

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
CURSO DE MESTRADO EM FÍSICA

A COMISSÃO EXAMINADORA, ABAIXO CITADA, APROVA A DISSERTAÇÃO

**CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ELÉTRICA DE
MATERIAIS FOTOCONDUTORES E
FOTORREFRATIVOS**

ELABORADA POR
RENATA MONTENEGRO PEREIRA

COMO REQUISITO PARCIAL PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM FÍSICA

COMISSÃO EXAMINADORA: Prof. Dr. Jaime Frejlich (IFGW - UNICAMP) - Orientador

*Este exemplar
corresponde à redação
final da Tese de Mestrado
da Sr. Renata Montenegro
Pereira, defendida
e aprovada pela
Comissão Julgadora
Campinas, 16 de janeiro 2007.*

Prof. Dr. Newton Cesário Frateschi (IFGW - UNICAMP)

Prof. Dr. Dario Antônio Donatti (DF - UNESP - Rio Claro)

Campinas, 29 de março de 2006.

Prof. Dr. Jaime Frejlich Sochaczewsky
Matrícula: 04054-1
Laboratório de Óptica
DFMC/IFGW/UNICAMP

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

P414c

Pereira, Renata Montenegro
Caracterização óptica e elétrica de materiais
fotocondutores e fotorrefrativos / Renata Montenegro
Pereira. -- Campinas, SP : [s.n.], 2006.

Orientador: Jaime Frejlich Sochaczewsky.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Fotocondutividade. 2. Materiais fotorrefrativos.
3. Cristais selenitas. 4. Telureto de cádmio. I. Frejlich,
Jaime. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto
de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Optical and electrical characterization of photoconductive and photorefractive materials
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Photoconductivity
 2. Photorefractive materials
 3. Sillenites crystals
 4. Cadmium tellurides
- **Área de concentração:** Propriedades óticas e espectroscopia da matéria condensada
- **Titulação:** Mestre em física
- **Banca examinadora:**
Prof. Jaime Frejlich Sochaczewsky
Prof. Newton Cesário Frateschi
Prof. Dario Antônio Donatti
- **Data da defesa:** 29/03/2006



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE Mestrado DE **RENATA MONTENEGRO PEREIRA – RA 982004** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 29 / 03 / 2006.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Jaime Frejlich Sochaczewsky (Orientador da Candidata) –
DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Dario Antonio Donatti – DF/UNESP - RIO CLARO - SP

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

Agradecimentos

Durante a minha vida, sempre observei estrelas. Dediquei parte do meu tempo a conhecê-las e a ouvi-las. Quando o sol se deita, levando consigo seu ofuscante brilho, podemos vê-las, esplendorosas, como pequenos diamantes cintilantes no manto aveludado da noite. De forma semelhante, tenho as pessoas, cada qual com seu brilho, iluminando o céu da minha vida. Mas apenas na quietude, longe dos turbilhões do mundo, é que realmente as percebo, grandiosas. Eu gostaria de agradecer a estas pessoas que estiveram presentes na minha caminhada, preenchendo a minha vida com seus preciosos fótons, formando o meu céu de estrelas. Agradeço...

em primeiro lugar, Àquele que tem brilho superior a de todas as outras, a Jesus, a Estrela da manhã. Pois Ele sempre esteve ao meu lado, desde o meu acordar até o meu dormir, dando-me coragem para enfrentar todos os desafios, dando-me vitória sobre todas as lutas, consolando-me, animando-me, ensinando-me e, sobretudo, amando-me. Assim, que a minha obra seja dEle, por Ele e para Ele.

a minha família, mas principalmente, aos meus pais, Luiz e Claudia, aos meus avós, Jair, Marlene e Carmem, ao meu irmão, Dé, que sempre incentivaram o meu crescimento, impulsionando-me a ir, mesmo querendo me fazer ficar. Tenho recordações preciosas, quentes, verdadeiras, de amor e de preocupação.

ao meu orientador, Prof. Dr. Jaime Frejlich, por ter acreditado, motivado e ensinado. Agradecimentos não seriam suficientes para demonstrar toda a gratidão e carinho que eu tenho por sua ajuda, por seu afeto. Muito obrigada.

a srta. Fleming, uma pessoa maravilhosa, uma grande amiga e minha futura (bem futura) médica. Ai de mim! Um exemplo de esforço, de dedicação e de amizade. Obrigada minha amiga por todos esses longos anos.

ao meu grande amigo Jorge, um grande homem (literalmente falando!). Ele esteve ao meu lado todo esse tempo, ouvindo, rindo, brincando, brigando (não dá para escapar). Se não tivéssemos vivido o que vivemos juntos, eu jamais estaria aqui. Muito obrigada.

aos meus amigos de casa, moradores e frequentadores. Eles mais do que ninguém sabem como foi difícil esse período de tese (principalmente os moradores!!!). Todos vocês estão no meu coração, verdadeiros amigos. Desculpem pelas brigas e muito obrigada pelos sorrisos, pelas correções ortográficas, pelos jogos de RPG, pelos desenhos, pelas legendas, pelas pizzas, pelo carinho, pelas caronas, pela amizade, pela paciência...

aos meus amigos de trabalho, de dia-a-dia no laboratório, na UNICAMP. Pessoas que conversaram, discutiram, ensinaram e aprenderam física. Sobretudo ao Nilson, que sem aquela "caixa preta" este trabalho teria sido *muito* mais difícil de ser realizado, e à Taty, ao Pedro, ao Ivan e ao Luigi, pela filosofia dos elétrons em questão (o Joe que o diga!), pela amizade límpida e verdadeiro apoio. Pessoas magníficas, que ficarão marcadas para sempre, mesmo estando longe, estarão brilhando na minha memória.

aos meus irmãos em Cristo, principalmente à Raquel, ao Luiz e ao Carlinhos. Obrigada pelos preciosos ensinamentos, pelos momentos de desabafo, pela comunhão, pela paciência de ouvir e, muitas vezes, de se calar.

aos professores que contribuíram para minha formação, principalmente ao Prof. Dr. Fernando Paixão, que acompanhou minha trajetória até aqui.

Somos gratos à **FAPESP** – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e à **CAPES** – Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Ensino Superior pelo apoio financeiro concedido. Agradecemos também ao Laboratório de Crescimento de Cristais do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, pelas amostras de BTO, e ao Institut de Chimie de la Matière Condensée - Bordeaux, pelas amostras de CdTe, que permitiram a realização de nossas pesquisas.

Buscai ao SENHOR enquanto se pode achar,
invocai-o enquanto está perto.
Deixe o ímpio o seu caminho,
e o homem maligno seus pensamentos
e se converta ao SENHOR,
que se compadecerá dele;
torne para o nosso Deus,
porque grandioso é em perdoar.

Porque meus pensamentos não são os vossos pensamentos,
nem os vossos caminhos, os meus caminhos, diz o SENHOR.
Porque assim como os céus são mais altos do que a terra,
assim os meus caminhos são mais altos do que os vossos caminhos,
e os meus pensamentos mais altos do que os vossos pensamentos.

Porque, assim como descem a chuva e a neve dos céus
e para lá não tornam, mas regam a terra
e a fazem produzir, brotar,
e dar semente ao semeador, e pão ao que come,
assim será a PALAVRA que sair da minha boca;
ela NÃO voltará para mim VAZIA;
ANTES fará o que me apraz e PROSPERARÁ naquilo para que a envieí.

Isaías 55:6-11

aos meus avós...

Conteúdo

1	Introdução	1
I	TEORIA	4
2	Fotocondutividade	5
2.1	Transições Eletrônicas	6
2.2	Mecanismos de Transporte de Cargas	7
3	Materiais Fotorrefrativos	9
3.1	Sillenitas	9
3.2	CdTe	11
3.3	O modelo de transporte de banda	11
3.4	Iluminação uniforme	12
3.5	Iluminação não-uniforme	12
3.6	Absorção	14
II	Técnicas	15
4	Técnicas Auxiliares	16
4.1	Holografia	16
4.1.1	Montagem Experimental	17
4.1.2	Resultados e Discussões	18
4.1.3	Conclusões	19

4.2	Fotocorrente Modulada	20
4.2.1	Teoria	20
4.2.2	Densidade de portadores livres n e p	20
4.2.2.1	Diferença de fase ϕ e o módulo da fotocorrente i_{ph}	22
4.2.2.2	Os regimes da fotocorrente modulada	23
4.2.2.3	Para o caso $\omega \gg \bar{n}_{dc} + \bar{p}_{dc}$	24
4.2.3	Montagem Experimental	25
4.2.4	Resultados e Discussões	26
4.2.5	Conclusões	27
5	Fotocondutividade Resolvida por Comprimento de Onda	28
5.1	Coefficiente de Fotocondutividade	28
5.2	Montagem Experimental	30
5.2.1	Roda de LEDs	32
5.3	Técnicas Experimentais	33
5.3.1	Fotocorrente Resolvida por Comprimento de Onda: WRP	33
5.3.2	Fotocorrente Resolvida por Comprimento de Onda com Pré-Exposição: WRP-PE	33
5.3.3	Fotocorrente Resolvida por Comprimento de Onda com Pré-Exposição com Comprimento de Onda Fixo: peWRP-FW	33
5.3.4	Calibração	34
5.3.5	Variantes	34
5.4	Dados e equações	35
5.5	Resultados e Discussões	36
5.5.1	BTO	38
5.5.2	BTO:Pb	43
5.5.3	BGaO	44
5.5.4	CdTe	45
5.6	Conclusões	45

6	Conclusões Gerais	47
III	Referências Bibliográficas	49
IV	Apêndice	53
A	Monocromador	54
B	LEDs e Detectores	57
C	Fotoluminescência	59
D	Experimento WRP	62
D.1	BTO	63
D.2	BTO:Pb	63

RESUMO

O objetivo desta tese foi a caracterização de materiais fotocondutores e fotorrefrativos utilizando técnicas ópticas e elétricas. A propriedade mais importante nestes materiais é a fotocondutividade e por isso nos centramos na medida dessa quantidade. Um dos materiais mais estudados em nosso laboratório, o $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, é pouco fotocondutor e por isso, a técnica clássica, que utiliza uma lâmpada "branca" seguida de um monocromador, para selecionar o comprimento de onda com que a amostra vai ser iluminada, mostrou-se pouco sensível. Para melhorar a sensibilidade da medida, desenvolvemos um sistema baseado num conjunto de LEDs (light-emitting diodes) quase monocromáticos, de diferentes comprimentos de onda, capazes de fornecer maior intensidade de luz do que o sistema clássico. Também propomos uma sistemática diferente para a coleta e processamento dos dados, que leva em consideração a distribuição exponencial da luz no interior da amostra, devido à absorção característica de cada material. Os resultados mostraram que o novo instrumento e o novo método de processamento de dados permitem obter mais informações sobre os materiais analisados do que seria possível utilizando a técnica clássica. A nova técnica foi aplicada ao estudo de amostras de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ puro e dopado assim como de $\text{Bi}_{12}\text{GaO}_{20}$ e CdTe . Os resultados, junto com outras informações disponíveis por outras técnicas (holografia e fotocorrente modulada), permitiram detectar alguns estados localizados dentro da banda proibida destes materiais, o que é muito importante no estudo da fotocondutividade.

ABSTRACT

The objective of this work was the characterization of photoconductive and photo-refractive materials using optical and electrical techniques. The most important property of these materials is photoconductivity so that we concentrated in the measurement of this quantity. One of the most studied materials in our laboratory, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, is poorly photoconductive and, because of that, the standard technique using a white lamp followed by a monochromator, to select the illumination wavelength on the sample, has shown a very poor sensitivity. In order to improve the measurement we have therefore developed a system based on an array of almost monochromatic LEDs (Light-Emitting Diodes) with different wavelengths, which are able to provide with greater light intensity than with the classical system. We also propose a different system for the data collection and processing, which considers the exponential distribution of light along the sample's thickness, due to the characteristic bulk absorption of these materials. Our results have shown that the new instrument and the new data processing method allow us to obtain much more information about the materials under analysis than would be possible with the classical method. The new technique was applied to the study of pure and doped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, as well as $\text{Bi}_{12}\text{GaO}_{20}$ and CdTe . The results, together with further information obtained from other techniques (holography and modulated photocurrent), have allowed us to detect some localized states inside the bandgap of the materials and therefore get a better insight of their structure that is very important for the understanding of their photoconductivity properties.

Quadro de Símbolos

h_a	Altura do cristal
I_{10}	Amplitude da intensidade de luz da onda plana 1
I_{20}	Amplitude da intensidade de luz da onda plana 2
ν	"Attemp-to-escape frequency"
ξ	Campo elétrico externo
$\vec{\xi}$	Campo elétrico espacialmente modulado
q	Carga eletrônica
α	Coefficiente de absorção
c_n	Coefficiente de captura de elétrons
C	Coefficiente de captura de um estado $N(E_w)$
c_p	Coefficiente de captura de lacunas
D_n	Coefficiente de difusão para elétrons
D_p	Coefficiente de difusão para lacunas
$\underline{\sigma}$	Coefficiente de fotocondutividade
λ	Comprimento de onda
σ	Condutividade
k_B	Constante de Boltzman
h	Constante de Plank
γ_R	Constante de recombinação de elétrons livres

- i Corrente total
- \vec{J}_{drift} Densidade de corrente de arraste
- \vec{J}_{dif} Densidade de corrente de difusão
- \vec{J} Densidade de corrente total
- n Densidade de elétrons livres
- p Densidade de lacunas livres
- n_{ph} Densidade de elétrons livre foto-excitados
- n_d Densidade de elétrons livres reemitidos termicamente
- N_D Densidade de doadores
- N_D^+ Densidade de doadores ionizados
- $N(E)$ Densidade de estados
- ϕ Diferença de fase entre a luz modulada e a fotocorrente induzida
- V Diferença de potencial
- Φ Eficiência quântica de geradores de portadores de carga
- E Energia
- E_c Energia na base da banda de condução
- E_v Energia no topo da banda de valência
- E_{tn} Energia de quasi-Fermi para elétrons capturados
- E_{tp} Energia de quasi-Fermi para lacunas capturadas
- d Espessura do cristal
- E_{ω_n} Estados localizados na metade superior da banda proibida

$E_{\omega p}$ Estados localizados na metade inferior da banda proibida

φ_1 Fase da onda 1

φ_2 Fase da onda 2

F Fluxo de luz

σ_{ph} Fotocondutividade

i_{ph} Fotocorrente

ν Freqüência da luz

ω_c Freqüência característica de captura

ω Freqüência de modulação da luz

$f(E)$ Função ocupação

ℓ Largura do cristal

j Unidade imaginária, $j = \sqrt{-1}$

n_i Índice de refração

I Intensidade da luz

$I(0)$ Intensidade da luz incidente no cristal

I_1 Intensidade da luz da onda plana 1

I_2 Intensidade da luz da onda plana 2

μ_n Mobilidade dos elétrons

μ_p Mobilidade das lacunas

∇ Operador diferencial

R Reflectância

- S_n Secção transversal de captura para elétrons
- S_p Secção transversal de captura para lacunas
- A Secção transversal de condução
- S Secção transversal de foto-excitação
- Sd Sensibilidade do fotodetector
- T Temperatura
- t Tempo
- $\tau_c(E)$ Tempo característico de resposta de um estado localizado na energia E
- τ Tempo de vida do elétron na banda de condução
- DT Tensão no fotodetector devido à luz transmitida
- DR Tensão no fotodetector devido à luz de referência
- \bar{n} Taxa de captura de elétrons
- \bar{p} Taxa de captura de lacunas
- G Taxa de geração de portadores livres
- R Taxa de recombinação de elétrons livres com os centros ionizados
- β Taxa de reexcitação térmica
- $e_n(E)$ Taxa de reemissão térmica para elétrons de um estado a energia E até a banda de condução
- $e_p(E)$ Taxa de reemissão térmica para lacunas de um estado a energia E até a banda de valência
- z Variável referente a espessura da amostra
- ν_n Velocidade térmica dos elétrons

ν_p Velocidade térmica das lacunas

\vec{K} Vetor de grade

\vec{k}_1 Vetor da onda 1

\vec{k}_2 Vetor da onda 2

\vec{r} Vetor raio

Lista de Figuras

2.1	Processo eletrônico em um cristal	6
3.1	Gráfico de $n_i \times \lambda^{-2}$ (μm^{-2}) para o BTO	10
3.2	Esquema simplificado do experimento de interferência	13
3.3	Processo holográfico esquematizado	14
4.1	Aparato experimental para a técnica Holografia	17
4.2	Gráfico de $\eta \times t$ (BTO:Pb)	19
4.3	Regimes da Fotocorrente Modulada	24
4.4	Aparato experimental para a técnica MPC	25
4.5	Gráfico de $NC/\mu \times E_{be}-E_\omega $ para o BTO	26
5.1	Aparato experimental para a técnica WRP	31
5.2	Gráfico de $i_{ph} \times t$ para (a) $\lambda = 520\text{nm}$ e (b) $\lambda = 460\text{nm}$ (BTO)	37
5.3	Gráfico de $i_{ph} \times t$ para $\lambda=639\text{nm}$ e $\lambda=520\text{nm}$ (BTO)	38
5.4	Gráfico de $\alpha \times E$ (BTO)	39
5.5	Gráfico de $\sigma \times E$ (BTO)	40
5.6	Gráfico $\sigma \times E$, fluxo equalizado (BTO)	41
5.7	Gráfico de $I(0) \times E$ para (a) não-equalizado e (b) equalizado	42
5.8	Gráfico de $I_{ph}/V \times E$ (peWRP-FW)	42
5.9	Gráfico de $\sigma \times E$ (BTO:Pb)	43
5.10	Gráfico de α e $\sigma \times E$ (BGaO)	44
5.11	Gráfico de (a) σ e (b) α e $\sigma \times E$ (CdTe)	45

A.1	Aparato experimental para o sistema lâmpada-monocromador	54
A.2	Gráfico de i_{ph} x V para vários λ (BTO)	55
A.3	Gráficos de i_{ph}/V x λ , α , $I(0)$, σ x E (BTO)	56
B.1	$I(0)$ x λ dos LEDs para diferentes correntes	57
B.2	Gráfico de $1/S_d$ por λ	58
C.1	Gráfico de $I(0)$ e $I(d)$ para o BTO, BTO:Pb e BGaO para $\lambda=568$ e 520nm . . .	60
C.2	Gráfico de $I(0)$ e $I(d)$ para o BTO, BTO:Pb e BGaO para $\lambda=506$ e 490nm . . .	60
C.3	Gráfico de $I(0)$ e $I(d)$ para o BTO, BTO:Pb e BGaO para $\lambda=460$ e 433nm . . .	61
D.1	Aparato Experimental para a técnica WRP-LEDs	62
D.2	Gráfico de i_{ph} por V para vários λ (BTO WRP).	64
D.3	Gráfico de i_{ph}/V x λ , α , $I(0)$, σ x E (BTO WRP)	65
D.4	Gráfico de i_{ph} por V para vários λ (BTO:Pb WRP-PE).	66
D.5	Gráfico de i_{ph}/V x λ , α , $I(0)$, σ x E (BTO:Pb WRP-PE)	67

Capítulo 1

Introdução

”Quando as barras foram fixadas em uma caixa com tampa deslizante, de modo a excluir toda a luz, sua resistência foi ao máximo, e permaneceu bem constante, cumprindo todas as condições necessárias dos meus requisitos; mas imediatamente ao ser removida a tampa da caixa, a condutividade aumentou de 15 a 20 por cento, de acordo com a intensidade da luz incidindo na barra[1].”

Em 1873, com este anúncio de Willoughby Smith, uma nova área de pesquisa foi aberta, o estudo da fotocondutividade. Nos anos que se seguiram, apenas algumas pesquisas esporádicas foram realizadas, e sem nenhum entendimento real do mecanismo que estava por trás dos efeitos observados.

Em 1916, o estudo de novas substâncias fotocondutoras tomou vulto e o entendimento do mecanismo do processo fotocondutor começou a crescer. Muitas contribuições vieram do grande interesse da física e da química do estado sólido. *”A utilidade dos fotocondutores vem do simples fato deles permitirem a conversão de radiação em energia elétrica”*

[2].

O nome *fotocondutor* implica que a condutividade elétrica está associada com a absorção de fótons, o uso da fotocondutividade como uma poderosa ferramenta no entendimento dos sólidos é melhor entendida na sua crescente importância nos aparelhos eletrônicos: por exemplo, a gama de radiação que pode ser detectada por uma simples célula fotocondutora.

