esses centros são defeitos que podem ser produzidos por dopagem (defeitos extrínsecos) como é o caso de íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  em niobato de lítio (LiNbO<sub>3</sub>), ou por defeitos estruturais ocorridos durante a formação do cristal (defeitos intrínsecos) como é o caso de íons Bi<sup>3+</sup> em vacâncias de Ti<sup>4+</sup> nos cristais de Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> (BTO). A energia do fóton capaz de excitar os portadores (do estado localizado ao estado estendido) depende da posição do centro fotoativo. Em alguns casos, os portadores podem ser simultaneamente elétrons e buracos, o que é prejudicial para o registro óptico pois seus efeitos se contrapõem [19, 20, 22, 23]. Por isso, a identificação da natureza (doadores ou aceitadores) e da posição desses centros é fundamental. O objetivo desta tese foi o estudo dos centros responsáveis pelo registro holográfico em materiais fotorrefrativos do tipo sillenitas puros e dopados com diferentes elementos, produzidos no Instituto de Física da Universidade Federal Goiás.

São duas as contribuições originais dessa tese. A primeira é a adaptação da técnica de gravação holográfica autoestabilizada com fase holográfica arbitrária, desenvolvida por Freschi et al. [24,25], para a medida precisa da fase holográfica em cristais fotorrefrativos, sob ação de um campo elétrico externo, e seu uso para calcular alguns dos parâmetros importantes dos centros fotoativos envolvidos no processo de registro holográfico. A segunda contribuição se refere ao estudo da dinâmica de formação de hologramas em BTO dopado com Vanádio e o estudo da competição elétron-buraco nesse material.

A apresentação deste trabalho está dividida em duas partes. A primeira apresenta uma revisão do efeito fotorrefrativo (Capítulo 2) e das técnicas holográficas já conhecidas, bem como os materiais utilizados nessa tese (Capítulo 3). Na segunda parte, nós descrevemos a adaptação na técnica de estabilização em fase arbitrária para caracterização de materiais, e os resultados de sua aplicação em diversas amostras de BTO puro e dopados (Capítulo 4). Também estudamos as propriedades do BTO:V, analisamos a formação da grade holográfica, e as principais consequências da incorporação do vanádio nas amostras de BTO (Capítulo 5).

# Parte I

# Teoria

# Capítulo 2

# Efeito Fotorrefrativo

Materiais fotorrefrativos são fotocondutores e eletro-ópticos [1, 2, 14, 17, 26, 27]. Sob o efeito de luz suficientemente energética, portadores de carga são excitados dos centros fotoativos, localizados na banda proibida, para as bandas de condução (elétrons) e/ou valência (buracos), tornando-se livres para se mover. Sob iluminação não uniforme, esses portadores migram por efeito da difusão e/ou do arraste para as regiões mais escuras, onde se recombinam, gerando desequilíbrios elétricos locais associados à distribuição de luz e consequentemente um campo elétrico espacialmente modulado  $E_{sc}$ . Este campo modula o índice de refração via efeito eletro-óptico.

O registro holográfico em materiais fotorrefrativos não depende de nenhum processo de revelação, pois a modulação de índice ocorre em tempo real e também se "apaga" sob incidência de iluminação uniforme, fazendo o material retornar à sua condição inicial [6,28].

O mecanismo por trás do efeito fotorrefrativo pode ser melhor entendido pelo modelo de transporte de bandas. A questão chave é saber de onde os portadores de carga são gerados e onde se recombinam [29]. Os materiais fotorrefrativos contém impurezas ou defeitos que criam estados localizados na banda proibida, e a presença desses defeitos é absolutamente necessária para a criação do campo espacial de cargas, que é a base do efeito fotorrefrativo. Ademais, o transporte de cargas entre os estados localizados e os estados estendidos determinam propriedades como absorção, mudanças na absorção, condutividade e sensibilidade holográfica; já que estas características são fortemente dependentes da concentração de centros fotoativos e seus estados de valência [1,29,30].

O primeiro conjunto completo de equações que descreve o efeito fotorrefrativo foi publicado por Vinetskii e Kukhtarev na *Soviet Physics - Solid State* em 1975 [29] e mais tarde, em 1979, na *Ferroeletrics* [13]. As predições desse modelo estão em excelente acordo com resultados experimentais obtidos para uma série de materiais [21, 31–33]. Entretanto, este primeiro modelo considera apenas um tipo de portador fotoexcitado como sendo dominante (modelo de um centro).

Orlowski e Krätzig demonstraram que elétrons e buracos podem estar simultaneamente envolvidos no processo de transporte de carga [29,34]. O comportamento desses materiais não podia ser explicado pelos resultados encontrados por Kukhtarev. Valley [22] e Strohkendl et al. [19,20] descreveram modelos independentemente considerando o transporte simultâneo de elétrons e buracos em materiais fotorrefrativos. Existem dois modelos fisicamente diferentes para transporte simultâneo elétrons-buraco. O primeiro é uma extensão do modelo de um centro, onde ambos portadores são fotoexcitados do mesmo centro fotoativo. O outro modelo, considera dois centros distintos, um responsável pela excitação de elétrons e outro pela de buracos, permitindo a construção de duas redes holográficas distintas (modelo de dois centros).

Ainda hoje, a completa caracterização de materiais com competição elétron-buraco é considerada difícil por causa da complexidade das equações envolvidas e do grande número de parâmetros livres para o ajuste de dados experimentais. Os modelos de transporte de banda para um centro e dois centros serão revistos nas secções a seguir.

### 2.1 Formulação Geral

Sejam dois feixes de luz perfeitamente coerentes,  $\vec{S}(0) \in \vec{R}(0)$ , com frequências angulares  $\omega$ , e vetores de propagação  $\vec{k}_S \in \vec{k}_R$ , tal que  $k = |\vec{k}_S| = |\vec{k}_R|$ , descritos por onda plana, da forma:

$$\vec{S}(0) = \vec{S}_0 e^{i(\vec{k}_S \cdot \vec{x} + \phi - \omega t)}$$
(2.1)

$$\vec{R}(0) = \vec{R}_0 e^{i(\vec{k}_R \cdot \vec{x} - \omega t)} \tag{2.2}$$

e que interferem na face de entrada de uma amostra fotorrefrativa, com ângulo de  $2\theta$ , como esquematizado na figura 2.1. Os elementos e e i representam a constante de Euler e a unidade imaginária, respectivamente.

A intensidade de luz resultante da interferência pode ser escrita:

$$I = |\vec{S}(0) + \vec{R}(0)|^2 = I_0[1 + |m|\cos(Kx + \Theta)]$$
(2.3)

$$I_0 = I_S^0 + I_R^0 \equiv |\vec{S}_0|^2 + |\vec{R}_0|^2$$
(2.4)



Figura 2.1: Gravação de um holograma de volume através dos feixes interferentes R(0) e S(0) com período espacial  $\Delta$ .

sendo m a visibilidade das franjas

$$m = |m| e^{i\Theta}$$

$$|m| \equiv 2 \frac{\sqrt{I_S^0 I_R^0}}{I_S^0 + I_R^0} \cos \zeta$$
(2.5)

onde  $\zeta$  é o ângulo entre as polarizações dos feixes  $S \in R$ . O vetor de grade  $\vec{K}$  satisfaz a condição de Bragg,  $\vec{K} = \vec{k}_R - \vec{k}_S$ , tal que

$$K \equiv |\vec{K}| = \frac{2\pi}{\Delta} = 2k\sin\theta$$
  
=  $\frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta$  (2.6)

onde  $\Delta$  é o período espacial do padrão de franjas senoidal, e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente.

Sendo o cristal fotocondutor, o padrão de franjas incidentes inicia a fotoexcitação de portadores, i.e. elétrons<sup>1</sup>, dos níveis de impurezas para a banda de condução. Nesta banda, elétrons são livres para se mover e difundem para as regiões de menor concentração, onde são recombinados, reexcitados e assim por diante. Portadores fotoexcitados podem ser deslocados pela difusão, pelo campo elétrico externo, e/ou pelo efeito fotovoltaico. Chegando ao estado estacionário, o fluir da corrente é compensado pela diferença entre a geração e recombinação de portadores, e os elétrons estão preferencialmente acumulados nas regiões escuras, deixando nas regiões claras excesso de centros ionizados.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Por simplicidade consideraremos que os elétrons são os portadores de carga majoritários. Entretanto, reforçamos que os buracos também podem ser dominantes no processo.

Toda separação de cargas gera um campo elétrico associado. Como consequência, forma-se um campo espacial de cargas resultante  $E_{sc}$  deslocado em  $\pi/2$  do padrão de interferência<sup>2</sup>, já que o campo é proporcional ao gradiente da distribuição de cargas. Sendo o material eletro-óptico, o índice de refração é função do campo elétrico, formando, assim, uma grade de índice de refração modulada, chamada holograma. A figura 2.2 descreve todo o processo.



Figura 2.2: Processo fotorrefrativo.

### 2.2 Mecanismos de Transporte de Carga

Seja qual for o modelo adotado, o mecanismo de transporte é sempre o mesmo: a intensidade de luz excita portadores de carga que podem se mover por três diferentes mecanismos: difusão, arraste e efeito fotovoltaico [1, 14, 17, 26, 35], e estão descritos a seguir.

### 2.2.1 Difusão

Todo o aglomerado de partículas livres, dotadas de certa energia, tem uma tendência natural a ocupar todo o espaço disponível [36]. Quando uma determinada quantidade de portadores de

 $<sup>^2\</sup>mathrm{Na}$ ausência de campo elétrico externo e/ou efeito fotovoltaico.

carga é excitada no cristal, i.e. um fino feixe de luz de excitação incidindo numa pequena área da amostra, os portadores livres vão se difundir para restabelecer as condições de equilíbrio. Eles se movem para as regiões que possuem menor concentração dos mesmos portadores, neste caso, para as regiões mais escuras [37,38].

A densidade de corrente de difusão  $J_d$  pode ser escrita como sendo proporcional ao gradiente da concentração, tendo como constante de proporcionalidade a constante de difusão  $D_i$ . As equações de difusão para elétrons  $J_{de}$  e buracos  $J_{dh}$ , tendo q como o valor da carga elementar, podem ser escritas como:

$$J_{de} = |q| D_e \nabla \mathcal{N} \tag{2.7}$$

$$J_{dh} = -|q|D_h \nabla \mathcal{P} \tag{2.8}$$

onde  $\mathcal{N} \in \mathcal{P}$  são as densidades de elétrons e buracos livres, respectivamente. Para temperaturas uniformes no material, a constante de difusão é também uniforme através do gradiente de portadores de cargas, podendo ser escrita por:

$$D_{\Box} = \mu_{\Box} \frac{k_B T}{q} \tag{2.9}$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e  $\mu_{\Box}$  é a mobilidade, com  $\Box = e$ , para elétrons e  $\Box = h$  para buracos.

### 2.2.2 Arraste

Os portadores de carga, quando excitados pela agitação térmica, são submetidos a um deslocamento desordenado até que uma colisão os projete em outra direção qualquer. Esse movimento não contribui para a condução no sólido. Entretanto, quando é aplicado um campo elétrico externo  $\vec{E}$ , haverá uma interação coulombiana com os portadores de cargas e, como resultado, o movimento ordenado desses portadores. Essa corrente é conhecida como corrente de arraste e está relacionada om a densidade de corrente de arraste  $\vec{J}_{drift}$ , que é definida como:

$$\vec{J}_{drift} = \sigma \vec{E} \tag{2.10}$$

$$\sigma = |q| \left[ \mu_e \mathcal{N} + \mu_h \mathcal{P} \right] \tag{2.11}$$

onde  $\sigma$  é a condutividade no meio,  $\vec{E}$  é o campo elétrico total, q a carga eletrônica,  $\mu_{\Box}$  são as mobilidades para elétrons  $\Box = e$ , e buracos  $\Box = h$ .

### 2.2.3 Efeito Fotovoltaico

Em alguns materiais existe uma contribuição de corrente elétrica devido à assimetria da rede cristalina [29, 39]. Os portadores de carga excitados de posições assimétricas podem ser forçados pelos átomos vizinhos a se moverem em determinada direção. Os cristais estudados não apresentam efeito fotovoltaico significativo, por este motivo a sua contribuição é desprezada neste trabalho.

### 2.2.4 Densidade de Corrente Total

A densidade de corrente total  $\vec{J}$  vai ser a soma de todas as contribuições. Temos que a corrente total eletrônica será dada por  $\vec{J}_e$ , sendo a soma das equações (2.7) e arraste:

$$\vec{J}_e = |q|\mu_e \mathcal{N}\vec{E} + |q|D_e \nabla \mathcal{N}$$
(2.12)

Analogamente, a corrente total devido aos buracos será dada por  $\vec{J}_h$ , sendo a soma das equações (2.8) e arraste:

$$\vec{J}_h = |q|\mu_h \mathcal{P}\vec{E} - |q|D_h \nabla \mathcal{P} \tag{2.13}$$

### 2.3 Modelo de Transporte de Bandas

A teoria do efeito fotorrefrativo, o modelo de transporte de banda, bem como o modelo de um centro [1,2,17,26,29,40] e dois centros [1,19,20,22,23,41–44] são bem conhecidos na literatura e estão detalhadamente descritos em referências anteriores. Apresentamos nas secções abaixo uma breve revisão destes modelos.

### 2.3.1 Modelo de Um Centro

Consideremos que o material fotorrefrativo contém armadilhas profundas e rasas de sinais opostos, que representam as impurezas ou defeitos no material. Assumimos que o centro profundo é doador, com concentração total  $N_D$ , parcialmente ionizado, com concentração de centros ionizados  $N_D^+$ . Consideremos apenas um tipo de portador livre predominante, i.e. transporte monopolar de elétrons, tendo concentração  $\mathcal{N}$ . A figura 2.3 ilustra o modelo de um centro no diagrama de bandas.



Figura 2.3: Diagrama de bandas do modelo de um centro de transporte de cargas. As cargas são excitadas do centro doador através de uma energia de excitação  $h\nu$  e se recombinam no centro aceitador.

A geração G de elétrons para a banda de condução é dependente da excitação por energia térmica e luminosa, sendo dado por:

$$G = \left[N_D - N_D^+\right] \left[\frac{\mathbf{s}I}{\mathbf{h}\nu} + \beta_T\right]$$
  
=  $\frac{\alpha \Phi I}{\mathbf{h}\nu} + \left[N_D - N_D^+\right] \beta_T$  (2.14)

com

$$\alpha \Phi \equiv \left[ N_D - N_D^+ \right] \mathbf{s} \tag{2.15}$$

onde **s** é a seção eficaz de choque para fotoexcitação,  $\mathbb{h}$  a constante de Plank,  $\nu \in I$  são a frequência e a intensidade da luz incidente respectivamente, e  $\beta_T$  é a taxa de excitação térmica. Podemos descrever a fotogeração em termos da luz absorvida  $\alpha$  e da eficiência quântica  $\Phi$ , como mostrado na equação (2.15).

A probabilidade de recombinação R é dependente da quantidade de centros aceitadores:

$$R = \gamma_R N_D^+ \mathcal{N} = \mathcal{N} \tau^{-1} \tag{2.16}$$

$$\tau \equiv \left[\gamma_R N_D^+\right]^{-1} \tag{2.17}$$

onde  $\gamma_R$  é o coeficiente de recombinação, e  $\tau$  o tempo de vida dos elétrons na banda de condução. A equação de taxa para os centros doadores ionizados (ou seja, os centros aceitadores) pode ser escrita:

$$\dot{N}_D^+ = G - R$$

$$= \frac{\alpha \Phi I}{\ln \nu} + \left[ N_D - N_D^+ \right] \beta_T - \mathcal{N} \tau^{-1}$$
(2.18)

sendo  $\dot{\Box} = \partial \Box / \partial t$ .

Os centros aceitadores são imóveis. Por isso, as únicas transições significativas são a do portador para a banda e a sua recombinação com o nível ionizado. A equação de taxa que descreve os elétrons livres na banda de condução:

$$\dot{\mathcal{N}} = G - R + \frac{1}{q} \nabla \cdot \vec{J} \tag{2.19}$$

sendo $\nabla$ o operador diferencial vetorial.

O campo elétrico, por sua vez, obedece a equação de Poisson:

$$\nabla \cdot \varepsilon_0 \epsilon \vec{E} = -q \left[ N_D^+ - N_A^- - \mathcal{N} \right]$$
(2.20)

onde  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $\epsilon$  é a constante dielétrica, q é a carga eletrônica podendo assumir -|q| para elétrons e |q| para buracos, e  $N_A^-$  é a densidade de íons não fotoativos. A função desses íons é garantir a neutralidade de cargas. Na ausência de luz  $N_D^+ = N_A^-$ .

As equações (2.12) e (2.18) - (2.20) descrevem o modelo de um centro e nos dizem como o material irá responder a um determinado padrão de luz. O processo para encontrar a equação analítica para o campo espacial de cargas requer algumas aproximações [1, 13, 17, 26], que estão descritas a seguir.

#### Aproximação de Quase-Equilíbrio

Em muitos materiais, em condições normais, o tempo de relaxamento dos elétrons, i.e. o tempo de recombinação  $\tau$ , é muito menor do que a escala do tempo de variação do campo espacial de cargas. Ou seja, a densidade de elétrons  $\mathcal{N}_0(t)$  alcança um estado estacionário mais rapidamente do que o tempo de formação da rede holográfica. Consequentemente, podemos considerar que os elétrons estão em equilíbrio quase-estacionário com a distribuição de armadilhas, ou seja,  $\dot{\mathcal{N}} = 0$ .

