



UNIVERSIDADE FEDERAL
DE ALAGOAS

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA - PPGF

Melquisedeck da Silva

**Caracterização espectroscópica e holográfica de sillenita fotorrefrativa $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ dopada
com Zr**

Maceió-AL
2026

Melquisedeck da Silva

Caracterização espectroscópica e holográfica de sillenita fotorrefrativa $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ dopada com Zr

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Alagoas como requisito à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Ítalo Marcos Nunes de Oliveira
Coorientador: Prof. Dr. Pedro Valentim dos Santos

Maceió-AL
2026

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Girlaine da Silva Santos – CRB-4 – 1127

S586c Silva, Melquisedeck da.
Caracterização espectroscópica e holográfica de sillenita fotorrefrativa
Bi₁₂TiO₂₀ dopada com Zr / Melquisedeck da Silva. – 2026.
71 f.: il.

Orientador: Ítalo Marcos Nunes de Oliveira.
Coorientador: Pedro Valentim dos Santos.
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Alagoas,
Instituto de Física. Maceió, 2026.

Bibliografia: f. 68 - 71.

1. Espectroscopia. 2. Holografia. 3. Energia de Bandgap. 4. Material
fotorrefrativo. I. Título.

CDU: 535.14:535.33



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14, Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL, Brasil
FONE : (82) 3214-1423

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**“Caracterização espectroscópica e holográfica de sillenita
fotorrefrativa Bi₁₂TiO₂₀ dopada com Zr”**

por

Melquisedeck da Silva

A Banca Examinadora composta pelos professores Italo Marcos Nunes de Oliveira, como presidente da banca examinadora e orientador, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Pedro Valentim dos Santos, como coorientador, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; André de Lima Moura, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas e Lidianne Maria Omena da Silva Leão, do Campus Arapiraca da Universidade Federal de Alagoas, consideram o **candidato aprovado**.

Maceió, 05 de maio de 2026.

Prof. Dr. Italo Marcos Nunes de Oliveira

Prof. Dr. André de Lima Moura

Prof. Dr. Pedro Valentim dos Santos

Prof^a Dr^a Lidianne Maria Omena S. Leão

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação à minha querida avó Maria Iolanda Silva (in memoriam), que com amor de mãe foi um exemplo inesquecível de caráter e inspiração em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar ao nosso Deus, o nosso criador, por estar presente em todos os momentos de nossas vidas e por nos guiar sempre pelo melhor caminho.

À minha família, que esteve ao meu lado durante toda esta jornada acadêmica, principalmente nos momentos mais desafiadores. Com seu apoio constante, todas as dificuldades foram superadas. Em especial, à minha esposa Rosália, pela companhia, incentivo, paciência e compreensão ao longo da minha trajetória acadêmica, sobretudo durante o período do mestrado.

Expresso minha gratidão ao meu orientador, Prof. Dr. Ítalo de Oliveira, e ao meu coorientador, Prof. Dr. Pedro Valentim dos Santos, por conduzirem com maestria todas as etapas desta pesquisa. Suas habilidades em esclarecer minhas dúvidas desde que me integrei ao grupo de pesquisa GFFC foram fundamentais para o sucesso deste trabalho.

Agradeço também à Prof.^a Dr.^a Maria Tereza de Araujo, que sempre se dedicou a oferecer suporte para nossa formação acadêmica durante as reuniões de grupo, orientando-nos da melhor maneira possível.

Aos membros do grupo GFFC, agradeço pelo compartilhamento de conhecimento, pelo companheirismo e, é claro, pelos momentos de descontração e diversão que vivemos juntos.

Aos amigos e colegas de curso, em especial Airton, Jefferson, Jennifer e Lucas, agradeço pelos valiosos conhecimentos adquiridos, pelos conselhos trocados e pela mútua ajuda ao longo desta jornada acadêmica. Registro também minha homenagem à memória de Helton Ferreira Albuquerque Medeiros, in memoriam, cuja generosa disponibilidade em compartilhar materiais e conhecimentos relacionados a esta pesquisa, assim como as conversas enriquecedoras que extrapolaram o ambiente acadêmico. A todos os demais que contribuíram direta ou indiretamente para este percurso, deixo igualmente meu agradecimento.

Expresso minha gratidão à Universidade Federal de Alagoas e ao Instituto de Física por proporcionarem o ambiente propício para o desenvolvimento deste trabalho.

Por fim, agradeço à FAPEAL pela bolsa de estudos concedida durante todo o meu programa de mestrado, que foi fundamental para minha formação acadêmica.

RESUMO

Este estudo investigou caracterização espectroscópica e gravação holográfica em cristal fotorrefrativo Óxido de Titânio Bismuto do tipo Silenita - $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ dopado com zircônio (BTO:Zr), explorando suas propriedades únicas que podem representar um avanço relevante na holografia fotorrefrativa. A holografia, técnica que codifica informações tridimensionais através da interferência de ondas luminosas coerentes, evoluiu desde sua concepção por Dennis Gabor em 1947, passando pela holografia digital e culminando na holografia fotorrefrativa, capaz de gravação e regravação em tempo real devido às propriedades fotocondutivas e eletro-ópticas dos materiais envolvidos. Uma amostra de cristal de BTO:Zr, com dimensões de $5,03 \text{ mm} \times 6,20 \text{ mm} \times 1,36 \text{ mm}$, crescido no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, foi submetido a estudos espectroscópicos e testes de gravação e apagamento holográficos. As medidas de absorção revelaram um *bandgap* de 2,51 eV, determinado através do método de Tauc. A gravação holográfica foi realizada com lasers em 639, nm e 1064 nm, em dois regimes: sem pré-iluminação e com pré-iluminação coerente em 532 nm. Utilizando um laser de 639,7 nm, hologramas fotorrefrativos foram gravados na amostra de BTO:Zr. Após a gravação, a eficiência de difração foi monitorada em função do tempo, observando-se um comportamento exponencial decrescente no apagamento do holograma, indicando uma rápida dinâmica de recombinação de portadores livres no interior do cristal. A eficiência de difração caiu rapidamente, com um tempo de apagamento característico da ordem de 1 segundo. Na configuração com pré-iluminação, a amostra foi pré-iluminada com laser em 532 nm por 50 segundos antes da gravação holográfica. Após a pré-iluminação, a gravação com o laser de 639,7 nm produziu hologramas que apresentaram uma dinâmica de apagamento mais complexa. Inicialmente, houve um apagamento rápido seguido de uma fase muito mais lenta, indicando a presença de portadores do tipo buraco, conhecidos por sua baixa mobilidade. Mesmo após 35 segundos, a eficiência de difração ainda permanecia acima de 25% do valor máximo, sugerindo a possibilidade de uso do material para armazenamento de dados temporário. Utilizando laser em 1064 nm: no primeiro regime, a gravação foi realizada durante 120 segundos sem pré-iluminação, resultando em um gráfico característico do processo de apagamento; no segundo regime, a amostra foi pré-iluminada por 120 segundos com o laser em 532 nm e, em seguida, o holograma foi gravado também por 120 segundos em 1064 nm, gerando um gráfico típico do comportamento sob pré-iluminação, característico de mecanismo de competição elétron-buraco. A combinação dos resultados espectroscópicos e de gravação holográfica permitiu a proposição de um modelo simplificado de níveis de energia para o BTO:Zr. Os dados inéditos obtidos apontam para futuras investigações visando quantificar a eficácia do BTO:Zr como um material promissor para soluções de armazenamento de dados, um desafio iminente na tecnologia.

Palavras-chave: Espectroscopia; Material Fotorrefrativo; Energia de *Bandgap*; Holografia; Pré-iluminação coerente; Competição elétron-buraco.