Por volta de 1960, quase todo o mecanismo da fotocondutividade já havia sido estudado. Contudo, em 1966, um artigo publicado na *Applied Physics Letters*, pela primeira vez mencionava um novo fenômeno: ao bombardear niobato de lítio e titanato de lítio com pulsos laser focalizados, observou-se a alteração local do índice de refração induzida pela luz. Esse efeito era indesejável para as aplicações que Ashkin *et al.*[3] desejavam, sendo nomeado como "dano óptico".

Em 1967, Chen[4] descreveu um comportamento parecido para o KTN, mas apenas para a presença de campo elétrico externo. Pouco tempo depois, já foram concebidas aplicações para esse efeito, Chen *et al.*[5, 6] relataram que esses materiais poderiam ser aplicados para armazenar alta densidade de dados e serem usados na holografia.

Em 1969, Chen[7] propôs o primeiro modelo para migração de cargas específico para materiais ferroelétricos. Consistia basicamente na excitação de portadores com um padrão de luz não uniforme, na formação de uma corrente de arraste, implicando o surgimento de cargas espaciais. Através do efeito eletro-óptico, esse campo de cargas espaciais provocava a alteração do índice de refração, com o mesmo período espacial do padrão de luz. Esses materiais, que são fotocondutores e eletro-ópticos, foram nomeados fotorrefrativos.

Nos anos seguintes, o estudo desses materiais estava voltado para a estrutura eletrônica dos materiais fotorrefrativos, bem como da origem dos portadores de carga. As propriedades de transporte de portadores foto-induzidos para outros materiais começaram a ser estudadas, como o $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Houve um grande avanço na área de holografia e de crescimento de materiais.

Em 1979, Kukhtarev *et al.*[8, 9] publicaram o mais completo modelo de transporte para os cristais fotorrefrativos. Este modelo descrevia a formação de uma rede de índice com a mesma frequência da distribuição de luz incidente e levava em conta o campo elétrico externo, efeito fotovoltaico de volume, entre outros. Hoje é o consenso que esse modelo tem a melhor fundação teórica.

Novos grupos de estudo e novos materiais foram criados e surgiram novas aplicações para os materiais fotorrefrativos, podendo-se citar: memória holográfica, amplificador de imagem, modulador espacial de luz, interferometria, etc.

Para encontrar as melhores aplicações de cada material, é necessário que eles sejam caracterizados, ou seja, conhecer as suas propriedades de transporte. Algumas técnicas podem ser usadas para caracterização de materiais como holografia, "fringe-locked", tempo de vôo, fotocorrente modulada, estudo da fotocorrente, entre outras.

Este trabalho tem como objetivo principal o estudo de materiais fotorrefrativos utilizando a técnica de Fotocondutividade Resolvida em Comprimento de Onda e o aperfeiçoamento dessa técnica para o estudo de materiais pouco fotocondutores, que é o caso de alguns dos materiais estudados. Os resultados obtidos foram comparados com os de outras técnicas.

A apresentação deste trabalho está dividida em duas partes. A primeira traz a revisão teórica dos modelos utilizados para descrever os materiais. A segunda parte descreve detalhadamente a técnica utilizada, Fotocondutividade Resolvida em Comprimento de Onda, e faz uma breve descrição das outras duas técnicas, Holografia e Fotocorrente Modulada, cujos resultados foram também utilizados. Os materiais estudados foram cristais de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO) puro e dopado com chumbo, $\text{Bi}_{12}\text{GaO}_{20}$, produzidos no Brasil, assim como cristais de CdTe, produzidos na França.

Parte I

TEORIA

Capítulo 2

Fotocondutividade

Um cristal perfeito é aquele no qual os átomos estão adequadamente dispostos em uma estrutura tridimensional periódica[2]. Na prática, cristais perfeitos não existem. Cristais reais apresentam defeitos estruturais, como vacância, intersticiais e deslocamentos, que podem induzir um ou mais níveis de energia adicionais entre as bandas de valência e condução. Esses níveis, que têm suas origens nos defeitos dos cristais, são conhecidos como estados localizados.

Os estados localizados são geralmente de dois tipos: doadores e aceitadores. Um centro *doador* é um estado capaz de doar elétrons, quando fornecida energia suficiente. O elétron excitado pode chegar até a banda de condução e contribuir para a condutividade elétrica do material. A lacuna livre também pode contribuir para a condutividade do material. Um centro *aceitador* é aquele que pode aceitar um elétron da banda de valência e criar uma lacuna.

O mecanismo da fotocondutividade envolve transições eletrônicas por meio da absorção de energia da luz, da excitação de portadores de cargas de um estado não-condutor para estados de mais alta energia, onde podem contribuir para a condutividade elétrica, e do retorno dos portadores de carga para o estado fundamental.

Para um cristal perfeito, haverá fotocondutividade quando o comprimento de onda corresponder à menor energia para produzir um elétron livre, ou seja, a energia da banda proibida. Já para os materiais com defeitos estruturais, essa energia corresponde à distância do centro localizado até o limite de banda. Dessa forma, a sua fotocondutividade está associada diretamente com os estados localizados nesses defeitos.

2.1 Transições Eletrônicas

As transições eletrônicas que determinam a ocupação de um estado localizado discreto, que podem contribuir para a fotocondutividade, são indicadas na figura 2.1. Essas transições podem ser divididas em dois grupos: (1) absorção e excitação e (2) captura e recombinação.

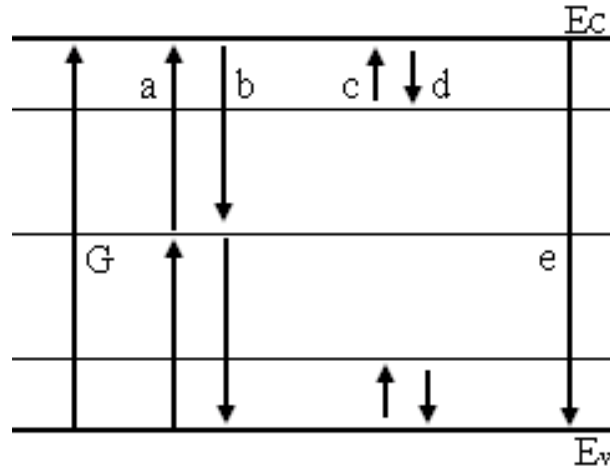


Figura 2.1: Diagrama de energia mostrando as transições eletrônicas no cristal: G é a geração de portadores banda-a-banda; a é a excitação e b a recombinação de portadores com os centros profundos; c é a excitação e d é a captura de portadores com armadilhas; e e é a recombinação com a banda de valência.

1. Absorção e excitação:

Quando um fóton atinge um cristal alguns fenômenos podem ocorrer: vibração da rede, excitação de portadores, entre outros. Uma parte da absorção produzirá excitação de um portador, (a) geração de um par elétron-buraco, (b) geração de um elétron livre de uma imperfeição e um buraco preso no defeito, e (c) geração de um elétron a partir da banda de valência até um defeito, produzindo uma lacuna livre e um elétron preso no defeito.

2. Captura e recombinação:

Uma vez que os elétrons (lacunas) estão livres na banda de condução (valência), eles permanecem assim até que sejam capturados por uma imperfeição. Esses centros de captura

podem ser separados em dois grupos: (i) *centros de armadilhamento*: se a probabilidade de reexcitação térmica for maior do que a de recombinação do portador de carga oposta na imperfeição e (ii) *centros de recombinação*: se a probabilidade de recombinação com portador de carga oposta for maior do que a reexcitação térmica.

A distinção entre esses centros é baseada na probabilidade relativa de emissão térmica versus a recombinação. Um centro de recombinação, para uma determinada temperatura e nível de luz, pode atuar como armadilha para outras condições.

Quando um elétron se recombinar diretamente com uma lacuna livre da banda de valência, é emitido um fóton de orden de energia da banda proibida. Quando o elétron se recombinar com estados localizados, essa transição pode resultar na emissão de luminescência.

2.2 Mecanismos de Transporte de Cargas

1. 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 ξ , 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 \vec{J}_{drift} , que é definida como:

$$\vec{J}_{drift} = \sigma \vec{\xi} \quad (2.1)$$

$$\sigma = q(\mu_n n + \mu_p p) \quad (2.2)$$

onde σ é a condutividade no meio, $\vec{\xi}$ é o campo elétrico, q a carga eletrônica, μ_n e μ_p são as mobilidades para elétrons e lacunas, respectivamente, e n e p são as densidades de elétrons e lacunas livres, respectivamente.

2. Difusão

Quando uma quantidade de portadores é injetada no cristal (exemplo, um fino feixe de luz de excitação incidindo numa pequena área do cristal), mesmo na ausência de campo elétrico,

esses portadores vão se difundir para reestabelecer as condições de equilíbrio. A corrente de difusão J_{dif} é definida por:

$$\vec{J}_{dif} = -qD_n\nabla n + qD_p\nabla p \quad (2.3)$$

$$D_n = \frac{\mu_n k_B T}{q} \quad (2.4)$$

$$D_p = \frac{\mu_p k_B T}{q} \quad (2.5)$$

onde D_n e D_p são os coeficientes de difusão para elétrons e lacunas, respectivamente; k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura, ∇ é o operador diferencial.

3. Efeito Fotovoltaico

Em alguns materiais, existe uma corrente devido à assimetria da rede cristalina [10]. Os portadores de carga (elétrons ou lacunas) que são excitados de posições assimétricas podem ser forçados pelos átomos vizinhos a se moverem em determinada direção. Os cristais analisados não apresentam efeito fotovoltaico significativo, dessa forma, essa corrente é desconsiderada neste trabalho.

Capítulo 3

Materiais Fotorrefrativos

Materiais fotorrefrativos são definidos como sendo fotocondutores e eletro-ópticos[11]. Isso significa que sob a ação de iluminação não-uniforme, portadores de cargas são excitados de centros fotoativos na banda proibida até a banda de condução onde se movem por difusão e/ou arraste sob campo elétrico externo. As cargas se acumulam nas regiões menos iluminadas, gerando assim desequilíbrios elétricos locais associados à distribuição de luz. Esses desequilíbrios geram campos elétricos, que produzem mudanças no índice de refração no volume do material, via efeito eletro-ótico.

3.1 Sillenitas

Os cristais da família das sillenitas são cúbicos de corpo centrado, e sua fórmula química é dada por $B_{12}MO_{20}$; onde $M=Si, Ge, Ti, Ga, etc.$ Dentre as sillenitas, o $Bi_{12}TiO_{20}$ (BTO) se destaca porque apresenta alta fotocondutividade; baixa condutividade no escuro e atividade ótica; e alto coeficiente eletro-ótico[12]. Esses cristais exibem um forte efeito fotocromico, que é o escurecimento do material devido à exposição, essencialmente, à luz ultra-violeta e visível. Acredita-se que esse efeito esteja associado ao preenchimento de centros rasos pela ação da luz. O esvaziamento desses centros é lento, permanecendo por algum tempo cheios mesmo no escuro. Para os cristais BTO, mesmo para baixas intensidades de luz, é observado esse escurecimento[13].

O índice de refração versus o comprimento de onda para os cristais de BTO, puro ou dopado, é apresentado na figura 3.1. A equação que se ajusta a esta curva é dada por:

$$n_i[\lambda] = \frac{0.00863}{\lambda^4} + \frac{0.0199}{\lambda^2} + 2.46 \quad (3.1)$$

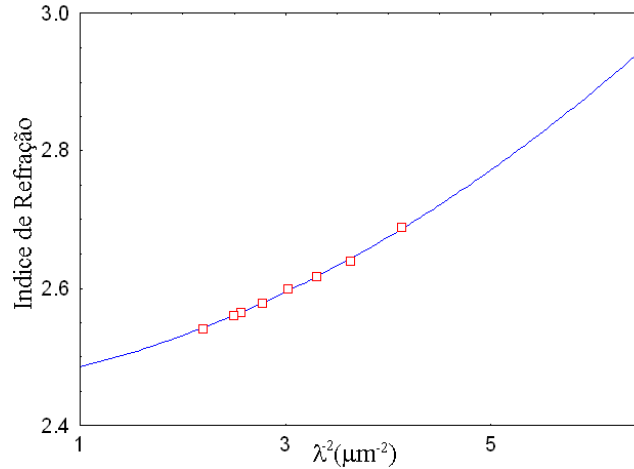


Figura 3.1: Gráfico do índice de refração (n_i) por λ^{-2} (μm^{-2}) para o cristal BTO.

Nos experimentos realizados foram utilizadas amostras de BTO puro (*BTO-008*), BTO dopado com chumbo (*BTO:Pb*) e BGaO (*BGaO-001*). A tabela 3.1 apresenta as dimensões das amostras utilizadas:

Tabela 3.1: Dimensões das amostras.

Amostra	espessura d (mm)	largura ℓ (mm)	altura h_a (mm)
BTO-008	3.45	3.95	6.00
BTO:Pb	1.80	4.60	4.30
BGaO-001	3.50	4.00	4.40

3.2 CdTe

O telureto de cádmio, CdTe, é um semiconductor da família II-VI, de estrutura cúbica de corpo centrado. Quando puro é muito resistivo com baixa condutividade no escuro. O índice de refração para o CdTe é dado por[14]:

$$n_i[\lambda]^2 = 4.744 + \frac{2.424\lambda^2}{\lambda^2 - 282181.61} \quad (3.2)$$

onde λ é o comprimento de onda em μm . A tabela 3.2 apresenta as dimensões do cristal utilizado nos experimentos.

Tabela 3.2: *Dimensões da amostra.*

Amostra	espessura d (mm)	largura ℓ (mm)	altura h_a (mm)
CdTeBR16H	3.50	6.20	10.70

3.3 O modelo de transporte de banda

O modelo de transporte de banda assume que portadores de carga são excitados de centros fotoativos, migram para regiões escuras e se recombinam[10]. A separação de cargas cria um campo elétrico que modula o índice de refração. Por simplicidade, assume-se que somente os elétrons são foto-excitados.

Considere uma amostra, que tenha um centro doador (foto-ativo) de densidade N_D , sob iluminação. A equação de continuidade para os elétrons livres na banda de condução pode ser escrita como:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - R + \frac{1}{q} \nabla \cdot \vec{J} \quad (3.3)$$

onde n é a densidade de elétrons livres, t é o tempo, G é a taxa de geração de elétrons livres, R é a taxa de recombinação de elétrons livres com o centro doador ionizado, q é a carga elétrica, e \vec{J} é a densidade de corrente eletrônica total.

3.4 Iluminação uniforme

Para o estado de equilíbrio, sob iluminação uniforme, não há variação espacial das quantidades físicas, ou seja $\nabla \cdot \vec{J} = 0$, assim, a equação 3.3 pode ser reescrita:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - R \quad (3.4)$$

A geração de portadores é linearmente proporcional ao número de doadores ocupados, e à probabilidade de taxa de ionização (foto-excitação e reemissão térmica), dada por:

$$G = (N_D - N_D^+)SI + (N_D - N_D^+)\beta \quad (3.5)$$

onde S é a secção transversal de foto-excitação, I é a intensidade da luz, N_D^+ é a densidade de centros ionizados, e β é a taxa de reexcitação térmica de elétrons. A taxa de recombinação, por sua vez, depende da densidade de elétrons na banda de condução e da densidade de centros ionizados, e pode ser escrita como:

$$R = \gamma_R N_D^+ n \quad (3.6)$$

onde γ_R é a constante de recombinação de elétrons com os centros ionizados. Substituindo as equações 3.5 e 3.6 na equação 3.4, e resolvendo a equação diferencial, obtém-se a densidade de elétrons na banda de condução,

$$n = \frac{(N_D - N_D^+)(SI + \beta)}{\gamma_R N_D^+} \quad (3.7)$$

3.5 Iluminação não-uniforme

Considere dois feixes de luz simetricamente incidentes em um cristal fotorrefrativo com ângulo $\mp\theta$ como mostra a figura 3.2. Sendo os feixes de luz duas ondas planas de intensidades, I_1 e I_2 , dadas por:

$$\sqrt{I_1} = \sqrt{I_{10}} e^{-j(k_1 \cdot \vec{r} - \varphi_1)} \quad (3.8)$$

$$\sqrt{I_2} = \sqrt{I_{20}} e^{-j(k_2 \cdot \vec{r} - \varphi_2)} \quad (3.9)$$

onde I_{10} e I_{20} são as amplitudes de intensidades de luz, φ_1 e φ_2 são as fases, \vec{r} é o vetor raio

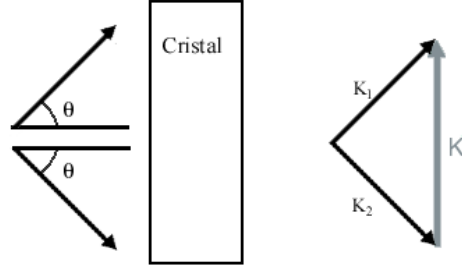


Figura 3.2: Esquema simplificado do experimento de interferência, e a grade \vec{K} criada por causa de dois feixes de vetor de onda \vec{k}_1 e \vec{k}_2 .

e os feixes se propagam na direção dos vetores de onda \vec{k}_1 e \vec{k}_2 . A variação espacial de luz descrita na figura 3.2 pode ser escrita:

$$I = |\sqrt{I_1} + \sqrt{I_2}|^2 = I_{10} + I_{20} + 2\sqrt{I_{10}I_{20}} \cos[\vec{K} \cdot \vec{r} + \varphi_2 - \varphi_1] \quad (3.10)$$

onde o vetor de grade \vec{K} é dado por $\vec{K} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2$. Esse padrão de luz modulada incidente resultará na excitação de pares elétron-buraco, nas regiões claras, e doadores ionizados, tendo sua densidade de carga em fase e sendo proporcional à intensidade do padrão de interferência. Todavia, sendo os elétrons móveis, eles tendem a se difundir para regiões de menor intensidade de luz, deixando para trás doadores ionizados. A corrente de difusão estará 90° fora de fase com a densidade de carga, devido à corrente ser proporcional ao gradiente dessa densidade.

Na região escura, haverá excesso de elétrons que se difundiram, e na região clara, haverá excesso de cargas positivas (doadores ionizados) que são imóveis. Há, portanto, a formação de uma variação espacial de carga e, conseqüentemente, irá aparecer um campo elétrico espacialmente modulado. Sendo o divergente do campo elétrico proporcional a essa densidade, este terá a mesma fase que a corrente de difusão.

Quando o processo atinge o estado estacionário, ou seja, a corrente de arraste e a corrente de difusão se equivalem, e a taxa de recombinação é igual à taxa de excitação de portadores, o campo elétrico atinge um valor constante. Mas, sendo o cristal eletro-óptico, esse campo elétrico vai produzir uma pequena mudança na constante dielétrica, conseqüentemente, no índice de refração. A figura 3.3 apresenta esses processos esquematizados.

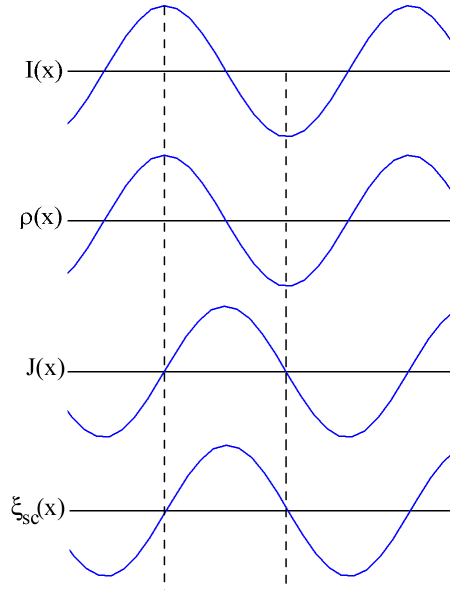


Figura 3.3: Padrão de interferência $I(x)$ sobre o cristal, distribuição de cargas $\rho(x)$, densidade de corrente $J(x)$ e campo elétrico espacialmente modulado $\xi_{sc}(x)$.

3.6 Absorção

Apenas uma parte da absorção de fótons produzirá excitação de elétrons. Seja $\Phi\alpha$ a parte da absorção responsável pela foto-excitação, tal que:

$$\Phi\alpha = (N_D - N_D^+)S \quad (3.11)$$

onde Φ é a eficiência quântica.