#### Aproximação de Primeiro Harmônico Espacial

A aproximação de primeiro harmônico espacial, também chamada de aproximação do pequeno constraste, pode ser utilizada quando temos um padrão de luz com pequena modulação, i.e.  $|m| \ll 1$ . Sob essa condição, nós podemos considerar que a intensidade I(x), a densidade de cargas associada  $\mathcal{N}(x,t)$ , a densidade de centros ionizados  $N_D^+(x,t)$  e o campo elétrico associado E(x,t) são funções periódicas reais e podem ser descritas pelo seu desenvolvimento em série de Fourier. A intensidade de luz, equação (2.3), pode ser reescrita como:

$$I(x) = I_0 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[ m e^{iKx} + m^* e^{-iKx} \right] \right\}$$
(2.21)

com  $\square^*$  denotando o complexo conjugado da função  $\square$ . A densidade de fotoelétrons gerados tem a forma:

$$\mathcal{N}(x,t) = \mathcal{N}_0 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[ a(t) \mathrm{e}^{\mathrm{i}Kx} + a^*(t) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}Kx} \right] \right\}$$
(2.22)

onde a(t) é a amplitude de modulação das cargas geradas. A densidade de centros aceitadores ionizados é dada por:

$$N_D^+(x,t) = N_{D0}^+ \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[ A(t) e^{iKx} + A^*(t) e^{-iKx} \right] \right\}$$
(2.23)

Similarmente, o campo elétrico total no interior do material terá a forma:

$$\vec{E}(x,t) = \vec{E}_0 + \vec{E}_{sc}(x,t)$$
(2.24)

$$E(x,t) = E_0 + \frac{1}{2} \left[ E_{sc}(t) e^{iKx} + E_{sc}^*(t) e^{-iKx} \right]$$
(2.25)

onde  $E_0$  é o campo elétrico aplicado e  $E_{sc}$  é o campo espacial de cargas. Através das equações (2.21)-(2.25), é possível encontrar as taxas de geração e recombinação [1, 17, 26]:

$$G(x,t) = \mathcal{N}_0 \tau^{-1} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[ g(t) e^{iKx} + g^*(t) e^{-iKx} \right] \right\}$$
(2.26)

$$g(t) = \frac{\mathbf{s}I_0}{\mathbf{s}I_0 + \beta_T h\nu} - \frac{N_D^+}{N_D - N_D^+} A(t)$$
(2.27)

$$R(x,t) = \mathcal{N}_0 \tau^{-1} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[ r(t) e^{iKx} + r^*(t) e^{-iKx} \right] \right\}$$
(2.28)

$$r(t) = a(t) + A(t)$$
 (2.29)

Na aproximação de quase-equilíbrio a equação (2.19) se torna:

$$G(x,t) - R(x,t) = -\frac{1}{q} \nabla \cdot \vec{J}(x,t)$$
(2.30)

resultando na variação temporal do campo elétrico, dada por:

$$\tau_{sc} \dot{E}_{sc} + E_{sc} = -m_{eff} E_{eff} e^{-iKvt}$$
(2.31)

com

$$\tau_{sc} = \tau_M \frac{1 + (KL_D)^2 - ix(KL_D)^2}{1 + (Kl_s)^2 - ix(Kl_s)^2}$$
(2.32)

$$\tau_M = \frac{\epsilon \varepsilon_0}{q \mu \mathcal{N}_0} \tag{2.33}$$

$$E_{eff} = E_D \frac{x + \mathbb{I}}{1 + K^2 l_s^2 - ix K^2 l_s^2}$$
(2.34)

$$m_{eff} = m \frac{\$ I_0}{\$ I_0 + \beta_T \hbar \nu}$$
(2.35)

onde  $I_0$  é a intensidade de luz na face de entrada da amostra, K o valor do vetor de grade,  $E_D$ é o campo de difusão e x é o campo elétrico normalizado, definidos:

$$E_D = K \frac{k_B T}{|q|} \qquad \qquad x = \xi \frac{E_0}{E_D} \tag{2.36}$$

onde  $\xi$  representa a constante de campo efetivo,  $k_B$  é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e q é o valor da carga eletrônica.

O comprimento de difusão  $L_D$  e o de Deby<br/>e $l_s$ são dados por:

$$L_D = \sqrt{D\tau} \tag{2.38}$$

$$l_s^2 = \frac{\epsilon \varepsilon_0 k_B T}{q^2 N_{eff}} \tag{2.39}$$

onde D é a constante de difusão,  $\epsilon$  a constante dielétrica,  $\varepsilon_0$  é premissividade no vácuo e  $N_{eff}$  é a densidade efetiva de centros, dada por:

$$N_{eff} \equiv \frac{N_D^+ (N_D - N_D^+)}{N_D}$$
(2.40)

Quando o processo atinge as condições de estado estacionário,  $\dot{E}_{sc}(t) = 0$ , podemos encontrar o valor do campo espacial de cargas pela equação (2.31):

$$E_{sc} = -m_{eff} E_{eff} \tag{2.41}$$

A variação espacial de índice é proporcional ao campo elétrico, e tem a forma:

$$\Delta n = -\frac{n^3 r_{41} E_{sc}}{2} \tag{2.42}$$

onde n é o índice de refração e  $r_{41}$  o coeficiênte eletro-óptico.

A equação (2.42) mostra uma importante característica do efeito fotorrefrativo: a mudança de índice de refração é proporcional à profundidade da modulação da distribuição de intensidade mmais do que a própria intensidade [45]. Apenas para intensidades muito baixas, ou seja, quando a fotocondutividade tem valor comparável com a condutividade no escuro, o campo espacial de cargas é dependente das intensidades dos feixes. Isso não é surpreendente, já que a variação do índice não é causada pela excitação de portadores, mas como resultado da redistribuição dos portadores excitados em centros ionizados [1].

Por outro lado, o tempo de resposta é fortemente dependente da constante de tempo dielétrica, que é inversamente proporcional à intensidade de luz, como podemos ver na equação (2.43). Ou seja, a grade de índice será contruída mais rapidamente para altas intensidades de luz.

A menos que especificado o contrário, consideramos  $m_{eff} = m$ . Para esta condição, o tempo de relaxação de Maxwell  $\tau_M$  pode ser reescrito na forma:

$$\tau_M = \frac{\epsilon \varepsilon_0 k_B T \hbar \nu}{q^2 L_D^2 I_0 \alpha \Phi} \tag{2.43}$$

relembrando que  $\alpha$  é o coeficiente de absorção e  $\Phi$  é a eficiência quântica.

#### Apagamento Holográfico

A formação da grade holográfica requer a excitação e o transporte de um grande número de portadores. Por causa da necessidade de absorção de fótons e da criação de portadores de carga, a velocidade de formação da grade está limitada pelo fluxo fotônico. Se o holograma for sujeito à luz homogênea após formado, i.e. m=0, a grade será progressivamente apagada. A equação (2.31) tem solução geral:

$$E_{sc}(t) = E_{sc}^{0} e^{-t/\tau_{sc}}$$
(2.44)

Por ter coeficientes complexos, a solução (eq. (2.44)) é uma combinação de funções exponencial e oscilatória. A parte real do tempo de resposta  $\tau_{sc}$  representa a taxa da resposta fotorrefrativa [14, 26, 45].

Quando toda a excitação óptica cessa, depois de formado o holograma, através da equação (2.19) percebemos que a densidade eletrônica no equilíbrio é dependente da taxa de excitação térmica:

$$\mathcal{N}_0 = \beta (N_D - N_D^+)\tau \tag{2.45}$$

que determina a condutividade no escuro, através do tempo de relaxação. O tempo que a grade fotorrefrativa permanece no material é importante para aplicações de armazenamento de dados [6,28].

#### Fase Holográfica

A fase da gravação do padrão de franjas de interferência é dado pela fase da modulação m, equação (2.5). A fase do holograma resultante, por sua vez, é dada pela fase da campo espacial de cargas  $E_{sc}$ . A diferença de fase entre o padrão de franjas e o holograma gravado, a fase holográfica  $\Theta$ , é a fase da quantidade complexa  $E_{sc}/m$  [1]:

$$\tan(\Theta) = \frac{\Im\{E_{sc}/m\}}{\Re\{E_{sc}/m\}}$$
(2.46)

onde  $\Im\{\Box\}$  e  $\Re\{\Box\}$  representam a parte imaginária e real de  $\Box$ , respectivemente.

Na condição de estado estacionário, equação (2.41), a equação (2.46) se torna:

$$\tan(\Theta) = \frac{\Im\{E_{eff}\}}{\Re\{E_{eff}\}}$$
(2.47)

Se a difusão é o único mecanismo responsável pelo transporte, a geração e a recombinação de portadores estão em fase e possuem apenas amplitudes distintas. A condição para o estado estacionário é o equilíbrio entre a difusão e o arraste devido à formação do campo espacial de cargas, ou seja, J = 0. Para este caso, a diferença de fase entre o padrão de interferência I(x) e o holograma  $\Delta n(x)$  é igual a  $\pm \pi/2$ , com  $\pm$  dependente do sinal do coeficiente eletro-óptico e da espécie de portador envolvido no registro.

Entretanto, se houver aplicação de um campo elétrico externo, as curvas de geração e recombinação estarão defasadas de uma quantidade  $\delta$ . Agora, o campo espacial de cargas evolui para o estado estacionário quando a densidade de corrente apresentar um valor constante. Nessa condição, a fase holográfica não é mais  $\pi/2$ , mas evoluirá com o campo elétrico externo aplicado, de acordo com a equação (2.46).

### 2.3.2 Modelo de Dois Centros

Como já dissemos, é possível ter elétrons e buracos sendo excitados ao mesmo tempo pela ação da luz. Se ambos portadores forem excitados do mesmo centro fotoativo na banda proibida, só existirá uma modulação de cargas, e o processo de gravação e apagamento seguirá a lei monoexponencial, da mesma forma que se tivéssemos apenas um portador excitado. A diferença agora é que a constante de formação da grade é dependente de parâmetros característicos dos dois portadores [22]. Mas se os portadores de carga forem excitados de diferentes espécies de centros, teremos a construção de duas (ou mais) redes diferentes, uma em cada centro responsável pelo registro.

Considere a presença de dois centros fotoativos, capazes de gerar elétrons  $N_{D1}$  e buracos  $N_{D2}$ . Ambos níveis são parcialmente ionizados,  $N_{D1}^+$  para estados vazios de elétrons e  $N_{D2}^-$  para os estados vazios de buracos. O modelo eletrônico é o mesmo descrito pelas equações (2.12) e (2.18)- (2.20) já formuladas. Similarmente, temos um sistema de equações para os buracos:

$$G_2 = \left[N_{D2} - N_{D2}^{-}\right] \left[\frac{\mathbf{s}_2 I}{\mathbf{h}\nu} + \beta_{T2}\right]$$

$$(2.48)$$

$$R_2 = \gamma_2 N_{D2}^- \mathcal{P} \tag{2.49}$$

$$\dot{N}_{D2} = G_2 - R_2 \tag{2.50}$$

$$\ddot{\mathcal{P}} = G_2 - R_2 - \frac{1}{q} \nabla \cdot \vec{J_2}$$
(2.51)

O acoplamento entre os centros nasce da equação do Poisson:

$$\varepsilon_0 \epsilon \nabla \cdot \vec{E} = -q \left[ N_{D1} + \mathcal{P} - N_A^- - N_{D2}^- - \mathcal{N} + N_B^+ \right]$$
(2.52)

Negligenciando a excitação térmica e assumindo válidas as condições para aplicação das aproximações de quase-equilíbrio ( $\dot{\mathcal{P}} \approx \dot{\mathcal{N}} \approx 0$ ) e primeiro harmônico espacial ( $|m| \ll 1$ ), nós encontramos as equações acopladas para o campo espacial de cargas:

$$\tau_{sc1}\dot{E}_{sc1} + E_{sc1} = -mE_{eff1}e^{-iKvt} - \kappa_{12}E_{sc2}$$
(2.53)

$$\tau_{sc2}\dot{E}_{sc2} + E_{sc2} = -mE_{eff2}e^{-iKvt} - \kappa_{21}E_{sc1}$$
(2.54)

com  $\tau_{sc1}$  sendo definido pela equação (2.32),  $E_{eff1}$ , pela equação (2.34); e  $\tau_{sc2}$  e  $E_{eff2}$ , definidos como se segue:

$$\tau_{sc2} = \tau_{M2} \frac{1 + K^2 L_{D2}^2 + i x K^2 L_{D2}^2}{1 + K^2 l_{s2}^2 + i x K^2 l_{s2}^2}$$
(2.55)

$$E_{eff2} = \frac{E_0 - iE_D}{1 + K^2 L_{D2}^2 + ix K^2 L_{D2}^2}$$
(2.56)

As constantes de acoplamento são dadas por:

$$\kappa_{ij} = \left[1 + K^2 l_{si}^2 + i(-1)^i x K^2 l_{si}^2\right]^{-1}$$
(2.57)
$\operatorname{com} ij=12 \text{ ou } ij=21.$ 

As equações (2.53) e (2.54) descrevem o que ocorre quando o cristal fotorrefrativo é iluminado por um padrão de interferência. Duas distribuições espaciais de carga, uma devido à migração de elétrons e outra devido à de buracos, começam a se formar dentro do cristal, cada uma sendo fortemente influenciada pela presença da outra.

### Apagamento Holográfico

Se o holograma for sujeito à luz homogênea após formado, i.e. m=0, é possível desacoplar as equações (2.53) e (2.54), encontrando:

$$\ddot{E}_{sc1} + \left[\frac{\tau_{sc1} + \tau_{sc2}}{\tau_{sc1}\tau_{sc2}}\right] \dot{E}_{sc1} + \left[\frac{1 - \kappa_{12}\kappa_{21}}{\tau_{sc1}\tau_{sc2}}\right] E_{sc1} = 0$$
(2.58)

$$\ddot{E}_{sc2} + \left[\frac{\tau_{sc1} + \tau_{sc2}}{\tau_{sc1}\tau_{sc2}}\right] \dot{E}_{sc2} + \left[\frac{1 - \kappa_{12}\kappa_{21}}{\tau_{sc1}\tau_{sc2}}\right] E_{sc2} = 0$$
(2.59)

sendo  $\ddot{\Box} = \partial^2 \Box / \partial t^2$ , que tem solução:

$$E_{sc1} = A_1 e^{-t/\tau_{fast}} + A_2 e^{-t/\tau_{slow}}$$
(2.60)

$$E_{sc2} = B_1 e^{-t/\tau_{fast}} + B_2 e^{-t/\tau_{slow}}$$
(2.61)

onde o campo espacial de cargas total é dado por

$$E_{sc} = E_{sc1} + E_{sc2}$$

$$= [A_1 + B_1] e^{-t/\tau_{fast}} + [A_2 + B_2] e^{-t/\tau_{slow}}$$
(2.62)

com

$$\tau_{fast} = \left\{ \frac{\tau_{sc1} + \tau_{sc2}}{2\tau_{sc1}\tau_{sc2}} \left[ 1 + \sqrt{1 - 4\frac{1 - \kappa_{12}\kappa_{21}}{[\tau_{sc1} + \tau_{sc2}]^2}\tau_{sc1}\tau_{sc2}} \right] \right\}^{-1}$$
(2.63)

$$\tau_{slow} = \left\{ \frac{\tau_{sc1} + \tau_{sc2}}{2\tau_{sc1}\tau_{sc2}} \left[ 1 - \sqrt{1 - 4\frac{1 - \kappa_{12}\kappa_{21}}{[\tau_{sc1} + \tau_{sc2}]^2}\tau_{sc1}\tau_{sc2}} \right] \right\}^{-1}$$
(2.64)

Neste modelo, a grade fotorrefrativa decai com duas escalas de tempo diferentes, uma grade rápida  $\tau_{fast}$  e uma lenta  $\tau_{slow}$ . Esses tempos de decaimento são, entretanto, dependentes de parâmetros característicos de ambos portadores e centros: comprimento de difusão  $L_{D\Box}$ , comprimento de Debye  $l_{s\Box}$  e o tempo de relaxamento de Maxwell  $\tau_{M\Box}$ , sendo  $\Box$  =e para elétrons e  $\Box$  =h para buracos. A parte referente ao apagamento é a parte real de  $\tau_{fast}$  e  $\tau_{slow}$ .

# 2.4 Mistura de Ondas

A ação de um padrão de interferência no material fotorrefrativo produz um campo espacial de cargas. Via efeito eletro-óptico, o campo produz uma grade de índice, que vai modificar o comportamento das ondas propagantes no material, que são responsáveis pelo próprio padrão de interferência.

Ou seja, o padrão de interferência forma a grade de índice que, por causa da sua natureza dinâmica, difrata a luz durante o próprio processo de escrita, modificando o padrão de gravação da luz, e assim por diante. Esse processo é conhecido como "auto-difração" ou "mistura de ondas".

O modelo proposto por Kogelnik [46] considera um holograma fixo no volume do material, não existindo interação entre o feixe de escrita e o holograma criado. Por causa disso, este modelo não é suficiente para descrever o registro dinâmico, mas pode ser estendido para o caso de holografia em tempo real, onde a difração e gravação ocorrem simultaneamente. Este modelo é bem conhecido e está completamente desenvolvido em outro lugar [1].

Seja uma grade de volume sendo escrita por dois feixes  $R \in S$  conforme formulação descrita na secção 2.1 [1]:

$$\epsilon_r(x) = \epsilon_0 + \epsilon_1 \cdot \cos(\vec{K} \cdot \vec{x} + \Theta) \tag{2.65}$$

onde  $\epsilon_0$  é a constante dielétrica do material,  $\epsilon_1$  é a amplitude de modulação espacial, lembrando que a fase  $\Theta$  descreve a diferença de fase entre o padrão de interferência e o holograma gravado. Para a gravação de um material fotorrefrativo na ausência de campo externo e/ou efeito fotovoltaico, nós temos  $\Theta = \pi/2$ .

Como a difração muda as amplitudes dos feixes de escrita, e consequentemente m(z), esses feixes são descritos por um conjunto de equações diferenciais ao longo da espessura do material z:

$$\cos(\theta)\frac{\partial}{\partial z}R(z) = -i\kappa m(z)S(z)$$
(2.66)

$$\cos(\theta)\frac{\partial}{\partial z}S(z) = -i\kappa^* m^*(z)R(z)$$
(2.67)

apenas considerando presente a grade de fase sem efeitos de absorção, onde a constante de

acoplamento entre os feixes  $\kappa$  é dada por:

$$\kappa = \kappa_0 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Theta} \tag{2.68}$$

$$\kappa_0 = \frac{\pi \Delta n}{\lambda} \tag{2.69}$$

 $\lambda$  o comprimento de onda da luz incidente e  $\Delta n$  é a modulação do índice, definida anteriormente:

$$\Delta n = -\frac{n^3 r_{41} E_{sc}}{2}$$

sendo n o índice de refração,  $r_{41}$  o elemento do tensor eletro-óptico; considerando mídias sillenitas. A visibilidade das franjas m(z) pode ser escrita na forma:

$$m(z) = 2\frac{S^*(z)R(z)}{I}$$
(2.70)

Sabendo que os feixes de gravação podem ser escritos em função de suas intensidades:

$$R(z) = \sqrt{I_R(z)} e^{-i\psi_R}$$
(2.71)

$$S(z) = \sqrt{I_S(z)} e^{-i\psi_S}$$
(2.72)

Substituindo as equações (2.71) e (2.72) nas equações (2.66) e (2.67), nós obtemos um conjunto de equações cuja solução é:

$$I_R(z) = I_R^0 \frac{1 + \beta^{-2}}{1 + \beta^{-2} e^{\Gamma z}}$$
(2.73)

$$\psi_R(z) = \psi_R(0) - \frac{\gamma z}{4} - \psi \tag{2.74}$$

$$I_S(z) = I_S^0 \frac{1 + \beta^2}{\beta^2 + e^{-\Gamma z}}$$
(2.75)

$$\psi_S(z) = \psi_S(0) - \frac{\gamma z}{4} + \psi$$
 (2.76)

 $\operatorname{com}$ 

$$\Gamma \equiv 4\kappa_0 \frac{\sin(\Theta)}{\cos(\theta)} = \Im\left\{\frac{4\kappa}{\cos(\theta)}\right\}$$
(2.77)

$$\gamma \equiv 4\kappa_0 \frac{\cos(\Theta)}{\cos(\theta)} = \Re \left\{ \frac{4\kappa}{\cos(\theta)} \right\}$$
(2.78)

е

$$\beta^2 = \frac{I_R^0}{I_S^0} \tag{2.79}$$

$$\psi = \frac{1}{2\tan(\Theta)} ln \left( \frac{\mathrm{e}^{\Gamma z/2} + \beta^2 \mathrm{e}^{-\Gamma z/2}}{1 + \beta^2} \right)$$
(2.80)

Nós podemos perceber, nas equações (2.73) e (2.75), que o feixe  $I_S$  toma energia do feixe  $I_R$ . Isso ocorre devido aos diferentes mecanismos de transporte de carga envolvidos no processo de registro holográfico, fazendo com que a grade de índice não esteja necessariamente em fase com o padrão de interferência [28]. Se a fase  $\Theta$  não é nula, os feixes de interferência trocam energia, e um dos feixes é amplificado a custo do outro. O sinal dos portadores de carga afeta o sinal do campo espacial de cargas, e consequentemente o valor da fase  $\Theta$ . Variando o sinal de  $\Theta$ , muda-se a direção da transferência de energia.