ABSTRACT

This study investigated the spectroscopic characterization and holographic recording in a photorefractive crystal of bismuth titanium oxide of the sillenite type, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, doped with zirconium (BTO:Zr), exploring its unique properties that may represent a relevant advance in photorefractive holography. Holography, a technique that encodes three-dimensional information through the interference of coherent light waves, has evolved since its conception by Dennis Gabor in 1947, progressing through digital holography and culminating in photorefractive holography, which enables real-time recording and rewriting due to the photoconductive and electro-optic properties of the materials involved.

A BTO:Zr crystal sample, with dimensions of $5.03 \text{ mm} \times 6.20 \text{ mm} \times 1.36 \text{ mm}$, grown at the Institute of Physics of the Federal University of Goiás, was subjected to spectroscopic studies and holographic recording and erasure tests. Absorption measurements revealed a *bandgap* of 2.51 eV, determined using the Tauc method. Holographic recording was performed using lasers at 639 nm and 1064 nm, under two regimes: without pre-illumination and with coherent pre-illumination at 532 nm. Using a 639.7 nm laser, photorefractive holograms were recorded in the BTO:Zr sample. After recording, the diffraction efficiency was monitored as a function of time, showing an exponentially decreasing behavior during hologram erasure, indicating a rapid recombination dynamics of free carriers within the crystal. The diffraction efficiency dropped rapidly, with a characteristic erasure time on the order of 1 second.

In the pre-illumination configuration, the sample was pre-illuminated with a 532 nm laser for 50 seconds prior to holographic recording. After pre-illumination, recording with the 639.7 nm laser produced holograms that exhibited a more complex erasure dynamics. Initially, a fast erasure was observed, followed by a much slower phase, indicating the presence of hole-type carriers, known for their low mobility. Even after 35 seconds, the diffraction efficiency remained above 25

Using a 1064 nm laser, in the first regime, recording was carried out for 120 seconds without pre-illumination, resulting in a characteristic erasure curve. In the second regime, the sample was pre-illuminated for 120 seconds with a 532 nm laser and subsequently the hologram was recorded for 120 seconds at 1064 nm, generating a curve typical of behavior under pre-illumination, characteristic of an electron–hole competition mechanism.

The combination of spectroscopic and holographic recording results enabled the proposal of a simplified energy-level model for BTO:Zr. The unprecedented data obtained point toward future investigations aimed at quantifying the effectiveness of BTO:Zr as a promising material for data storage solutions, an imminent challenge in modern technology.

Keywords: Spectroscopy; Photorefractive Material; Bandgap Energy; Holography; Coherent Pre-illumination; Electron-hole Competition.

LISTA DE FIGURAS

1	Primeira Reconstrução Holográfica, 1948.	15
2	Aparato do Project HSD (Holographic Storage Device).	17
3	Aparato experimental para gravar holograma convencional. (a) gravação do holograma e (b) reconstrução do holograma.	18
4	Aparato experimental para gravar holograma digital.	19
5	Aparato experimental para gravar holograma fotorrefrativo.	20
6	Diagrama de bandas do modelo de um centro de transporte de cargas.	28
7	Feixes coerentes incidindo sobre um material fotorrefrativo.	30
8	Intensidades dos Feixes coerentes incidindo sobre um material fotorrefrativo. $D.F.$: Divisor de feixe; I_S : Intensidade incidente do feixe sinal; I_R : Intensidade incidente do feixe referência; I_S^d e I_R^d : Intensidade dos feixes emergentes difratados dos feixes sinal e referência; I_S^t e I_R^t : Intensidade dos feixes emergentes transmitidos dos feixes sinal e referência.	33
9	Níveis de energia na banda proibida (<i>bandgap</i>) do cristal de Óxido de Titânio Bismuto (BTO).	41
10	Aparato experimental para gravar holograma fotorrefrativo. FE (SF): filtro espacial; F: filtro neutro; O1 (SD1), O2 (SD2) e O3 (SD3): bloqueadores de feixes; E (M): espelho; DF (BS): divisor de feixe e D1 e D2: detectores.	43
11	Espectros de absorbância em função do comprimento de onda para duas amostras: BTO não dopada (em preto) e BTO:Zr (em vermelho).	44
12	Fotografias dos cristais analisados: (a) BTO:Puro e (b) BTO:Zr.	45
13	Curva de Tauc para transição direta permitida $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ para o cristal BTO:Puro.	47
14	Curva de Tauc para transição direta permitida $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ para o cristal BTO:Zr.	47
15	Curva de Tauc para transição indireta permitida $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ para o cristal BTO:Puro.	48
16	Curva de Tauc para transição indireta permitida $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ para o cristal BTO:Zr.	49
17	Aparato experimental para gravação e apagamento de hologramas estacionários em amostras de BTO sem pré-iluminação. FE: filtro espacial; F: filtro neutro; O1 e O2: bloqueadores de feixes; E: espelho; DF: divisor de feixe e D1: detector	52
18	Eficiência de difração do sinal difratado no holograma fotorrefrativo (em apagamento) em função do tempo para a amostra de BTO:Zr sem pré-iluminação.	54
19	Aparato experimental para gravação e apagamento de hologramas estacionários em amostras de BTO com pré-iluminação. FE: filtro espacial; F: filtro neutro; O1 e O2: bloqueadores de feixes; E: espelho; DF: divisor de feixe e D1: detector.	55

20	Eficiência de difração do sinal difratado no holograma fotorrefrativo (em apagamento) em função do tempo para a amostra de BTO:Zr com pré-iluminação.	56
21	Tempo de saturação da grade de buraco durante a gravação holográfica em 639,7 nm com pré-iluminação em 532 nm.	58
22	Eficiência de difração do sinal difratado no holograma fotorrefrativo (em apagamento) em função do tempo para a amostra de BTO:Zr sem pré-iluminação em 1064 nm.	59
23	Eficiência de difração do sinal difratado no holograma fotorrefrativo (em apagamento) em função do tempo para a amostra de BTO:Zr com pré-iluminação em 1064 nm.	60
24	Diagrama simplificado dos níveis de energia do BTO:Zr obtido a partir da análise do gap óptico via método de Tauc. A largura do gap e a disposição qualitativa dos níveis intermediários permitem interpretar os mecanismos fotoinduzidos relevantes no material.	64

LISTA DE TABELAS

1	Valores do expoente de Tauc e a natureza da transição eletrônica.	38
2	Valores estimados da energia de gap (E_g) obtidos por extrapolação das curvas de Tauc para transições direta e indireta.	49
3	Valores experimentais dos bandgaps do BTO:Zr obtidos pelo método de Tauc	62
4	Posição do centro fotoativo em relação à banda de valência, considerando sua energia de 1,17 eV abaixo da banda de condução	62
5	Estimativa do nível de Fermi assumindo sua posição aproximadamente no meio do bandgap	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BTO	Óxido de Titânio Bismuto ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$)
CW	Continuous Wave
D ₁	Detector
DF	Divisor de Feixe
E	Espelho
F	Filtro Neutro
FE	Filtro Espacial
GFFC	Grupo de Fotônica e Fluidos Complexos
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
O ₁ e O ₂	Bloqueadores de Feixes
CB	Banda de Condução
VB	Banda de Valência
UFAL	Universidade Federal de Alagoas

LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta\epsilon_{ij}$	Tensor Dielétrico
$\Delta\eta_{ij}$	Tensor Impermeabilidade
n	Índice de Refração
E_k e E_m	Componentes do Campo Elétrico
r_{ijk}	Coeficientes Eletro-Óptico Linear
s_{ijklm}	Coeficientes Eletro-Óptico Quadrático
r_{eff}	Coeficiente Eletro-Óptico Efetivo
E_{sc}	Campo Espacial de Cargas
d	Espessura do Cristal
η	Eficiência de Difração
λ	Comprimento de Onda
$\vec{j}_{dif}$	Densidade de Corrente de Difusão
q	Carga Elétrica
D_n	Coeficientes de Difusão para Elétrons
D_p	Coeficientes de Difusão para Buracos
∇	Operador Diferencial
K_B	Constante de Boltzman
T	Temperatura
μ_n	Mobilidade dos Elétrons
μ_p	Mobilidade dos Buracos
$\vec{j}_{arraste}$	Densidade de Corrente de Arraste
σ	Condutividade
$\vec{E}$	Campo Elétrico
n	Densidade de Elétrons Livres
p	Densidade de Buracos Livres
N	Densidade de Elétrons Livres
N_D	Densidade Total de Doadores
N_D^+	Densidade de Doadores Ionizados
N_A^-	Densidade de Centros Não Fotoativos
G	Taxa de Geração de Portadores Livres
R	Taxa de Recombinação de Elétrons Livres com os Centros Ionizados
t	Tempo
β	Taxa de Geração Térmica dos Fotoelétrons
e	Carga Elementar do Elétron
S	Seção de Choque de Fotoionização
I	Intensidade da Luz

γ	Constante de Recombinação
ν	Frequência da luz
h	Constante de Planck
ϵ	Permissividade Dielétrica
ϵ_0	Permissividade Elétrica no Vácuo
Λ	Período Espacial da Grade Holográfica
$\vec{K}$	Módulo do Vetor do Holograma
$\vec{S}(0)$	Feixe Sinal
$\vec{R}(0)$	Feixe Referência
2θ	Ângulo Formado entre os Feixes Sinal e Referência
I_0	Intensidade Total dos Feixes
I_S	Intensidade do Feixe Sinal Difractado
I_R	Intensidade do Feixe Referência Difractado
A_1	Amplitude da Grade Rápida
A_2	Amplitude da Grade Lenta
A_3	Amplitude da Grade de Buraco
t_1	Tempo da Grade Rápida
t_2	Tempo da Grade Lenta
t_3	Tempo da Grade de Buraco
E_g	Energia da Banda Proibida (<i>bandgap</i>)
ϕ	Diferença de Fase Entre as Duas Grades de Elétrons e a Grade de Buracos

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL

1.1	Holografia	15
1.1.1	Holografia Convencional	18
1.1.2	Holografia Digital	18
1.1.3	Holografia Fotorrefrativa	19
1.2	Cristal Sillenita	20
1.3	Organização dos Capítulos	22

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1	Efeito fotorrefrativo	24
2.2	Fotocondutividade	24
2.3	Efeito Eletro-Óptico	25
2.4	Migração de Portadores de Cargas	26
2.4.1	Difusão	26
2.4.2	Arraste	27
2.4.3	Efeito Fotovoltaico	27
2.5	Modelo de Transporte de Bandas	27
2.5.1	Modelo de um Centro Fotoativo	28
2.6	Gravação e Apagamento Holográfico em Materiais Fotorrefrativos	30
2.7	Campo Elétrico de Carga Espacial e Competição Elétron–Buraco	31
2.8	Apagamento Holográfico	32
2.9	Aplicação ao Cristal $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	32
2.10	Geração e Recombinação de Portadores Livres	33
2.11	Fundamentação Teórica do Método de Tauc	34
2.11.1	Regra de Ouro de Fermi	34
2.12	Transições Ópticas Diretas	35
2.12.1	Conservação de Momento	35
2.12.2	Densidade Conjunta de Estados e Forma de Tauc Direta	35
2.13	Transições Ópticas Indiretas	36
2.13.1	Conservação de Momento Assistida por Fônons	36
2.13.2	Conservação de Energia	36
2.13.3	Densidade Conjunta e Forma de Tauc Indireta	36
2.14	Critério Experimental para Identificação das Transições	36
2.15	Determinação do <i>bandgap</i> Óptico	37
2.16	Cálculo da Energia de Gap Óptico	38
2.17	Lei de Beer-Lambert e Coeficiente de Absorção Óptica	39

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1	Óxido de Titânio Bismuto	41
3.2	Medidas Espectroscópicas	42
3.3	Aparato Experimental Holográfico Fotorrefrativo	42
3.4	Gravação Holográfica Fotorrefrativa	42
3.5	Aquisição de Dados	43

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1	Absorbância dos cristais BTO:Puro e BTO:Zr	44
4.2	Método de Tauc	45
4.2.1	Análise morfológica das amostras e correlação com os resultados ópticos	45
4.2.2	Cálculo do coeficiente de absorção	45
4.2.3	Determinação da energia de <i>bandgap</i> pelo método de Tauc	46
4.3	Justificativa para o uso do método de Tauc na determinação do <i>bandgap</i> do BTO e BTO:Zr	50
4.4	Gravação e apagamento holográficos fotorrefrativos	51
4.4.1	Considerações energéticas preliminares: <i>bandgap</i> direto, <i>bandgap</i> indireto e níveis dentro do <i>bandgap</i>	53
4.4.2	Gravação em 639,7 nm sem pré-iluminação	53
4.4.3	Gravação em 639,7 nm com pré-iluminação em 532 nm	55
4.4.4	Máximo do sinal difratado da grade de buracos versus tempo de pré-iluminação: Saturação da grade de buracos	57
4.4.5	Gravação em 1064 nm sem pré-iluminação	58
4.4.6	Gravação em 1064 nm com pré-iluminação em 532 nm	60
4.5	Sobre a natureza do <i>bandgap</i> no BTO:Zr a partir dos resultados de espectroscopia óptica e holografia fotorrefrativa	62
4.6	Conclusões do Capítulo	65

5 CONCLUSÃO

6 REFERÊNCIAS

1 INTRODUÇÃO GERAL

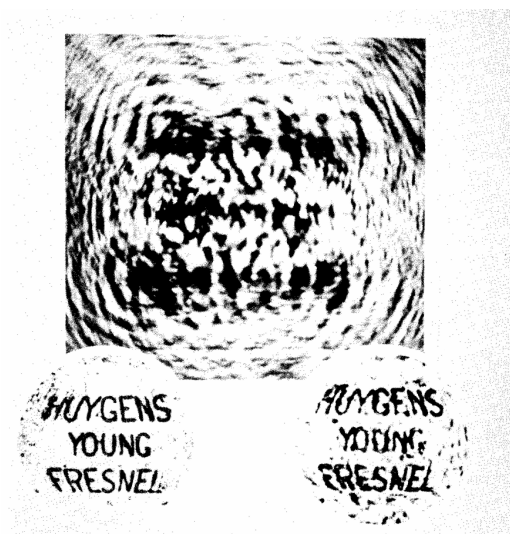
1.1 Holografia

A holografia começou a ser desenvolvida em 1947, quando Dennis Gabor buscava melhorar o microscópio eletrônico, tentando reduzir a perda de nitidez causada pelos efeitos de difração da luz ao passar pelas lentes [1]. Durante suas pesquisas, Gabor teve a ideia de usar o fenômeno de interferência da luz para registrar imagens. Ele mostrou que, quando duas ondas de luz coerentes (guardam relação de fase bem definida no tempo e no espaço) se encontram, formam um padrão de interferência que guarda todas as informações necessárias para reconstruir a imagem tridimensional de um objeto [1]. Esse registro recebeu o nome de holograma.

O holograma é diferente de uma fotografia comum, porque não registra apenas a intensidade da luz refletida pelo objeto, mas também a sua fase (a posição relativa da onda). Dessa forma, quando é iluminado novamente com a luz adequada, ele recria a frente de onda original que saiu do objeto. Para o observador, isso significa enxergar uma imagem tridimensional completa, como se o objeto estivesse realmente ali.