O efeito fotocromico, como mencionado, é o escurecimento do material devido à exposição de luz ultra-violeta. Esse efeito pode ser explicado pela presença de um centro raso que toma parte na absorção do material, conforme é populado. Dessa forma, parte da absorção será constante e parte induzida pela luz. Neste trabalho é considerada constante a contribuição devido a este efeito.

Parte II

Técnicas

Capítulo 4

Técnicas Auxiliares

4.1 Holografia

A holografia é uma técnica que permite registrar e posteriormente reproduzir informações contidas em uma onda, como por exemplo sua fase e sua amplitude. Os hologramas possuem propriedades particulares que os fazem interessantes como ferramentas para processamento de imagens e como meio de armazenamento de informações (memória ótica).

O registro holográfico em materiais fotorrefrativos ocorre através da geração, migração e recombinação de portadores de carga decorrente da exposição do material a um padrão de luz não uniforme (como a interferência de duas ondas), o que resulta na alteração do índice de refração no interior do cristal[15].

A presença de portadores de carga livres depende da presença de centros doadores adequados ao comprimento de onda da luz utilizada. Elétrons (lacunas) são excitados pela luz, e após migração na banda de condução (valência), se recombinaem em outras posições. Devido a essa migração, as taxas de geração e de recombinação das cargas foto-excitadas não se equilibram, resultando na modulação espacial de cargas no interior do cristal e na criação de um campo elétrico espacialmente modulado ("space-charge field"), que modula o índice de refração via efeito eletro-ótico. Com a exposição do material a iluminação uniforme, o campo de cargas espaciais é apagado e o cristal retorna a sua condição inicial.

4.1.1 Montagem Experimental

A montagem experimental é mostrada na figura 4.1 e consiste em dois feixes de luz, percorrendo o caminho óptico de igual espaçamento, incidindo simetricamente na amostra. Dois fotodetectores estão posicionados depois da amostra para captarem os feixes transmitido e difratado pelo cristal.

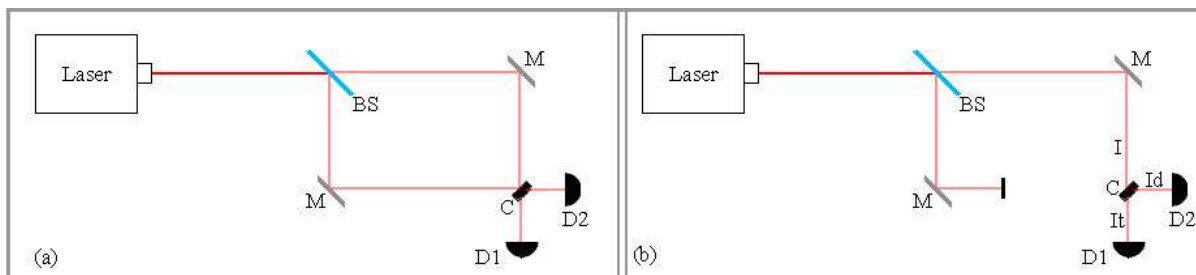


Figura 4.1: (a) Aparato experimental para a técnica Holografia: um feixe de luz é dividido por um divisor de feixe **BS**. Os dois feixes resultantes são refletidos por espelhos **M**, e se encontram na superfície do cristal **C**, depois de percorrer o caminho óptico de igual espaçamento, criando um padrão de interferência; (b) Experimento de apagamento holográfico: depois de gravado o holograma, um dos feixes é cortado, e os detectores **D1** e **D2** capturam os feixes transmitido **It** e difratado **Id**, respectivamente, ao longo do tempo.

O padrão de interferência cria uma variação no índice de refração no material, e é esta variação que caracteriza o holograma. Esse holograma pode difratar a luz que incide no material. Se o padrão de intensidade modulado for tirado, ou seja, incidindo luz uniforme, o holograma decai até que as condições iniciais do cristal sejam restauradas. Esse processo é chamado apagamento do holograma.

A gravação depende do comprimento de onda da luz incidente, por causa da excitação do estado localizado onde ocorre a modulação de carga. Se for detectada difração, necessariamente, foi gravado um holograma no estado localizado excitado. Esse estado tem energia menor ou igual à dos fótons do feixe incidente. Percebe-se, portanto, que essa técnica não dá a posição exata dos estados na banda proibida do material.

Observando a evolução da eficiência de difração ao longo do tempo, no apagamento holográfico, pode-se obter informações sobre a intensidade da rede gravada. A eficiência de

difração η é definida como:

$$\eta = \frac{|I_d|^2}{|I_d|^2 + |I_t|^2} \quad (4.1)$$

onde I_d é a amplitude do campo elétrico do feixe difratado e I_t é a amplitude do campo do feixe transmitido. Quanto maior o valor de η , maior a intensidade da grade. Outra informação importante obtida, é se a difração é resultado de uma ou mais grades. Se houver apenas uma grade, o decaimento será determinado por um único holograma e a eficiência será uma exponencial. Então, a eficiência de difração será dada por:

$$\eta = |Ae^{t/\tau_{sc}}|^2 \quad (4.2)$$

onde A é a amplitude do holograma, t é o tempo e τ_{sc} é a constante de tempo característica da grade. É possível, também que ocorra a formação de duas redes, em dois centros distintos, um devido a lacunas e outro a elétrons. A equação da eficiência de difração vai ser dada por:

$$\eta = |Ae^{t/\tau_{sc}^e} e^{j\phi} - Be^{t/\tau_{sc}^h}|^2 \quad (4.3)$$

onde A e B são as amplitudes do holograma para elétrons e lacunas, respectivamente; e τ_{sc}^e e τ_{sc}^h é a constante de tempo característica da grade de elétrons e lacunas, respectivamente, e ϕ é a fase.

4.1.2 Resultados e Discussões

Os resultados mostrados nesta secção foram obtidos no Laboratório de Óptica, Unicamp, pelo Dr. Pedro dos Santos, de amostras de BTO:Pb, e são uma ilustração das medidas obtidas pela técnica holográfica.

A figura 4.2 mostra o apagamento holográfico para o BTO:Pb para um feixe incidente de comprimento de onda $\lambda=780\text{nm}$ com e sem pré-exposição em $\lambda=524\text{nm}$. A curva preta tem decaimento exponencial, característico de uma rede gravada em um centro por um único portador. Por sua vez, a curva com pré-exposição apresenta uma queda violenta, característico do decaimento da rede eletrônica, e depois um outro apagamento mais lento, característico da rede de buracos.

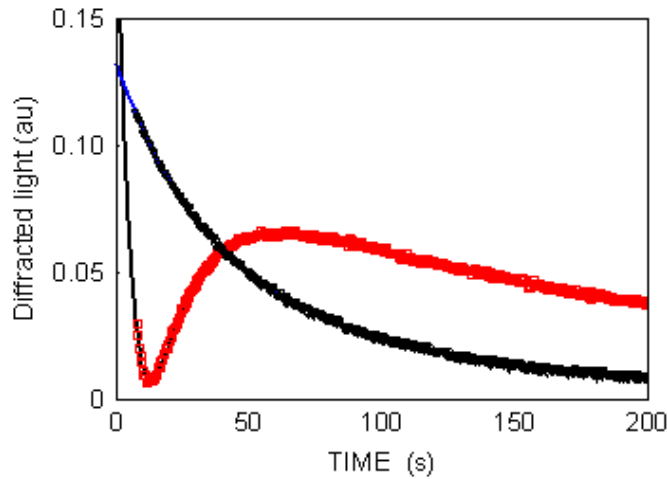


Figura 4.2: Gráfico da eficiência de difração η (u.a.) em função do tempo t (s) para o cristal *BTO:Pb* durante o apagamento holográfico com um laser diodo de $\lambda=780\text{nm}$ (curva preta) e com pré-exposição em 524nm (curva cinza).

4.1.3 Conclusões

Foi ilustrada a utilização da técnica Holografia, analisando apenas o apagamento holográfico. Observando-se a evolução da eficiência de difração durante o apagamento, pode-se saber, à primeira vista, se existe ou não um centro fotoativo na energia correspondente ou menor dos fótons do feixe de luz incidente. Pode-se também caracterizar o material pela gravação de rede, por elétrons (tipo-n) ou lacunas (tipo-p) e se existe competição elétron-lacuna. A grande desvantagem deste método está na sensibilidade a pequenas variações no aparato, que mesmo sendo muito simples, requer um extremo cuidado em sua confecção. Por exemplo, na coerência do feixe de luz, distância dos caminhos óticos, ângulo de incidência dos feixes, entre outras. Portanto, para cada vez que a fonte de luz for trocada é necessário rever todo o experimento.

4.2 Fotocorrente Modulada

No experimento de fotocorrente modulada (MPC), a amostra é iluminada com luz de excitação que varia periodicamente com o tempo. Devido à interação dos portadores de carga livres com os estados localizados na banda proibida, existe uma diferença de fase entre a luz de excitação e a fotocorrente gerada. Portanto, informações sobre os estados localizados podem ser obtidas a partir da análise da fotocorrente e, conseqüentemente, sobre a densidade de estados (DOS) ao longo da banda proibida.

Da análise baseada na suposição de um sistema de portadores unipolar, Oheada[16] mostrou como o estudo da diferença de fase e sua evolução com a freqüência de excitação poderia levar à espectroscopia da DOS. Aktas *et al.*[17] e Brüggemann *et al.*[18] analisaram a técnica através de simulações numéricas. Longeaud e Kleider[19] desenvolveram uma análise teórica mais geral, levando em consideração ambos os tipos de portadores. A revisão teórica da técnica MPC mostrada adiante é baseada na análise de Longeaud e Kleider.

4.2.1 Teoria

Considere uma camada de semicondutor, com configuração coplanar de eletrodos, uniformemente iluminada por um fluxo F de luz monocromática, modulada senoidalmente com o tempo, com taxa de geração G de par elétron-buraco constante, com energia de fóton $h\nu$ maior que a banda proibida da amostra, de forma que as densidades de portadores livres de elétrons e lacunas, n e p , respectivamente, sejam uniformes na secção transversal de condução A . A expressão para a corrente i é dada por:

$$i = Aq\xi(\mu_n n + \mu_p p) \quad (4.4)$$

onde q é o valor absoluto da carga eletrônica, ξ é o campo elétrico e μ_n e μ_p são as mobilidades dos elétrons e lacunas, respectivamente.

4.2.2 Densidade de portadores livres n e p

Os valores de n e p , para uma distribuição arbitrária de armadilhas $N[E]$, por unidade de volume e energia, foram deduzidas por Simmons e Taylor[20]. Considerando que armadilhas

podem trocar elétrons e lacunas via bandas de condução e valência, as equações de continuidade para elétrons na banda de condução $\partial n/\partial t$ e para lacunas na banda de valência $\partial p/\partial t$ são:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G + \int_{E_v}^{E_c} e_n[E]N[E]f[E]dE - \int_{E_v}^{E_c} \bar{n}N[E](1 - f[E])dE \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G + \int_{E_v}^{E_c} e_p[E]N[E](1 - f[E])dE - \int_{E_v}^{E_c} \bar{p}N[E]f[E]dE \quad (4.6)$$

onde E_v é a energia no topo da banda de valência; E_c é a energia na base da banda de condução; e_n e e_p são as taxas de reemissões térmicas de elétrons e lacunas de um estado de energia E até as bandas de condução e valência respectivamente; $f[E]$ é a função ocupação; \bar{n} e \bar{p} são as taxas de captura de elétrons e lacunas respectivamente, dados por $\bar{n} = v_n S_n n = c_n n$ e $\bar{p} = v_p S_p p = c_p p$, sendo v_n e v_p as velocidades térmicas; S_n e S_p as secções transversais de captura das armadilhas e c_n e c_p os coeficientes de captura para elétrons e lacunas respectivamente.

O primeiro termo nas equações 4.5 e 4.6, depois da igualdade, representa a geração de portadores livres; o segundo, a reemissão térmica de portadores aprisionados; e o último termo representa a interação de portadores livres com as armadilhas¹.

A probabilidade de um estado com uma energia E estar ocupado por um elétron, ou seja, a função ocupação $f[E]$, considerando que existe somente um único tipo de armadilha, de modo que S_n e S_p são independentes da energia, é dada por:

$$\frac{\partial f[E]}{\partial t} = \bar{n}(1 - f[E]) - e_n[E]f[E] - \bar{p}f[E] + e_p(1 - f[E]) \quad (4.7)$$

onde t é o tempo. O primeiro termo da equação 4.7 representa a probabilidade do elétron ser capturado; o segundo, do elétron ser reexcitado; o terceiro, da lacuna ser reexcitada; e o último, da lacuna ser capturada.

No experimento de MPC, a luz de excitação é uma função periódica com o tempo. Devem ser consideradas dois tipos de contribuições para a composição da corrente: uma parte contínua devido à contribuição média da luz de excitação; e outra alternada, vindo da parte alternada da luz de excitação. Para pequenas oscilações, os harmônicos não são levados em consideração e se torna possível separar as componentes contínua e alternada das quantidades que aparecem

¹Como já foi mencionado, a probabilidade de recombinação direta de elétrons com a banda de valência é muito pequena, dessa forma não é considerada sua contribuição.

nas equações 4.5 e 4.6, com excessão das taxas de emissão ($e_n[E]$ e $e_p[E]$) e da densidade de estados $N[E]$.

Espera-se uma diferença de fase entre a excitação da luz e a corrente resultante, portanto o cálculo é feito considerando n_{ac} e p_{ac} imaginários. Por exemplo, $n = n_{dc} + n_{ac}e^{j\omega t}$, onde j é a unidade imaginária, tal que $j^2 = -1$, e ω é a frequência de modulação da luz de excitação. Separando em componentes ac e dc , as equações 4.5 e 4.6 levam a

$$0 = G_{dc} + \int_{E_c}^{E_v} e_n[E]N[E]f_{dc}[E]dE - \int_{E_c}^{E_v} \bar{n}_{dc}N[E](1 - f_{dc}[E])dE \quad (4.8)$$

$$0 = G_{dc} + \int_{E_c}^{E_v} e_p[E]N[E](1 - f_{dc}[E])dE - \int_{E_c}^{E_v} \bar{p}_{dc}N[E]f_{dc}[E]dE \quad (4.9)$$

para a contribuição do estado de equilíbrio e a

$$j\omega n_{ac} = G_{ac} + \int_{E_c}^{E_v} \{(\bar{n}_{dc} + e_n[E])f_{ac}[E] - \bar{n}_{ac}(1 - f_{dc}[E])\}N[E]dE \quad (4.10)$$

$$j\omega p_{ac} = G_{ac} - \int_{E_c}^{E_v} \{\bar{p}_{ac}f_{dc}[E] + (\bar{p}_{dc} + e_p[E])f_{ac}[E]\}N[E]dE \quad (4.11)$$

para a contribuição alternada. Da mesma forma, equação 4.7 se torna:

$$f_{dc}[E] = \tau_c(\bar{n}_{dc} + e_p[E]) \quad (4.12)$$

$$f_{ac}[E] = \frac{\bar{n}_{ac}(1 - f_{dc}[E]) - \bar{p}_{ac}f_{dc}[E]}{j\omega + 1/\tau_c[E]} \quad (4.13)$$

$$\tau_c[E] = \bar{n}_{dc} + \bar{p}_{dc} + e_n[E] + e_p[E]. \quad (4.14)$$

onde $\tau_c[E]$ é chamado de tempo característico de resposta de um estado localizado a uma dada energia E .

4.2.2.1 Diferença de fase ϕ e o módulo da fotocorrente i_{ph}

Tomando apenas a parte alternada da equação 4.4, pode-se escrever i_{ac} como:

$$i_{ac} = Aq\xi\{\mu_n n_{ac} + \mu_p p_{ac}\} \quad (4.15)$$

$$i_{ac} = Aq\xi\{\mu_n n_r + \mu_p p_r + j(\mu_n n_i + \mu_p p_i)\} \quad (4.16)$$

onde $n_{ac} = n_r + jn_i$ e $p_{ac} = p_r + jp_i$, onde os sub-índices r e i marcam real e imaginário, respectivamente, e j é a unidade imaginária, dada por $j = \sqrt{-1}$. A corrente alternada pode

ser escrita como: $i_{ac} = |i_{ac}|e^{-j\phi}$. Através da equação 4.16, a diferença de fase ϕ , bem como o módulo da fotocorrente modulada podem ser escritas como:

$$\tan[\phi] = -\frac{\mu_n n_i + \mu_p p_i}{\mu_n n_r + \mu_p p_r} \quad (4.17)$$

$$|i_{ac}| = Aq\xi\{(\mu_n n_i + \mu_p p_i)^2 + (\mu_n n_r + \mu_p p_r)^2\}^{1/2} \quad (4.18)$$

4.2.2.2 Os regimes da fotocorrente modulada

Uma importante característica da estatística de Simmons e Taylor[21], é que a parte *dc* da função ocupação $f_{dc}[E]$, vai de 1 para 0 em dois passos, marcados pelos dois níveis de quasi-Fermi para portadores capturados, E_{tn} e E_{tp} , definidos por:

$$e_n[E_{tn}] = c_n n_{dc} + c_p p_{dc} = \omega_c \quad (4.19)$$

$$e_p[E_{tp}] = c_n n_{dc} + c_p p_{dc} = \omega_c \quad (4.20)$$

onde ω_c é chamada frequência característica de captura.

Os níveis de quasi-Fermi vão dividir a banda proibida em três partes: estados de armadilha para elétrons ($E > E_{tn}$), onde os elétrons podem ser capturados da banda de condução e reexcitados para a banda de condução; estados de armadilhas para lacunas ($E < E_{tp}$), onde as lacunas podem ser capturadas da banda de valência e reexcitadas para a banda de valência, e estados de recombinação ($E_{tn} > E > E_{tp}$) onde a recombinação é dominante sobre o processo de captura e reexcitação. Portanto, o experimento MPC tem diferentes propriedades quando a frequência de modulação da luz de excitação ω é maior ou menor do que a frequência característica ω_c .

A figura 4.3 ilustra os dois regimes do experimento MPC. No regime de alta frequência, $\omega \gg \omega_c$, os estados $E_{\omega n}$ e $E_{\omega p}$ trocam portadores com a banda próxima, produzindo uma diferença de fase, então, informações sobre os estados localizados podem ser obtidas. No regime de baixas frequências, $\omega \ll \omega_c$, $E_{\omega n}$ e $E_{\omega p}$ estão dentro da zona de recombinação, ou seja, não induzem nenhuma diferença de fase e essas energias não podem ser sondadas pelo MPC.

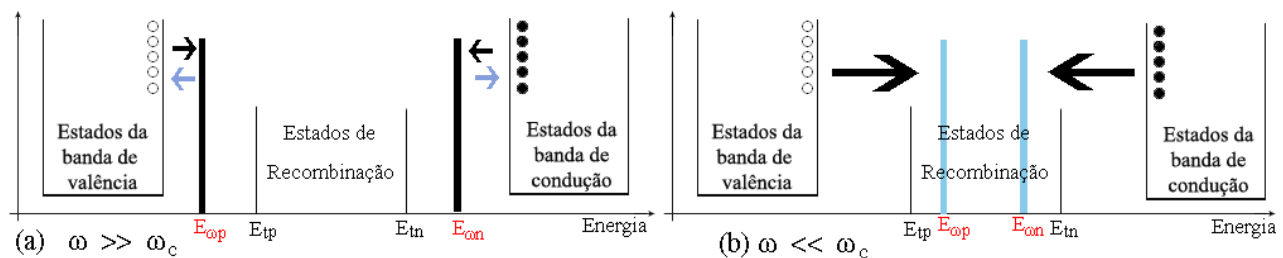


Figura 4.3: Ilustração dos dois regimes da fotocorrente modulada. No regime de altas frequências (a), os estados $E_{\omega n}$ e $E_{\omega p}$ trocam portadores com a banda de condução e valência, respectivamente e induzem uma diferença de fase ϕ . Então, informações sobre esses estados localizados podem ser obtidas. No regime de baixas frequências (b), os estados $E_{\omega n}$ e $E_{\omega p}$ estão na zona de recombinação e não apresentam o processo de captura-excitação.