### 2.4.1 Eficiência de Difração

O processo de leitura holográfica é uma importante ferramenta na caracterização de materiais fotorrefrativos. A eficiência de difração determina a capacidade da rede holográfica em difratar a luz, ou seja, o quanto da energia pode ser obtida da difração da luz com respeito a energia incidente. Existem duas formas de expressar essa grandeza: eficiência de difração relativa [46], como sendo a razão entre a intensidade do feixe difratado na saída do material e a intensidade do feixe incidente; e a eficiência de difração absoluta [1], adotada nesse trabalho, que é a razão entre a intensidade difratada e a soma das intensidades na saída do material:

$$\eta = \frac{|S^d|^2}{|S^t|^2 + |S^d|^2} \tag{2.81}$$

Através de uma simples troca de variáveis, as equações (2.66) e (2.67) são desacopladas; e podemos encontrar uma nova solução para o sistema. O completo desenvolvimento está descrito detalhadamente em outro lugar [47]. É possível, então, escrever a eficiência de difração como função de  $\gamma$  e  $\Gamma$ :

$$\eta = 2 \frac{\beta^2}{1+\beta^2} \frac{\cosh(\Gamma d/2) - \cos(\gamma d/2)}{\beta^2 e^{-\Gamma d/2} + e^{\Gamma d/2}}$$
(2.82)

### 2.4.2 Diferença de Fase

A grade de índice, formada pela interferência de duas ondas, vai modificar as ondas propagantes no material de forma que difrate um dos feixes na direção do outro - já que a condição de Bragg é automaticamente satisfeita em holografia dinâmica. Ou seja, a parte transmitida do feixe R é colinear com a difratada do feixe S e vice-versa, como ilustra a figura 2.4.

Para um holograma com uma fase bem definida  $\Theta$ , a componente do feixe transmitido e



Figura 2.4: As ondas R(0) e S(0) geram um padrão de interferência, e consequentemente um holograma no volume, defasado por uma fase  $\Theta$ . Devido à auto-difração, durante a escrita, o feixe é difratado na direção do outro, e vice-versa.

difratado,  $S^t + R^d$  ou  $R^t + S^d$ , estão defasados por uma quantidade  $\varphi$ :

$$\Theta = \varphi \pm /\pi/2 \tag{2.83}$$

para um holograma de fase sem aplicação de campo elétrico externo. A equação (2.83) ilustra a relação entre fase holográfica e entre as ondas transmitida e difratada na saída do material, e a medida de uma delas implica a imediata medida da outra.

Expressamos a fase  $\varphi$  em termos de  $\Gamma$  e  $\gamma$ :

$$\tan(\varphi) = \frac{\sin(\gamma d/2)}{\frac{1-\beta^2}{1+\beta^2}(\cosh(\Gamma d/2) - \cos(\gamma d/2)) + \sinh(\Gamma d/2)}$$
(2.84)

### 2.4.3 Luz Transmitida

Observando a figura 2.4, podemos equacionar a componente de luz na direção  $R \in S$ :

$$R = R^t + S^d \tag{2.85}$$

$$S = S^t + R^d \tag{2.86}$$

onde  $\Box^t$  indica a componente transmitida e  $\Box^d$  a componente difratada de  $\Box$ .

As intensidades  $I_R$  e  $I_S$  medidas na saída do material podem ser escritas na forma [48]:

$$I_R(z) = I_R^t + I_S^d + 2\sqrt{I_R^t I_S^d} \cos(\varphi_R)$$
(2.87)

$$I_S(z) = I_S^t + I_R^d + 2\sqrt{I_R^t I_S^d \cos(\varphi_S)}$$

$$(2.88)$$

onde  $\varphi_R$  e  $\varphi_S$  são as diferença de fase entre as ondas transmitida e difratada na direção de *R* e *S*, respectivamente. Apoiados na definição de eficiência de difração, podemos escrever as intensidade dos feixes transmitido e difratado como:

$$I_{\Box}^{t} = |\Box^{t}|^{2} = I_{\Box}^{0}(1-\eta)$$
(2.89)

$$I_{\Box}^{d} = |\Box^{d}|^{2} = I_{\Box}^{0}\eta \tag{2.90}$$

sendo  $\Box = R \in S$ .

Sabendo que  $\varphi_{R,S} = \Theta \pm \pi/2$  [1], e substituindo as equações (2.89) e (2.90), para  $R \in S$ , em (2.87) e (2.88), encontramos:

$$I_{R} = I_{R}^{0}(1-\eta) + I_{S}^{0}\eta - 2\sqrt{I_{R}^{0}I_{S}^{0}}\sqrt{\eta(1-\eta)}\cos(\varphi)$$

$$I_{S} = I_{S}^{0}(1-\eta) + I_{R}^{0}\eta + 2\sqrt{I_{R}^{0}I_{S}^{0}}\sqrt{\eta(1-\eta)}\cos(\varphi)$$
(2.91)

# Capítulo 3

# Técnicas e Materiais

Com o progresso do campo fotorrefrativo, uma variedade de métodos tem sido desenvolvida para a caracterização de materiais. A contínua melhora dos métodos ou invenção de novos são a chave para um melhor entendimento da estrutura dos materiais [30, 49]. A optimização das propriedades do material, bem como sua utilização em determinada aplicação, requer o conhecimento detalhado do processo microscópico envolvido.

Já que a gravação holográfica está baseada na transposição de um padrão de luz em uma rede de índice de refração, experimentos holográficos podem dar informações detalhadas das propriedades de transporte nos materiais fotorrefrativos [50, 51]. As propriedades de interesse prático, i.e. a sensitividade, eficiência de difração, fase holográfica, etc, são dependentes de parâmetros característicos do material como o comprimento de Debye  $l_s$ , comprimento de Difusão  $L_D$  e eficiência quântica  $\Phi$  [1,49,52]. O objetivo deste capítulo é a revisão de técnicas holográficas utilizadas para caracterização de materiais e a descrição das amostras utilizadas nesse trabalho.

## 3.1 Técnicas Holográficas Diretas

Nas próximas secções descrevemos as técnicas holográficas utilizadas para a caracterização de materiais que apenas requerem a utilização de simples interferômetros. O aparato experimental está esquematizado na figura 3.1, e consiste em dois feixes de luz coerente, igualmente polarizados, incidindo em uma amostra, formando um padrão de interferência. Pode ou não ser requerido a aplicação de campo elétrico contínuo na amostra, neste caso, utilizamos a configuração transversal de eletrodos.



Figura 3.1: Interferômetro utilizado para gravação holográfica, onde **BS** é o divisor de feixe, **M** é o espelho, **D** é o detector,  $I_{S0}$  e  $I_{R0}$  são os feixes incidentes,  $I_S$  e  $I_R$  são as misturas,  $2\theta$  é o ângulo entre os feixes, e **V** é o tensão externa aplicada a amostra - se necessário.

### 3.1.1 Transferência de Energia

Vimos a teoria sobre a transferência de energia entre os feixes na secção 2.4.3. A luz captada depois do cristal pode ser escrita como:

$$\frac{I_S}{I_S^0} = (1-\eta) + \beta^2 \eta \pm 2\beta \sqrt{\eta(1-\eta)} \cos\varphi$$
(3.1)

sendo a relação de intensidade dos braços escrita como  $\beta^2 = I_R^0/I_S^0$ . O termo misto se refere ao acoplamento dos dois feixes e o seu sinal é dependente da direção da transferência de energia. Sabendo as intensidades dos feixes incidentes e transmitidos, e a fase  $\varphi$ , podemos encontrar a eficiência de difração  $\eta$  a partir da equação (3.1).



Figura 3.2: Transferência de energia com feixes interferentes em  $\lambda = 514.5$ nm para o cristal BTO(13). A figura mostra a intensidade depois da amostra na direação  $\vec{S}$  quando ambos os feixes estão abertos  $(I_S)$  e quando o feixe  $\vec{R}$  é cortado  $(I_S^0)$ .

Experimentalmente, medimos simultaneamente  $I_S \in I_S^0$ . O cálculo da razão dos braços  $\beta$  pode ser feita no final do experimento, tirando a necessidade de medir  $I_R^0$  durante o experimento. O procedimento consiste nos passos a seguir:

- medida de  $I_S$  depois do cristal: quando ambos feixes  $\vec{S} \in \vec{R}$  incidem simultaneamente, e o holograma está no estado estacionário;
- medida de  $I_S^0$ : medida da intensidade do feixe  $\vec{S}$  depois do cristal na ausência do feixe  $\vec{R}$ .

Para as sillenitas, a fase entre os feixes transmitido e difratado  $\varphi$  é zero quando  $E_0=0$ . Mas a fase evolui para valores diferentes de zero na presença de campo elétrico externo.

### 3.1.2 Apagamento e Escrita Holográficos

A observação da velocidade de apagamento fotorrefrativo sob condições experimentais controladas é uma técnica óptica importante para determinar algumas propriedades dos materiais. Como o efeito fotorefrativo está intrinsecamente relacionado com o processo de geração de portadores para estados excitados e sua redistribuição em estados ionizados, a velocidade com que ocorre a mudança de índice é dependente da velocidade de geração dos portadores e de quão hábeis são para se mover de forma a estabelecer a rede [1,26,27].

A figura 3.3 apresenta o aparato experimental utilizado para a medida da eficiência de difração durante o apagamento. O holograma é escrito e depois de atingido o estado estacionário, o feixe sinal é bloqueado, utilizando um obturador, e a difração do feixe R lida na direção de S.



Figura 3.3: Esquema experimental para gravação holográfica, onde C é o cristal, D1: fotodetector que capta a luz depois do cristal e S: obturador responsável pelo corte do feixe  $I_{S0}$ .

A figura 3.4 mostra a eficiência de difração durante o apagamento para dois diferentes materiais (a) BTO(13) que apresenta uma espécie de portador predominante - elétrons, e (b) BTO:V(J13), que apresenta dois portadores, elétrons e buracos, sendo excitados de diferentes centros.



Figura 3.4: Eficiência de difração em função do tempo, para o apagamento holográfico com luz uniforme no cristal de (a) BTO(13) em  $\lambda=514.5$ nm e para o (b) BTO:V(J16c) em  $\lambda=633$ nm.

Podemos observar na equação (2.32) que o tempo construção da grade  $\tau_{sc}$  é dependente do campo elétrico externo aplicado. Obtendo  $\tau_{sc}$  em função do campo elétrico, e ajustando a equação (2.32), obtemos o tempo de relaxação de Maxwell  $\tau_M$ , que é dependente da eficiência quântica  $\Phi$ , comprimento de Difusão  $L_D$  e o o comprimento de Debye  $l_s$ . A vantagem de estudar o tempo de resposta fotorrefrativa está na simplicidade experimental e teórica para o ajuste.

## 3.2 Técnicas de Modulação de Fase

Obtemos uma modulação de fase em experimentos de mistura de onda produzindo uma modulação em um dos feixes interferentes [47]. A modulação de fase tem sido usada para medir a fase holográfica  $\Theta$  [53–55], para a produção de hologramas em movimento [56–58], e para a estabilização do aparato holográfico [47,59–61].

A única diferença entre um aparato holográfico e um capaz de utilizar técnicas de modulação de fase está no mecanismo capaz de produzir uma oscilação de fase em baixa-amplitude e altafreqüência, no caso de nossos experimentos, o espelho PZT. A figura 3.5 mostra as modificações no aparato holográfico.

### Detecção Síncrona

Suponhamos que seja aplicado a um dos feixes uma modulação de amplitude  $\psi_D$  e frequência angular  $\Omega$ . Para que o holograma não seja continuamente escrito e apagado, por seguir a modulação aplicada ao feixe, é necessário que a frequência  $\Omega$  seja muito maior do que a resposta em frequência do holograma, ou  $\Omega \tau_{sc} >>1$ . A diferença de fase entre os feixes transmitido e



Figura 3.5: Esquema experimental para utilização da técnica de modulação de fase, onde **BS**: o divisor de feixe, **C**: o cristal, **D**: fotodetector que capta a luz depois do cristal, **M**: Espelho, **PZT**: Espelho piezoelétrico, **Lock-In**: amplificador Lock-in ajustado na frequência  $\Omega$  e  $2\Omega$ .

difratado também será modulada de forma que:

$$\varphi \to \varphi + \psi_D \sin(\Omega t) \tag{3.2}$$

A correspondente irradiância atrás do cristal pode ser encontrada substituindo a equação (3.2) em (2.91):

$$I_{S} = I_{S}^{0}(1-\eta) + I_{R}^{0}\eta \pm 2\sqrt{I_{S}^{0}I_{R}^{0}}\cos(\varphi + \psi_{D}\sin(\Omega t))$$
(3.3)

onde  $I_S^0 \in I_R^0$  são as intensidades de luz que chegam à face de entrada do cristal, e  $I_S$  é a luz misturada na direção do feixe  $\vec{S}(0)$ . O termo dependente de t pode ser desenvolvido em funções de Bessel, permitindo que a intensidade seja escrita como composição de harmônicos [1]:

$$I_{S} = I_{S}^{dc} + I_{S}^{\Omega} \sin(\Omega t) + I_{S}^{2\Omega} \sin(2\Omega t) + \dots$$
(3.4)

com  $I_S^{dc}$ , sendo o termo constante, o primeiro  $I_S^{\Omega}$  e segundo  $I_S^{2\Omega}$  harmônicos escritos:

$$I_S^{\Omega} = -4J_1(\psi_D)\sqrt{\eta(1-\eta)}\sqrt{I_S^0 I_R^0}\sin(\varphi)$$
(3.5)

$$I_S^{2\Omega} = 4J_2(\psi_D)\sqrt{\eta(1-\eta)}\sqrt{I_S^0 I_R^0}\cos(\varphi)$$
(3.6)

onde  $J_i$  representa a função de Bessel de ordem *i*. O sinal depois do cristal pode ser captado por um detector, sendo proporcional a intensidade de luz, e contendo todos os termos harmônicos gerados. Podemos escrevê-lo como:

$$V_S^{\Omega} = K_d^{\Omega} I_S^{\Omega} \tag{3.7}$$

$$V_S^{2\Omega} = K_d^{2\Omega} I_S^{2\Omega} \tag{3.8}$$

onde  $K_d^{\Omega} \in K_d^{2\Omega}$  são as respostas do fotodetector aos sinais de frequência  $\Omega \in 2\Omega$ , respectivamente. Se o sinal é captado através de um amplificador Lock-in, nós podemos obter as amplitudes do primeiro e segundo harmônico da intensidade de luz.

#### Eficiência de Difração

É possível medir a eficiência de difração através dos harmônicos de luz. Considerando cristais com eficiência de difração muito pequena,  $\eta \ll 1$  aproximamos  $\eta(1-\eta) \approx \eta$ . Combinando ambos harmônicos, equações (3.5)-(3.8), encontramos a eficiência de difração  $\eta$ :

$$\eta \cong \frac{1}{16I_{S}^{0}I_{R}^{0}} \left[ \left( \frac{V_{S}^{\Omega}}{K_{d}^{\Omega}J_{1}(\psi_{D})} \right)^{2} + \left( \frac{V_{S}^{2\Omega}}{K_{d}^{2\Omega}J_{2}(\psi_{D})} \right)^{2} \right]$$

$$= \frac{1}{16(V_{S}^{0})^{2}\beta^{2}} \left[ \left( \frac{V_{S}^{\Omega}}{J_{1}(\psi_{D})} \right)^{2} + \left( \frac{V_{S}^{2\Omega}}{J_{2}(\psi_{D})} \right)^{2} \right]$$
(3.9)

onde  $V_S^0$  é a tensão da intensidade de luz depois do cristal nas direção do feixe S quando não há holograma formado. A fase de acoplamento  $\varphi$  entre os feixes transmitido e difratado pode ser escrita como<sup>1</sup>:

$$\tan(\varphi_0) = -\frac{V^{\Omega} J_2(\psi_D) K_d^{2\Omega}}{V^{2\Omega} J_1(\psi_D) K_d^{\Omega}} = -\frac{V^{\Omega} J_2(\psi_D)}{V^{2\Omega} J_1(\psi_D)}$$
(3.10)

### 3.2.1 O Sistema Estabilizado

A maior dificuldade em experimentos holográficos é a pouca reprodutibilidade. A mudança no caminho óptico entre os braços do interferômetro causa movimento das franjas, e o "borramento" do holograma [1,62]. Essas mudanças podem ser geradas por vibrações mecânicas, correntes térmica no ar, etc.

Interferômetros com longos braços e baixa intensidade de luz são os mais sujeitos a perturbações ambientais [62]. O modo mais simples de superar esta dificuldade é utilizar um sistema ativo de estabilização das franjas durante o processo de gravação, que detecta a perturbação e produz um sinal de correção de fase retroalimentado, para compensar essa perturbação.

E possível estabilizar hologramas em uma referência externa, por exemplo, através de uma pequena lâmina de vidro ao lado do cristal. A lâmina pode ser ajustada de forma a obtermos um padrão de franjas bem definido. O espelho piezoelétrico é usualmente ativado pela variação de intensidade, que surge das perturbações na diferença de fase dos feixes interferentes. Para

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Podemos considerar que  $K_d \cong K_d^{\Omega} \cong K_d^{2\Omega}$  quando o detector tem uma resposta plana em frequência.

que essa variação se torne mensurável, o padrão de franjas é magnificado e projetado sobre o detector. Infelizmente, este método requer ajuste contínuo do aparato auxiliar toda vez que a configuração do experimento for alterada. Além disso, o padrão de franjas está fixo em relação à lâmina de vidro e não à amostra.

Outra forma consiste em utilizar o próprio holograma gravado no cristal fotorrefrativo como referência, utilizando a fase da mistura de ondas no *loop* de estabilização. Este método é interessante porque não é necessário a utilização de um aparato auxiliar para controle das franjas, e as franjas que são fixadas são as mesmas responsáveis pela criação do holograma. Contudo, a autoestabilização impõe  $\varphi=0$  ou  $\pm \pi/2$  para a fase holográfica.

De forma geral, o único requisito para a utilização de um sistema de estabilização é a presença de um modulador de fase em um dos braços do interferômetro. O diagrama de blocos de uma montagem estabilizada está mostrada na figura 3.6. Utilizamos um dos sinais de intensidade captado como sinal na retroalimentação do sistema. Ambos harmônicos descritos pelas equaçãos (3.5) e (3.6) contém informações sobre a fase  $\varphi$  entre o feixe transmitido e difratado, e podem ser usados como sinal de erro. Se não for explícito o contrário, para todos os experimentos consideramos o primeiro harmônico como sinal de erro para estabilização.