Em 1948, Gabor produziu o primeiro holograma usando uma lâmpada de arco de mercúrio com um filtro verde de banda estreita. Naquela época, esse era o recurso de luz mais estável disponível, já que o laser, a fonte ideal de luz coerente, só seria inventado anos depois, em 1960. O objeto utilizado foi uma pequena transparência circular de 1,4 mm de diâmetro, contendo letras escuras sobre um fundo claro. Essas letras formavam os nomes de Huygens, Young e Fresnel, três cientistas que, segundo Gabor, forneceram os fundamentos teóricos essenciais para a holografia. Ele chamou essa técnica de “Reconstrução da frente de onda” [1].

Figura 1: Primeira Reconstrução Holográfica, 1948.



Fonte: [1].

Os hologramas possuem algumas propriedades muito especiais. Uma delas é a paralaxe, que é a mudança aparente na posição de um objeto quando o observador se desloca para outro ponto de vista, o mesmo efeito que sentimos quando mudamos de ângulo ao olhar uma cena real. Outra é a visão estereoscópica, que ocorre porque cada olho humano recebe uma imagem ligeiramente diferente do mesmo objeto; o cérebro combina essas duas imagens e nos dá a sensação de profundidade. Graças a isso, o holograma pode reproduzir a mesma percepção tridimensional que temos no mundo real.

Outra característica marcante é que cada parte de um holograma contém todas as informações do objeto. Isso significa que, mesmo que ele seja cortado em pedaços, cada fragmento ainda consegue reconstruir a imagem completa. A diferença é que quanto menor o pedaço, menor será a qualidade da imagem, pois os padrões de interferência, que registram a informação, são microscópicos e muito detalhados.

Com a invenção do laser em 1960, a holografia ganhou um grande salto de qualidade. O laser fornece uma luz intensa, estável e altamente coerente, exatamente o que é necessário para produzir hologramas nítidos e de alta definição. Esse avanço abriu caminho para diversas aplicações práticas, como a holografia interferométrica, usada para estudar tensões, vibrações, deslocamentos, rugosidade de superfícies e até em ensaios não destrutivos.

Nos últimos anos, os materiais fotossensíveis, em especial os cristais do tipo sillenita fotorrefrativa, como o $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, tornaram-se fundamentais para holografia dinâmica, processamento óptico e detecção interferométrica. Esses materiais oferecem elevada sensibilidade óptica, rápida resposta temporal e capacidade de gravação e apagamento repetidos, viabilizando dispositivos de realimentação óptica, moduladores de fase, correladores e sistemas de armazenamento holográfico [2–5]. O BTO, em particular, apresenta ampla transparência espectral, forte birrefringência e um coeficiente eletro-óptico relativamente alto (da ordem pm/V), favorecendo sua utilização tanto em geometria de transmissão quanto de reflexão [6].

A caracterização de novos cristais fotorrefrativos permanece motivada pela demanda crescente por sistemas ópticos de maior eficiência, maior velocidade e maior estabilidade. Tecnologias emergentes em comunicações ópticas, sensores de alta precisão e armazenamento de alta densidade continuam a exigir materiais com resposta controlável e desempenho superior [4, 5].

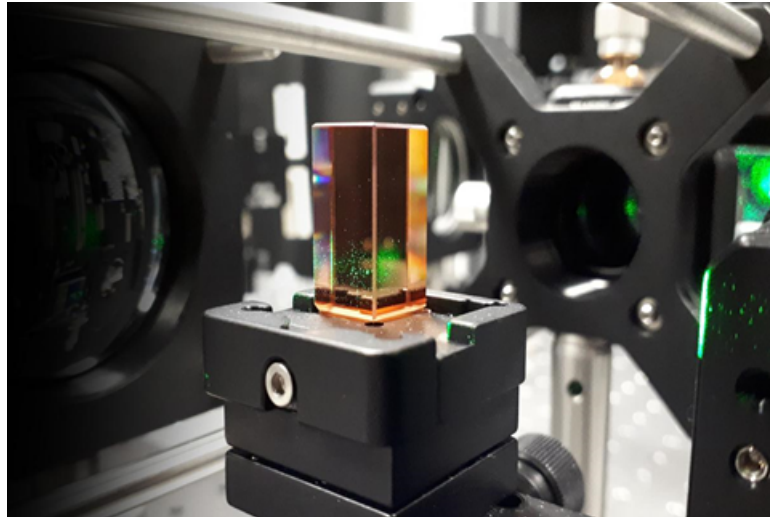
Nos últimos anos, esse interesse foi reforçado também pelo avanço de plataformas fotônicas industriais. A Microsoft, por exemplo, tem investido no desenvolvimento de dispositivos ópticos baseados em LiNbO_3 , para computação fotônica integrada, modulação ultrarrápida e arquiteturas ópticas de processamento de informação, aplicações que se beneficiam da elevada eficiência eletro-óptica e das baixas perdas de propagação do material [7, 8].

Esse cenário evidencia a necessidade de investigar novos cristais fotorrefrativos que possam oferecer propriedades complementares ou superiores. Nesse contexto, destaca-se o BTO:Zr utilizado nesta dissertação, uma amostra inédita e ainda não caracterizada opticamente de forma detalhada na literatura.

Um exemplo particularmente relevante de motivação tecnológica é o recente interesse re-

novado em armazenamento holográfico em larga escala. O Project HSD (*Holographic Storage Device*), da Microsoft Research, explora cristais eletro-ópticos regraváveis para registro volumétrico de páginas de dados, utilizando modulação espacial e leitura paralela em grande largura de banda.

Figura 2: Aparato do Project HSD (Holographic Storage Device).



Fonte: [9].

Nesses dispositivos, padrões holográficos podem ser apagados e regravados mediante processos fotoinduzidos específicos, possibilitando mídias regraváveis com alta densidade tridimensional, baixo consumo energético e ausência de partes mecânicas, características adequadas para categorias de armazenamento de médio prazo em datacenters. As demonstrações do projeto indicam que a combinação entre propriedades eletro-ópticas do material e técnicas modernas de processamento computacional permite superar limitações das tecnologias tradicionais de armazenamento em nuvem.

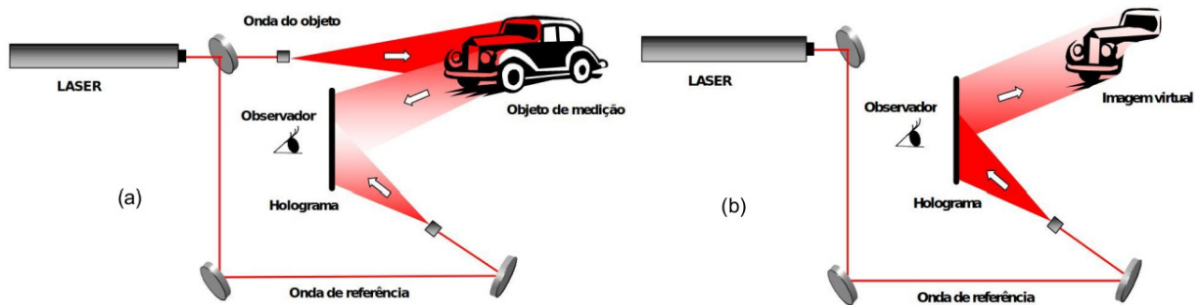
Assim, tanto o panorama acadêmico quanto as iniciativas industriais convergem para a mesma conclusão: o desenvolvimento de novos materiais fotônicos é uma prioridade estratégica. Nesse contexto, o estudo de cristais fotorrefrativos emergentes, como o BTO:Zr investigado nesta dissertação, torna-se particularmente relevante por seu potencial em oferecer combinações otimizadas de sensibilidade, estabilidade temporal, velocidade de resposta e faixa espectral de operação [9–13].