4.2.2.3 Para o caso $\omega \gg \bar{n}_{dc} + \bar{p}_{dc}$

Como a diferença de fase só aparece se houver interação dos portadores livres com estados vazios, o regime mais interessante para ser estudado é o de altas frequências. Substituindo a equação 4.13 nas equações 4.10 e 4.11, e aplicando $n_{ac} = n_r + jn_i$ e $p_{ac} = p_r + jp_i$, um sistema linear com quatro equações é obtido. Resolvendo esse sistema, obtém-se os valores para p_r , p_i , n_r e n_i . Substituindo esses valores e aplicando $\omega \gg \bar{n}_{dc} + \bar{p}_{dc}$ nas equações 4.17 e 4.18 e reorganizando os termos, como mostrado por Brüggemann *et al.*[18], obtém-se a equação para a densidade de estados para uma determinada energia $N[E_{\omega n}]$, dada por:

$$\frac{CN[E_{\omega}]}{\mu} = \frac{2}{\pi k_B T} S q \xi G_{ac} \frac{\sin[\phi]}{|i_{ph}|} \quad (4.21)$$

onde $E_{\omega n}$ é definido de acordo com a equação 4.19,

$$|E_{be} - E_{\omega n}| = k_B T \ln \left[\frac{CN_{be}}{\omega} \right] \quad (4.22)$$

onde N_{be} é a densidade equivalente de estados no limite de banda (topo da banda de valência ou base da banda de condução); k_B é a constante de Boltzman; T é a temperatura e C é o coeficiente de captura do estado localizado. Alguns parâmetros da amostra, como mobilidade, densidade de estados efetiva, coeficiente de captura, podem variar com a temperatura, contudo, essas mudanças são esperadas sendo muito menores do que a forte dependência das taxas de emissão.

É importante ressaltar que a espectroscopia da DOS versus energia pode ser encontrada tanto variando a frequência da luz de excitação ω , quanto a temperatura T , como pode ser visto pela equação 4.22.

4.2.3 Montagem Experimental

O aparato experimental utilizado para esta técnica é mostrado na figura 4.4. A amostra é preparada com eletrodos coplanares e colocada dentro de uma câmara "cold finger", com pressão de, aproximadamente, 10^{-4} mBar, com controle de temperatura. Nove LEDs emitem um fluxo de luz F monocromático modulado no tempo, dado por

$$F = F_{dc} + F_{ac} \sin[\omega t], \quad (4.23)$$

que incide sobre a amostra. Um campo elétrico ξ é aplicado entre os eletrodos, e o módulo da corrente alternada resultante é medido por um amplificador "Lock-in", bem como a diferença de fase ϕ para cada frequência de excitação ω . O amplificador "Lock-in" também é usado para controlar o sistema de LEDs. Todo o experimento é controlado por computador.

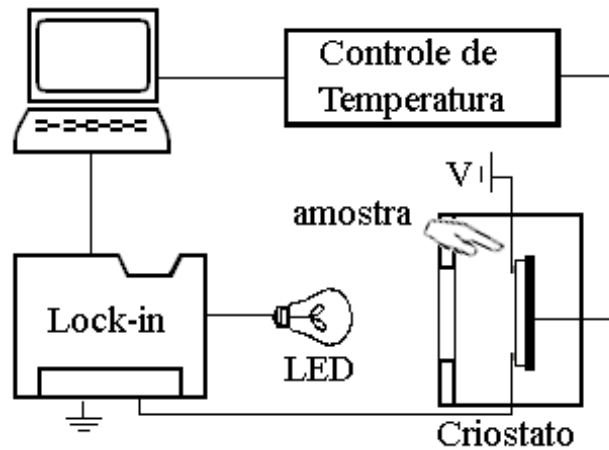


Figura 4.4: Esquema do aparato experimental para a técnica MPC.

Através da equação 4.21, a diferença de fase e o módulo da fotocorrente são usados para encontrar a DOS, e da equação 4.22, a frequência de excitação é convertida em energia. Para extrair as ordens de magnitude dos parâmetros de DOS, usa-se o seguinte procedimento[22]:

é traçado um gráfico inicial de $CN[E]/\mu$ versus E_w com um valor arbitrário para ν , onde ν é a "attemp-to-escape frequency", dada por: $\nu = CN_{be}$. Os picos são detectados dessa forma. Como o pico, correspondente a um certo estado localizado, é sondado pela técnica MPC através de diferentes temperaturas, todos os espectros MPC correspondentes a este pico devem se sobrepôr. A "attemp-to-escape frequency" é então ajustada para que uma boa correspondência entre os espectros de diferentes temperaturas seja obtida. Este ajuste dá a posição dos máximos locais da DOS e da secção transversal de captura do estado localizado.

4.2.4 Resultados e Discussões

Os resultados mostrados nesta secção foram obtidos pelo Prof. Dr. Longeaud, da Universidade de Paris, de amostras de BTO enviadas ao seu laboratório, e são uma ilustração das medidas obtidas por esta técnica.

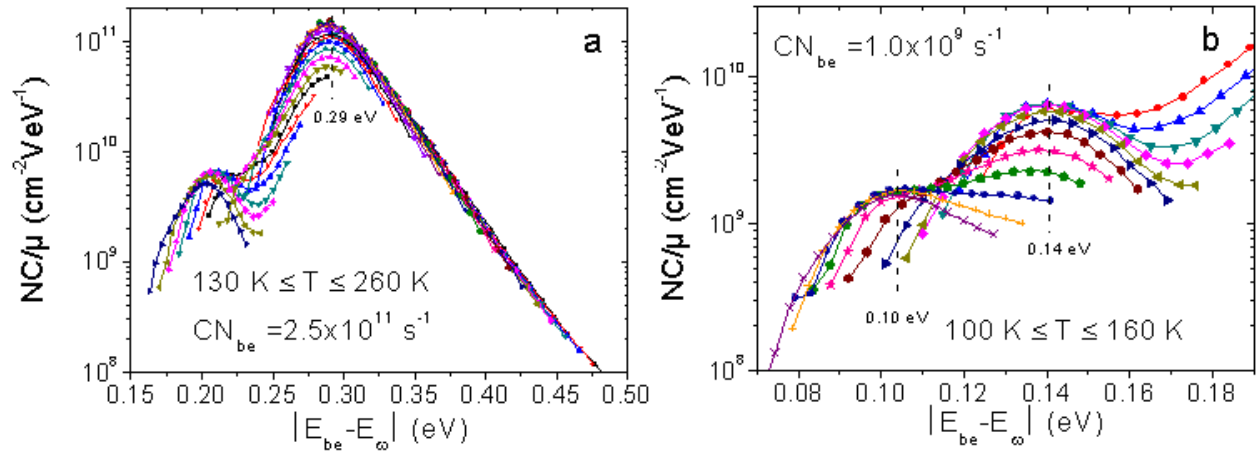


Figura 4.5: Resultado da técnica MPC para o cristal BTO, usando um fluxo de $F_{da} = 5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $F_{ac} = 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ no intervalo de temperatura de (a) 130K-260K, escolhendo $CN_{be} = 2.5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$, revelando um pico por volta de 0.29 eV ; (b) 100K-160K, escolhendo $CN_{be} = 1.0 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$, revelando picos por volta de 0.10 eV e 0.14 eV .

A figura 4.5 apresenta dois resultados obtidos para o BTO pela técnica MPC. Foi utilizado um conjunto de nove LEDs com pico de emissão de 380nm, e a freqüência foi variada entre 12Hz até 39.9kHz. Para ambas figuras, cada conjunto de símbolos corresponde a uma temperatura

e, em cada conjunto, cada ponto corresponde a uma frequência.

Para a figura 4.5-a, as medidas foram feitas a um passo de 5K de temperatura. Escolhendo $CN_{be}=2.5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$, pode-se perceber que várias curvas são superpostas desenvolvendo um pico em 0.29eV, também existe um indício de superposição próximo a 0.18eV. Para analisar esse pico, foi escolhido $CN_{be}=1 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$, e revela-se outro pico em 0.14eV, como mostra a figura 4.5-b. Também pode ser visto um pico em 0.10eV, e parece ter o mesmo coeficiente de captura do pico anterior.

4.2.5 Conclusões

A técnica de Fotocorrente Modulada é apenas capaz de medir centros vazios até 1eV da banda de condução e/ou valência, já que a diferença de fase entre a fotocorrente e a luz modulada ocorre devido a interação dos portadores com as armadilhas. O valor absoluto da densidade de estados *DOS* é difícil de ser estimada, uma vez que a secção de choque de captura e a frequência de escape não são bem conhecidas, mas sua posição energética é bem definida.

Capítulo 5

Fotocondutividade Resolvida por Comprimento de Onda

A Fotocondutividade Resolvida por Comprimento de Onda (WRP) é uma ferramenta poderosa para detectar estados localizados na banda proibida do material: um feixe de luz uniforme incide sobre a amostra excitando elétrons de estados localizados populados para a banda de condução. Esses elétrons são sujeitos a um campo elétrico, e o valor da corrente é medido. Por medir centros populados, esta técnica é complementar à Fotocorrente Modulada, que detecta apenas estados localizados vazios. Através da análise do coeficiente de fotocondutividade, definido na equação 5.11, pode-se encontrar a posição dos estados localizados na banda proibida da amostra.

5.1 Coeficiente de Fotocondutividade

Para estudar a fotocondutividade, é necessário reescrever a equação 2.2 como função apenas dos portadores foto-excitados. Desconsiderando a contribuição das lacunas com relação à dos elétrons, já que a mobilidade das lacunas é muito menor do que a dos elétrons e os materiais utilizados são tipo-n, tem-se:

$$\sigma_{ph} = q\mu_n n_{ph} \quad (5.1)$$

onde μ é a mobilidade dos elétrons livres e n_{ph} é a densidade de elétrons que é foto-excitada.

Reescrevendo a densidade de elétrons livres, equação 3.7, em termos da contribuição da fotoexcitação n_{ph} e reemissão térmica n_d , tem-se:

$$n = n_{ph} + n_d \quad (5.2)$$

$$n_{ph} = \tau I \Phi \alpha \quad (5.3)$$

$$n_d = \tau(N_D - N_D^+) \beta \quad (5.4)$$

$$\tau = \gamma_R N_D^+ \quad (5.5)$$

onde α é coeficiente de absorção definido na equação 3.11, ϕ é a eficiência quântica, I é a intensidade de luz e τ é o tempo de vida dos elétrons na banda de condução. Lembrando que a fotocorrente pode ser escrita como:

$$\frac{d}{dz} i_{ph} = \sigma_{ph} \xi h_a \quad (5.6)$$

onde ξ é o campo elétrico. O elemento de area é dado por $dA = h_a dz$, sendo h_a a altura do cristal e dz o elemento de espessura. Substituindo as equações 5.1, 5.3 na equação 5.6:

$$i_{ph} = \xi h_a \frac{q\mu\tau}{h\nu} \int_0^d \Phi \alpha I[z] dz \quad (5.7)$$

onde h é a constante de Plank, ν é a frequência da luz, d é a espessura da amostra, e $I[z]$ é a distribuição de luz no volume do material, dada por:

$$I[z] = I[0] e^{-\alpha z} \quad (5.8)$$

Substituindo a equação 5.8 na equação 5.7 e integrando-a, será obtida a fotocorrente no volume do material, tem-se:

$$i_{ph} = \xi h_a \frac{q\mu\tau\Phi}{h\nu} I[0] (1 - e^{-\alpha d}) \quad (5.9)$$

Define-se o coeficiente de fotocondutividade ($\underline{\sigma}$) como:

$$\underline{\sigma} \equiv h\nu \frac{\sigma_{ph}[0]}{I[0]} = q\mu\tau\Phi\alpha \quad (5.10)$$

Comparando as equações 5.9 e 5.10, obtém-se:

$$\underline{\sigma} = \frac{i_{ph}/V}{I[0](1 - e^{-\alpha d})} \frac{l}{h} h\nu\alpha \quad (5.11)$$

Quando o coeficiente de absorção é muito pequeno, pode-se aproximar a equação acima:

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \underline{\sigma} = \frac{i_{ph}/V}{I[0]} \frac{l}{dh_a} h\nu \quad (5.12)$$

Através da análise do espectro do coeficiente de fotocondutividade pode-se encontrar a posição dos estados localizados na banda proibida da amostra. Esses estados localizados governam as propriedades de transporte do material.

5.2 Montagem Experimental

O aparato usual[23] para esta técnica é composto por uma fonte de luz branca seguida de um monocromador, que seleciona o comprimento de onda que incidirá sobre a amostra. Uma diferença de potencial é aplicada na amostra e a fotocorrente associada a cada comprimento de onda é medida. Neste aparato não há controle de temperatura.

A vantagem deste método¹ está na varredura contínua no espectro de comprimentos de onda que o monocromador proporciona, mas por outro lado, a baixa intensidade de luz que incide na amostra pode se tornar um grande empecilho para a análise de determinados materiais. Foi proposto um novo aparato para as medidas deste método baseado na utilização de LEDs ("light-emitting diodes") ao invés do monocromador.

O aparato experimental desenvolvido[24, 25] está ilustrado esquematicamente na figura 5.1, e consiste em quarenta LEDs dispostos ao longo do perímetro de um disco isolante com um circuito impresso em cobre. Esta roda pode girar livremente com o auxílio de um motor de passo. O contato elétrico com os LEDs é feito através de dois contatos de carbono, desta forma, apenas o LED na posição correta é alimentado.

Os LEDs possuem uma largura de linha a meia altura de, aproximadamente, 10nm. Sabendo-se que a fotocondutividade não é um fenômeno ressonante, todo este espectro terá uma contribuição na fotocorrente, sendo o máximo desta contribuição no pico. Usou-se o valor do pico como o nominal para o estudo dos materiais.

A luz é coletada por um conjunto simples de lentes, e foi utilizado um difusor para manter a uniformidade do feixe. Esse feixe se divide em dois por uma placa de vidro, uma parte do

¹No Apêndice A são mostrados os resultados para o sistema monocromador-lâmpada.

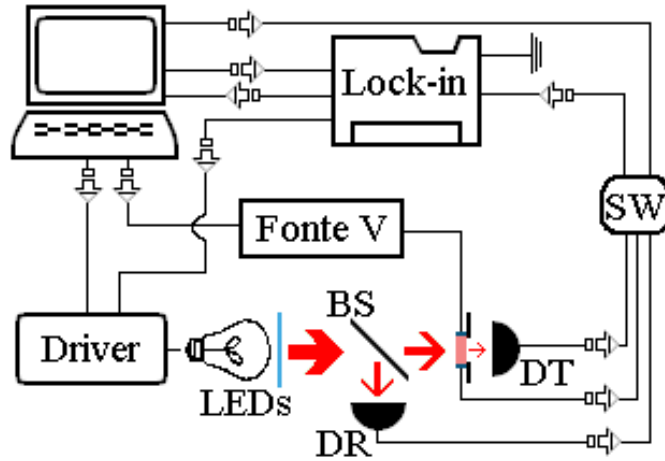


Figura 5.1: Esquema do aparato experimental para a técnica WRP. O **Computador** controla o **Lock-in**, o driver do motor de passo, a tensão aplicada ao cristal **V** e o controle dos sinais que chegarão ao amplificador "Lock-in" **SW**. Por sua vez, o amplificador "Lock-in" controla a modulação da luz nos LEDs. O feixe de luz que sai dos LEDs é dividido por uma placa de vidro **BS**, onde parte é capturado por um fotodetector **DR** e parte incide pelo cristal e a luz transmitida é capturada por outro fotodetector **DT**. A fotocorrente, **DT** e **DR** são medidos através do "Lock-in".

feixe é capturada por um fotodetector **DR**, e a outra parte incide sobre a amostra. Somente a luz que passa através da amostra é capturada por outro fotodetector **DT**, localizado a aproximadamente 15mm da amostra para minimizar os possíveis efeitos de lente produzidos pelo cristal. A amostra é preparada com eletrodos laterais (configuração transversal) e conectada a uma fonte de alta tensão.

Com o auxílio de um amplificador "Lock-in", as intensidades de luz, **DR** e **DT**, podem ser medidas, permitindo o cálculo do coeficiente de absorção α e da intensidade de luz $I[0]$ que incide na amostra, bem como a fotocorrente i_{ph} , para cada comprimento de onda λ . Para isso, a luz emitida pelos LEDs é modulada a uma frequência fixa, 200Hz para os experimentos realizados. O amplificador "Lock-in", o motor de passo e a fonte de alta tensão estão conectados a um computador, e são controlados por um programa adequado.

5.2.1 Roda de LEDs

A roda permite 4 posições para os LEDs. Na tabela 5.1 apresenta os comprimentos de onda dos LEDs utilizados no experimento e suas respectivas posições.

Tabela 5.1: *Composição da Roda.*

Posição	λ (nm)	E (eV)		Posição	λ (nm)	E (eV)
1	374	3.32		21	639	1.94
2	387	3.21		22	651	1.91
3	396	3.14		23	657	1.89
4	400	3.10		24	673	1.84
5	407	3.05		25	705	1.76
6	420	2.95		26	727	1.71
7	434	2.86		27	732	1.70
8	448	2.77		28	747	1.66
9	461	2.69		29	773	1.61
10	467	2.66		30	784	1.58
11	490	2.53		31	802	1.55
12	506	2.45		32	831	1.49
13	520	2.39		33	848	1.46
14	-	-		34	886	1.40
15	-	-		35	912	1.36
16	567	2.19		36	939	1.32
17	572	2.17		37	958	1.30
18	594	2.09		38	1031	1.20
19	610	2.03		39	1041	1.19
20	623	1.99		40	1550	0.80

5.3 Técnicas Experimentais

Duas técnicas experimentais foram desenvolvidas aproveitando a mobilidade na roda dos LEDs, que são descritas em detalhe abaixo. É importante observar que para qualquer modo de operação, a fotocorrente para diferentes tensões aplicadas é medida para verificar a Lei de Ohm.

5.3.1 Fotocorrente Resolvida por Comprimento de Onda: WRP

Neste experimento, a amostra é iluminada sequencialmente com os LEDs, preferencialmente do maior comprimento de onda (λ) para o menor. Deixa-se a amostra iluminada por um certo tempo (tempo de espera) antes de realizar as medidas, para alcançar o estado de equilíbrio. Depois, os sinais dos fotodetectores DT e DR são medidos e, em seguida, mede-se a fotocorrente para crescentes tensões aplicadas. Esse procedimento é repetido para cada comprimento de onda.

5.3.2 Fotocorrente Resolvida por Comprimento de Onda com Pré-Exposição: WRP-PE

Este experimento possui os mesmo passos do WRP, mas antes de cada medida de DT , DR e da fotocorrente para cada voltagem com o comprimento de onda de medida (λ), a amostra é iluminada (pré-exposta) com um comprimento de onda (λ_{pe}) escolhido fixo. Não há tempo de espera para o LED de medida (λ) neste caso. Escolhendo o comprimento de onda de pré-exposição adequadamente, alguns estados localizados na banda proibida se tornam cheios ou parcialmente cheios, podendo ser percebidos pela medida da fotocondutividade.

5.3.3 Fotocorrente Resolvida por Comprimento de Onda com Pré-Exposição com Comprimento de Onda Fixo: peWRP-FW

Este experimento é similar ao WRP-PE. A amostra é pré-exposta com um comprimento de onda (λ_{pe}), onde haverá a varredura em energia, e o comprimento de onda de medida (λ) é

fixo. O objetivo é detectar a energia fotônica que é capaz de produzir um grande aumento na população eletrônica dos estados localizados que não são ou são pouco populados em condições de equilíbrio.

5.3.4 Calibração

É necessário que cada experimento realizado com uma amostra seja acompanhado de uma calibração, que consiste na medida de DT e DR em função do comprimento de onda sem amostra, para que possa ser calculado o coeficiente de absorção².

5.3.5 Variantes

Existem algumas opções que podem ser associadas a estes experimentos:

1. **Tempo de espera entre medida:** Entre medidas de tensão é aguardado um certo tempo para iluminação da amostra;
2. **Zerar a tensão entre medidas:** Entre cada medida da fotocorrente, a tensão é levada a zero;
3. **Emissão Equalizada:** Permite igualar o fluxo de luz (número de fótons por unidade de área e tempo) ajustando a tensão aplicada em cada LED³, para isso escolhe-se um LED de referência, faz-se uma calibração. A tensão calculada através da calibração para ser aplicada a cada LED é então utilizada no experimento com amostra. Se o fluxo máximo do LED analisado for menor do que o escolhido como referência, pode-se usar esse valor no experimento ou suprimi-lo. É válido ressaltar que o espectro dos LEDs não é alterado com a variação de sua corrente.