Figura 3.6: Diagrama de blocos do aparato estabilizado, onde  $\varphi$  é a fase de saida,  $\varphi_F$  é a fase da retroalimentação e  $\varphi_N$  é a fase devido ao ruído, **INT** é o integrador e **OSC** é o oscilador.

Considere um processo de registro, formando um holograma com fase bem definida  $\Theta$ , que gera uma fase  $\varphi_0$  entre os feixes transmitido e difratado. Suponha que o aparato esteja sujeito à um ruído  $\varphi_N$ . O fotodetector está posicionado atrás do material de forma que capte a onda misturada e a converta em sinal de amplitude. Este sinal é levado ao Lock-in, com referência  $\Omega$ , que seleciona o termo de primeiro harmônico, e produz um sinal demodulado:

$$V_D = A^{\Omega} V_S^{\Omega} \tag{3.11}$$

onde  $A^{\Omega}$  é a amplificação. Esse sinal é proporcional a amplitude do primeiro harmônico, e é levado para o integrador, que vai encontrar a contribuição do erro para um determinado intervalo t. A correção do sinal é conectada a fonte de tensão do PZT e adicionada a sua oscilação, tal que a tensão final é:

$$V_f = V_0|_t - V_C (3.12)$$

O primeiro termo dependente do tempo é referente ao sinal de oscilação, para um tempo t. É necessário que em um dos feixes seja produzida a modulação de fase com frequência  $\Omega$  e amplitude  $\psi_D$ :

$$\psi_D = K_{PZT}^{\Omega} V_0 \tag{3.13}$$

onde  $K_{PZT}^{\Omega}$  é um fator de conversão voltagem-fase na frequência  $\Omega$ . A tensão  $V_C$  está relacionada com a correção do sistema, e é obtida através do sinal  $V_D$  levado para o integrador:

$$V_C(\varphi) = \frac{A}{\tau_i} \int_0^t \sin(\varphi) dt$$
(3.14)

$$A = 4K_l K_d J_1(\psi_D) \sqrt{\eta(1-\eta)} \sqrt{I_S^0 I_R^0}$$
(3.15)

onde  $\tau_i$  é a constante de tempo que depende do integrador,  $K_l$  é o fator de amplificação do Lock-in. A fase de saída do aparato holográfico  $\varphi$  pode ser escrita:

$$\varphi = \varphi_N + \varphi_0 + \varphi_F(\varphi)$$

$$\varphi_F(\varphi) = K_{PZT}^0 [V_0 - V_C(\varphi)]$$
(3.16)

onde  $\varphi_0$  é a fase natural do holograma e  $\varphi_N$  o ruído. A equação (3.16) estabelece o vínculo de retroalimentação. O sinal retroalimentado integrado é particularmente interessante para compensar variações grandes e lentas, como é o caso das perturbações ambientais que o aparato está sujeito durante a gravação holográfica.

### Gravação Holográfica Estabilizada

O sistema estabilizado utiliza o sinal de um dos harmônicos para corrigir eventuais ruídos na gravação. Utilizando o próprio holograma como referência, temos um sistema autoestabilizado. Para as amostras de BTO, que não possuem efeito fotovoltaico significativo, na ausência de campo elétrico externo, a fase entre os feixes transmitido e difratado é  $\varphi_0=0$  ou  $\pi$ . Nessas condições como não existe diferença entre a fase não perturbada  $\varphi_0$  e a fase imposta pelo sistema  $\varphi$ , o holograma será estacionário. Hologramas em movimento são produzidos quando, por algum motivo, o padrão de franjas se move sobre a face de entrada do material. Isso pode ser feito por um suave deslocamento de um dos feixes interferentes, por exemplo, introduzindo um movimento linear no espelho PZT. Também podemos obter hologramas em movimento por meio de um mecanismo de retroalimentação, que impõe um valor entre a diferença de fase do feixe transmitido e difratado  $\varphi$  depois da amostra diferente da sua fase não-perturbada. A diferença de fase força o holograma a se mover com velocidade dependente do grau da diferença de fases e parâmetros característicos do material. A seguir a descrição das duas técnicas.

### 3.2.2 Hologramas em Movimento

Hologramas em movimento foram aplicados extensivamente ao processamento de imagem [63], mas também são utilizados como ferramenta para a caracterização de materiais [64]. Podemos utilizar a rampa disponível na fonte de alimentação do espelho PZT para produzir o movimento das franjas de interferência. Modificando a inclinação da rampa, variamos a velocidade das franjas e consequentemente a velocidade do holograma associado. A figura 3.7 apresenta o aparato experimental para produção de hologramas em movimento.



Figura 3.7: Esquema experimental utilizado para produção de hologramas em movimento, onde C é o cristal, **PZT** é o espelho piezoelétrico vibrando a frequência  $\Omega$ , **D1**: fotodetector que capta a onda misturada atrás do cristal, **OSC**: oscilador na frequência  $\Omega$ , **Lock-in**  $\Omega$ : Amplificador Lock-in com referência  $\Omega$  e **Lock-in**  $2\Omega$ : Amplificador Lock-in com referência  $2\Omega$ .

### 3.2.3 Hologramas em Movimento com Retroalimentação

A luz misturada atrás do cristal é utilizada para encontrar o primeiro e segundo harmônicos, através de dois amplificadores Lock-in com referência  $\Omega$  e  $2\Omega$ , respectivamente. O sinal de primeiro harmônico é utilizado como sinal de erro, impondo  $\varphi = 0$ .



Figura 3.8: Visão do osciloscópio numa captura de dados para a técnica hologramas em movimento com retroalimentação, onde  $I_T$  é a intensidade de luz transmitida através do cristal,  $I^{\Omega}$  é primeiro harmônico da intensidade de luz,  $I^{2\Omega}$  é segundo harmônico da intensidade de luz e PZT é a tensão sobre o espelho PZT.

Variando o campo elétrico externo, variamos a fase natural  $\varphi_0$  do holograma. Por causa da retroalimentação, o holograma tenta continuamente encontrar o equilíbrio. Isto é refletido no movimento do PZT, que continuamente será deslocado para compensar o movimento das franjas. Quanto maior a diferença entre a fase natural do holograma  $\varphi_0$  e a fase de estabilização  $\varphi$ , maior será a velocidade que o holograma se move [1,65].

Como  $\varphi = 0$ , o primeiro harmônico será sempre zero e o segundo harmônico será maximizado, onde a eficiência de difração será dada por:

$$\eta \simeq \frac{1}{16I_S^0 I_R^0} \left(\frac{V_S^{2\Omega}}{K_d^{2\Omega} J_2(\psi_D)}\right)^2 = \frac{1}{16(V_S^0)^2 \beta^2} \left(\frac{V_S^{2\Omega}}{J_2(\psi_D)}\right)^2$$
(3.17)

Da condição que  $I_S^0 \propto \Re\{E_{eff}\} = 0$  [1,65], podemos obter a velocidade Kv do holograma:

$$Kv = \frac{1}{\tau_M} \frac{x}{[x^2 + 1]K^2 L_D^2 + 1}$$
(3.18)

onde  $\tau_M$  é o tempo de relaxamento dielétrico,  $L_D$  é o comperimento de difusão, e x tendo sido definido anteriormente como:

$$x = \xi \frac{E_0}{E_D}$$



Figura 3.9: Esquema experimental utilizado na técnica hologramas em movimento com retroalimentação, onde C é o cristal, PZT é o espelho piezoelétrico vibrando a frequência  $\Omega$ , D1: fotodetector que capta a onda misturada atrás do cristal, OSC: oscilador na frequência  $\Omega$ , Lock-in  $\Omega$ : Amplificador Lock-in com referência  $\Omega$ , Lock-in  $2\Omega$ : Amplificador Lock-in com referência  $2\Omega$  e INT: Integrador.

### 3.2.4 Estabilização em Fase Arbitrária

Freschi *et al.* [24] desenvolveram uma técnica que permite o controle da diferença de fase entre duas ondas, quando realizando holografia autoestabilizada. O aparato experimental está mostrado na figura 3.10.



Figura 3.10: Aparato experimental, onde M: espelho, BS: divisor de feixe, PZT: espelho piezoelétrico vibrando a frequência  $\Omega$ , D: fotodetector, BP: filtro passa-banda, OSC: oscilador na frequência  $\Omega$ , A: amplificador, PS: deslocador de fase, INT: integrador,  $LA2\Omega$ : Lock-in Amplifier com referência  $2\Omega$ ., C: amostra fotorrefrativa, V: tensão aplicada a amostra.

A luz misturada é captada pelo detector atrás do cristal, e as componentes do primeiro e segundo harmônicos são medidas, equações (3.5) - (3.8), e podem ser reescritas como:

$$V^{\Omega} = A_1 \sin(\varphi) \sin(\Omega t) \tag{3.19}$$

$$V^{2\Omega} = A_2 \cos(\varphi) \cos(2\Omega t) \tag{3.20}$$

onde  $A_{1,2}$  é a amplificação total que depende da montagem experimental.

O sinal que passa pelo filtro passa-banda  $\Omega$  corresponde ao sinal de primeiro harmônico, e é multiplicado pela modulação de referência, tal que:

$$V^{\Omega}\sin(\Omega t) = A_1 \sin(\varphi) \sin^2(\Omega t)$$
  
=  $A_1 \frac{1 - \cos(2\Omega t)}{2} \sin(\varphi)$   
=  $A_{dc} + \frac{A_1}{2} \cos(2\Omega t) \sin(\varphi)$  (3.21)

O termo contínuo  $A_{dc}$  não nos interessa, apenas o sinal modulado é detectado pelo amplificador Lock-in. O sinal é, então, amplificado de forma a coincidir com a amplitude do sinal de segundo harmônico,  $A_2$ , e deslocado  $\pi/2$  em fase, de forma a produzir um novo sinal  $V^{\Omega^2}$ :

$$V^{\Omega 2} = k \sin(\varphi) \sin(2\Omega t) \tag{3.22}$$

$$k \equiv A_2 \equiv 4K_d^{2\Omega} J_2(\psi_D) \sqrt{I_S^0 I_R^0} \sqrt{\eta(1-\eta)}$$
(3.23)

onde a constante k, resultante da amplificação do sinal, é definida por um processo de calibração, mostrado na secção 3.2.4.1. O sinal de segundo harmônico  $V^{2\Omega}$  é somado ao sinal construído a partir do primeiro harmônico  $V^{\Omega 2}$  pelo amplificador Lock-in, resultando:

$$V_{\Sigma}^{2\Omega} = V^{2\Omega} + V^{\Omega 2} = A_2 \cos(2\Omega t + \varphi)$$
(3.24)

Estando o amplificador Lock-in ajustado para a frequência de referência  $2\Omega$ , a demodulação em X e Y do sinal somado  $V_{2\Omega}^{\Sigma}$  pode ser escrita:

$$V_X = \frac{A_2}{\sqrt{2}}\sin(\varphi - \theta_S) \tag{3.25}$$

$$V_Y = \frac{A_2}{\sqrt{2}}\cos(\varphi - \theta_S) \tag{3.26}$$

sendo  $\theta_S$  a fase de referência selecionada arbitrariamente no amplificador Lock-in.

#### 3.2.4.1 Calibração

A calibração do sistema é necessária para garantir a amplificação e a defasagem correta do sinal de primeiro harmônico e pode ser encontrada, em detalhes, em trabalho anterior [24]. Consiste de dois passos:

- Ajuste do deslocador de fase para obter quadratura entre os dois sinais de segundo harmônico  $V^{2\Omega} \in V^{\Omega 2}$ , e
- Ajuste do ganho no amplificador A, para que o sinal  $V^{\Omega 2}$  tenha a mesma amplitude do sinal  $V^{2\Omega}$ .

A figura 3.11 mostra a configuração experimental necessária para o processo de calibração, e possui poucas diferenças com relação ao aparato experimental. Ao invés do cristal, utilizamos



Figura 3.11: Esquema experimental utilizado para a calibração do sistema, onde usamos uma lâmina de vidro e as franjas são ampliadas por uma objetiva no detector, para gerar uma fase bem definida  $\varphi$ .

uma lâmina de vidro ajustada para interferir os feixes transmitido e refletido, produzindo um termo de interferência constante. Colocamos uma objetiva para ampliar o sinal de interferência sobre o detector, gerando franjas de interferência bem largas, levando a fase  $\varphi$  bem definida.

E feita uma varredura na fase  $\varphi$ , somando um termo de variação linear ao sinal de modulação no espelho PZT, e os sinais  $V_Y$  e  $V_X$  são monitorados através do osciloscópio. Nós utilizamos a rampa disponível na própria fonte do espelho PZT para produzir uma variação de fase de aproximadamente  $2\pi$ . A rampa teve um período de a=3s, e amplitude de  $\psi_D=0.4$ rad, com frequência de vibração  $\Omega/2\pi = 1.6kHz$  [24]. O primeiro passo da calibração é garantir que  $V^{2\Omega}$  e  $V^{\Omega 2}$  estejam em quadratura. Esses sinais podem ser observados isoladamente na configuração de visualização **XY**. O procedimento consiste em selecionar o sinal  $V^{2\Omega}$  e alterar a fase do Lock-in até que ele esteja na posição horizontal. Depois disso, selecionamos o sinal  $V^{\Omega 2}$  e variamos a fase do deslocador de fase até encontrarmos a posição vertical, auxiliados pelo próprio quadriculado do osciloscópio. A figura 3.12 apresenta o sinal  $V^{2\Omega}$  para as duas situações.



Figura 3.12: Sinal  $V^{2\Omega}$  (a) numa posição arbitrária (b) na posição horizontal para varredura em  $\pi$ .

Obtemos uma elipsóide quando colocamos o sinal somado  $V_{\Sigma}^{2\Omega}$  no modo visualisação **XY**. A figura 3.13 mostra a elipse quando  $V^{2\Omega}$  e  $V^{\Omega 2}$  (a) estão em quadratura numa fase arbritrária e (b) estão num sistema ortogonal de eixos controlados pela fase  $\theta_S$ .



Figura 3.13: Sinal  $V_{\Sigma}^{2\Omega}$  no modo visualisação **XY** quando  $V^{2\Omega}$  e  $V^{\Omega 2}$  estão em quadratura (a) em fase arbitrária e (b) controlados pela fase  $\theta_S$ . A linha contínua é apenas um ajuste para guiar os olhos pelos pontos experimentais.

O passo seguinte é garantir que as amplitudes em  $V_Y$  e  $V_X$  do sinal somado sejam as mesmas. Ajustamos o ganho do amplificador até obtermos um círculo, como mostra a figura 3.14. Dessa forma, nós garantimos que o sinal demodulado de segundo harmônico somado corresponde às equações (3.25) e (3.26).



Figura 3.14: Sinal  $V_{\Sigma}^{2\Omega}$  no modo visualisação **XY** quando o sistema está calibrado. A linha contínua é apenas um ajuste para guiar os olhos pelos pontos experimentais.

# 3.3 Cristais do Tipo Sillenitas

Os cristais da família das sillenitas são cúbicos de corpo centrado, e sua fórmula química é dada por  $Bi_{12}MO_{20}$  onde M=Si, Ge, Ti, Ga, etc. Dentre as sillenitas, o  $Bi_{12}TiO_{20}$  se destaca porque apresenta alta fotocondutividade, baixa condutividade no escuro e atividade óptica, e alto coeficiente eletro-óptico. As amostras utilizadas nesta tese, puras e dopadas, e suas respectivas dimensões estão mostradas na tabela 3.1.

Amostra	Composição	d(mm)	$\ell(\mathrm{mm})$	h(mm)
BTO(13)	$\mathrm{Bi}_{12}\mathrm{TiO}_{20}$	2.35	6.95	10.25
BTO(007)	$\mathrm{Bi}_{12}\mathrm{TiO}_{20}$	2.80	5.85	9.85
BTO:Pb	BTO + 570 ppm Pb	1.8	4.6	4.3
BTO:Zr	$10Bi_2O_3 + 0.95TiO_2 + 0.05ZrO_2$	1.45	4.5	6.5
BTO:V(J16c)	Bi <sub>12</sub> Ti <sub>0.89</sub> V <sub>0.16</sub> O <sub>20.33</sub>	2.4	3.7	4.7
BTO:V(J13)	Bi <sub>12</sub> Ti <sub>0.84</sub> V <sub>0.11</sub> O <sub>20.48</sub>	1.43	7.10	7.60

Tabela 3.1: Composição e dimensões, espessura d, largura  $\ell$  e altura h, das amostras estudadas.

# Parte II

Experimento

# Capítulo 4

# Fase Holográfica no Regime Autoestabilizado

O padrão de luz projetado no material fotorrefrativo e o holograma volumétrico resultante estão, em geral, defasados por uma quantidade  $\Theta$ . Essa diferença de fase produz um acoplamento de fase  $\varphi_0$  entre as duas ondas misturadas, transmitida e difratada, na mesma direção atrás da amostra [1,26].

A medida da fase holográfica  $\Theta$  é difícil de ser feita diretamente [66], mas pode ser calculada através da defasagem entre os feixes transmitido e difratado  $\varphi_0$  [1]. As fases  $\Theta$  e  $\varphi_0$  são função do campo elétrico, e intrinsecamente dependente de parâmetros característicos do material, como por exemplo o comprimento de Debye.

Sabemos que hologramas são extremamente sensíveis a perturbações ambientais, e a fase holográfica é particularmente afetada por tais perturbações, dificultando a reprodutibilidade das medidas. É importante que sejam utilizadas técnicas estabilizadas para medidas holográficas, principalmente para a diferença de fase. Vimos que a técnica autoestabilizada, secção 3.2.1, é melhor do que estabilização em referência externa para evitar perturbações, entretanto, a autoestabilização requer o uso de um sinal de retroalimentação referente ao holograma gravado, o qual impõe  $\varphi=0$  ou  $\pm \pi/2$ , sendo obviamente inadequado para a medida de  $\varphi_0$ .

Freschi et al. [24, 25] desenvolveram uma técnica que permite a medida e/ou o controle da diferença de fase entre duas ondas no experimento holográfico autoestabilizado. Uma das contribuições desta tese foi a ampliação desta técnica para caracterização de materiais fotorrefrativos [67]. Quando um holograma é estabilizado em uma fase diferente da sua fase natural (não perturbada), o resultado é um holograma que se move. Ajustando a fase de estabilização para ser equivalente a fase não perturbada, o resultado é um holograma estacionário. É possível detectar precisamente quando o holograma está em movimento através do movimento do espelho PZT, e consequentemente, o valor correspondente da diferença de fase  $\varphi_0$  também pode ser encontrado.

Outra contribuição foi a aplicação desta técnica em vários cristais de  $Bi_{12}TiO_{20}$  (BTO) puros e dopados, obtendo o comprimento de Debye  $l_s$ , bem como o coeficiente efetivo do campo elétrico  $\xi$  [67]. O comprimento de Debye é particularmente interessante porque está relacionado com a densidade efetiva de armadilhas  $(N_D)_{eff}$  envolvida no processo de gravação.