Para contextualizar o papel desses materiais no campo da holografia, é útil revisar brevemente as principais categorias de hologramas. Atualmente, os hologramas podem ser classificados em três categorias principais: convencionais, digitais e fotorrefrativos, sendo esta última a técnica empregada nesta dissertação.

1.1.1 Holografia Convencional

Na gravação de um holograma convencional, um feixe de luz coerente é dividido em dois: o feixe objeto, que incide sobre o objeto a ser registrado, e o feixe de referência, que ilumina o material fotossensível [14]. A luz refletida pelo objeto interfere com o feixe de referência na superfície do material, originando um padrão de interferência estável. Após o processamento fotográfico, esse padrão é convertido em um holograma. Para a reconstrução da imagem tridimensional, o holograma deve ser novamente iluminado com o mesmo feixe de referência utilizado na gravação. Esse método, entretanto, exige etapas adicionais de revelação e processamento químico, o que demanda tempo considerável.

Figura 3: Aparato experimental para gravar holograma convencional. (a) gravação do holograma e (b) reconstrução do holograma.

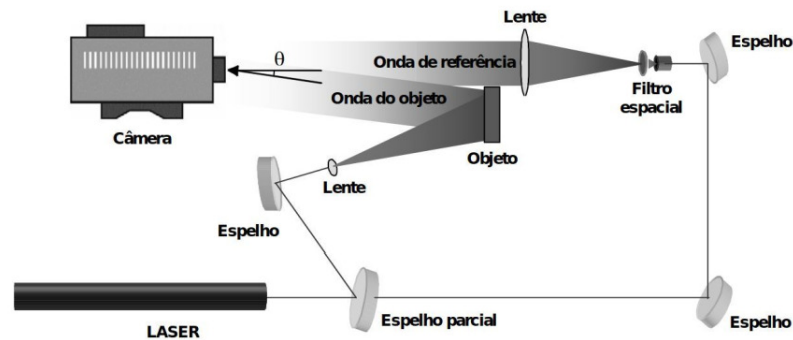


Fonte: [15].

1.1.2 Holografia Digital

Por outro lado, os hologramas digitais são registrados diretamente em um CCD (Dispositivo de Carga Acoplada) de alta resolução e armazenados em um computador, como ilustrado na figura 4. Nesse caso, a qualidade do holograma depende do tamanho dos pixels da câmera: quanto menores os pixels, maior a definição da imagem. A reconstrução do objeto não é feita diretamente com luz, mas por meio de cálculos matemáticos que utilizam a integral de difração de Fresnel-Kirchhoff [15]. Assim como nos hologramas convencionais, a visualização do objeto digitalmente gravado requer um certo tempo de processamento, que depende da capacidade computacional disponível.

Figura 4: Aparato experimental para gravar holograma digital.



Fonte: [15].

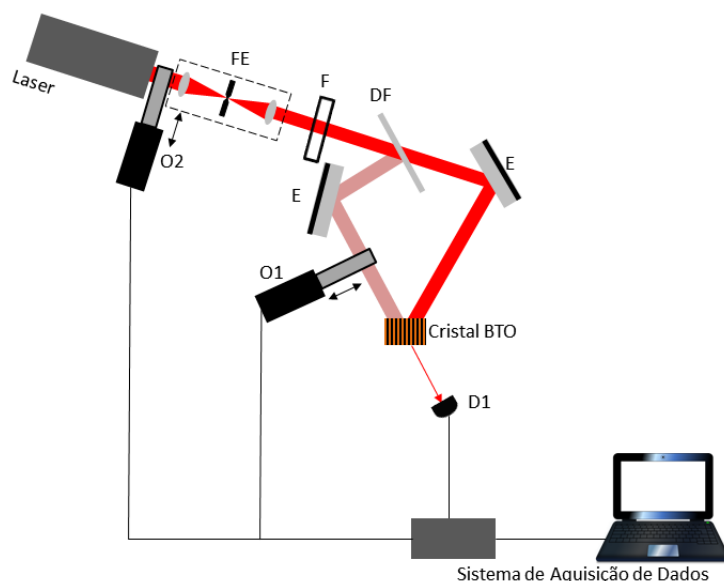
1.1.3 Holografia Fotorrefrativa

Na holografia fotorrefrativa, a gravação tridimensional ocorre em todo o volume do material, formando o chamado holograma de volume. Durante a gravação, dois feixes de luz coerente, o feixe objeto e o feixe referência, geram um padrão de interferência que é gravado em todo o material, criando uma grade de difração tridimensional. Enquanto os feixes permanecem incidindo, a grade permanece registrada, ao bloquear um dos feixes, a grade gradualmente se apaga, enquanto o feixe difratado ainda pode ser lido. Esse processo permite que a grade seja escrita e apagada em tempo real, embora existam materiais em que o holograma pode permanecer permanentemente. Se o feixe de gravação for modulado com informações específicas, estas podem ser incorporadas ao material e recuperadas posteriormente durante a leitura.

O uso do laser é fundamental nesse processo, pois ele fornece luz com coerência temporal, garantindo que a fase da onda luminosa permaneça constante. A luz, sendo uma onda eletromagnética, possui campos elétricos e magnéticos oscilantes, e a fase representa a relação entre essas oscilações no tempo. A interferência entre o feixe proveniente do objeto e o feixe de referência depende dessa fase constante, apenas assim é possível gravar um padrão único e estável no material.

Na figura 5 é apresentado um aparato típico para a gravação de um holograma fotorrefrativo em um cristal de BTO.

Figura 5: Aparato experimental para gravar holograma fotorrefrativo.



Fonte: [39]

1.2 Cristal Sillenita

Os cristais fotorrefrativos da família das sillenitas ocupam posição de destaque entre os materiais fotorrefrativos devido à sua estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e à fórmula química geral $B_{12}MO_{20}$, na qual o elemento M pode ser Si, Ge, Ti, Ga, entre outros [16]. Essa família de compostos é caracterizada por uma estrutura cúbica não centro-simétrica, responsável pela manifestação simultânea de propriedades fotocondutoras e eletro-ópticas, combinação que resulta em um tempo de resposta rápido e em uma excelente relação sinal-ruído [17].

De modo geral, as sillenitas são materiais altamente multifuncionais, pois exibem comportamento piezoelétrico, eletro-óptico, fotocondutor, opticamente ativo e fotocrômico. Essa versatilidade lhes confere um papel importante em aplicações ópticas dinâmicas, como holografia fotorrefrativa, interferometria e processamento de imagens em tempo real. Embora não apresentem alta eficiência de difração na gravação de hologramas, seu tempo de resposta relativamente rápido e suas propriedades de polarização tornam possível separar com facilidade os feixes difratados e transmitidos na saída do cristal, o que representa uma vantagem significativa em experimentos de óptica dinâmica.

Entre os compostos da família, o óxido de titânio bismuto ($B_{12}MO_{20}$), conhecido como BTO, destaca-se por reunir um conjunto de propriedades particularmente favoráveis. O BTO apresenta alta fotocondutividade, alto coeficiente eletro-óptico e alta sensibilidade na região espectral do vermelho, sendo, portanto, compatível com fontes de luz amplamente disponíveis, como os lasers de hélio-néon (He-Ne, $\lambda = 632,8 \text{ nm}$) e a maioria dos lasers de diodo [18–

20]. Essa compatibilidade facilita sua utilização em diversos sistemas ópticos laboratoriais e aplicações tecnológicas.

Outra característica importante do BTO é a sua baixa atividade óptica, cerca de $11^\circ/\text{mm}$ a $514,5\text{ nm}$ de comprimento de onda [21], valor que o coloca como o menos ativo opticamente entre as sillenitas. Essa propriedade é vantajosa, pois minimiza a rotação de polarização dos feixes dentro do cristal, reduzindo as perdas associadas e melhorando a eficiência de difração dos hologramas.