²O cálculo do coeficiente de absorção é mostrado adiante na secção 5.4

³No Apêndice B é apresentado o espectro de um LED para diferentes correntes.

5.4 Dados e equações

Como já foi mencionado, o coeficiente de fotocondutividade, equação 5.11, é dada por:

$$\frac{\sigma_{ph}h\nu}{I[0]} = \frac{i_{ph}/V}{I[0](1 - e^{-\alpha d})} \frac{l}{h_a} h\nu\alpha \quad (5.13)$$

Os dados coletados no experimento estão relacionados a seguir:

- a. a luz de referência DR e transmitida DT sem amostra (calibração);
- b. a luz de referência DR e transmitida DT com amostra;
- c. a fotocorrente i_{ph} associada a tensão aplicada V ;

para cada comprimento de onda λ .

1. Cálculo de $I[0]$:

A intensidade de luz que incide na amostra $I[0]$ pode ser calculada a partir da medida de DT_{sa} (onde o sub-índice sa significa sem amostra). Como existem variações na intensidade da luz emitida pelos LEDs, utiliza-se um valor de referência DR . Esse valor de referência possibilita que a calibração e o experimento se relacionem, de forma que a luz incidente na amostra pode ser escrita como:

$$I[0] = Sd \left\langle \frac{DT}{DR} \right\rangle_{sa} DR_{ca} \quad (5.14)$$

onde o sub-índice ca significa com amostra e Sd é a sensibilidade do detector.

2. Cálculo do Coeficiente de Absorção α :

Da equação 5.8, pode-se deduzir diretamente a equação para α :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{I[0]}{I[d]} \right] \quad (5.15)$$

A intensidade da luz transmitida $I[d]$ através da amostra é dada por:

$$I[d] = Sd \langle DT \rangle_{ca} \quad (5.16)$$

A equação 5.15 deve sofrer uma correção devido à influência das múltiplas reflexões e das perdas por reflexão[26]. Conhecendo o índice de refração da amostra, essa perda pode ser calculada. Substituindo as equações 5.14 e 5.16 na equação 5.15, o coeficiente de absorção será dado por:

$$\alpha[\lambda] = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{\langle \frac{DT}{DR} \rangle_{sa} (1 - R[\lambda])^2}{\langle \frac{DT}{DR} \rangle_{ca}} \right] \quad (5.17)$$

onde $R[\lambda]$ é a reflectância dada por $R[\lambda] = \{(1 - n_i[\lambda]) / (1 + n_i[\lambda])\}^2$, sendo $n_i[\lambda]$ o índice de refração da amostra em função do comprimento de onda.

Quando o coeficiente de absorção é próximo a zero, a expressão utilizada para o cálculo do coeficiente de fotocondutividade é a equação 5.12, isso ocorre principalmente para os cristais BTO na região do infra-vermelho.

3. Cálculo i_{ph}/V :

Os valores de fotocorrente estão associados a uma tensão, e são obtidos diretamente pelo experimento. O coeficiente angular dessa reta para cada comprimento de onda é calculado.

5.5 Resultados e Discussões

Para a realização do experimento é selecionada a quantidade de dados que devem ser coletados e o tempo de exposição de luz que antecede as medidas. Cada medida, por sua vez, é caracterizada pela média desses dados coletados. Seja m_i um dado dentre N observações sucessivas de uma determinada grandeza, a medida (M) dessa grandeza será dada por:

$$M = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{N} \quad (5.18)$$

As medidas nos fotodetectores DT e DR são muito estáveis, para essas grandezas são coletados 300 dados. Contudo, para as medidas de fotocorrente, cuidados especiais devem ser tomados. A figura 5.2 mostra a fotocorrente por tempo, onde, em $t=0$, é aplicado tensão no BTO-008, já iluminado com (a) $\lambda = 520nm$ e (b) $\lambda = 460nm$. Para $\lambda = 520nm$, figura 5.2-a, observa-se que a fotocorrente atinge grande sinal inicial e começa a decair rapidamente para

um valor estacionário; para $\lambda = 460\text{nm}$, entretanto, a fotocorrente não se estabiliza, a partir de $t = 10\text{s}$ começa a aumentar⁴.

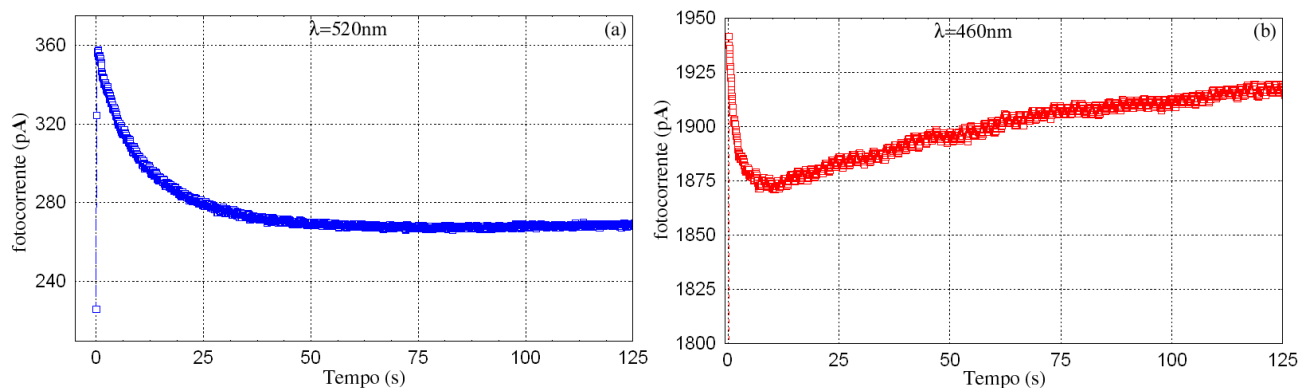


Figura 5.2: Gráfico da fotocorrente (pA) por tempo (s) para o BTO-008, iluminada com (a) $\lambda=520\text{nm}$ e (b) $\lambda=460\text{nm}$, sujeita a tensão constante de $V=900\text{V}$ a partir de $t=0\text{s}$.

Podem-se destacar alguns processos que poderiam causar esse comportamento. Como o cristal está sob constante iluminação para chegar ao estado de equilíbrio, fotoportadores são continuamente excitados para a banda de condução. Quando é aplicada uma diferença de potencial, os portadores tendem a se mover formando uma corrente de arraste. Entretanto, não é garantido que em todo o cristal haja iluminação uniforme. Na verdade, é possível que na região dos eletrodos existam algumas partes menos iluminadas, devido ao corte irregular do cristal, por exemplo. Nessas regiões haverá o acúmulo de fotoportadores, produzindo um campo espacial de carga de mesma direção e sentido oposto ao campo elétrico externo, o que pode ser observado na figura 5.2-a. Ou seja, quando a diferença de potencial é aplicada, ocorre um pico na fotocorrente, e conforme as cargas vão se acumulando, a fotocorrente vai diminuindo, até que alcança o equilíbrio. Na figura 5.2-b, como já foi dito, a partir de $t=10\text{s}$, percebe-se um aumento na fotocorrente, mas ainda não se tem uma teoria adequada para explicar este processo.

Para minimizar esse efeito, expõe-se o cristal a luz sem campo aplicado entre as medidas de

⁴No Apêndice D são apresentadas as fotocorrentes para o BTO:Pb e para o BTO-008.

fotocorrente⁵, permitindo que as cargas sejam novamente distribuídas no volume do material. O tempo de espera antes de cada medida e o número de dados por medida é diminuído, tomando as medidas antes que as cargas estejam aptas para difundir. O problema deste método está no fato de tomar as medidas na região de maior variação da fotocorrente. Dependendo do comprimento de onda, essa variação pode ser grande.

Todos os resultados para o experimento WRP foram obtidos desta forma: 30 segundos de iluminação uniforme sem a presença de campo, 5 segundos com campo aplicado antes de iniciar as medidas de fotocorrente, e coletando 200 dados para medida de fotocorrente. Para o experimento WRP-PE, a amostra é submetida a iluminação de pré-exposição, onde a tensão é zerada.

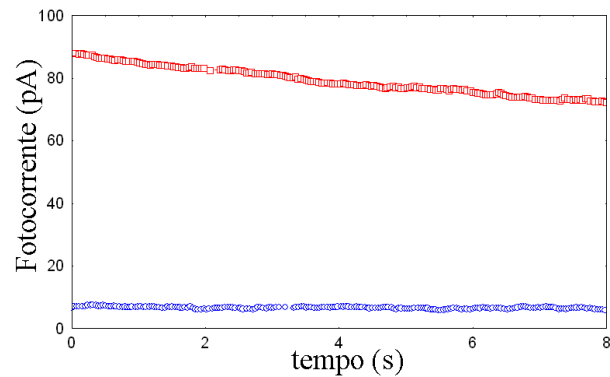


Figura 5.3: Gráfico da fotocorrente (pA) por tempo (s) para $\lambda=639\text{nm}$ (quadrados vermelho) e para $\lambda=520\text{nm}$ (círculos azuis), para o BTO-008

A figura 5.3 apresenta dois gráficos de fotocorrente por tempo para dois comprimentos de onda distintos, $\lambda=639\text{nm}$ e $\lambda=520\text{nm}$, coletando apenas 200 dados por medida e esperando 30 segundos sem campo com iluminação uniforme antes de cada medida de fotocorrente, para o BTO-008.

5.5.1 BTO

Os coeficientes de absorção são mostrados na figura 5.4, um deles medido pelo espectrômetro 5.4-a e o outro pelo experimento realizado no laboratório 5.4-b. No primeiro, ocorre uma

⁵As variantes *Tempo de espera entre medidas* e *Zerar a tensão entre medidas* como mostrado na sec. 5.3.5

rápida subida e satura o instrumento em 2.8eV, no outro experimento, percebe-se um decréscimo anormal quando se aproxima do limite de banda.

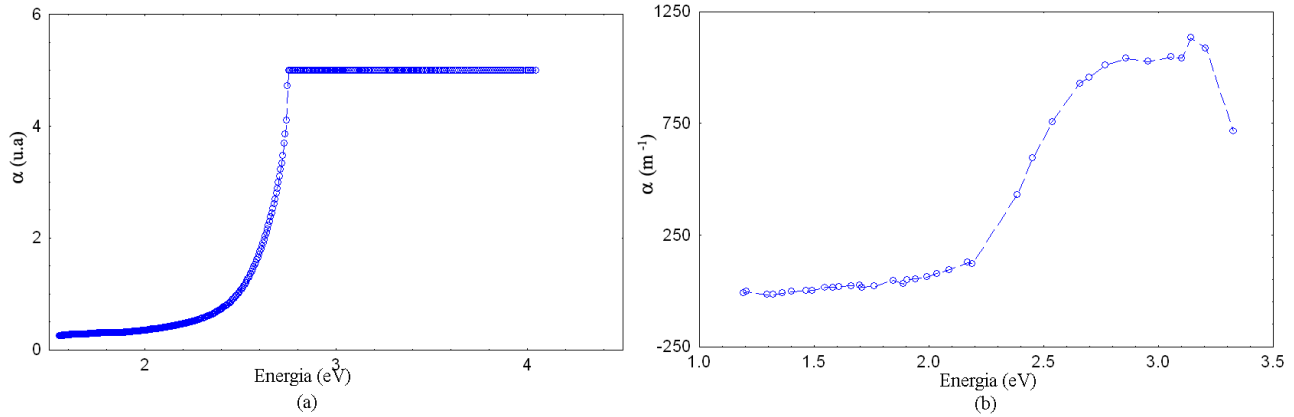


Figura 5.4: Gráfico do coeficiente de absorção α pela energia do fóton incidente E (eV) medido (a) no espectrômetro, (b) no laboratório.

Foi detectado a presença de radiação luminescente a partir de $h\nu=2.2\text{eV}$. O espectro foi medido com o cristal no próprio aparato experimental, apenas substituindo o fotodetector DT pela fibra óptica do espectrômetro. Isso indica que a radiação detectada não é a transmitida pelo cristal, e sim, a radiação emitida pela recombinação do portador de carga com um centro foto-ativo. Este é o provável motivo da grande diferença entre as curvas de absorção⁶. O experimento com o espectrômetro não é capaz de detectar a presença dessa radiação luminescente porque o detector se encontra longe da amostra. Já no realizado com o aparato desenvolvido, o detector está a 15 mm de distância da amostra.

O coeficiente de fotocondutividade é mostrado na figura 5.5. Três experimentos distintos foram feitos: a curva de triângulos apresenta o experimento WRP com o cristal termicamente relaxado; a de círculos, WRP com o cristal exposto a iluminação ambiente; e o quadrado, WRP-PE com pré-exposição para $h\nu=2.4\text{eV}$.

Nota-se, na figura 5.5-a, que existe uma grande diferença inicial entre as três curvas. Conforme o cristal é submetido a iluminação, os estados vão sendo gradualmente preenchidos (para o experimento WRP-relaxado). Mas observando o experimento WRP, círculos pretos,

⁶No Apêndice C se encontra o espectro de $I(0)$ e $I(d)$ para os cristais BTO-008, BTO:Pb e BGO.

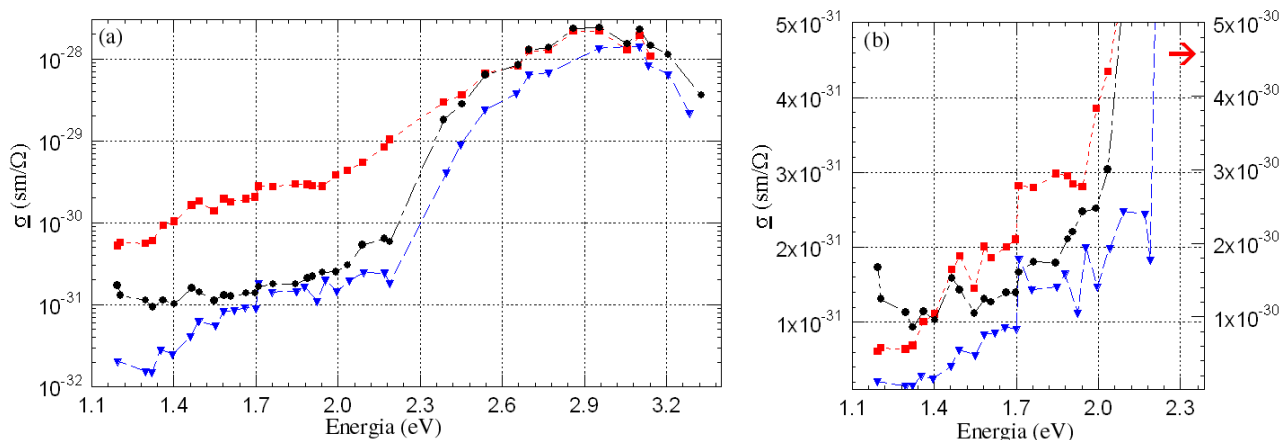


Figura 5.5: (a) Gráfico do coeficiente de fotocondutividade ($\underline{\sigma}$ sm/Ω), em escala logarítmica, por energia de fóton (eV) para o experimento WRP-PE em $h\nu=2.4\text{eV}$ (quadrados vermelhos); WRP (círculos pretos) e WRP depois de relaxamento térmico (triângulos azuis), cerca de 2 horas a 80-90°C, para o BTO-008. (b) Expansão de a, sem escala logarítmica, para a região de 1 até 2.3 eV. A seta indica o eixo próprio da curva de quadrados vermelhos.

percebe-se que o cristal demora para relaxar, ou seja, mantendo alguns estados, inicialmente vazios, preenchidos ou aumentando a densidade de portadores de estados parcialmente preenchidos. A pré-exposição vem reforçar essa idéia, com a iluminação em $\lambda=520\text{nm}$, sendo quase 15 vezes maior do que a WRP-relaxado.

É possível perceber uma série de degraus no gráfico do coeficiente de fotocondutividade. Esses degraus ocorrem devido à excitação de um novo centro fotoativo, ou seja, a medida que a energia do fóton aumenta, mais centros fotoativos são atingidos, e maior é a fotocondutividade. Observando a figura 5.5-b, percebe-se, para o experimento WRP-relaxado (curva de triângulos azuis), que existem degraus em 1.3, 1.45, 1.7, 1.9, 2.0eV e uma rápida subida em 2.2eV. Esses mesmo degraus são encontrados no experimento de WRP-PE (curva de quadrados vermelhos). Entretanto, para o experimento WRP (curva de círculos pretos) o primeiro degrau se encontra em 1.7eV, outro em 1.9, 2.0 e 2.2eV. É difícil distinguir outros centros antes de 1.7eV neste experimento.

Também pode ser visto que a partir de $h\nu=2.8\text{eV}$, o coeficiente de fotocondutividade apresenta uma forma arredondada. A primeira hipótese atribuída este efeito devido à influência da

curvatura do coeficiente de absorção. Para investigar esse fato, foi elaborado outro experimento. A figura 5.6 apresenta os experimentos WRP e WRP com cristal relaxado, utilizando a equalização de fluxo de luz. O experimento para LEDs equalizados não apresenta forma arredondada a partir de 2.8eV (correspondendo ao LED n.º.7), ao invés, um pico em 3.2eV. Esse resultado é o esperado por este ser o valor aproximado da banda proibida para o BTO.

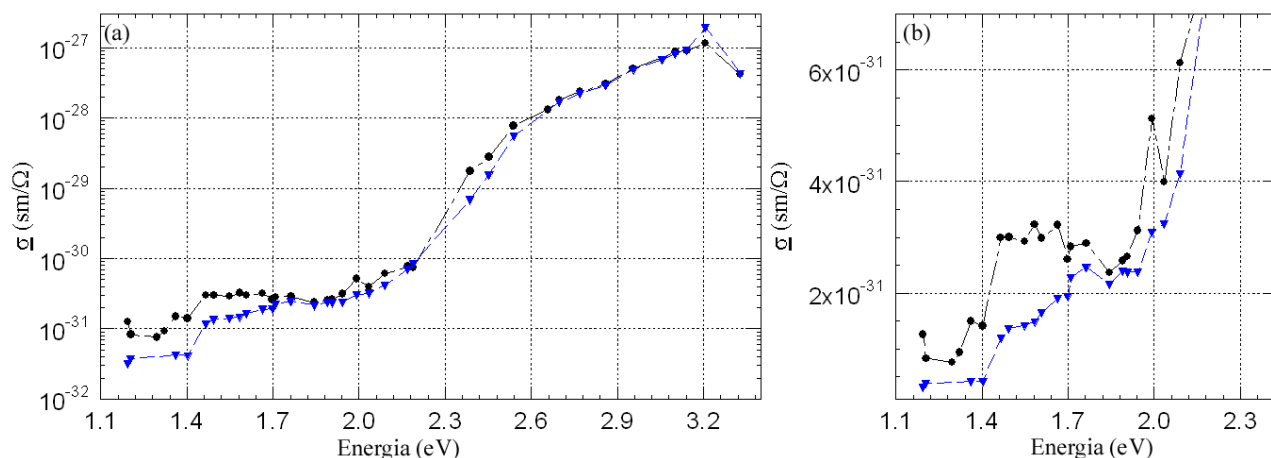


Figura 5.6: (a) Gráfico do coeficiente de fotocondutividade $\underline{\sigma}$ (sm / Ω), em escala logarítmica, por energia de fóton E (eV) com fluxo equalizado WRP (círculos pretos) e WRP depois de relaxamento térmico (triângulos azuis), cerca de 2 horas a 80-90°C, para o BTO-008. (b) Expansão de a, sem escala logarítmica, para a região de 1 até 2.3 eV.

Podem ser observados alguns degraus nesses experimentos. Analisando a figura 5.6-b, encontra-se, para o experimento WRP-relaxado, um degrau em 1.44eV, uma suave subida em 1.65eV, outras em 1.7, 2.0 e 2.2eV. No experimento WRP, a primeira subida ocorre em 1.3eV, e as outras em 1.44, 2.0 e 2.2eV. A subida em 1.7 não é observada no experimento WRP-equalizado. Estando o cristal com estados parcialmente cheios, é possível que, aliado com a baixa intensidade de luz, alguns níveis sejam mascarados.