## 4.1 Procedimento Experimental

A técnica está descrita na secção 3.2.4, página 34. Considerando  $V_X$  como sinal de erro no loop da estabilização, temos  $\sin(\varphi) = 0$ . Se  $\varphi - \theta_S \neq 0$ , o holograma não está estabilizado na fase de equilíbrio, fazendo com que ele seja apagado e reconstruído continuamente, de modo que isso seja refletido no movimento do espelho PZT. Entretanto se  $\varphi - \theta_S = 0$ , a variação da tensão do PZT com o tempo será constante, e o holograma está estacionário.

Para amostras de BTO, na ausência de campo elétrico externo, que apresentam apenas um portador dominante, a diferença de fase entre os feixes transmitido e difratado é igual a zero  $(\varphi_0 = 0)$ . O procedimento experimental é simples e consta dos passos abaixo:

- Sem a presença de campo elétrico, encontrar a fase  $\theta_S$ , tal que o holograma seja estacionário. Para essa condição, sabemos que  $\varphi_0 = 0$ , sendo assim calibramos  $\theta_S$ . Nesta condição, realizar a medição de  $V_Y$  e da transferência de energia.
- Aplicar campo elétrico, encontrar a condição para hologramas estacionários, e em seguida medir θ<sub>S</sub>, V<sub>Y</sub>.

### 4.1.1 Holograma Estacionário

Quando  $V_X = 0$ ,  $V_Y$  é máximo, tal que a eficiência de difração  $\eta$  pode ser escrita através da equação (3.26), com  $A_2$  dado pela equação (3.23):

$$\eta = \frac{(V_Y)^2}{8J_2^2(\psi_D)I_S^0 I_R^0 (K_d^{2\Omega})^2} = \frac{(V_Y)^2}{8J_2^2(\psi_D)(V_S^0)^2\beta^2}$$
(4.1)

onde podemos aproximar  $K_d^{2\Omega} \approx K_d$ . Para o caso de hologramas que não se movem, nós não temos a influência da absorção, levando a equações teóricas simplificadas para o ajuste da fase e da eficiência de difração. Neste caso,  $\Gamma \in \gamma$  são dependentes apenas de um parâmetro característico do cristal - comprimento de Debye  $l_s$ , e têm a forma [1]:

$$\Gamma(x) = 4wE_D \frac{x^2 K^2 l_s^2 + K^2 l_s^2 + 1}{(1 + K^2 l_s^2)^2 + (K^2 l_s^2 x)^2}$$
(4.2)

$$\gamma(x) = 4w \frac{E_D x}{(1 + K^2 l_s^2)^2 + (K^2 l_s^2 x)^2}$$
(4.3)

com

$$w \equiv \frac{\pi n^3 r_{eff}}{2\lambda} \tag{4.4}$$

lembrando que K é o vetor de grade,  $l_s$  é o comprimento de Debye,  $E_D$  é o campo de difusão, n é o índice de refração,  $r_{eff}$  é o coeficiente eletro-óptico efetivo, e x é o campo elétrico normalizado, definido como a razão entre o campo elétrico  $E_0$  e o campo de difusão  $E_D$ , equação (2.36):

$$x = \xi \frac{E_0}{E_D}$$

sendo  $\xi$ o coeficiente efetivo de campo.

## 4.2 Resultados

Os experimentos realizados tiveram como fonte de luz um laser de  $\lambda$ =514.5nm para gravar o holograma, com frequência de modulação de fase  $\Omega/2\pi$ =1.6kHz na temperatura ambiente. Utilizamos diferentes amostras de BTO puro, BTO(13) e BTO(007), e dopado com Chumbo, BTO:Pb, e com Zircônio, BTO:Zr, e suas dimensões estão apresentadas na secção 3.3.

### $4.2.1 \quad BTO(13)$

Foi realizado o experimento para a amostra BTO(13) com feixes incidentes de intensidades  $I_R^0 = 7.3 \text{mW/cm}^2 \text{ e } I_S^0 = 0.57 \text{mW/cm}^2$ ,  $\beta^2 = 12.8$ , incidindo no plano (110) da amostra, e vetor de onda  $\vec{K}$  perpendicular ao eixo [110], com módulo  $K=9.3\mu\text{m}^{-1}$ . A figura 4.1 mostra  $\tan(\varphi_0)$  como função do campo elétrico, onde o melhor ajuste pela equação (2.84) para hologramas estacionários é representado pela curva sólida, levando ao comprimento de Debye,  $l_s=34\text{nm}$ , e ao coeficiente efetivo de campo,  $\xi=0.34$ .



Figura 4.1: Fase de acoplamento  $\varphi$  (pontos) como função do campo elétrico normalizado  $E_0/E_D$  para o BTO(13), com  $\psi_D = 0.43$ rad. A curva sólida (azul) é o melhor ajuste aos dados experimentais com  $l_s = 34$ nm e  $\xi = 0.34$ . A curva de pontilhado longo (verde) e a de pontilhado curto (vermelha) foram traçadas com  $l_s$  20% maior e menor, respectivamente, e demais parâmetros constantes.

Simultaneamente, foi obtida a eficiência de difração  $\eta$  através da medida de transferência de energia, como mostra a figura 4.2. A curva sólida é o melhor ajuste da equação (2.82), obtendo o comprimento de Debye,  $l_s=31$ nm e o coeficiente efetivo de campo,  $\xi=0.41$ .



Figura 4.2: Eficiência de difração  $\eta$  calculada através da transferência de energia (pontos) como função do campo elétrico normalizado  $E_0/E_D$  para o BTO(13), com  $\psi_D=0.43$ rad. A curva sólida (azul) é o melhor ajuste aos dados experimentais com  $l_s=31$ nm e  $\xi=0.41$ . A curva de pontilhado longo (verde) e a de pontilhado curto (vermelha) foram traçadas com  $l_s$  20% maior e menor, respectivamente, e demais parâmetros constantes.

Ainda é possível encontrar a eficiência de difração pelo valor de  $V_Y$ , equação (4.1). A figura 4.3 apresenta a eficiência de difração pelo campo elétrico calculado através do valor de  $V_Y$ , e pelo ajuste encontramos o valor do comprimento de Debye,  $l_s=38$ nm, e do coeficiente efetivo de campo  $\xi=0.63$ .



Figura 4.3: Eficiência de difração  $\eta$  calculada através de  $V_Y$  (pontos) como função do campo elétrico normalizado  $E_0/E_D$  para o BTO(13), com  $\psi_D=0.43$ rad. A curva sólida (azul) é o melhor ajuste aos dados experimentais com  $l_s=38$ nm e  $\xi=0.63$ . A curva de pontilhado longo (verde) e a de pontilhado curto (vermelha) foram traçadas com  $l_s$  20% maior e menor, respectivamente, e demais parâmetros constantes.

Os três gráficos (figuras 4.1, 4.2 e 4.3) também mostram os ajustes teóricos para 20% acima e 20% abaixo do valor calculado de  $l_s$ , tornando possível observar a qualidade do ajuste. Os valores obtidos pelas três diferentes técnicas estão mostradas na tabela 4.1, para três experimentos distintos.

Método	Acoplamento de Fase		Tranferência de Energia		$V_Y$	
Experimento	$l_s(nm)$	ξ	$l_s(nm)$	ξ	$l_s(nm)$	ξ
1	34	0.40	30	0.5	23	0.65
2	31	0.35	34	0.6	31	0.70
3	34	0.30	31	0.4	34	0.60

Tabela 4.1: Comprimento de Debye  $l_s$  e o coeficiente de campo  $\xi$  medidos no BTO(13).

A medida da eficiência de difração  $\eta$  pode tanto levar a dados mais dispersivos, como é o caso da transferência de energia (figura 4.2), ou estar sujeito a sensíveis erros sistemáticos, se medida pelo sinal  $V_Y$  (figura 4.3). Em fato, a transferência de energia em silenitas é relativamente pequena [1], favorecendo a dispersão de dados. Por outro lado, a técnica baseada nas medidas de  $V_Y$  tem sua dificuldade na medida da constante k na equação (3.23), que depende, entre outros parâmetros, da modulação de fase  $\psi_D$ . Este último, por sua vez, é dependente da resposta do PZT, que não é linearmente dependente do nível de tensão DC.

A eficiência de difração  $\eta$  é mais sensível do que  $\tan(\varphi_0)$  às variações do comprimento de Debye  $l_s$ , e pode levar, neste ponto de vista, a valores mais sensíveis de  $l_s$ . É possível observar na tabela 4.1 que os valores medidos para o comprimento do Debye  $l_s$  pelas três técnicas autoestabilizadas são bem similares e estão em bom acordo com resultados já publicados [58, 68] para a mesma amostra, que estão no intervalo de  $l_s=36$  a 48nm.

Devido ao relativo grande ângulo entre os feixes interferentes e sua diferença de intensidade, é possível a existência de parte menos iluminadas na região próxima dos eletrodos, produzindo uma grande redução do campo elétrico efetivo na região onde as medidas foram realizadas. Entretanto, os valores de  $\xi$  são relativamente pequenos, sistematicamente mais pequenos pela técnica baseada em  $\varphi$  do que baseada em  $\eta$ .

### 4.2.2 BTO(007)

O mesmo experimento foi realizado para a amostra de BTO(007), com  $\beta^2=12.8$  e vetor de onda  $K=9.3\mu\text{m}^{-1}$ . A figura 4.4 mostra a eficiência de difração, calculada através de  $V_Y$ , e a fase de acoplamento  $\varphi$  em função do campo elétrico normalizado  $E_0/E_D$ . Encontramos  $l_s=59$ nm e  $\xi=0.72$ , para o gráfico de  $\eta$ , e  $l_s=79$ nm e  $\xi=0.56$ , para o gráfico da fase.

### 4.2.3 BTO:Pb

Foi realizado o experimento para a amostra BTO:Pb, com a relação de braços  $\beta^2=12.8$ , para vetor de onda  $K=9.3\mu m^{-1}$ . A figura 4.5 mostra a eficiência de difração  $\eta$ , calculada através de  $V_Y$  e a fase de acoplamento  $\tan(\varphi_0)$  como função do campo elétrico normalizado  $E_0/E_D$ . Os parâmetros encontrados foram  $l_s=89$ nm e  $\xi=0.72$ , para o gráfico de  $\eta$ , e com  $l_s=97$ nm e  $\xi=0.51$ , para o de  $\tan(\varphi_0)$ . Não foi possível encontrar a eficiência de difração pelo cálculo da transferência



Figura 4.4: Eficiência de difração  $\eta$ , calculada através de  $V_Y$ , e fase de acoplamento  $\tan(\varphi_0)$  como função do campo elétrico normalizado  $E_0/E_D$  para o BTO(007), com  $\psi_D=0.37$ rad. A curva sólida (azul) é o melhor ajuste aos dados experimentais com  $l_s=59$ nm e  $\xi=0.72$ , para o gráfico de  $\eta$ , e com  $l_s=79$ nm e  $\xi=0.56$ , para o de  $\tan(\varphi_0)$ . A curva de pontilhado longo (verde) e a de pontilhado curto (vermelha) foram traçadas com  $l_s 20\%$  maior e menor, respectivamente, e demais parâmetros constantes.

de energia, porque o seu valor é muito pequeno, introduzindo uma dispersão grande na medida.



Figura 4.5: Eficiência de difração  $\eta$  calculada através de  $V_Y$  e fase de acoplamento  $\tan(\varphi_0)$  como função do campo elétrico normalizado  $E_0/E_D$  para o BTO:Pb, com  $\psi_D=0.45$ rad. A curva sólida (azul) é o melhor ajuste aos dados experimentais com  $l_s=89$ nm e  $\xi=0.72$ , para o gráfico de  $\eta$ , e com  $l_s=97$ nm e  $\xi=0.51$ , para o de  $\tan(\varphi_0)$ . A curva de pontilhado longo (verde) e a de pontilhado curto (vermelha) foram traçada com  $l_s$  10% maior e menor, respectivamente, e demais parâmetros constantes.

### 4.2.4 BTO:Zr

O mesmo experimento foi realizado para a amostra de BTO:Zr, com  $\beta^2=13$  e vetor de onda  $K=9.3\mu\text{m}^{-1}$ . A figura 4.6 mostra a eficiência de difração, calculada através de  $V_Y$ , e a fase de acoplamento  $\varphi$  em função do campo elétrico normalizado  $E_0/E_D$ . Encontramos  $l_s=54$ nm e  $\xi=0.55$ , para o gráfico de  $\eta$ , e  $l_s=52$ nm e  $\xi=0.31$ , para o gráfico da fase. Mais uma vez, não foi possível calcular por transferência de energia o valor de  $\eta$ .



Figura 4.6: Eficiência de difração  $\eta$ , calculada através de  $V_Y$ , e fase de acoplamento  $\tan(\varphi_0)$  como função do campo elétrico normalizado  $E_0/E_D$  para o BTO:Zr, com  $\psi_D=0.37$ rad. A curva sólida (azul) é o melhor ajuste aos dados experimentais com  $l_s=54$ nm e  $\xi=0.55$ , para o gráfico de  $\eta$ , e com  $l_s=52$ nm e  $\xi=0.31$ , para o de  $\tan(\varphi_0)$ . A curva de pontilhado longo (verde) e a de pontilhado curto (vermelha) foram traçadas com  $l_s$  20% maior e menor, respectivamente, com os demais parâmetros constantes.

### 4.2.5 Densidade Efetiva de Centros Fotoativos

Através do comprimento de Debye é possível encontrar a densidade efetiva de centro fotoativos  $(N_D)_{eff}$ , definida na secção 2.3.1:

$$(N_D)_{eff} \equiv \frac{N_D^+ (N_D - N_D^+)}{N_D}$$

onde  $N_D^+$  é a densidade de doadores de elétrons ionizados, e  $N_D$  é a densidade total de doadores, assumindo que apenas elétrons estão envolvidos no processo. A equação (2.39), definida na secção 2.3.1, explicita a relação entre os centros doadores efetivos e o comprimento de Debye:

$$l_s^2 = \frac{\epsilon \varepsilon_0}{(N_D)_{eff}} \frac{k_B T}{q^2}$$

A tabela 4.2 reporta os valores da densidade efetiva de centros fotoativos  $(N_D)_{eff}$  calculados a partir do comprimento de Debye  $l_s$  para os diferentes materiais estudados. É possível perceber que existe considerável diferença entre os valores para o BTO dopado e não-dopado, e até mesmo entre duas amostras crescidas em diferentes condições, que é o caso do BTO(007) e BTO(13).

Tabela 4.2: Comprimento de Debye  $l_s$  e a respectiva densidade efetiva de centros fotoativos  $(N_D)_{eff}$ para diferentes amostras de BTO.

Amostra	$l_s(\mathrm{nm})$	$(N_D)_{eff} \times 10^{22} {\rm m}^{-3}$
BTO(13)	34	5.7
BTO(007)	79	1.1
BTO:Pb	97	0.7
BTO:Zr	52	2.4

### 4.3 Conclusões

Expandimos a utilização da técnica de controle de fase desenvolvida por Freschi et al. [24,25] para caracterização de materiais. Foram realizadas gravações holográficas autoestabilizadas na presença de campo elétrico produzindo hologramas estacionários (não moventes). Esta técnica permite a medida da fase de acoplamento da mistura de duas ondas  $\varphi$ , bem como a medida da eficiência de difração  $\eta$ , a partir do mesmo experimento.

Como o holograma não se move, o modelo matemático que descreve o processo de gravação é simplificado, levando à formulação da diferença de fase  $\tan \varphi$  e da eficiência de difração a dependência de apenas dois parâmetros desconhecidos, facilitando e aumentando a acurácia do ajuste dos dados. De ambos é possível encontrar a densidade efetiva de armadilhas  $(N_D)_{eff}$ envolvida no processo de registro óptico. Esta técnica foi aplicada com sucesso para amostras de BTO puros, BTO(13) e BTO(007), e dopado com Chumbo, BTO:Pb, e Zircônio, BTO:Zr.

A utilização de técnica autoestabilizada é de grande interesse porque permite obter melhores condições experimentais, com menor ruído, levando à menores dispersões nas medidas. Consequentemente, os valores do comprimento de Debye  $l_s$  são mais precisos. Por outro lado, a medida da diferença de fase  $\varphi$  só é possível em materiais relativamente rápidos. Para o caso de materiais lentos, a detecção de hologramas movendo lentamente pode ser prejudicada pela correção lenta ambiental, i.e. temperatura, como foi o caso do cristal fotorrefrativo SBN:Ce. Além disso, as dimensões da amostra estão diretamente relacionadas com a sensibilidade da técnica, porque o ajuste é dependente da espessura do material (equações (2.82) e (2.84)). O ângulo entre os feixes de escrita também influencia na sensibilidade da técnica, já que sempre temos o comprimento de Debye  $l_s$  multiplicado pelo valor do vetor de onda K em  $\Gamma$  e  $\gamma$  (equações (4.2) e (4.3)).

É importante ressaltar que a teoria considera apenas um tipo de portador fotoexcitado. Quando a amostra apresentar dois portadores diferentes, o significado da medida experimental do comprimento de Debye se torna mais complicado e, algumas vezes, não pode ser medido, como foi o caso da amostra de BTO:V(J16c). Não foi possível encontrar a condição estacionária para esta amostra, provavelmente por causa da presença da competição elétron-buraco.

O comprimento de Debye é usualmente obtido da eficiencia de difração ou da amplitude do ganho em função da frequência espacial do holograma [69–71]. A variação da frequência espacial requer a mudança do ângulo entre os feixes interferentes e o ajuste cuidadoso do cristal, a cada vez para reproduzir as condições iniciais. É também necessário levar em consideração a quantidade de luz que realmente está entrando no cristal quando a frequência espacial aumenta. Essas operações não são simples. A técnica descrita neste capítulo é baseada na coincidência entre a fase de acoplamento e a da estabilização, sendo simples de ser executada e não requerindo ajuste contínuo do aparato experimental e da amostra. Entretanto, a técnica requer aplicação de campo elétrico, que é usualmente fonte de ruído, mas que é reduzido sensivelmente pela autoestabilização.

E ainda necessário maiores investigações para melhor entendimento das peculiaridades e limitações desta técnica. Obtivemos valores para o coeficiente efetivo de campo sistematicamente baixos, quando comparando com as outras duas técnicas. Entretanto, mostramos um bom desempenho da técnica autoestabilizada modificada para a produção de hologramas estacionários.

# Capítulo 5

# Caracterização do BTO:V

Diversas aplicações já foram desenvolvidas, desde processamento de sinais até armazenamento de memória [17, 18, 40, 72, 73], entretanto as áreas de crescimento e caracterização de materiais ainda apresentam problemas que precisam de especial atenção [1,17,26,30,64,74,75]. A dopagem em silenitas com diferentes elementos tem sido realizada na esperança de melhorar suas características (aumentando o seu coeficiente eletro-óptico, reduzindo a atividade óptica) e também para proporcionar entendimento dos mecanismos e dos centros responsáveis pela gravação holográfica, uma vez que dependendo da forma que o dopante é incorporado na estrutura cristalina e quais distorções produz, parâmetros como a secção transversal de fotoionização, densidade de doadores e de aceitadores, mobilidade e coeficientes de recombinação poderão ser sensivelmente alterados [30, 50, 51, 75, 76]. Na verdade, o conhecimento de três parâmetros é suficiente para predizer a cinética da grade de índice: a densidade efetiva de armadilhas  $N_{eff}$ , o comprimento de difusão  $L_D$ , e o relaxação  $\tau_M$  [1,52].