Em razão dessas qualidades, o BTO consolidou-se como um material de referência para gravação holográfica e processamento de imagens em tempo real, sendo amplamente empregado em estudos de holografia fotorrefrativa e interferometria de alta precisão. O desempenho óptico do BTO está diretamente relacionado a três fatores principais: sua atividade óptica intrínseca, a fotocondutividade e o coeficiente eletro-óptico, os quais determinam a amplitude da modulação do índice de refração induzida pela luz [22].

As propriedades ópticas e elétricas dos cristais da família das sillenitas são fortemente influenciadas pela introdução intencional de impurezas, processo conhecido como dopagem. A escolha do dopante pode modificar de forma significativa o comportamento fotoelétrico e a resposta óptica do material, tornando possível ajustar suas características de acordo com a aplicação desejada.

Entre os dopantes mais estudados estão o manganês (Mn) e o cromo (Cr), cuja incorporação no retículo cristalino dá origem a um intenso efeito fotocromico, isto é, à variação reversível da absorção óptica sob iluminação [23]. Embora esse efeito tenda a reduzir a profundidade de penetração da luz no cristal, ele pode ser vantajoso em aplicações específicas, como na gravação de grades fotocromicas.

Por outro lado, quando o cristal é dopado com alumínio (Al) ou gálio (Ga), não se observa o mesmo efeito fotocromico, o que demonstra a forte dependência das propriedades ópticas em relação ao tipo e à concentração do dopante introduzido.

Dessa forma, o estudo da influência de impurezas sobre as propriedades ópticas e elétricas dos cristais da família das sillenitas tem atraído grande interesse científico, especialmente devido ao seu potencial em aplicações optoeletrônicas, em memórias holográficas e em dispositivos de armazenamento de informação óptica [24, 25].

Nos últimos anos, diversas pesquisas têm se concentrado em compreender e otimizar essas propriedades por meio da dopagem controlada dos cristais, incluindo dopantes como o zircônio no BTO (BTO:Zr), com o objetivo de aumentar a sensibilidade fotorrefrativa, melhorar a estabilidade estrutural e expandir as possibilidades de aplicação desses materiais em dispositivos ópticos avançados. Nesse contexto, a caracterização óptica desempenha um papel fundamental, e, para os cristais da família das sillenitas, ela inclui a determinação da energia de *gap* (E_g), grandeza essencial por estar diretamente relacionada à absorção óptica em diferentes regiões do espectro eletromagnético. Entre os métodos largamente empregados para essa finalidade, destaca-se o método de Tauc, que permite estimar o *bandgap* a partir de espectros de absorção

óptica. Neste trabalho, o valor de E_g das amostras será obtido por meio da construção dos gráficos de Tauc, cujos fundamentos teóricos são discutidos com mais detalhes na Seção 2.11.

Entretanto, a influência da dopagem com zircônio (Zr) sobre as propriedades ópticas e elétricas do BTO ainda é pouco explorada na literatura, o que motiva a investigação realizada neste trabalho, voltada à análise sistemática dos efeitos do Zr no comportamento fotorrefrativo.

O principal objetivo desta dissertação é realizar uma caracterização estrutural e óptica detalhada de cristais de óxido de titânio bismuto dopados com zircônio (BTO:Zr), com ênfase em sua resposta fotorrefrativa e nos parâmetros que influenciam o desempenho do material em aplicações fotônicas. A amostra investigada neste trabalho apresenta composição específica e rota de crescimento inéditas na literatura, o que confere especial relevância científica ao estudo, uma vez que não há relatos anteriores que abordem de forma sistemática os efeitos do Zr nas propriedades ópticas, elétricas e fotorrefrativas do BTO.

A ausência de estudos prévios sobre essa composição torna a investigação particularmente importante para a comunidade de materiais fotônicos, pois permite explorar possíveis mecanismos fotoinduzidos associados à dopagem por Zr, bem como avaliar o potencial de novas formulações de sillenitas para aplicações em holografia dinâmica, armazenamento óptico, interferometria e dispositivos eletro-ópticos avançados. Assim, este trabalho contribui com dados originais que ampliam o entendimento científico sobre as propriedades em materiais fotorrefrativos.

Além disso, ressalta-se que a amostra $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}\text{:Zr}$ investigada nesta dissertação é inédita, constituindo a primeira caracterização óptica detalhada dessa composição reportada na literatura.

1.3 Organização dos Capítulos

A organização desta dissertação segue uma estrutura desenvolvida para apresentar, de forma progressiva e clara, os fundamentos teóricos, os procedimentos experimentais e as análises realizadas. No Capítulo 2, é apresentada a fundamentação teórica necessária para a compreensão dos fenômenos envolvidos, discutindo-se os princípios do efeito fotorrefrativo, a fotocondutividade, o efeito eletro-óptico, os mecanismos de migração de portadores e o modelo de transporte de bandas, além da formulação completa do método de Tauc para determinação do bandgap óptico.

O Capítulo 3 descreve detalhadamente os materiais utilizados e os métodos empregados, incluindo as características cristalinas do BTO:Zr, as etapas de aquisição dos espectros de absorção óptica e a configuração experimental utilizada para a gravação e apagamento holográfico.

No Capítulo 4, são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Inicialmente, analisam-se os espectros de absorção dos cristais BTO puro e dopado com Zr, seguidos da aplicação do método de Tauc para determinação da energia de gap óptico. Nesse capítulo também são apresentados os estudos de gravação e apagamento holográfico realizados com os comprimentos

de onda de 639,7 nm e 1064 nm. Em seguida, investigam-se as características da gravação e do apagamento holográfico em diferentes regimes, com ênfase na dinâmica fotoinduzida e na competição elétron–buraco.

Por fim, o Capítulo 5 reúne as conclusões gerais do trabalho, destacando as contribuições centrais, as interpretações obtidas a partir dos resultados e possíveis perspectivas para estudos futuros.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Efeito fotorrefrativo

O efeito fotorrefrativo foi observado pela primeira vez em 1966, durante experimentos com cristais de niobato de lítio (LiNbO_3) e tantalato de lítio (LiTaO_3). Nesses experimentos, os pesquisadores usaram feixes de laser para gerar o chamado segundo harmônico, que consiste basicamente em produzir luz com o dobro da frequência da luz original. Durante o processo, eles notaram que o índice de refração do cristal, uma propriedade que determina como a luz se propaga no material, sofria variações localizadas quando iluminado pelo laser [26, 27].

Na época, essas alterações eram consideradas indesejáveis, porque prejudicavam o funcionamento de dispositivos como moduladores ópticos e geradores de segundo harmônico. Por esse motivo, o fenômeno foi inicialmente chamado de dano óptico [26, 27]. Com o tempo, porém, essas variações passaram a ser estudadas como um efeito útil, esse fenômeno poderia ser usado como memória holográfica para o armazenamento de dados no volume do cristal, avaliando esta capacidade em torno de 10^{12} bits (125 GB) por cm^3 [28]. dando origem ao que hoje conhecemos como holografia fotorrefrativa que gera o holograma de volume.

Em 1968 Chen propôs o primeiro modelo de migração de cargas em cristais ferroelétricos (LiTaO_3) que podia explicar a gravação de hologramas com alta eficiência de difração nestes cristais, e foram apresentadas pela primeira vez as equações de taxa para as densidades de elétrons e de armadilhas (*traps*) na amostra [29].

O efeito fotorrefrativo, ocorre devido ao deslocamento de portadores de carga (elétrons ou buracos) dentro do material. Via efeito eletro-óptico, esse deslocamento induz uma variação no índice de refração, permitindo o registro holográfico em tempo real.