A figura 5.7 apresenta os gráficos das intensidades de luz incidentes no cristal para o experimento WRP (a) sem equalização e (b) com equalização. Na figura 5.7-a, observa-se que o LED n.º.7 é extremamente intenso comparando com os subsequentes. Como possui uma energia relativamente alta, os seus efeitos no cristal podem ocultar a influência dos

comprimentos de onda seguintes. Na figura 5.7-b, por sua vez, sua intensidade é diminuída, tornando-se significativo a energia do fóton de cada medida.

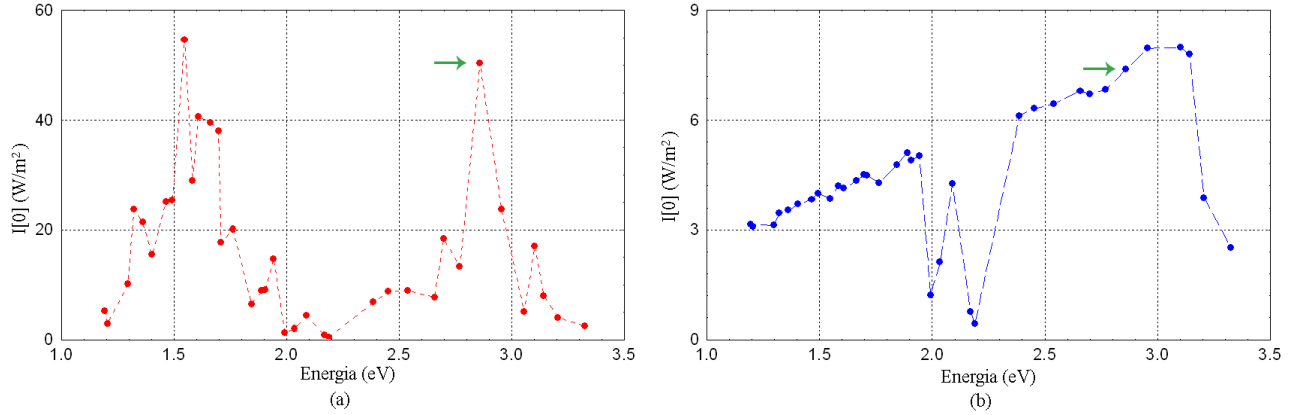


Figura 5.7: Gráfico da intensidade de luz $I[0]$ por energia de fóton incidente (eV) para emissão (a) não-equalizada e (b) equalizada. O LED nº.6 é indicado nos gráficos por uma seta.

Comparando as figuras 5.5 e 5.6, pode-se notar que os centros 1.4, 1.7, 2.0 e 2.2eV existem em ambos experimentos (equalizado e não-equalizado). A grande subida em 2.2eV é esperada porque este é o nível de Fermi para o BTO. A partir deste nível, o experimento de WRP-equalizado apresenta um pico em 3.2eV, que é o valor de energia da banda proibida.

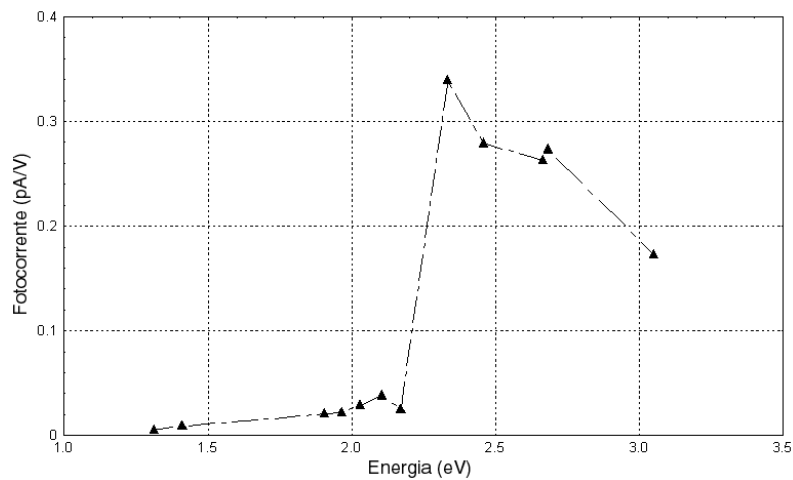


Figura 5.8: Gráfico da Fotocondutividade I_{ph}/V (pA/V) por energia de fóton incidente (eV) para o experimento de peWRP-FW com comprimento de onda de medida $\lambda=880\text{nm}$.

A figura 5.8 apresenta a fotocorrente por energia fotônica para o experimentos peWRP-FW, para comprimento de onda de medida fixo $\lambda=880\text{nm}$ (1.4eV). Percebe-se claramente que a fotocorrente é muito pequena antes de atingir a pré-exposição em 2.2eV , onde um grande aumento na fotocorrente é detectado. Para valores maiores de pré-exposição, a fotocorrente decresce monotonicamente provavelmente porque a radiação é cada vez menos capaz de penetrar no material, então, há menos excitação eletrônica no volume. Esse experimento indica a posição do nível de Fermi na banda proibida da amostra.

Neste caso, o nível de Fermi é encontrado a $2.2\text{-}2.3\text{eV}$ para o BTO, que está em acordo com dados já publicados para este material[13, 23, 27].

5.5.2 BTO:Pb

Na figura 5.9 é apresentado o gráfico do coeficiente de fotocondutividade para o cristal BTO dopado com chumbo. Para energias menores do que 2.2eV , percebe-se que não há fotocondutividade.

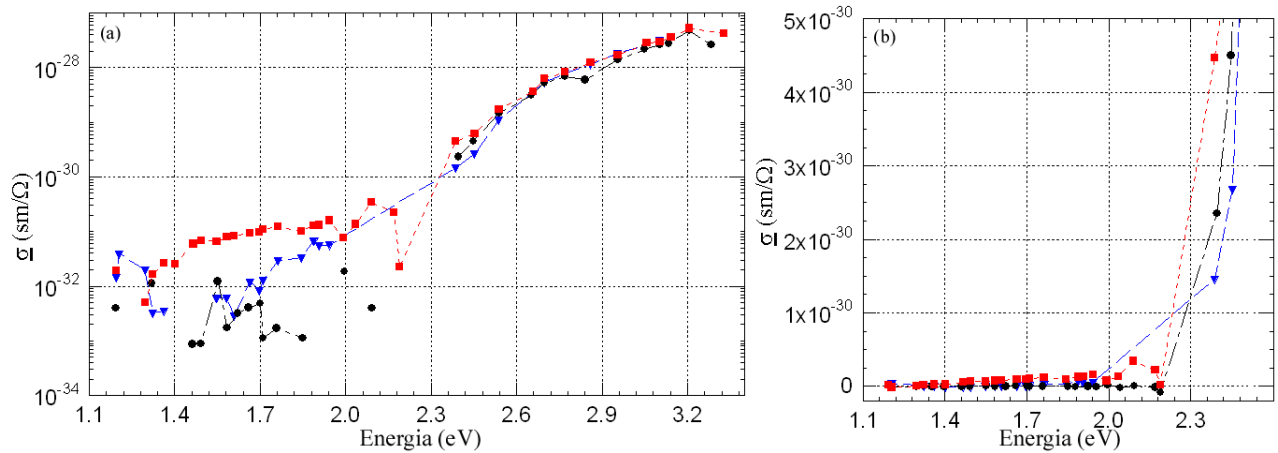


Figura 5.9: (a) Gráfico do coeficiente de fotocondutividade (σ sm/Ω), em escala logarítmica, por energia de fóton (eV) para o experimento WRP-PE em $h\nu=2.4\text{eV}$ (quadrados vermelhos); WRP (círculos pretos) e WRP depois de relaxamento térmico (triângulos azuis), cerca de 2 horas a $80\text{-}90^\circ\text{C}$, para o BTO:Pb. (b) Expansão de **a**, sem escala logarítmica, para a região de 1 até 2.3 eV.

Comparando as curvas, é notório que o efeito da pré-exposição é muito fraco e não há

quase diferença entre WRP e WRP - relaxado. Apesar de gravar hologramas em 780nm, no cristal BTO:Pb, não foi encontrado nenhum centro antes de 2.2eV. Um fator importante é que sendo a fotocondutividade do BTO:Pb cerca de cinco vezes menor do que a do BTO-008, e sendo os LEDs correspondentes a faixa de 530-720nm extremamente fracos, é possível que a intensidade de luz não seja suficiente para produzir um efeito mensurável, mesmo percebendo um pequeno transiente nas medidas de fotocorrente.

Entretanto, é interessante perceber que esse mesmo centro, na energia de 2.2eV, se encontra no cristal BTO-008. Outro ponto importante é a existência de uma queda na corrente devido à polarização para o BTO:Pb.

5.5.3 BGaO

Na figura 5.10 são apresentados os gráficos do (a) coeficiente de absorção e (b) coeficiente de fotocondutividade para o cristal BGaO-001. É notório que não há fotocondutividade até próximo o limite de banda, $\lambda=2.8\text{eV}$. O experimento WRP-PE fica sem sentido, já que ele não apresenta o nível doador em 2.2eV, diferentemente do BTO-008 e BTO:PB, e a absorção para energias maiores é muito grande, permitindo apenas excitação superficial.

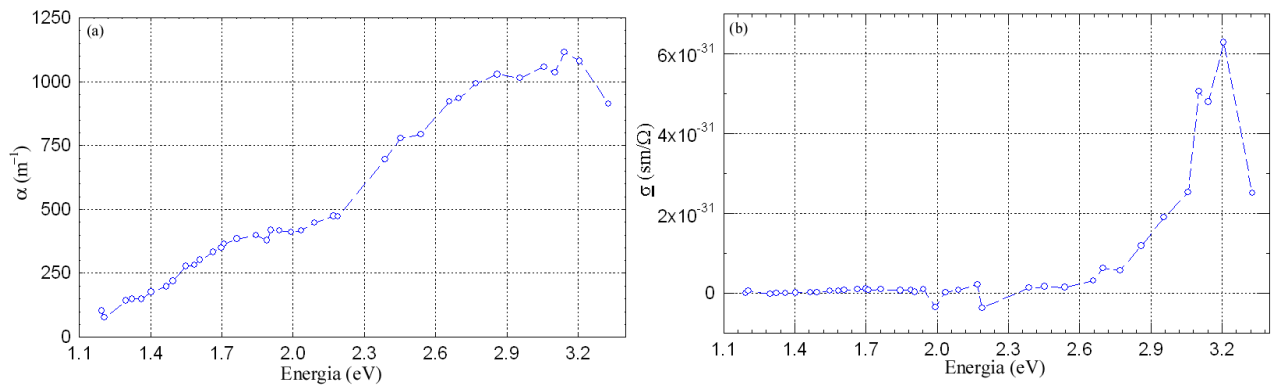


Figura 5.10: Gráfico (a) do coeficiente de absorção α (m⁻¹) por Energia (eV) e (b) do coeficiente de fotocondutividade σ (sm/ Ω) x Energia (eV) para o BGaO-001.

É interessante perceber, contudo, a presença de um banda de absorção entre 1.7 e 2.0eV, que é característica da contaminação por magnésio na amostra[28].

5.5.4 CdTe

O cristal CdTe é extremamente fotocondutor, por esse motivo, só foi possível sondar os estados desse cristal com emissão equalizada para o LED de menor intensidade, e sendo aplicada tensões mínimas (5 a 15V). Tem-se os resultados para este cristal mostrados na figura 5.11.

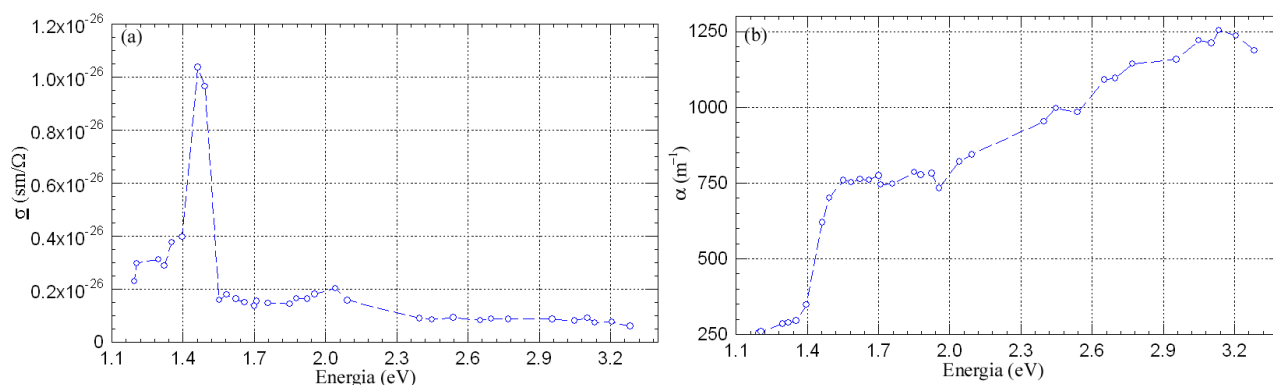


Figura 5.11: Gráfico (a) do coeficiente de fotocondutividade (sm/Ω) por Energia (eV) e (b) do coeficiente de absorção (m^{-1}) por Energia (eV) para o CdTe.

A energia da banda proibida para o CdTe é cerca de 1.5eV, como a maior parte dos LEDs apresenta comprimentos de onda no visível, apenas um pequeno espectro pode ser analisado. Ressalta-se o rápido decaimento na fotocondutividade a partir de $E=1.5\text{eV}$, que é esperado já que a energia é maior do que a banda proibida da amostra. Degraus podem ser vistos claramente em 1.2 e 1.4eV.

5.6 Conclusões

Nestes experimentos foi utilizada configuração transversal de eletrodos na amostra, para que fosse levado em consideração a variação da fotocondutividade no seu volume, devido à absorção de luz no material, permitindo melhor caracterização das suas propriedades. Para isso se torna necessário a medida do coeficiente de absorção e da fotocondutividade simultaneamente.

Os diferentes regimes da técnica WRP foram colocados em evidência. Em todos eles, foi possível observar degraus. As energias, que marcam esses degraus, são as energias necessárias para excitar o estados localizados até o limite de banda, o que não era possível de se observar com a técnica clássica.

A variação no sistema monocromador-lâmpada garante algumas vantagens, mesmo com a perda de resolução em comprimentos de onda. Pode-se citar:

- Não há necessidade de moduladores mecânicos, uma vez que os LEDs possuem um rápido tempo de resposta, assim a luz é eletronicamente modulada;
- A intensidade de luz produzida é superior ao sistema lâmpada-monocromador, proporcionando maior excitação do material, conseqüentemente, diminuindo o ruído;
- Sua intensidade de luz pode ser controlada, variando a voltagem aplicada sem alterar o espectro de radiação de luz dos LEDs. O experimento pode ser ajustado para cada amostra individualmente;
- Os LEDs são facilmente encontrados hoje em dia, com grande variedade em comprimentos de onda;
- A mobilidade da roda permite a rápida troca de LEDs, tornando viável experimentos como o de pré-exposição; e,
- Outros experimentos podem ser facilmente elaborados, como por exemplo medidas de fotocromismo, utilizando o mesmo aparato.

Capítulo 6

Conclusões Gerais

Foi desenvolvido um novo aparato experimental para a técnica Fotocorrente Resolvida em Comprimento de Onda (WRP) baseado na utilização de LEDs, ao invés do sistema lâmpada-monocromador. Essa variação proporcionou a possibilidade de investigar materiais pouco fotocondutores, devido ao aumento considerável da intensidade de luz; e de desenvolver outros tipos de experimentos, como o de pré-exposição.

Usando a técnica WRP foi determinado o coeficiente de fotocondutividade, que leva em consideração a distribuição de luz no volume da amostra, possibilitando uma melhor caracterização do material. Da análise deste coeficiente, foi possível obter informações sobre os estados localizados na banda proibida do material. É interessante ressaltar que essa técnica apenas fornece informações sobre os centros cheios ou parcialmente cheios na banda proibida da amostra. Pela primeira vez foi possível observar claramente degraus, ou seja, a energia dos estados localizados em relação ao limite de banda, pela análise do coeficiente de fotocondutividade, o que não era possível com a técnica clássica.

Os cristais analisados foram BTO puro e dopado com chumbo, BGaO e o CdTe. Foram encontrados centros na energia de 1.3, 1.45, 1.7, 1.9, 2.0 e 2.2eV para o BTO puro. No caso de energias acima de 2.2eV deve-se redobrar o cuidado sobre a localização dos centros, devido à presença de efeito luminescente. Para o BTO:Pb, o primeiro nível visto está em 2.2eV, contudo, grava-se hologramas em 780nm. Sendo a fotocondutividade do BTO:Pb muito pequena, é possível que a intensidade dos LEDs não seja suficiente para causar um

efeito mensurável na amostra, por isso esse centro não foi observado. O BGeO apresentou fotocondutividade apenas próximo ao limite de banda em 2.8eV. O CdTe apresentou dois centros fotoativos, 1.2 e 1.4eV. Em todas as amostras foi possível observar o valor energético da banda, em 1.5eV para o CdTe e 3.2eV para demais amostras.

Várias técnicas podem ser utilizadas para complementar os estudos dos materiais, como fotocorrente modulada, holografia, tempo de vôo, etc. A Fotocorrente Modulada, por sua vez, só é capaz de sondar os estados localizados vazios e até 1eV do limite de banda. Sendo assim, é complementar à técnica WRP. Infelizmente, ambas técnicas, Fotocorrente Modulada e Fotocorrente Resolvida em Comprimento de Onda, não são capazes de determinar a posição exata, em relação à banda de valência ou de condução, dos estados localizados. A holografia é uma técnica que está baseada na variação espacial de carga; e é capaz de fornecer informações sobre outros parâmetros do material. Para a caracterização de centros fotoativos, entretanto, ela não se adequa devido à dificuldade de varredura na energia.

Parte III

Referências Bibliográficas

Bibliografia

- [1] W. Smith. Effect of Light on Selenium during the passage of an Electric Current. *Nature*, 20:303, 1873.
- [2] R.H. Bube. *Photoconductivity of Solids*. John Wiley & Sons, segunda edição edition, 1967.
- [3] A. Ashkin, G.D. Boyd, J.M. Dziedzic, R.M. Smith, A.A. Ballman, J.J. Levinstein, and K. Nassau. Optically-induced refractive index inhomogeneities in LiNbO_3 and LiTaO_3 . *Applied Physics Letters*, 9(1):72–4, 1966.
- [4] F.S. Chen. A laser-induced inhomogeneity of refractive indices in KTN. *Journal of Applied Physics*, 40:3389–96, 1967.
- [5] F.S. Chen, R.T. Denton, K. Nassau, and A.A. Ballman. Optical memory planes using LiNbO_3 and LiTaO_3 . *Proc. IEEE*, 56:782–3, 1968.
- [6] F.S. Chen, J.T. LaMacchia, and D.B. Fraser. Holographic storage in lithium niobate. *Applied Physics Letters*, 13:223–5, 1968.
- [7] F.S. Chen. Optically induced change of refractive indices in LiNbO_3 and LiTaO_3 . *Journal of Applied Physics*, 40:3389–96, 1969.
- [8] N.V. Kuktarev and S.G. Odoulov. Wave front convolution in 4-wave interaction in media with nonlocal nonlinearity. *Sov. Phys. JETP Lett.*, 30:6–11, 1979.
- [9] N.V. Kuktarev and S.G. Odoulov. Wavefront conjugation via degenerate four-wave mixing in electro-optic crystal. *Proc. SPIE*, 213:2–9, 1979.

- [10] K. Buse. Light-induced charge transport process in photorefractive crystals I: Models and experimental methods. *Applied Physics B*, 64(3):273–91, 1997.
- [11] P. Günter and J. P. Huignard. *Photorefractive Materials and Their Applications I*. Springer-Verlag, 1988.
- [12] T.O. dos Santos. Síntese, crescimento e caracterização de cristais $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ dopados com nióbio. Master's thesis, Universidade de Goiás - Instituto de Física, 2004.
- [13] P.V. dos Santos, J.F. Carvalho, and J. Frejlich. Photochromism, bleaching and photorefractive recording in undoped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystals in the visible and near infrared wavelength range. *Optical Materials*, 2005.
- [14] D. Vestraeten. *Les II-VI photoréfractifs dans la bande 0.6-1.5 μm pour l'enregistrement holographique dynamique*. PhD thesis, Universites de Liege et de Bordeaux - Facultes des Sciences, 2003.
- [15] P. Yeh. *Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics*. John Wiley & Sons, 2003.
- [16] H. Oheda. Phase-shift analysis of modulated photocurrent: its application to the determination of the energetic distribution of the gap states. *Journal of Applied Physics*, 52(11):6693–700, 1981.
- [17] G. Aktas, C.Z. Çil, and E. Aktulga. Sensitivity analysis of the modulated photocurrent method. *Applied Physics A*, 48(3):237–40, 1989.
- [18] R. Brüggemann, C. Main, J. Berkin, and S. Reynolds. An evaluation of phase-shift analysis of modulated photocurrent. *Philosophical Magazine*, 62(1):29–45, 1990.
- [19] C. Longeau and J.P. Kleider. General analysis of the modulated-photocurrent experiment including the contributions of holes and electrons. *Physical Review B*, 45(11):11672–84, 1992.
- [20] J.G. Simmons and G.W. Taylor. Nonequilibrium steady-state statistics and associated effects for insulators and semiconductors containing an arbitrary distribution of traps. *Physical Review B*, 4(2):502–11, 1971.