Embora a dopagem de vanádio em amostras de BTO já tenham sido estudadas desde a década de 80, existem poucas referências sobre a caracterização deste material [77–81]. Uma das contribuições desta tese foi o estudo da dinâmica das grades complementares formadas no BTO:V e a comparação de suas propriedades com amostras não dopadas. Foi realizada a medida óptica dos três principais parâmetros referidos em duas amostras com concentrações diferentes de vanádio e para dois comprimentos de onda dos feixes de gravação distintos. O método usado foi a análise do comportamento da respostra transiente durante o apagamento da grade fotorrefrativa pela iluminação uniforme.

## 5.1 BTO:V

Para investigar o efeito fotorrefrativo, experimentos holográficos foram realizados nas duas amostras de BTO dopado com diferentes concentrações de vanádio, BTO:V(J16c) e BTO:V(J13). As dimensões e composições das amostras estão mostradas na Tabela 3.1.

O experimento de apagamento holográfico foi realizado conforme descrito na secção 3.1.2, no comprimento de onda  $\lambda$ =514.5nm, com gravação estabilizada na lâmina de vidro para o BTO:V(J16c) e sem estabilização para o BTO:V(J13). Notamos, na figura 5.1, que para ambas amostras, a eficiência de difração para diferentes campos aplicados apresenta duas constantes de tempo diferentes.



Figura 5.1: Eficiência de difração  $\eta$  em função do tempo t para (a) BTO:V(J16c), sendo aplicado três campos elétricos externos distintos,  $E_0 = 0 V cm^{-1}$  (curva vermelha),  $E_0 = 1.76 kV cm^{-1}$  (curva azul)  $e E_0 = 3.16 kV cm^{-1}$  (curva verde), e (b) BTO:V(J13), sendo aplicado três campos elétricos externos distintos,  $E_0 = 0 V cm^{-1}$  (curva vermelha),  $E_0 = 1.83 kV cm^{-1}$  (curva azul) e  $E_0 = 2.74 kV cm^{-1}$  (curva verde), com  $\lambda = 514.5 nm \ e \ k = 4.3 \mu m^{-1}$ .

Este efeito, como já dissemos, pode ser explicado pela participação de pelo menos dois centros fotoativos diferentes na formação das rede holográfica em contra fase, ou seja, necessariamente existe a contribuição de portadores com polaridades opostas. Observamos que o campo externo aplicado não afeta somente o tempo de decaimento da rede, mas também claramente aumenta o valor absoluto da eficiência de difração [77].

A eficiência de difração é proporcional a intensidade de luz difratada, equação (2.81), relacionada com o apagamento do campo espacial de cargas, equação (2.62), nos permitindo escrever:

$$\eta = C + |\bar{A}e^{-t/\tau_{fast}} + \bar{B}e^{-t/\tau_{slow}}e^{i\phi}|^2$$
(5.1)

onde  $\phi$  é a fase entre as duas redes holográficas, C é uma constante adicionada apenas para considerar o ruído da medida no ajuste, e

$$\bar{A} = A_1 - A_2 \tag{5.2}$$

$$\bar{B} = B_1 - B_2 \tag{5.3}$$

com  $A_1$  e  $B_1$  sendo as contribuições dos elétrons para as redes rápida e lenta, e  $A_2$  e  $B_2$  são as contribuições dos buracos para as redes rápida e lenta, respectivamente.

# 5.2 BTO:V(J13)

O processo de apagamento holográfico é mostrado na figura 5.2 para tempos diferentes de escrita: t=0.5, 1, 2, 38 e 60s para um campo elétrico externo aplicado  $E_0 = 6.4 \text{kVcm}^{-1}$ . Após o tempo t de escrita, o cristal é iluminado uniformemente por um dos feixes de gravação. Para t=0.5s vemos que a primeira grade decai rápido até a sua magnitude se tornar exatamente igual à amplitude da grade lenta, ou seja a intensidade difratada se torna zero. Logo após, ela chega até um pequeno máximo. Nesse ponto, a contribuição da grade eletrônica pode não ser zero. Logo após, a rede lenta se apaga, dependendo majoritariamente do transporte de buracos, mas não exclusivamente. Isso se deve ao forte acoplamento sofrido pelos dois centros [52].



Figura 5.2: Evolução da eficiência de difração  $\eta$  para tempos de gravação t distintos com campo externo aplicado de 6.4kVcm<sup>-1</sup> 'para o BTO:V(J13).

Conforme o cristal é exposto a um maior tempo de escrita, a grade lenta vai se tornando cada vez mais forte, até que em t = 38s, o ponto de mínimo na eficiência de difração desaparece. Isso significa dizer, observando a equação (5.1), que  $\overline{A} \leq \overline{B}$ , sugerindo que os buracos são majoritários no transporte de cargas. Entretanto, é importante ressaltar que como os elétrons são portadores mais ágeis, e a rede rápida é predominantemente formada por elétrons, ela está mais sujeita à interferência do ruído.

### 5.2.1 Condutividade no Escuro e Fotossensibilidade

Como já vimos, o registro holográfico em cristais fotorrefrativos depende da fotocondutividade e da condutividade no escuro. A densidade de portadores de cargas na banda de condução e a velocidade do registro holográfico são determinados pela fotocondutividade. E a redistribuição destes portadores no volume do material, na ausência de luz, é determinada pela condutividade no escuro. Consequentemente, a condutividade no escuro determina o tempo do apagamento do registro óptico [1].

O estudo da condutividade no escuro através do apagamento holográfico é simples de ser realizado [82]. Consiste em gravar um holograma em volume, e uma vez que o estado estacionário é alcançado, ambos feixes são cortados simultaneamente, deixando a amostra no escuro. Com um curto pulso de luz, observamos a evolução da eficiência de difração, e após isso, o cristal é mantido no escuro por um período suficientemente longo. Novamente deixamos agir um outro pulso de luz. Através da comparação da eficiência de difração antes e depois do período de permanência no escuro, é possível encontrar a condutividade no escuro.

A figura 5.3 mostra a eficiência de difração  $\eta$  em função do tempo para esse experimento na amostra de BTO(13). A curva de círculos azuis, refere-se ao primeiro pulso incidido na amostra. Depois de 4 horas e 20min de permanência do cristal no escuro, novamente foi incidido outro pulso (quadrados rosas). E depois de mais 3h no escuro, outro pulso (losangos amarelos).

A diferença entre os pontos  $A \in B$  se refere ao decaimento da grade no escuro. Sabendo que a eficiência de difração pode ser reescrita como:

$$\eta = \eta_0 \mathrm{e}^{-2t/\tau_{sc}} \tag{5.4}$$

com  $\tau_{sc}$  sendo proporcional ao tempo de relaxação de Maxwell, equação (2.32), podemos encontrar o valor da condutividade no escuro  $\sigma_d$ . Para esse experimento, nós encontramos  $\sigma_d =$


Figura 5.3: Eficiência de difração  $\eta$  em função do tempo t para a amostra de BTO(13). A curva de círculos azuis foi obtida com o primeiro pulso de luz, a curva de quadrados rosa depois de 4h e 20min da amostra no escuro, e a de losangos amarelos depois de mais 3h da amostra no escuro.

 $1.5 \cdot 10^{-14} (\Omega m)^{-1}$ , em concordância com estudos anteriores [82].

A figura 5.4 mostra o mesmo experimento para o BTO:V(J13). Apagamos toda a rede rápida  $\tau_{fast}$ , e deixamos o cristal por um curto tempo no escuro,  $\approx 1.2$ s, e novamente incidimos outro pulso de luz. A rede rápida reaparece no pulso seguinte reconstruída, bem como no terceiro pulso de luz. A disposição dos sucessivos pulsos sugere que o tempo de decaimento da rede no escuro e sob ação do pulso de luz é o mesmo. Se a rede lenta for independente da luz, o mecanismo de transporte envolvido é por íons e não por buracos.



Figura 5.4: Eficiência de difração  $\eta$  em função do tempo t para a amostra de BTO:V(J3). Temos sucessivos pulsos de luz com pequeno intervalo de tempo da amostra no escuro.

Para constatar se a rede lenta é fotossensível, fizemos dois outros experimentos de apagamento. Para a formação do holograma, utilizou-se dois feixes interferentes com polarização vertical  $S \in R$ , de intensidades  $I_S=13.1 \text{mW/cm}^2 \in I_R=13.6 \text{mW/cm}^2$ . O apagamento foi realizado com o feixe S, e a duração dos pulsos foi de 0.8s de duração.

No primeiro experimento, o intervalo de permanência do cristal no escuro é da ordem de segundos, figura 5.5. A curva preta é o apagamento completo do holograma sob exposição de luz contínua e a curva vermelha representa os sucessivos apagamentos devido aos pulsos de luz.



Figura 5.5: Evolução da eficiência de difração  $\eta$  em função do tempo t para exposição de luz contínua (curva preta) e para pulsos de luz (curva vermelha) com intervalo de permanência no escuro da ordem de segundos para o BTO:V(J13).

Surpreendentemente, encontramos uma grande concordância entre o apagamento com pulsos e o apagamento total do holograma, mostrando que o tempo de decaimento da rede lenta com luz e sem luz é o mesmo. Entretanto, se a rede lenta não for fotossensível, ao variarmos o tempo de permanência do cristal no escuro, o tempo de apagamento deve ser o mesmo.

O segundo experimento consiste em analisar o relaxamento da amostra no escuro para diferentes intervalos de tempo entre os pulsos de luz e verificar se a constante de tempo durante o apagamento é a mesma em todos os casos. A figura 5.6 mostra os resultados obtidos, onde os pontos representam os máximos na eficiência de difração produzida por cada pulso de luz. Variamos o tempo de permanência no escuro de 20s (círculos cheios azuis) até 20min (triângulos invertidos azuis).

Essas curvas têm um comportamento exponencial, e conforme o tempo de permanência no escuro se torna mais longo, menor o tempo de decaimento da rede fotorrefrativa. Ou seja a



Figura 5.6: Eficiência de difração máxima  $\eta_{max}$  obtida em cada pulso de luz para diferentes intervalos de tempo  $\Delta t$  da amostra no escuro: de 20s (círculos cheios azuis), 1min (quadrados vermelhos), 2min (losangos amarelos), 5min (triângulos verdes) e 20min (triângulos invertidos azuis). As linhas são apenas um guia para os olhos.

maior contribuição para o apagamento do holograma é devido à aplicação de luz, permitindo afirmar que o mecanismo de transporte predominante na formação da rede lenta ocorre devido aos buracos.

É interessante notar, entretanto, que conforme o cristal permanece mais tempo no escuro, a posição relativa dos picos da eficiência de difração começam a decair, mostrando a influência da condutividade no escuro no decaimento da grade. Como existe uma queda da eficiência de difração devido à reconstrução da rede rápida, medir a condutividade no escuro por métodos holográficos é uma tarefa um tanto difícil.

A condutividade no escuro para o BTO:V(J13) foi medida no laboratório pelo estudante de mestrado Rodrigo Kumamoto por uma técnica não holográfica. Através da aplicação de um campo elétrico alternado, para evitar os efeitos de polarização, mediu-se a corrente no escuro para diferentes frequências e extrapolou-se o seu valor para frequência zero. Variando a temperatura e repetindo esse processo foi possível graficar a curva de Arrhenius, conforme mostra a figura 5.7. Obtivemos energia de ativação  $E_A=0.84\text{eV}$  e a condutividade no escuro  $\sigma_d(27^{\circ}\text{C})=1.08\cdot10^{-9}(\Omega\text{m})^{-1}$  para  $T=30^{\circ}$ .

A condutividade no escuro é um fenômeno atribuído aos buracos, já que a energia de Fermi se encontra a 1eV da banda de valência, e a banda proibida no BTO é cerca de E=3.2eV. Por



Figura 5.7: Curva de Arrhenius para amostra de BTO:V(J13), encontrando  $Ln(\sigma_d) = -9.78T^{-1} + 11.97$ , para a temperatura T em (kK). A energia de ativação encontrada foi de  $E_A=0.84eV$  e  $\sigma_d(27^{\circ}C)=1.08\cdot 10^{-9} (\Omega m)^{-1}$ .

esse motivo, era esperado obter energia de ativação  $E_A$  com mesmo valor do nível de Fermi. Os resultados obtidos para amostra de BTO dopado, entretanto, diferem consideravelmente desse valor. A justificativa dessa diferença é a condução por *hopping*, que poderia ocorrer com energias de ativação menores que as necessárias via banda de valência [83].

#### 5.2.2 Constantes de Tempo

Para o estudo da evolução da constante de rede rápida  $\tau_{fast}$  e lenta  $\tau_{fast}$  pelo campo elétrico, é importante estudar primeiro o ajuste de  $\eta$  por tempo. Na figura 5.8, podemos observar a qualidade do ajuste da euqação (5.1) para dois campos elétricos externos distintos.

Entretanto, após exposição do material a luz em consecutivos experimentos, encontramos curvas de apagamento que não possuem um bom ajuste com a equação (5.1), como mostra a figura 5.9.

E possível que a amostra apresente absorção induzida por luz, ou seja, o coeficiente de absorção é dependente da intensidade de luz, causando escurecimento progressivo da amostra. Esse efeito é usualmente atribuído a centros rasos, que estão vazios no equilíbrio e que devido à ação da luz começam a serem preenchidos por elétrons excitados dos centros profundos [1].

Através da análise das duas constantes de tempos em função do campo elétrico externo aplicado, podemos encontrar parâmetros caracteríticos do material, através do ajuste das equações



Figura 5.8: Eficiência de difração  $\eta$  em função do tempo t para a amostra de BTO:V(J13) (a) sem campo externo aplicado, obtendo  $\tau_{fast}=0.20s$ ,  $\tau_{slow}=10.9s$ , e (b) com campo elétrico aplicado,  $E_0=1.83kVcm^{-1}$ , obtendo  $\tau_{fast}=0.27s$ ,  $\tau_{slow}=7.2s$ .



Figura 5.9: Eficiência de difração  $\eta$  em função do tempo t para a amostra de BTO:V(J13) (a) sem campo externo aplicado, e (b) com campo elétrico sendo aplicado,  $E_0=1.83kVcm^{-1}$ .

(2.63) e (2.64), página 18:

$$\tau_{fast} = \left\{ \frac{\tau_{sc1} + \tau_{sc2}}{2\tau_{sc1}\tau_{sc2}} \left[ 1 + \sqrt{1 - 4\frac{1 - \kappa_{12}\kappa_{21}}{[\tau_{sc1} + \tau_{sc2}]^2}\tau_{sc1}\tau_{sc2}} \right] \right\}^{-1}$$
$$\tau_{slow} = \left\{ \frac{\tau_{sc1} + \tau_{sc2}}{2\tau_{sc1}\tau_{sc2}} \left[ 1 - \sqrt{1 - 4\frac{1 - \kappa_{12}\kappa_{21}}{[\tau_{sc1} + \tau_{sc2}]^2}\tau_{sc1}\tau_{sc2}} \right] \right\}^{-1}$$

Já não temos mais redes independentes, ou seja somente de elétrons ou buracos, mas sim, as duas redes formadas têm a contribruição de ambos portadores. Uma rede será de formação rápida,  $\tau_{fast}$ , e outra lenta,  $\tau_{slow}$ . O ajuste dessas equações é uma tarefa complicada, uma vez que cada equação é dependente de seis parâmetros livres: comprimento de difusão  $L_{D\Box}$ , comprimento de Debye  $l_{s\Box}$ , e o tempo de relaxamento de Maxwell  $\tau_{M\Box}$ , sendo  $\Box = e$  para elétrons e  $\Box = h$ para buracos.

Sabemos que a mobilidade dos elétrons é maior do que a dos buracos, ou seja, a construção da rede eletrônica ( $\tau_{sc1}$ ) ocorre sensivelmente mais rápida do que a de buracos ( $\tau_{sc2}$ ). Tomando a aproximação  $\tau_{sc1} \ll \tau_{sc2}$ , a equação (2.63) pode ser reescrita como função apenas de  $\tau_{sc1}$ . Ou seja, dependente apenas dos parâmetros eletrônicos. Para essa condição, adotamos o seguinte procedimento para análise de dados:

- 1. Ajustamos a parte real da equação (2.31) à curva de dados experimentais de  $\tau_{fast}$  em função do campo elétrico externo, e encontramos os parâmetros  $L_{De}$ ,  $l_{se}$  e  $\tau_{Me}$ .
- 2. Ajustamos a parte real da equação (2.64) à cuva de dados de  $\tau_{slow}$  pelo campo elétrico, considerando como constante os parâmetros encontrados em (1.). Obtemos assim os mesmos parâmetros relacionados com os buracos:  $L_{Dh}$ ,  $l_{sh} \in \tau_{Mh}$ .
- 3. Retornamos com todos os parâmetros encontrados na equação (2.63), e graficamos nos dados de  $\tau_{fast}$ , e observamos se a aproximação foi válida.

O apagamento holográgrico foi realizado com vetor de onda de K=4.6 $\mu$ m<sup>-1</sup>, para o comprimento de onda  $\lambda$  =514.5nm, com feixes interferentes com polarizações verticais e intensidades  $I_S = 6.75 \text{mW/cm}^2$  e  $I_R = 4.46 \text{mW/cm}^2$ . Para o apagamento, utilizamos o próprio feixe S de escrita. Foram realizados apagamentos para diferentes campos elétricos aplicados, e graficamos as constantes de tempo  $\tau_{fast}$  e  $\tau_{slow}$ , como mostra a figura 5.10.

A partir do ajuste das equações (2.63) e (2.64), nós encontramos  $L_{De} = 0.13 \mu \text{m}$ ,  $l_{se} = 76 \text{nm}$ ,  $\tau_{Me} = 0.13$ s, para elétrons e  $L_{Dh} = 0.070 \mu \text{m}$ ,  $l_{sh} = 88 \text{nm}$ ,  $\tau_{Mh} = 5.1$ s. A partir da relação de  $\tau_M$ ,



Figura 5.10:  $\tau_{fast} \ e \ \tau_{slow}$  em função do campo normalizado  $E_0/E_D$  para o BTO:V(J13). Os pontos azuis são os dados experimentais, e a linha contínua vermelha corresponde o ajuste onde obtemos os parâmetros  $L_{De} = 0.13 \mu m$ ,  $l_{se} = 76 nm$ ,  $\tau_{Me} = 0.13 s$ , para elétrons e  $L_{Dh} = 0.070 \mu m$ ,  $l_{sh} = 88 nm$ ,  $\tau_{Mh} = 5.1 s$ . A linha pontilhada preta é a curva de  $\tau_{fast}$  calculada apartir dos dados obtidos por  $\tau_E$  e  $\tau_{slow}$ .

equação (2.43), podemos encontrar a a eficiência quântica de elétrons e buracos:  $\Phi_e/\Phi_h = 12.1$ . Como o cristal é fino, consideramos que o coeficiente de campo  $\xi$  se aproxima de 1 para o ajuste.