As aplicações desse efeito estão relacionadas à gravação holográfica dinâmica, tais como interferometria e sistemas de memória holográfica. O efeito fotorrefrativo aparece de uma combinação dos efeitos fotocondutor e eletro-óptico [17].

2.2 Fotocondutividade

Um cristal ideal é aquele em que os átomos estão dispostos de forma perfeitamente ordenada em uma rede tridimensional periódica. Na prática, porém, cristais perfeitamente ordenados não existem. Em cristais reais, ocorrem inevitavelmente defeitos estruturais, como vacâncias, intersticiais e deslocamentos, que rompem a periodicidade da rede cristalina. Esses defeitos podem introduzir níveis de energia adicionais entre as bandas de valência e de condução. Tais níveis, originados pela presença de imperfeições estruturais, são conhecidos como estados localizados, e exercem influência direta nas propriedades ópticas e eletrônicas do material, como absorção, emissão e condução elétrica [30].

A fotocondutividade de um material refere-se ao aumento de sua condutividade elétrica quando iluminado por luz adequada. Esse efeito ocorre porque a luz excita elétrons da banda de

valência para a banda de condução, aumentando o número de portadores de carga livres disponíveis [30]. Nos materiais fotorrefrativos, que possuem um intervalo de energia relativamente grande, a presença de estados localizados fotoativos dentro do *bandgap* facilita a excitação dos portadores, permitindo que a condutividade aumente de forma significativa mesmo com iluminação moderada. Esse fenômeno é fundamental para o funcionamento de hologramas fotorrefrativos, pois a movimentação de portadores de carga induz variações no índice de refração do material, possibilitando o registro e a reconstrução de imagens em tempo quase real.

2.3 Efeito Eletro-Óptico

O efeito eletro-óptico ocorre em determinados cristais devido à variação do tensor de permissividade dielétrica $\Delta\epsilon_{ij}$ quando um campo elétrico é aplicado. Nos cristais fotorrefrativos, esse campo elétrico é gerado internamente pelos portadores de carga, que são excitados pela incidência de feixes de luz coerente. O efeito eletro-óptico é frequentemente descrito em termos de tensor de impermeabilidade óptica, $\Delta\eta_{ij}$, cuja variação pode ser expressa como:

$$\Delta\eta_{ij} = \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = r_{ijk}E_k + s_{ijkm}E_kE_m \quad (1)$$

onde E_k e E_m representam as componentes do campo elétrico aplicado, r_{ijk} é o coeficiente eletro-óptico linear (efeito Pockels) e s_{ijkm} é o coeficiente eletro-óptico quadrático (efeito Kerr) [31].

A mudança local do índice de refração causada pelo campo elétrico espacial (E_{sc}) nos cristais fotorrefrativos é descrita, no caso linear, por:

$$n_1 = -\frac{n^3}{2}r_{eff}E_{sc} \quad (2)$$

onde n é o índice de refração ordinário e r_{eff} é o coeficiente eletro-óptico efetivo do cristal. O campo elétrico espacial E_{sc} é gerado pela distribuição espacial de cargas, formada pela dinâmica de geração, difusão e recombinação de portadores livres (elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência), que podem se mover também devido a efeitos fotovoltaicos, comuns em cristais como LiNbO_3 , LiTaO_3 e $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ [2,4,6].

A incidência de um padrão de intensidade luminosa modula espacialmente a geração de portadores, criando uma distribuição de cargas periódica no interior do cristal. Esse padrão de cargas estabelece o campo espacial E_{sc} , que, via efeito eletro-óptico, induz modulação correspondente no índice de refração. Dessa forma, o cristal grava uma grade de difração tridimensional, que constitui o holograma fotorrefrativo.

Quando a espessura d do cristal é muito maior que o período da grade gravada, observa-se difração eficiente, cuja intensidade é dada por:

$$\eta = \left(\frac{\pi n_1 d}{\lambda \cos \theta}\right)^2 \quad (3)$$

onde λ é o comprimento de onda da luz e θ é o ângulo interno do feixe difratado [17, 32, 33]. A eficiência de difração $\eta(t)$ pode ser monitorada experimentalmente durante o apagamento da grade, feito com luz uniforme que elimina o campo espacial ($E_{sc} \rightarrow 0$). Nesse processo, a evolução temporal de η reflete o equilíbrio dinâmico entre geração, difusão e recombinação dos portadores dentro do cristal [34, 35].

2.4 Migração de Portadores de Cargas

Independentemente do modelo teórico adotado para descrever o efeito fotorrefrativo, o mecanismo fundamental de transporte dos portadores de carga permanece o mesmo. A incidência de luz no material excita elétrons e/ou buracos, que podem migrar no interior do cristal por três processos principais: difusão, devido a gradientes de concentração de portadores; arraste (*drift*) [17], causado pela ação de um campo elétrico aplicado ou interno; e o efeito fotovoltaico, no qual a própria absorção da luz gera uma corrente elétrica no material.

2.4.1 Difusão

O processo de foto-excitação gera um acúmulo de cargas em regiões específicas do cristal. Para restabelecer as condições de equilíbrio, os portadores de carga podem se mover espontaneamente mesmo na ausência de um campo elétrico externo. Esse mecanismo é conhecido como difusão e decorre do gradiente espacial de concentração de portadores no material [36].

A densidade de corrente de difusão pode ser escrita como:

$$\vec{j}_{dif} = -qD_n \vec{\nabla}n + qD_p \vec{\nabla}p \quad (4)$$

onde n e p representam, respectivamente, as densidades de elétrons e buracos.

Os coeficientes de difusão dos portadores, D_n e D_p , estão relacionados às mobilidades μ_n e μ_p por meio da relação:

$$D_n = \frac{\mu_n k_B T}{q} \quad (5)$$

$$D_p = \frac{\mu_p k_B T}{q} \quad (6)$$

onde q é a carga elétrica, k_B é a constante de Boltzman, T é a temperatura.

Esse mecanismo é particularmente importante em cristais fotorrefrativos iluminados de forma não uniforme, já que o contraste de intensidade luminosa gera regiões com diferentes densidades de portadores, impulsionando o processo de difusão.

2.4.2 Arraste

Em materiais semicondutores, quando os portadores de carga são excitados para as bandas de condução e/ou valência, eles apresentam um movimento desordenado devido à agitação térmica. Esse movimento é aleatório, de modo que, na ausência de campo elétrico externo, a corrente elétrica média no material é nula. Entretanto, quando se aplica um campo elétrico $\vec{E}$, os portadores sofrem a ação da força elétrica, o que gera um movimento ordenado adicional, conhecido como corrente de arraste (ou drift) [36].

A densidade de corrente de arraste é dada por:

$$\vec{j}_{arraste} = \sigma \vec{E} \quad (7)$$

onde a condutividade elétrica σ pode ser expressa como:

$$\sigma = q(\mu_n n + \mu_p p) \quad (8)$$

Aqui, n e p são as densidades de elétrons e buracos, respectivamente, μ_n e μ_p são as mobilidades de elétrons e buracos, q é a carga elementar, e $\vec{E}$ é o campo elétrico aplicado [36].

2.4.3 Efeito Fotovoltaico

O efeito fotovoltaico, de forma geral, corresponde à conversão direta da energia luminosa em energia elétrica, sendo o princípio de funcionamento das células solares [37]. No entanto, em materiais fotorrefrativos, esse termo está associado à geração de uma corrente fotoinduzida mesmo na ausência de campo elétrico externo, devido à assimetria estrutural do cristal, que pode dar origem a uma corrente líquida de portadores sob iluminação não uniforme [38].

Entretanto, o cristal de óxido de titânio e bismuto ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$), investigado neste trabalho, não apresenta efeito fotovoltaico significativo. Dessa forma, o transporte de portadores de carga nesse material ocorre predominantemente pelos mecanismos de difusão e arraste, podendo o termo fotovoltaico ser desprezado na descrição do modelo.