- [21] G.W. Taylor and J.G. Simmons. Basic equations for statistics, recombination process, and photoconductivity in amorphous insulators and semiconductors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 8(10):940–6, 1972.
- [22] D. Verstraeten, C. Longeaud, A. Ben Mahmoud, H.J. von Bardeleben, O. Viraphong, J.C. Launay, and P.C. Lemaire. A combined EPR and modulated photocurrent study of native defects in Bridgman grown vanadium doped cadmium telluride: the case of the tellurium antisite. *Semiconductor Science and Tecnology*, 18(11):919–26, 2003.
- [23] V. Marinova, S.H. Lin, V. Sainov, M. Gospodinov, and K.Y. Hsu. Light-Induced properties of Ru-doped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystals. *Journal of Optics A*, 5:S500–S506, 2003.
- [24] N.R. Inocente Jr. Automação de experimentos para estudo da fotocondutividade e fotocromismo em materiais fotorrefrativos. Technical report, Fapesp, 2004.
- [25] N.R. Inocente Jr. Automação de experimentos para estudo da fotocondutividade e fotocromismo em materiais fotorrefrativos (2ª etapa). Technical report, Fapesp, 2005.
- [26] G.R. Fowles. *Introduction to Modern Optics*. John Wiley & Sons, 1975.
- [27] J.F. Carvalho S. Lanfredi and A.C. Hernandez. Electric and dielectric properties of BTO single crystals. *Journal of Applied Physics*, 88(1):283–7, 2000.
- [28] C. Coya, C. Zaldo, V.V. Volkov, A.V.Egorysheva, K. Polgár, and A. Péter. Gallium-induced inhibition of the photorefractive properties of sillenite crystals. *Journal of Optical Society of America B*, 13(5):908–15, 1996.

Parte IV

Apêndice

Apêndice A

Monocromador

No início da pesquisa foi utilizado o aparato clássico para a técnica WRP, que é apresentado na figura A.1. Uma fonte de luz branca é focalizada dentro da fenda de um monocromador. O feixe é dividido por uma placa de vidro e parte é capturado por um detector de referência DR e parte incide na amostra e é capturado por outro fotodetector DT .

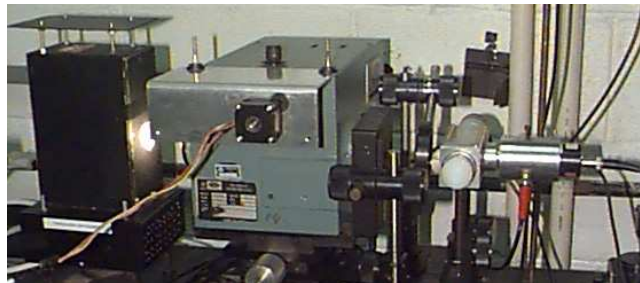


Figura A.1: *Aparato experimental para o sistema monocromador-lâmpada.*

A figura A.2 apresenta os gráficos típicos para o sistema com monocromador para o BTO-008. Os demais cristais não foram analisados por causa da baixa intensidade de luz. Isso pode ser bem visto ao se observar o valor da fotocorrente para cada tensão aplicada.

Os gráficos de i_{ph}/V por λ , α , $I(0)$, σ por energia podem ser vistos na figura A.3. É possível perceber que o comportamento para o coeficiente de fotocondutividade entre os LEDs e o monocromador é parecido, inclusive as ordens de grandeza, o que era esperado.

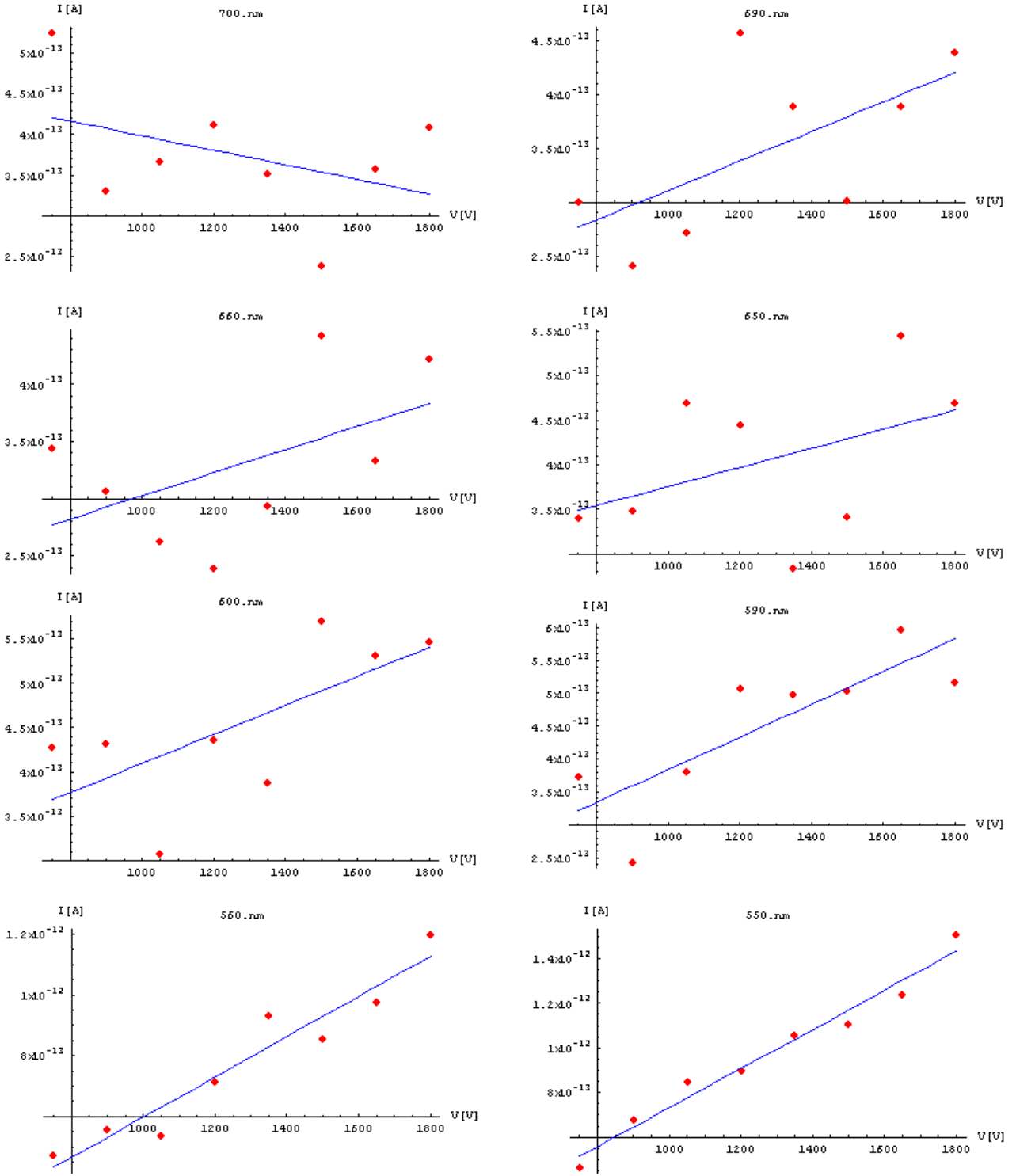


Figura A.2: Fotocorrente i_{ph} (pA) por tensão V (V) para $\lambda=700, 690, 660, 650, 600, 590, 560$ e 550nm para o BTO-008.

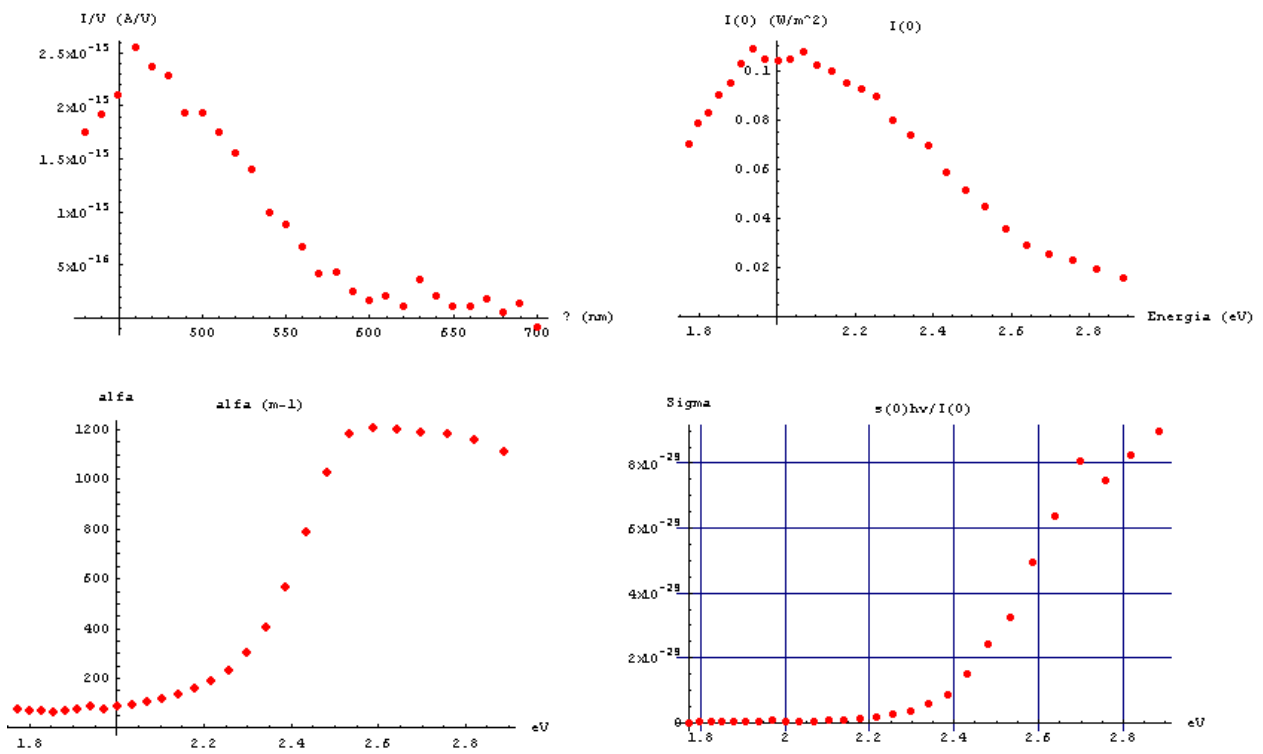


Figura A.3: Gráfico de i_{ph}/V (A/V) por λ (nm) e α (m^{-1}), $I(0)$ (W/m^2), σ (sm/ω) por Energia para o BTO-008.

Apêndice B

LEDs e Detectores

Os LEDs utilizados não têm variação de espectro com a corrente, para os valores utilizados no experimento. Isso foi verificado experimentalmente para um conjunto de quatro LEDs de diferentes comprimentos de onda, como mostra a figura B.1.

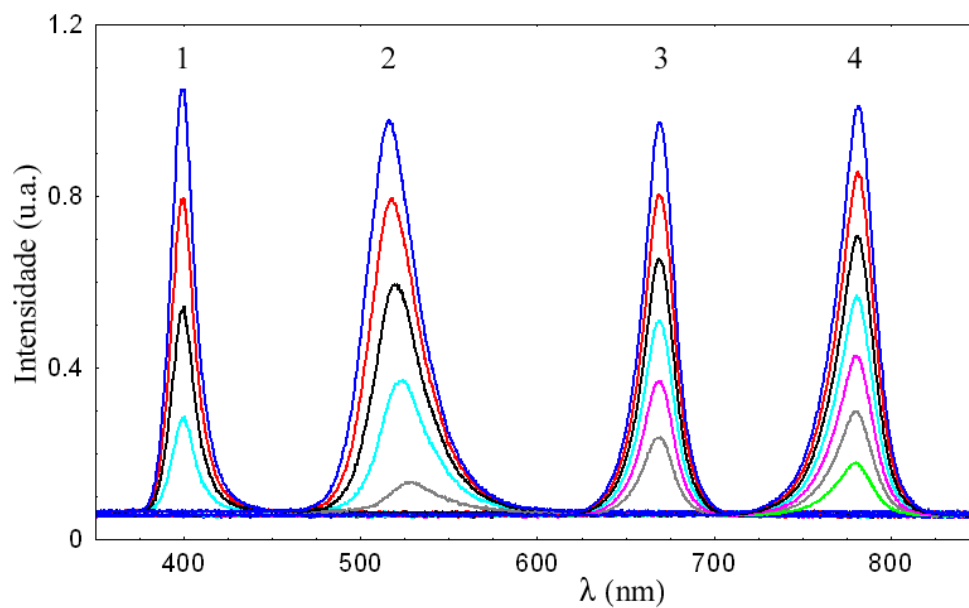


Figura B.1: *Gráfico de Intensidade dos LEDs $I(0)$ (u.a.) por comprimento de onda para diferentes correntes.*

Os detectores utilizados tem uma curva de sensibilidade mostrada na figura B.2-a para o aparato com o monocromador e B.2-b para o aparato com os LEDs.

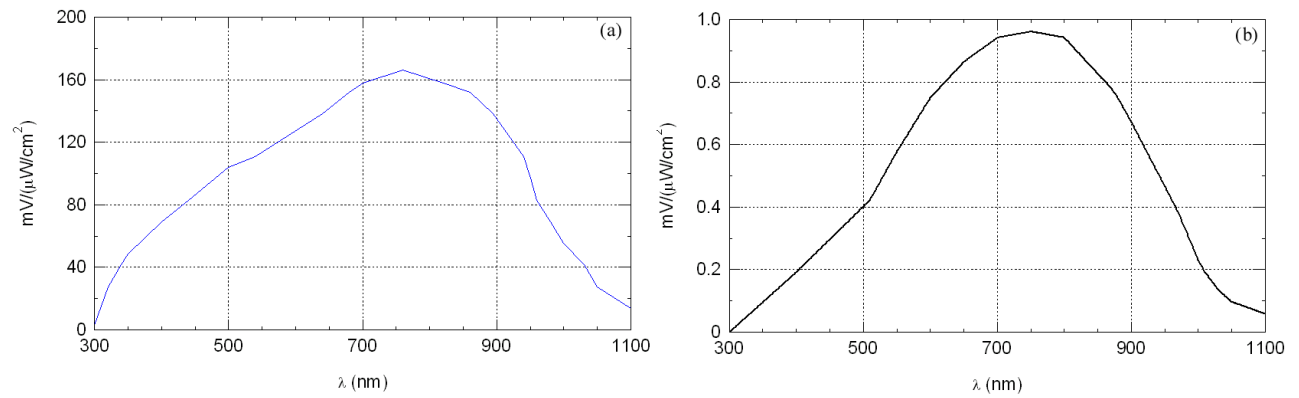


Figura B.2: Gráfico da sensibilidade dos detectores $1/S_d$ ($\text{mV}/(\mu\text{W}/\text{cm}^2)$) para (a) o sistema lâmpada-monocromador e (b) para a montagem com LEDs por comprimento de onda (nm).

Apêndice C

Fotoluminescência

Os cristais BTO apresentam fotoluminescência, ou seja, emissão de um fóton quando um elétron livre se recombina com um centro fotoativo, ou com a banda de valência. Para as medidas, foi utilizado um espectrômetro ligado a uma fibra ótica, localizada próxima a amostra, de forma que apenas a luz transmitida através do cristal foi captada. As figuras C.1, C.2 e C.3 apresentam a luz transmitida pelos cristais BTO-008, BTO:Pb e BGaO-001 e o espectro do LED de exposição.

Para todas as curvas é usada a seguinte notação: curva azul é o espectro do LED de exposição; vermelha é o espectro para o BTO-008; preta é para o BTO:Pb e ciano para o BGaO-001. É importante ressaltar que as intensidades são relativas, ou seja, não tem a mesma escala entre si. A intensidade do LED de excitação é muito maior do que as luminescências produzidas.

É possível perceber na figura C.1-a, que o cristal BTO-008 não apresenta fotoluminescência para $\lambda_e=567\text{nm}$. Contudo, para luz de exposição de $\lambda_e=520\text{nm}$, figura C.1-b, pode-se perceber que há a emissão de fotoluminescência para o BTO-008 em $\lambda_l=531\text{nm}$, para o BTO:Pb, $\lambda_l=527\text{nm}$ e para o BGaO-001, $\lambda_l=527\text{nm}$.

Na figura C.2-a, percebe-se que para luz de exposição de $\lambda_e=520\text{nm}$, o BTO-008 apresenta luminescência com $\lambda_l=524\text{nm}$, o BTO:PB, $\lambda_l=514\text{nm}$ e para o BGAO-001, $\lambda_l=513\text{nm}$. Na figura C.2-b, a luz de excitação é $\lambda_e=493\text{nm}$ e o cristal BTO-008 apresenta um pico em $\lambda_l=520\text{nm}$, o BTO:Pb em $\lambda_l=508\text{nm}$ e o BGaO-001, $\lambda_l=498\text{nm}$.

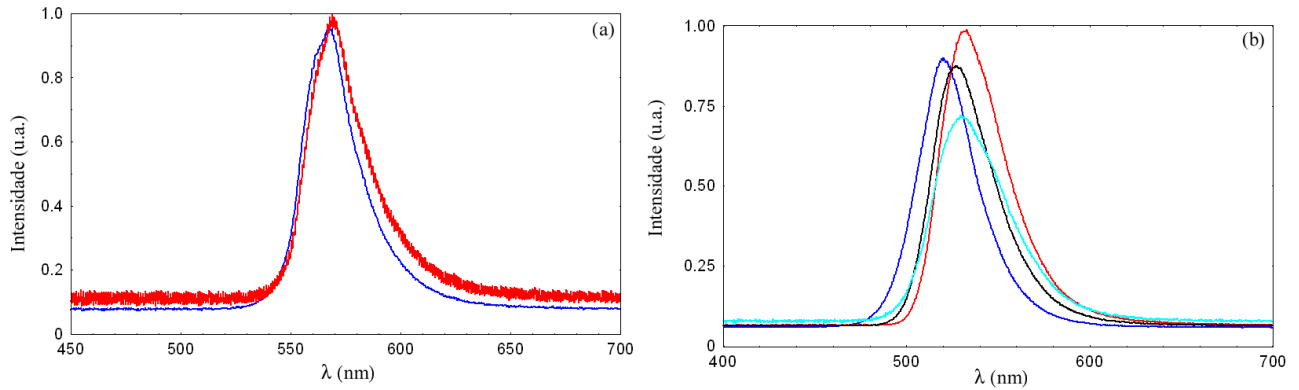


Figura C.1: *Intensidade de luz (u.a) por Comprimento de Onda (nm) para (a) exposição com $\lambda_e=568\text{nm}$ e (b) $\lambda_e=520\text{nm}$, onde a curva azul é o espectro do LED de iluminação; vermelha é o espectro para o BTO-008; preta é para o BTO:Pb e ciano para o BGaO-001.*

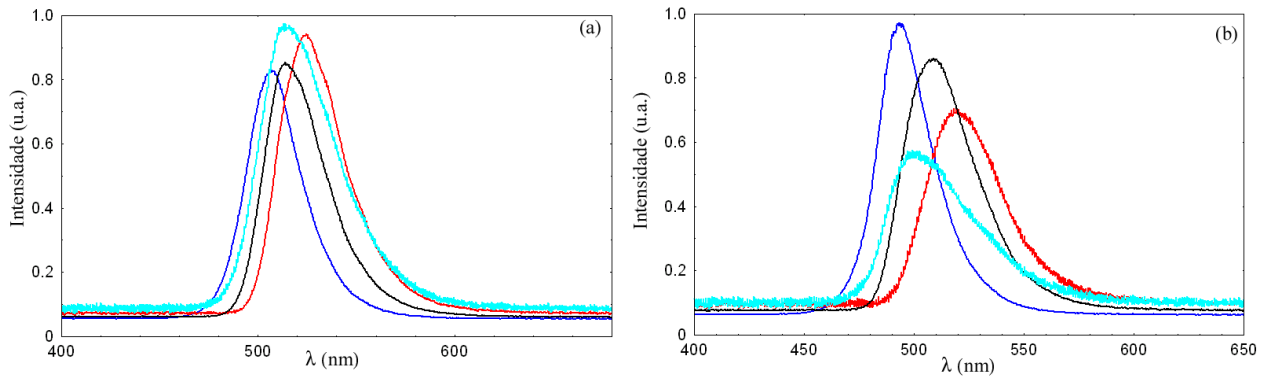


Figura C.2: *Intensidade de luz (u.a) por Comprimento de Onda (nm) para (a) exposição com $\lambda_e=506\text{nm}$ e (b) $\lambda_e=490\text{nm}$, onde a curva azul é o espectro do LED de iluminação; vermelha é o espectro para o BTO-008; preta é para o BTO:Pb e ciano para o BGaO-001.*

Para luz de excitação de $\lambda_e=461\text{nm}$, o BTO-008 apresenta emissão com $\lambda_l=516\text{nm}$ e o BTO:Pb com $\lambda_l=498\text{nm}$, como pode ser visto na figura C.3-a. E, na figura C.3-b, a luz de excitação é de $\lambda_e=433\text{nm}$, e provoca a emissão com $\lambda_l=497\text{nm}$ para o BTO-008 e $\lambda_l=547\text{nm}$ para o BTO:PB.