### 5.3 BTO:V(J16c)

A amostra de BTO:V(J16c) tem 30% a mais de vanádio do que a amostra BTO:V(J13). Por causa disso, sua condutividade no escuro é maior do que a amostra de BTO:V(J13). Além disso, existe uma grande dificuldade em trabalhar com a amostra por causa de sua espessura e da alta condutividade no escuro. Não foi possível o estudo da condutividade no escuro através do apagamento holográfico. Após o primeiro pulso de luz, mesmo deixando poucos segundos no escuro, o holograma é completamente apagado.

Foi realizado o experimento de apagamento holográfico para diferentes campos elétricos aplicados, utilizando polarização vertical nos feixes incidentes, para  $\lambda$ =514.5nm e K=9.5m<sup>-1</sup>, com intensidades  $I_S$  =1.89mW/cm<sup>2</sup> e  $I_R$  =7.83mW/cm<sup>2</sup>. A figura 5.11 mostra  $\tau_{fast}$  e  $\tau_{slow}$  em função do campo elétrico normalizado  $E_0/E_D$ . Para a curva de  $\tau_{fast}$  temos dois ajustes: a curva vermelha representa o ajuste através da equação de  $\tau_{sc}$ , equação (2.31). A linha de pontilhados preta, é a confirmação dos dados depois de obtidos os parâmetros dos buracos, através da equação (2.63). Esse procedimento nos permitiu encontrar os seguintes parâmetros:  $\tau_{Me}$ =0.084s,  $l_{se} = 79$ nm,  $L_{De} = 0.156 \mu$ m,  $\tau_{Mh} = 7.78$ s,  $l_{sh} = 68$ nm,  $L_{Dh} = 0.028 \mu$ m.



Figura 5.11:  $\tau_{fast} e \tau_{slow}$  em função do campo elétrico normalizado  $E_0/E_D$  para o BTO:V(J16c). Para a curva de  $\tau_{fast}$  temos dois ajustes: a curva vermelha representa o ajuste através da equação de  $\tau_{sc}$ , equação (2.31), e a linha de pontilhados preta é a curva de  $\tau_{fast}$  utilizando os parâmetros obtidos. Encontramos:  $\tau_{Me}=0.084s$ ,  $l_{se}=79nm$ ,  $L_{De}=0.156\mu m$ ,  $\tau_{Mh}=7.78s$ ,  $l_{sh}=68nm$ ,  $L_{Dh}=0.028\mu m$ .

#### 5.4 Conclusão

Nós estudamos a dinâmica da formação de hologramas em BTO dopado com Vanádio. As duas amostras investigadas apresentam duas espécies de impurezas, levando a formação de grades complementares, produzindo uma componente holográfica rápida e uma lenta.

Para a condição  $\tau_{Me} \ll \tau_{Mh}$ , a rede rápida pode ser aproximada a rede eletrônica,  $\tau_{fast} \approx \tau_{sc1}$ . Entretanto, a rede lenta é influenciada pelo forte acoplamento entre os centros doador e aceitador, e por isso, é fortemente dependente dos parâmetros eletrônicos. Mostramos que a rede lenta é fotossensível, e ambos portadores apresentam concentração bem próximas.

Realizamos o estudo da condutividade no escuro na amostra de BTO:V(J13). Ao apagarmos toda a rede rápida, com o auxílio de um pulso de luz, e deixarmos o cristal no escuro por poucos segundos, percebemos a sua reconstrução. Uma possível explicação desse fenômeno seria a presença de centros rasos na amostra. Durante o apagamento da rede rápida, elétrons são excitados para a banda de condução, onde se acumulam nos centros rasos, parcialmente blindando a rede de buracos. A rede eletrônica foi quase totalmente apagada, deixando para trás o centro doador ionizado. Nesse momento, o campo devido à rede de buracos é predominante na amostra. No escuro, a grade induzida no centro raso decai rapidamente, e os elétrons vão se recombinar com o centro doador ionizado, tentando alcançar a neutralidade de carga. Isso faz com que a rede eletrônica seja parcialmente reconstruída de forma a blindar a rede de buracos.

Já foi reportado diversas vezes a existência de centros rasos em amostras de BTO puros e dopados. A técnica Fotocorrente Modulada é capaz de detectar centros vazios até 1eV do estado estendido. Prof. Dr. Longeaud, utilizando amostras de BTO de nosso laboratório, foi capaz de medir quatro centros rasos diferentes para o BTO puro: 0.10eV, 0.14eV,0.29eV e 0.44eV com diferentes densidades de estados [76]. A amostra de BTO:Pb também possuí centros rasos nas posições de 0.29 e 0.44eV.

Portanto, é razoavel supor a existência de centro rasos, com densidade suficientemente capaz de produzir esse efeito no BTO dopado com vanádio. Outro indício da presença de centros rasos é a absorção induzida por luz, o que pode ser o responsável pela diferença entre a eficiência de difração medida antes e depois de prolongada exposição a luz. Como a intensidade de luz agindo sobre os centros decresce com a espessura da amostra, então o tempo de resposta também varia, devendo ser levada em consideração no apagamento holográfico.

Obtivemos a energia de ativação,  $E_A=0.84\text{eV}$ , menor do que o nível de Fermi para o BTO,  $E_F=1\text{eV}$ , sugerindo que o mecanismo de condução no escuro seria por *hopping* [83]. A condutividade no escuro encontrada pela curva de Arrhenius para o BTO:V(J13) na temperatura ambiente é  $\sigma_d=1.08\cdot10^{-9}\Omega\text{m}^{-1}$ , cerca de cinco ordens de grandeza maior do que a do BTO puro,  $\sigma_d=1.5\cdot10^{-14}(\Omega m)^{-1}$ .

Observamos também uma redução na concentração de centro doadores nas amostras de BTO:V. Através da análise de  $\tau_{fast} \in \tau_{slow}$  para ambas amostras, encontramos o comprimento de Debye para os dois centros responsáveis pelo registro: para BTO:V(J13)  $l_{se}$ =76 nm e  $l_{sh}$ =88mm; e para BTO:V(J16)  $l_{se}$ =79nm e  $l_{sh}$ =68nm. Para a amostra de BTO(13) encontramos  $l_s$ =34nm na técnica de controle arbitrário de fase. O comprimento de Debye é particularmente interessante porque ele está relacionado com a densidade efetiva de centros,  $N_{eff} \propto l_s^{-2}$ . Ou seja, em comparação com o BTO puro, as amostras dopadas com vanádio tem uma grande redução na densidade efetiva de centros fotoativos.

Todos esses resultados confirmam trabalhos anteriores que reportam que a dopagem com vanádio pode reduzir a densidades de centros  $[Bi^{3+} + h^+]$ , podendo ser substituído parcialmente por íons de V<sup>3+</sup> e ou V<sup>5+</sup>. A dopagem com Vanádio diminui a fotocondutividade e aumenta a participação relativa de centros aceitadores profundos na gravação holográfica. Também aumenta

a condutividade no escuro sensivelmente. Devemos lembrar, no entanto, que o aumento da condutividade no escuro, com relação à amostra de BTO puro, é observada também com a incorporação de outros dopantes [76,79,81].

A adição de vanádio ocorre substituindo os íons de  $Bi^{3+}$  por íons de  $V^{5+}$  e incorporando íons de oxigênio. Note que a redução da densidade de íons de  $Bi^{3+}$ , causa uma redução indireta de íons de  $[Bi^{3+} + h^+]$ . Como o movimento dos elétrons essencialmente ocorre devido a esses dois centros, a sua substituição por íons de V<sup>+</sup> pode ser a explicação pela diminuição da fotocondutividade. Como os centros doadores  $Bi^{3+}$  são os mais afetados, sua concentração relativa pode ser menor, e esse fato pode ser pode explicar a diminuição relativa de centros doadores reportados nessa tese.

Ainda são necessárias mais investigações para a confirmações dos efeitos observados no vanádio e suas origens. A amostra de BTO:V(J16c) é sensivelmente mais difícil de trabalhar do que a BTO:V(J13), provavelmente por causa da maior concentração de vanádio. São necessários experimentos auxiliares para a detecção de centros rasos, e verificar a existência da absorção induzida por luz. A caracterização holográfica da amostra, e obtenção dos parâmetros característicos também precisa de maior análise. Como as curvas  $\tau_{fast}$  e  $\tau_{slow}$  são dependentes de seis parâmetros, o ajuste das curvas se torna complicado, necessitanto de determinadas condições experimentais para garantir a aproximação de  $\tau_{fast} \approx \tau_{scl}$ . Como as amostras de BTO:V eram muito tensionadas, a aplicação sucessiva de campo elétrico fez com que as amostras perdessem sua qualidade e formassem rachaduras na parte próxima dos eletrodos, podendo provocar a redução do campo elétrico aplicado no interior da amostra.

## Capítulo 6

### Conclusões

Neste trabalho de tese foi realizado o estudo de centros fotoativos em materiais fotorrefrativos titanosillenitas. Utilizamos uma nova técnica de registro holográfico autoestabilizado, que permite gerar hologramas estacionários com fases holográfias arbitrárias, o que nos permitiu medir essas fases com maior precisão. Foram realizadas medidas de fase de acoplamento da mistura de onda e da eficiência de difração em função do campo elétrico para diferentes amostras, e obtivemos o comprimento de Debye  $l_s$ , que está diretamente relacionado com os centros fotoativos efetivos presentes no registro holográfico. De forma geral podemos ressaltar:

- Por se tratar de um holograma estacionário, o ajuste de dados experimentais é simplificado, aumentando assim a precisão dos parâmetros calculados, do que no caso de hologramas em movimento;
- Este experimento nos permitiu encontrar a densidade efetiva de armadilhas  $(N_D)_{eff}$  envolvida no processo de registro óptico por três procedimentos diferentes, obtendo resultados semelhantes;
- Esta técnica foi aplicada ao estudo do BTO não-dopado, BTO(013) e BTO(007), e dopado com Chumbo, BTO:Pb, e Zircônio, BTO:Zr. Os resultados obtidos para o BTO puro estão de acordo com caracterizações feitas através de outras técnicas na mesma amostra;
- Esta técnica não pode ser aplicada para materiais que apresentam forte competição elétronburaco, como é o caso do BTO:V, e que sejam relativamente lentos, como é o caso do SBN.

A dinâmica da formação da grade fotorrefrativa em duas amostras de BTO dopado com vanádio também foi estudada, bem como as principais influências da incorporação do dopante na estrutura cristalina. Podemos citar como conclusões relevantes:

- As amostras apresentam grades complementares fotossensíveis, ou seja, elétrons e buracos participam do processo fotorrefrativo;
- É possível que a reconstrução da rede rápida no experimento de condutividade no escuro ocorra por causa da participação de centros rasos;
- A amostra apresenta absorção induzida por luz, o que pode ser o responsável pela diferença entre a eficiência de difração medida antes e depois de prolongada exposição a luz;
- A condutividade no escuro encontrada para o BTO:V(J13) na temperatura ambiente é cerca de cinco ordens de grandeza maior do que a do BTO puro;
- Observamos a redução na concentração de centros doadores nas amostras de BTO:V. Para o BTO:V(J13), encontramos os comprimentos de Debye l<sub>se</sub>=76 nm e l<sub>sh</sub>=88mm; e para BTO:V(J16), l<sub>se</sub>=79nm e l<sub>sh</sub>=68nm, em comparação com o BTO(13), l<sub>s</sub>=34nm;
- Todos esses resultados confirmam trabalhos anteriores que reportam que a dopagem com vanádio pode reduzir a densidades de centros [Bi<sup>3+</sup> + h<sup>+</sup>], podendo ser substituído parcialmente por íons de V<sup>3+</sup> e ou V<sup>5+</sup>. Também aumenta a condutividade no escuro, aumenta a participação efetiva dos centros aceitadores profundos na gravação holográfica, e reduz significativamente a fotocondutividade.

Ainda são necessárias maiores investigações para a confirmações dos efeitos observados no vanádio e suas origens. A amostra de BTO:V(J16c) é sensivelmente mais difícil de trabalhar do que a BTO:V(J13), provavelmente por causa da maior concentração de vanádio.

# Parte III

# Apêndices

## Apêndice A

### Efeitos de Polarização

A maioria dos materiais fotorrefrativos são anisotrópicos [1, 17, 26], ou seja, a constante dielétrica é um tensor de elementos dependentes da direção. A anisotropia ótica afeta especialmente as características da polarização da onda propagante, e mesmo a presença de campo elétrico ou magnético pode induzir anisotropia óptica em materiais isotrópicos [84]. Quando as componentes do tensor constante dielétrica são dependentes do campo elétrico, obtém-se o efeito eletro-óptico.

Nós iremos, rapidamente, rever os conceitos eletro-magnéticos necessários para o entendimento de materiais anisotrópicos, e mostrar a fonte e forma dos tensores eletro-opticos. Aplicaremos para as configurações cristalográficas das amostras utilizadas nesta tese.

### A.1 Ondas Propagantes em Meio Anisotrópico

Nós sabemos que o vetor de campo macroscópico, o tão chamado, vetor Deslocamento Elétrico  $\vec{D}$ , pode ser escrito como [85]:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \tag{A.1}$$

onde  $\vec{E}$  é o vetor campo elétrico e  $\epsilon$  é a permissividade no meio:  $\epsilon = \epsilon_0(1+\chi)$ ,  $\epsilon_o$  é a permissividade no vácuo,  $\chi$  é a suscetibilidade elétrica. O vetor deslocamente elétrico também pode ser escrito em termos do vetor polarização  $\vec{P}$ :

$$\vec{D} = \epsilon_o \vec{E} + \vec{P} \tag{A.2}$$

$$\vec{D} = \epsilon_o (1+\chi)\vec{E} = \epsilon_o \vec{E} + \epsilon_o \chi \vec{E}$$
(A.3)

A polarização nasce por causa da interação do campo elétrico com cargas ligadas, em outras palavras, a polarização ocorre em resposta ao campo elétrico. Assim, comparando as equações (A.2) e (A.3):

$$\vec{P} = \epsilon_o \chi \vec{E} \tag{A.4}$$

Quando o meio é isotrópico, a suscetibilidade elétrica  $\chi$  é um escalar, mas torna-se tensorial quando o meio é anisotrópico. Para um meio homogêneo, o tensor susceptibilidade é sempre simétrico, sendo possível encontrar um eixo de coordenadas tais que os termos fora da diagonal sejam zero:

$$\underline{\chi} = \begin{pmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33} \end{pmatrix}$$
(A.5)

onde denotamos uma quatidade duas vezes com subscrito, como sendo um tensor de ordem dois. As coordenadas espaciais, que tornam esta situação verdadeira, são chamadas de *eixos principais*. As constantes dielétricas principais são dadas por [86]:

$$\underline{\epsilon} \epsilon_o^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + \chi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \chi_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \chi_{33} \end{pmatrix}$$
(A.6)
$$= \begin{pmatrix} n_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_3^2 \end{pmatrix}$$
(A.7)

onde  $n_1$ ,  $n_2 \in n_3$  são os índices de refração principais.

### A.2 Materiais Cristalinos e suas Propriedades

Como já dissemos, as propriedades do material mudam em resposta a força do campo elétrico externo aplicado. Os coeficentes eletro-ópticos são definidos como afetando as componentes do tensor impermeabilidade dielétrica<sup>1</sup>, que tem por definição:

$$\underline{\underline{S}} = \epsilon_o \underline{\underline{\epsilon}}^{-1} \tag{A.8}$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Ou dielectric impermeability tensor conforme mostrado na referência [17].

E sua resposta ao campo elétrico é da forma:

$$\Delta S_{ij} \equiv S_{ij}(\vec{E}) - S_{ij}(0) = r_{ijk}\vec{E}_k + R_{ijkl}\vec{E}_k\vec{E}_l + \mathcal{O}(\vec{E}^m)$$
(A.9)

com m=3,4,...,  $S_{ij}$  é função do campo elétrico E,  $r_{ijk}$  e  $R_{ijkl}$  são os coeficientes do tensor eletroóptico linear (efeito Pockels) e quadrático (efeito Kerr), respectivamente. Os termos de ordem maior que 2 são tipicamente pequenos, assim como a dependência dos coeficientes com a freqüência da luz, sendo ambos desconsiderados [86]. Se o meio é sem perda e opticamente inativo,  $\epsilon_{ij}$ e  $S_{ij}$  são tensores simétricos, e  $r_{ijk}$  é simetrico, e os coeficientes permutados dos dois primeiros índices são iguais.

#### A.2.1 A Elipsóide de Índice

Quando campos elétricos são aplicados nos materiais, sejam isotrópicos ou não, a birefringência pode ser introduzida ou modificada. A alteração da elipsoide de índice por este meio pode ser usada para modular os estados de polarização. A equação para a elipsóide de índice de um cristal é:

$$S_{ij}(\vec{E})\vec{X}_i\vec{X}_j = 1 \tag{A.10}$$

$$(S_{ij}(0) + \Delta S_{ij})\vec{X}_i\vec{X}_j = 1$$
 (A.11)

Suponhamos que não haja aplicação de campo elétrico no cristal, temos que:

$$S_{ij}(0)\vec{X}_i\vec{X}_j = \begin{pmatrix} S_{11} & 0 & 0\\ 0 & S_{22} & 0\\ 0 & 0 & S_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} X_1 & X_2 & X_3 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{pmatrix} = 1$$
(A.12)

$$S_{11}X_1^2 + S_{22}X_2^2 + S_{33}X_3^2 = 1$$
(A.13)

$$\frac{X_1^2}{n_1^2} + \frac{X_2^2}{n_2^2} + \frac{X_3^2}{n_3^2} = 1 \tag{A.14}$$

sendo  $X_1, X_2 \in X_3$  os eixos ópticos principais, perpendiculares aos planos [(1,0,0), (0,1,0), (0,0,1) respectivamente.

#### A.2.2 Cristais Fotorrefrativos do tipo BTO

Os cristais são caracterizados por seu tipo de rede e simetria. Os cristais óxido de bismuto e titânio  $(Bi_{12}TiO_{20})$  são cúbicos de face centrada, com grupo de simetria 23, e são isotrópicos na

ausência de campo elétrico. O tensor eletro-óptico linear para esta simetria:

$$\underline{\underline{r}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ r_{41} & 0 & 0 \\ 0 & r_{52} & 0 \\ 0 & 0 & r_{63} \end{pmatrix}$$
(A.15)

onde  $r_{41}=r_{52}=r_{63}$ . Seja o campo espacial de cargas  $E^{sc}$  escrito como:

$$\vec{E}^{sc} = \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}$$
(A.16)

A mudança no tensor ipermeabilidade devido ao campo espacial de cargas é:

$$\underline{\underline{\Delta S}} = r_{41} \begin{pmatrix} 0 & E_3 & E_2 \\ E_3 & 0 & E_1 \\ E_2 & E_1 & 0 \end{pmatrix}$$
(A.17)

Usualmente, trabalhamos na configuração transversal, com o padrão de luz projetado no plano (110), ou seja, o vetor de onda  $\vec{K}$ , e conseqüentemente o campo espacial de cargas e/ou o campo elétrico externo, está ao longo do eixo [110] (ou [110]). A tabela A.1 apresenta a elipsóide de índice para algumas orientações cristalográficas usuais.

Tabela A.1: Variação do índice para diferentes direções do campo elétrico E.Direção de  $\vec{E}$ Elipsóide de ÍndiceÍndices Principais

		indices i meipais
$\vec{E} \perp (001)$	$\sum_{i=1}^{3} \mathbf{v}^{2}$	$n'_x = n + \frac{1}{2}n^3r_{41}E$
$E_x = E_y = 0$	$\frac{\sum_{i=1}^{n} X_i^2}{n^2} + 2r_{41}EX_1X_3 = 1$	$n'_y = n - \frac{1}{2}n^3 r_{41}E$
$E_z = E$		$n'_z = n$
$\vec{E} \perp (110)$	$\sum_{i=1}^{3} \mathbf{x}^{2}$	$n'_x = n + \frac{1}{2}n^3r_{41}E$
$E_1 = E/\sqrt{2}$	$\frac{\sum_{i=1}^{n} X_i^2}{n^2} + \sqrt{2}Er_{41}(X_1X_3 + X_2X_3) = 1$	$n_y' = n - \frac{1}{2}n^3 r_{41}E$
$E_2 = E/\sqrt{2}$		$n'_z = n$
$E_{3} = 0$		
$\vec{E} \perp (111)$	$\nabla^3 \mathbf{v}^2$ o	$n'_x = n + \frac{1}{2\sqrt{3}}n^3r_{41}E$
$E_1 = E_2 = 0$	$\frac{\sum_{i=1}^{n} X_i^2}{n^2} + \frac{2}{\sqrt{3}} Er_{41} X_1 X_2 = 1$	$n'_y = n - \frac{1}{2\sqrt{3}}n^3 r_{41}E$
$E_3 = E$	võ	$n'_{z} = n - \frac{1}{\sqrt{3}}n^{3}r_{41}E$

## Parte IV

# Bibliografia

### Bibliografia

- Frejlich, J.: Photorefractive Materials: Fundamental Concepts, Holographic Recording and Materials Characterization. Wiley–Interscience, New York, 2007.
- Hall, T.J., Jaura, R., Connors, L.M. e Foote, P.D.: The Photorefractive Effect A Review.
   Progress in Quantum Electronics, 10(2):77–146, 1985.
- [3] Stepanov, S.I.: Applications of photorefractive crystals. Reports on Progress in Physics, 57(1):39–116, 1994.
- [4] Valley, G.C., Klein, M.B., Mullen, R.A., Rytz, D. e Wechsler, B.: *Photorefractive Materials*. Annual Review of Materials Science, 18:165–88, 1988.
- [5] Ashkin, A., Boyd, G.D., Dziedzic, J.M., Smith, R.G., Ballman, A.A., Levinstein, J.J. e Nassau, K.: Optically-Induced Refractive Index Inhomogeneities in LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub>. Applied Physics Letters, 9(1):72–4, 1966.
- [6] Linde, D. von der e Glass, A.M.: Photorefractive Effects for Reversible Holographic Storage of Information. Applied Physics, 8:85–100, 1975.
- [7] Chen, F.S., Denton, R.T., Nassau, K. e Ballman, A.A.: Optical memory planes using LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub>. Proc. IEEE., 56:782–3, 1968.
- [8] Chen, F.S., LaMacchia, J.T. e Fraser, D.B.: Holographic Storage in Lithium Niobate. Applied Physics Letters, 13(7):223–5, 1968.
- Chen, F.S.: Optically Induced Change of Refractive Indices in LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub>. Journal of Applied Physics, 40:3389–96, 1969.
- [10] Thaxter, J.B.: Electrical control of holographic storage in strontium barium niobate. Applied Physics Letters, 15:210–2, 1969.

- [11] Amodei, J.J.: Electron diffusion effects during hologram recording in crystals. Applied Physics Letters, 18:22–4, 1969.
- [12] Kim, D.M., Shah, R.R., Rabson, T.A. e Tittel, F. K.: Nonlinear dynamic theory for photorefractive phase hologram formation. Applied Physics Letters, 28:338–40, 1976.
- [13] Kukhtarev, N.V., Markov, V.B., Odulov, S.G., Soskin, M.S. e Vinetskii, V.L.: Holographic storage in electrooptic crystals. I. Steady state. Ferroelectrics, 22:949–96, 1979.
- [14] F. Agulló-López, G.F. CAlvo e Carrascosa, M.: Photorefractive Materials and Their Applications 1: Basic Effect, volume 1 de Springer Series in Optical Science, capítulo Fundamentals of Photorefractive Phenomena, páginas 43–82. Springer, 2006.
- [15] Günter, P. e Huignard, J. P. (editores): Photorefractive Materials and Their Applications 3: Applications. Springer, 2005.
- [16] Delaye, Ph., C-Jonathan, J.M., Pauliat, G. e Roosen, G.: Photorefractive materials: specifications relevant to applications. Pure Applied Optics, 5:541–59, 1996.
- [17] Solymar, L., Webb, D.J. e Grunnet-Jepsen, A.: The physics and applications of photorefractive materials, volume 11 de Oxford series in optical and imaging sciences. Oxford, 1996.
- [18] Huignard, J. P. e Marrakehi, A.: Two-wave mixing and energy transfer in Bi12 SiO210 crystals: application to image amplification and vibration analysis. Optics Letters, 6(12):622–4, 1981.
- [19] Valley, G.C.: Erase rates in photorefractive materials with two photoactive species. Applied Optics, 22(20):3160-4, 1983.
- [20] Strohkendl, F.P., Jonathan, J.M.C. e Hellwarth, R.W.: Hole-electron competition in photorefractive gratings. Optics Letters, 11(5):312–4, 1986.
- [21] S. Ducharme, J. Feinbergy: Speed of the photorefractive effect in a BaTiO<sub>3</sub> single crystal. Journal of Applied Physics, 56:839–42, 1984.
- [22] Valley, G.C.: Simultaneous electron/hole transport in photorefractive materials. Journal of Applied Physics, 59(10):3363-6, 1986.

- [23] Bashaw, M.C., Ma, T. P. e Barker, R.C.: Comparison of single- and two-species models of electron-hole transport in photorefractive media. Journal of the Optical Society of America B, 9(9):1666-72, 1992.
- [24] Freschi, A.A.: Controle de fase em experimentos de mistura de duas ondas com cristais fotorrefrativos. Tese de Doutoramento, Universidade Estadual de Campinas, Novembro 1996.
- [25] Freschi, A.A. e Frejlich, J.: Adjustable phase control in stabilized interferometry. Optics Letters, 20(6):635–637, 1995.
- [26] Yeh, P.: Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics. Wiley Series in Pure and Applied Optics. Wiley-Interscience, New York, 1993.
- [27] Günter, P. e Huignard, J.P.: Photorefractive Materials and Their Applications 1: Basic Effects, volume 113 de Springer Series in Optical Sciences. Springer, New York, 2006.
- [28] Denz, C. e Krishnamachari, V.V.: Encyclopedia of Optical Engineering, capítulo Photorefractive Materials and Applications, páginas 2076–92. Taylor & Francis, 2003.
- [29] Buse, K.: Light-induced charge transport processes in photorefractive crystals I: Models and Experimental Methods. Applied Physics B, 64(3):273–91, 1997.
- [30] Rupp, R.A.: Material Characterization by Holographic Methods. Applied Physics A, 55:2–20, 1992.
- [31] S.I. Stepanov, V.V. Kulikov e Petrov, M.P.: Running holograms in photorefractive Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> crystals. Optics Communications, 44:19–23, 1982.
- [32] Refregier, Ph, Solymar, L., Rajbenbach, H. e Huignard, J.P.: Two-beam coupling in photorefractive Bi12SiO20 crystals with moving grating: Theory and experiments. Journal of Applied Physics, 58(1):45–57, 1985.
- [33] Huignard, J. P. e Marrakchi, A.: Coherent Signal Beam Amplification in Two-Wave Mixing Experiments with Photorefractive Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> Crystals. Optics Communications, 38(4):249– 54, 1981.

- [34] Orlowski, R. e Krätzig, E.: Holographic method for the determination of photo-induced electron and hole transport in electro-optic crystals. Solid State Communications, 27(12):1351–4, 1978.
- [35] Günter, P. e Huignard, J. P.: Photorefractive Materials and Their Applications 1: Fundamental Phenomena, volume 61 de Topics in applied physics. Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [36] Swart, J.W.: Semicondutores: fundamentos, tecnicas e aplicações. Ed. UNICAMP, Campinas, SP, 2008.
- [37] Cassignol, E.J.: Semicondutores: física e eletrônica. E. Blucher, São Paulo, 1970.
- [38] Carroll, J.E.: Physical models for semiconductor devices. E. Arnold, London, 1974.
- [39] J.-P. Huignard, J. P. Herriau e Micheron, F.: Optical storage in LiNbO<sub>3</sub>:Fe with selective erasure capability. Revue de Physique Appliquée, 10:417–23, 1975.
- [40] Buse, K.: Light-induced charge transport processes in photorefractive crystals II: Materials.
   Applied Physics B, 64:391–407, 1997.
- [41] Bashaw, M.C., Ma, T. P., Barker, R.C., Mroczkowski, S. e Dube, R.R.: Theory of complementary holograms arising from electron-hole transport in photorefractive media. Journal of the Optical Society of America B, 12(7):2329–38, 1990.
- [42] Damzen, M.J. e Barry, N.: Intensity-dependent hole-electron competition and photocarrier saturation in BaTiO3 when using intense laser pulses. Journal of the Optical Society of America B, 10(4):600-606, 1993.
- [43] Bashaw, M.C., Jeganathan, M. e Hesselink, L.: Theory of two-center transport in photorefractive media for low-intensity, continuous-wave illumination in the quasi-steady-state limit. Journal of the Optical Society of America B, 11(9):1743–57, 1994.
- [44] Carrascosa, M. e Agullo-Lopez, F.: Erasure of holographic gratings in photorefractive materials with two active species. Applied Optics, 27(14):2851–7, 1988.
- [45] Kuroda, K.: Progress in photorefractive nonlinear optics, capítulo Introduction What is Photorefractive Effect, páginas 1–8. Taylor & Francis, 2002.

- [46] Kogelnik, H.: Coupled wave theory for thick hologram gratings. The Bell System Technical Journal, 48(9):2909–47, 1969.
- [47] Frejlich, J., Garcia, P.M., Ringhofer, K.H. e Shamonina, E.: Phase modulation in two-wave mixing for dynamically recorded gratings in photorefractive materials. Journal of the Optical Society of America B, 14(7):1741–8, 1997.
- [48] Fowles, G.R.: Introduction to Modern Optics. Holt, Rinehart and Winston, 2<sup>a</sup> edição, 1975.
- [49] Nolte, D.D., Haegel, N.M. e Goosen, K.W. (editores): Photo-induced space charge effects in semiconductors : electro-optics, photoconductivity and the photorefractive effect, volume 261 de Materials Research Society Symposium Proceedings, Pittsburgh, Pennsylvania, 1992. Materials Research Society.
- [50] Chmyrev, V.I., Skorikov, V.M. e Larina, E.V.: Doping Effect on the Optical, Electrooptic, and Photoconductive Properties of Bi<sub>12</sub>MO<sub>20</sub> (M = Ge, Si, Ti). Inorganic Materials, 42(4):381–92, 2006.
- [51] Egorysheva, A.V.: Atomic structure of doped sillenites. Inorganic Materials, 45(10):1175–82, 2009.
- [52] Boutsikaris, L., Mailis, S. e Vainos, N.A.: Determination of the photorefractive parameters of Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> by study of the dynamic behavior of complementary gratings. Journal of the Optical Society of America B, 15(3):1042–51, 1998.
- [53] Hofneister, R., Yariv, A., Kewitsch, A. e Yagi, S.: Simple methods of measuring the net photorefractive phase shift and coupling constant. Optics Letters, 18(7):488–90, 1993.
- [54] Garcia, P.M., Cescato, L. e Frejlich, J.: Phase-shift measurement in photorefractive holographic recording. Journal of Applied Physics, 66(1):47–9, 1981.
- [55] Cudney, R.S., Bacher, G.D., Pierce, R.M. e Feinberg, J.: Measurement of the photorefractive phase shift. Optics Letters, 17(1):67–9, 1992.
- [56] Frejlich, J., Garcia, P.M. e Cescato, L.: Adaptive fringe-locked running hologram in photorefractive crystals. Optics Letters, 14(21):1210–2, 1989.

- [57] Barbosa, M.C., Oliveira, I. de e Frejlich, J.: Feedback operation for fringe-locked photorefractive running hologram. Optics Communications, 201:293–9, 2002.
- [58] Barbosa, M.C. e Frejlich, J.: Photorefractive fringe-locked running hologram analysis in three-dimensional space. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 5(6):S416–S419, 2003.
- [59] Neumann, D.B. e Rose, H.W.: Improvement of Recorded Holographic Fringes By Feedback Control. Applied Optics, 6:1097–104, 1967.
- [60] Kamshilin, A.A., Frejlich, J. e Cescato, L.: Photorefractive crystals for the stabilization of the holographic setup. Applied Optics, 25(14):2375–81, 1986.
- [61] Barbosa, E.A., Troncoso, L.S. e Frejlich, J.: Actively stabilised electro-optic phase modulator.
   Eletronics Letters, 31(2):127–8, 1995.
- [62] Cescato, L. e Frejlich, J.: Three-Dimensional Holographic Imaging, capítulo Self-Stabilized Real-Time Holographic Recording, páginas 21–48. John Wiley & Sons, 2002.
- [63] Stepanov, S.I., Kulikov, V.V. e Petrov, M.P.: Running holograms in photorefractive Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> crystals. Optics Communications, 44:19–23, 1982.
- [64] Oliveira, I. de e Frejlich, J.: Photorefractive running hologram for materials characterization. Journal of the Optical Society of America B, 18(3):291–7, 2001.
- [65] Barbosa, M.C.: Ondas de carga em materiais fotorrefrativos. Tese de Doutoramento, Universidade Estadual de Campinas, 2003.
- [66] Rupp, R.A.: Microphotometric investigations of thick refractive index gratings in photorefractive crystals. Applied Physics B, 41(3):153–68, 1986.
- [67] Montenegro, R., Freschi, A.A. e Frejlich, J.: Photorefractive two-wave mixing phase coupling measurement in a self-stabilized recording regime. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 10(10):104006+, 2008.
- [68] Barbosa, M.C., Mosquera, L. e Frejlich, J.: Speed and diffraction efficiency in feedbackcontrolled running holograms for photorefractive crystal characterization. Applied Physics B, 72:717–21, 2001.

- [69] Bian, S. e Frejlich, J.: Actively stabilized holographic recording for the measurement of photorefractive properties of a Ti-doped KNSBN crystal. Journal of the Optical Society of America B, 12(11):2060-5, 1995.
- [70] Huot, N., Jonathan, J.M.C., Pauliat, G., Rytz, D. e Roosen, G.: Characterization of a photorefractive rhodium doped barium titanate at 1.06 μm. Optics Communications, 135:133–7, 1997.
- [71] Klein, M.B. e Valley, G.C.: Beam coupling in BaTiO<sub>3</sub> at 442 nm. Journal of Applied Physics, 57(11):4901-5, 1985.
- [72] Günter, P. e Huignard, J.P.: Photorefractive Materials and their Applications 2: Materials, volume 114 de Springer Series in Optical Sciences. Springer, New York, 2007.
- [73] C.J. Kuo, M.H. Tsai (editor): Three-Dimensional Holographic Imaging. John Wiley & Sons, New York, 2002.
- [74] Moharam, M.G., Gaylord, T.K., Magnusson, R. e Young, L.: Holographic grating formation in photorefractive crystals with arbitrary electron transport lengths. Journal of Applied Physics, 50(9):5642–51, 1979.
- [75] Frejlich, J., Montenegro, R., Inocente, N.R., Santos, P.V. dos, Launay, J.C., Longeaud, C. e Carvalho, J.F.: *Phenomenological characterization of photoactive centers in undoped Bi*<sub>12</sub>*TiO*<sub>20</sub> crystals using optical and electrical techniques. Journal of Applied Physics, 101(4):043101-043101-12, 2007.
- [76] Montenegro, R., Shumelyuk, A., Kumamoto, R., Carvalho, J.F., Santana, R.C. e Frejlich,
   J.: Vanadium-doped photorefractive titanosillenite crystal. Applied Physics B, 95:475–82,
   2009.
- [77] Dirksen, D., Rickermann, F., Riehemann, S. e Bally, G. von: Enhancement of Holographic Gratings by External Electric Fields in Photorefractive BTVO Crystals during Reconstruction. Physica Status Solidi A, 153:547–51, 1996.
- [78] Rickermann, F., Riehemann, S., Buse, K., Dirksen, D. e Bally, G. von: Diffraction efficiency enhancement of holographic gratings in Bi<sub>12</sub> Ti<sub>0.76</sub> V<sub>0.24</sub>O<sub>20</sub> crystals after recording. Journal of the Optical Society of America B, 13(10):2299–305, 1996.

- [79] Riehemann, S., Rickermann, F., Volkov, V.V., Egorysheva, A.V. e Bally, G. von: Optical and Photorefractive Characterization of BTO Crystals Doped with Cd, Ca, Ga, and V. Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials, 6(2):235–49, 1997.
- [80] Carvalho, J.F., Franco, R.W.A., Magon, C.J., Nunes, L.A.O. e Hernandes, A.C.: Optical and magnetic characterization of pure and vanadium-doped Bi<sub>12</sub> TiO<sub>20</sub> sillenite crystals. Optical Materials, 13(3):333–338, 1999.
- [81] Carvalho, J.F., Franco, R.W.A., Magon, C.J., Nunes, L.A.O., Pellegrini, F. e Hernandes, A.C.: Vanadium Characterization in BTO: V Sillenite Crystals. Materials Research, 2(2):87– 91, 1999.
- [82] Oliveira, I. de: Modulacao de indice de refracao de grande amplitude em cristais fotorrefrativos. Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2002.
- [83] Marinova, V., Sainov, V., Lin, S.H. e Hsu, K.Y.: DC and AC Conductivity Measurements of Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> Photorefractive Crystals Doped with Ag, P, Cu and Cd. Japanease Journal of Applied Physics, 41:1860–3, 2002.
- [84] Pankove, J.I.: Optical Processes in Semiconductors. Dover, New York, 1971.
- [85] Reitz, J.R., Milford, F.J. e Christy, R.W.: Fundamentos da Teoria Eletromagnética. Campus, 1982.
- [86] Goldstein, D.H.: Anisotropic Materials. In Malacara, D. e Thompson, B. J. (editores): Handbook of Optical Engineering, páginas 847–871, New York, 2001. Marcel Dekker.