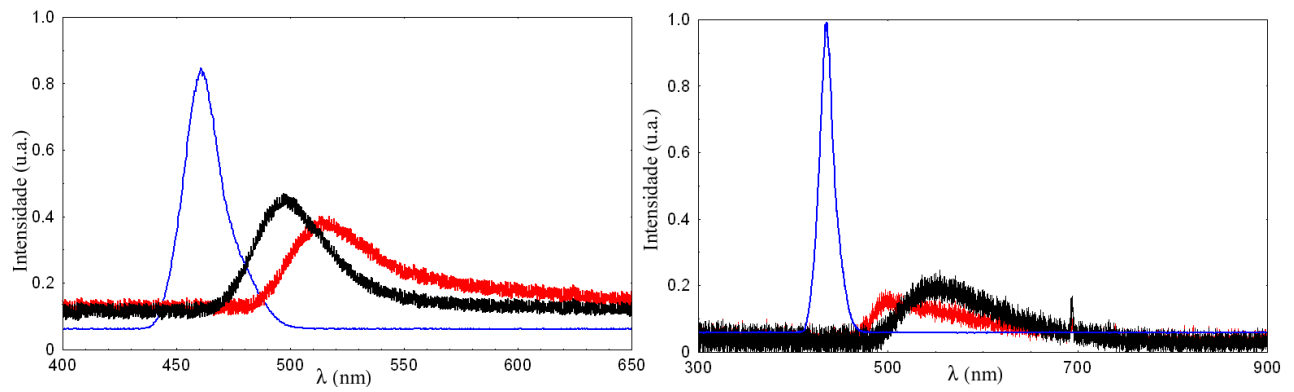


Figura C.3: Intensidade de luz (u.a) por Comprimento de Onda (nm) para (a) exposição com $\lambda_e=460\text{nm}$ e (b) $\lambda_e=433\text{nm}$, onde a curva azul é o espectro do LED de iluminação; vermelha é o espectro para o BTO-008; preta é para o BTO:Pb e ciano para o BGaO-001.

Apêndice D

Experimento WRP

O aparato utilizado na técnica de Fotocondutividade por Comprimento de Onda (FRCO) já foi esquematicamente mostrado na figura 5.1, por sua vez, a figura D.1 mostra a montagem experimental construída.

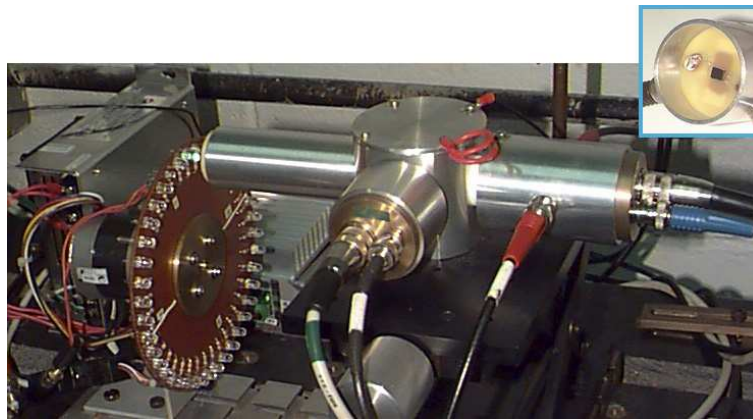


Figura D.1: Foto do aparato experimental utilizada na técnica WRP-LEDs.

Os resultados abaixo foram escolhidos para ilustrar a técnica. Para isso foram selecionados dois grupos de dados: para o BTO:008, WRP equalizado e relaxado; e para o BTO:Pb, WRP-PE.

D.1 BTO

Para o cristal BTO-008 é mostrado o experimento WRP-equalizado, com o cristal relaxado a 80°C por cerca de duas horas. Na figura D.2, pode-se ver a fotocorrente por tensão para alguns comprimentos de onda escolhidos, e na figura D.3, encontram-se as demais grandezas calculadas neste experimento.

D.2 BTO:Pb

Para o cristal BTO:Pb é mostrado o experimento WRP-PE, para pré-exposição em $\lambda=520\text{nm}$. Na figura D.4, pode-se ver a fotocorrente por tensão para alguns comprimentos de onda escolhidos. Antes de $\lambda=520\text{nm}$, a fotocorrente é muito pequena. Na figura D.5, encontram-se as demais grandezas calculadas neste experimento.

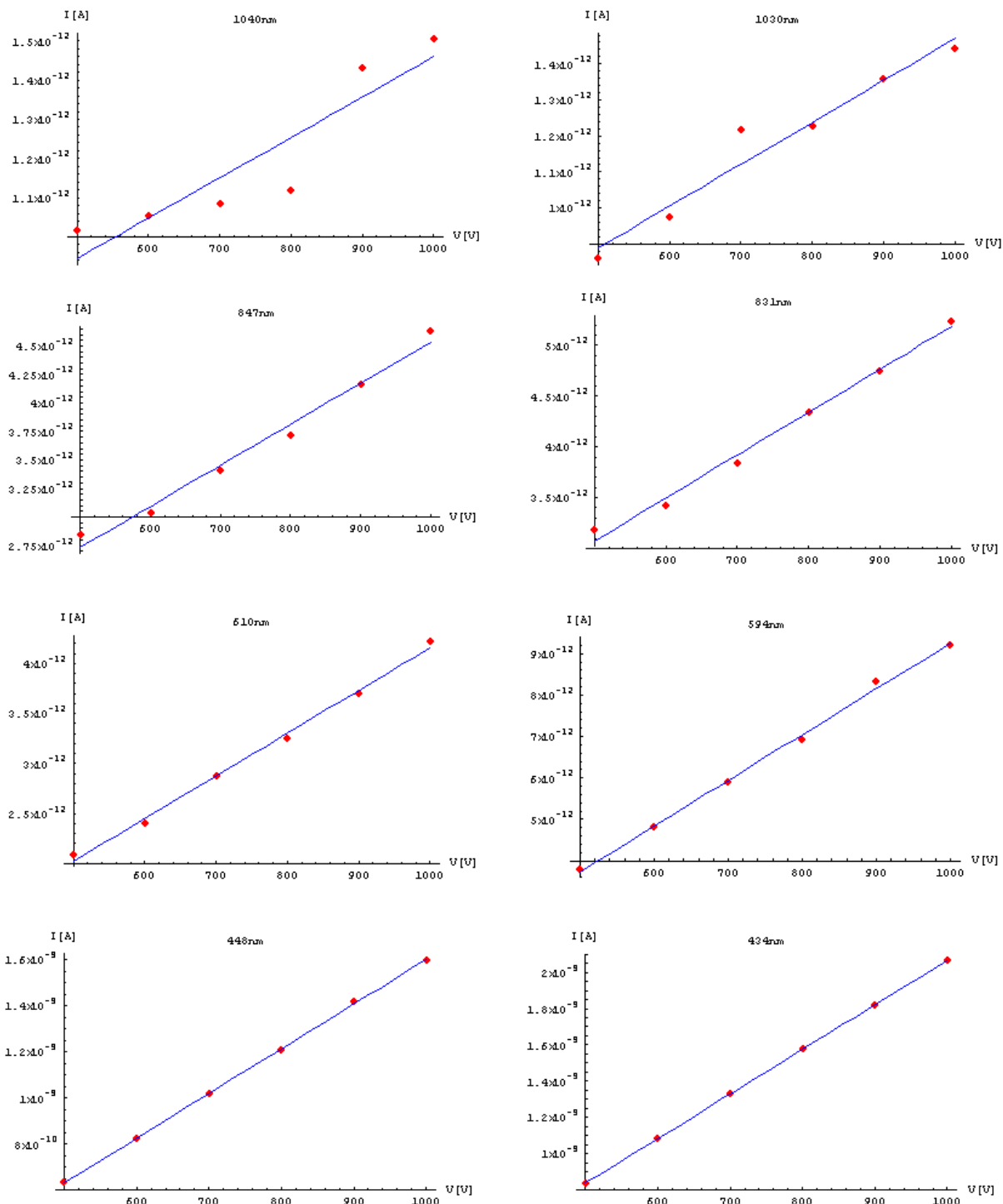


Figura D.2: Gráfico da fotocorrente i_{ph} (pA) por tensão V (V) para $\lambda=1040, 1030, 847, 831, 610, 594, 448$ e 434 nm para o experimento WRP-equalizado para o BTO-008.

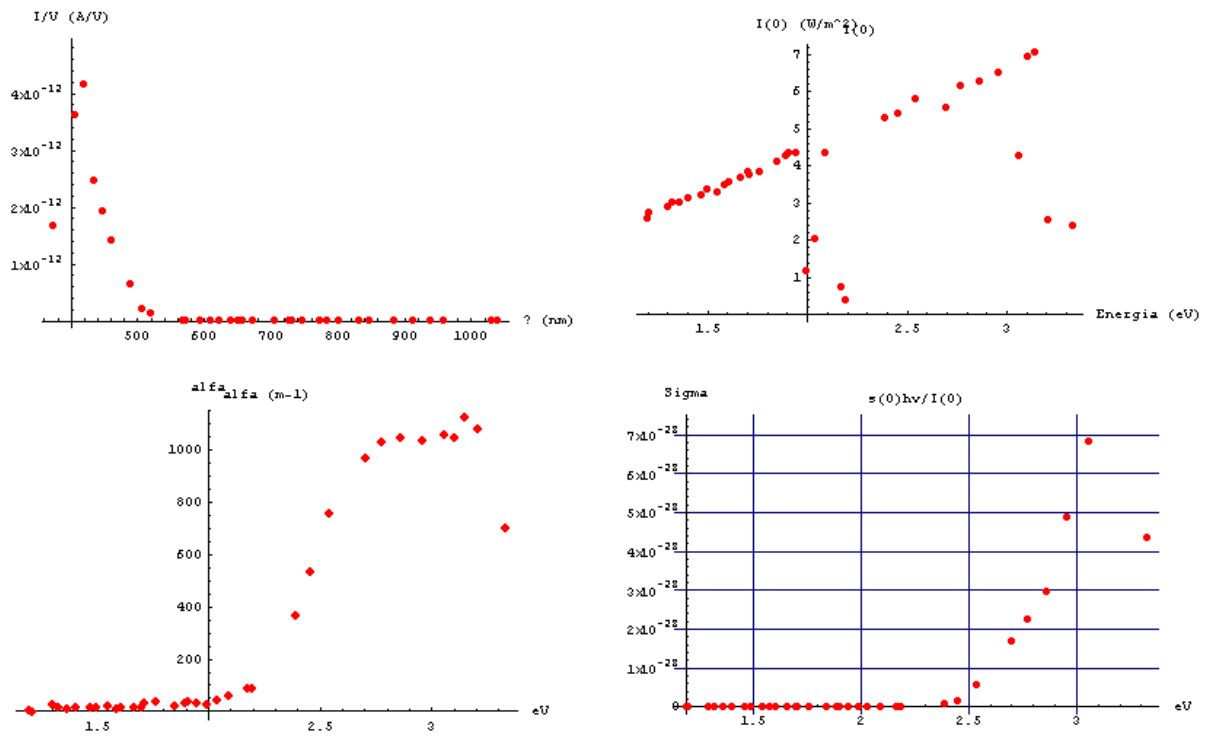


Figura D.3: Gráficos de i_{ph}/V (A/V) por λ (nm), α (m^{-1}), $I(0)$ (W/m^2), $\underline{\sigma}$ (sm/Ω) por Energia (eV) para o experimento WRP-equalizado para o BTO-008.

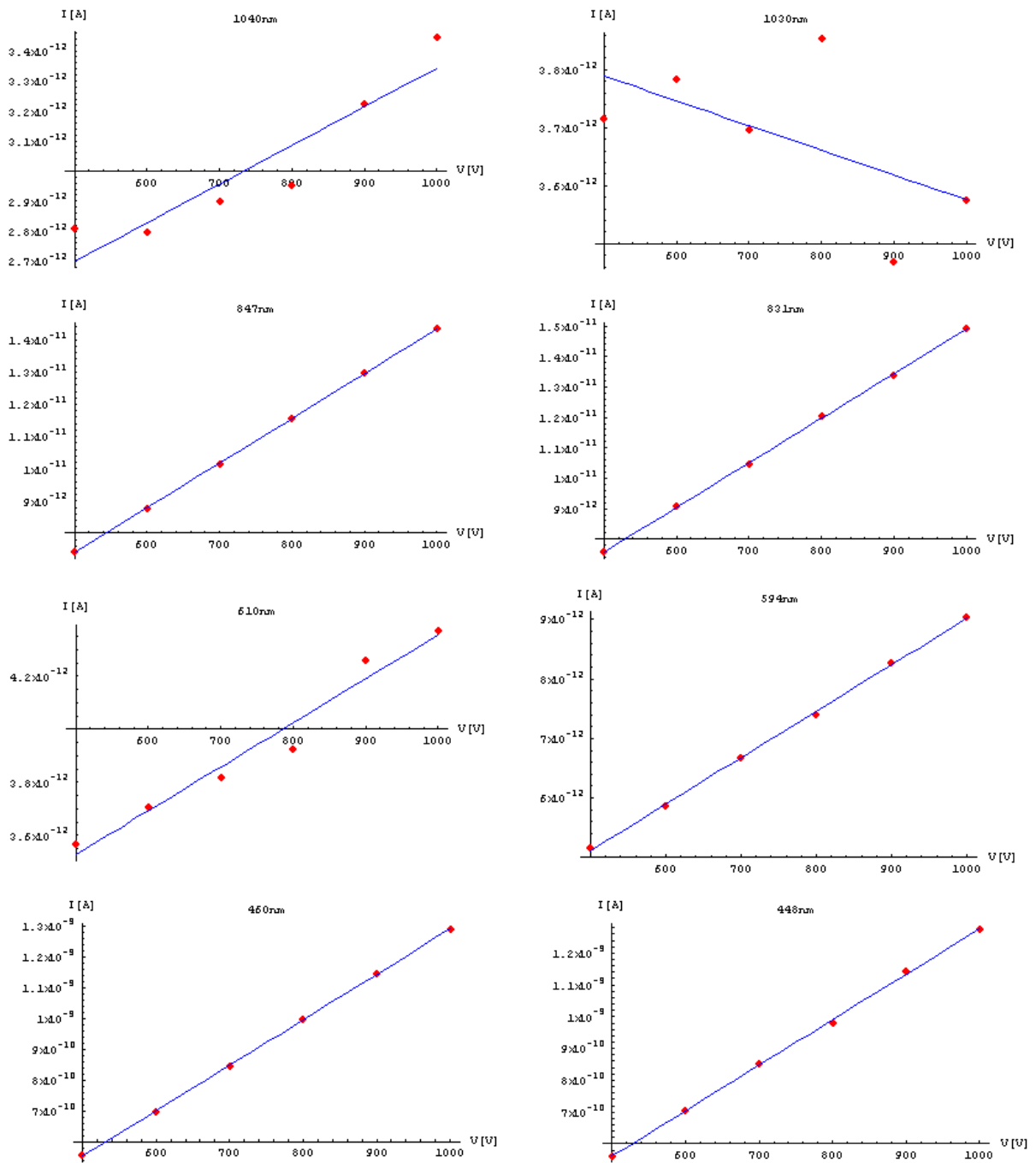


Figura D.4: Gráfico da fotocorrente i_{ph} (pA) por tensão V (V) para $\lambda=1040$, 1030 , 847 , 831 , 610 , 594 , 460 e 448 nm para o experimento WRP-PE $\lambda=520$ nm para o BTO:Pb.

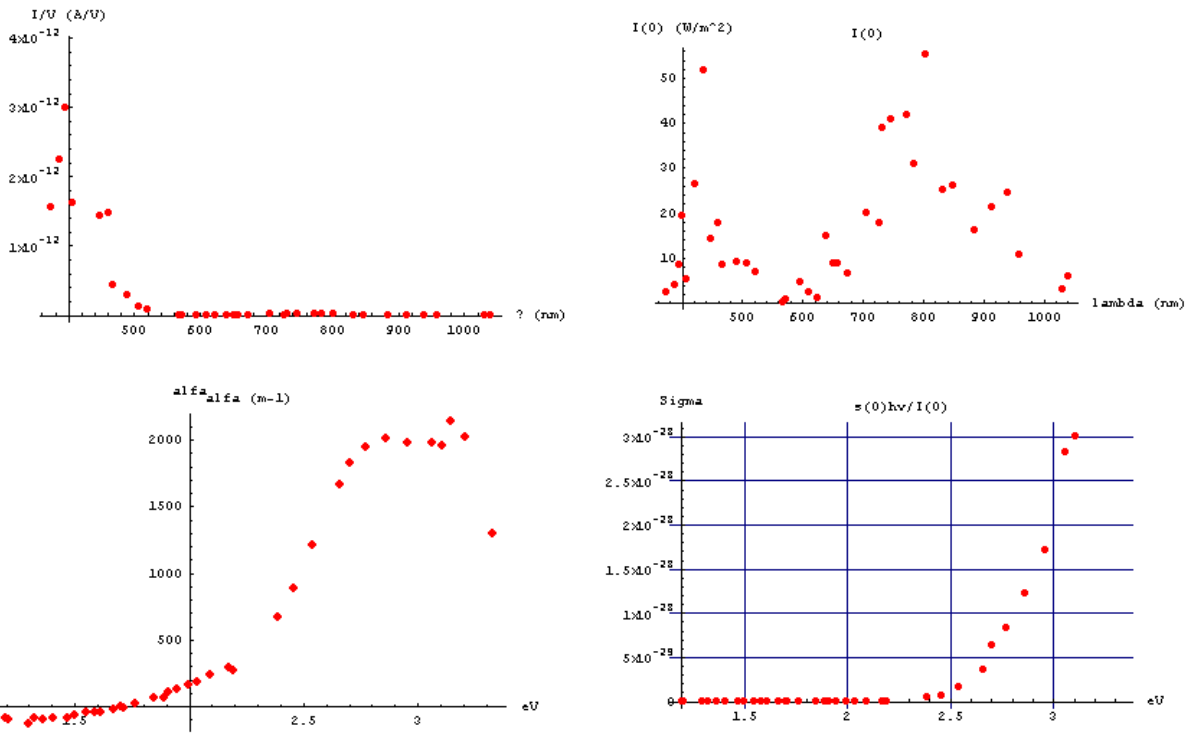


Figura D.5: Gráficos de i_{ph}/V (A/V) por λ (nm), α (m^{-1}), $I(0)$ (W/m^2), $\underline{\sigma}$ (sm/Ω) por Energia (eV) para o experimento WRP-PE, $\lambda=520nm$, para o BTO:Pb.