2.5 Modelo de Transporte de Bandas

Quando um material fotocondutor é iluminado com luz de comprimento de onda adequado, ocorre a excitação de portadores de carga a partir de centros fotoativos presentes no interior do cristal. Esses portadores excitados podem migrar para regiões escuras do material, onde tendem a se recombinar [31]. A recombinação pode ocorrer por diferentes mecanismos: dentro da banda proibida do material, na banda de condução (no caso dos elétrons) ou na banda de valência (no caso dos buracos).

Uma vez nos estados estendidos, esses portadores podem se movimentar por diferentes processos: sob a ação de um campo elétrico externo (arraste), por difusão térmica ou ainda pelo

efeito fotovoltaico intrínseco do material. Após esse deslocamento, eles podem se recombinar em um centro fotoativo vazio, sendo novamente excitados pela luz incidente, de modo que o ciclo se repete continuamente.

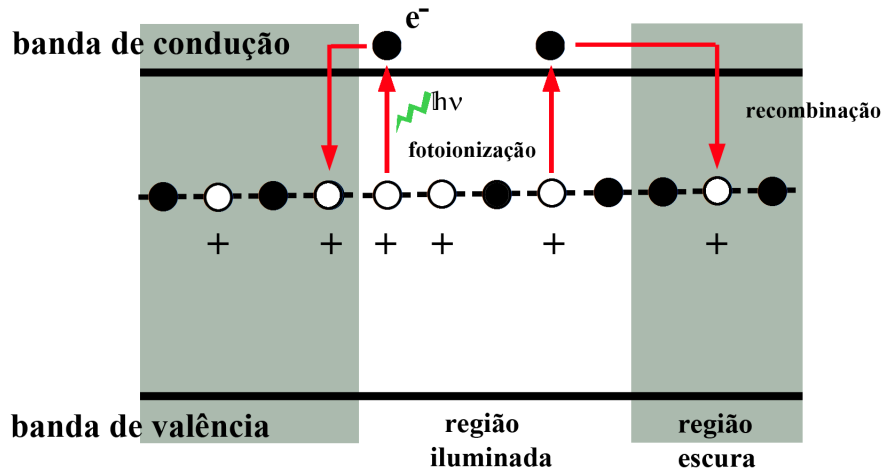
Considerando um material que contenha centros doadores (fotoativos) com densidade N_D , sob iluminação, a dinâmica dos portadores pode ser descrita pela equação de continuidade para os elétrons livres na banda de condução, escrita em função dessa densidade N_D [39].

2.5.1 Modelo de um Centro Fotoativo

Considerando o modelo de um centro fotoativo, supõe-se que o material fotorrefrativo contém estados localizados, originados de impurezas ou defeitos na síntese do cristal. Esses estados funcionam como armadilhas profundas ou rasas, de sinais opostos, para os portadores de carga no material [36].

A figura 6 ilustra o modelo de um centro em um diagrama de bandas de energia, representando um material fotorrefrativo iluminado por franjas claras e escuras de um padrão de luz não uniforme, obtido pela interferência de dois feixes de luz coerente. Nesse modelo, os elétrons são excitados do nível doador e se recombinam em centros aceitadores.

Figura 6: Diagrama de bandas do modelo de um centro de transporte de cargas.



Fonte: [39]

Para esse modelo, é necessário postular um sistema de centros na banda proibida, de onde os portadores de carga podem ser excitados para a banda de condução ou valência, propagarem-se e serem capturados pelos centros aceitadores. Supondo que o centro profundo seja doador, com concentração total N_D , parcialmente ionizado, a concentração de centros ionizados será N_D^+ . O transporte monopolar de elétrons terá concentração N , considerando apenas o tipo de portador predominante [39].

As cargas e o campo elétrico de cargas espaciais gerados no cristal são descritos pelas seguintes equações:

$$\frac{\partial N(x, t)}{\partial t} = G - R - \frac{1}{e} \nabla \cdot \vec{j} \quad (9)$$

$$\frac{\partial N_D^+(x, t)}{\partial t} = G - R \quad (10)$$

$$G = (N_D - N_D^+(x, t)) \left(\frac{SI}{hv} + \beta \right) \quad (11)$$

$$R = \gamma N_D^+ N \quad (12)$$

$$\vec{j} = e\mu N E_{(x,t)} + eD \nabla N \quad (13)$$

$$\nabla \cdot (\epsilon_0 \epsilon E) = e(N_D^+ - N - N_A^-) \quad (14)$$

As equações (9) e (10) representam a conservação de carga, onde:

- $N(x, t)$: concentração de elétrons na banda de condução
- G : taxa de geração de portadores excitados a partir do estado localizado
- R : taxa de recombinação
- N_D^+ : concentração de centros doadores positivos, surgindo quando um elétron deixa um centro doador
- $\vec{j}$: densidade de corrente na banda de condução
- e : carga elementar

As equações (11) e (12) descrevem geração e recombinação dos fotoelétrons, onde:

- S : seção de choque
- β : constante de excitação térmica, dependente da temperatura
- γ : constante de recombinação, determinando a taxa R

A equação (13) descreve a corrente de portadores em termos de arraste (primeiro termo) e difusão (segundo termo).

A equação (14) mostra a relação entre a densidade de carga e o campo elétrico de cargas espaciais, de acordo com a lei de Gauss.

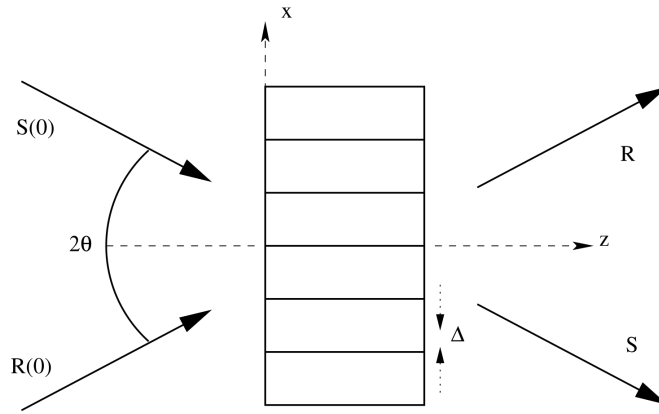
2.6 Gravação e Apagamento Holográfico em Materiais Fotorrefrativos

Na gravação de um holograma fotorrefrativo, é necessário incidir sobre o material um padrão luminoso não uniforme, ou seja, um padrão de interferência formado por dois feixes de luz coerentes [21]. Na figura 7 estão representados os dois feixes coerentes que incidem simetricamente sobre o meio ativo, produzindo um padrão de interferência com período

$$\Lambda = \frac{2\pi}{K}, \quad K = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}, \quad (15)$$

onde K é o módulo do vetor do holograma $\vec{K}$, λ é o comprimento de onda da luz de gravação, e 2θ é o ângulo formado entre os dois feixes [17].

Figura 7: Feixes coerentes incidindo sobre um material fotorrefrativo.



Fonte: Autor.

Os campos ópticos incidentes são definidos como

$$\vec{S}(0) = \vec{S}_0 e^{i(\vec{K}_S \cdot \vec{x} + \phi_S - \omega t)}, \quad \vec{R}(0) = \vec{R}_0 e^{i(\vec{K}_R \cdot \vec{x} + \phi_R - \omega t)}, \quad (16)$$

correspondendo, respectivamente, aos feixes sinal e referência *incidentes* no cristal. Após a interação com a rede fotorrefrativa, os feixes *emergentes* do cristal são denotados por $\vec{S}$ e $\vec{R}$.

Durante a leitura holográfica, o feixe sinal incidente $\vec{S}(0)$ gera um feixe sinal transmitido $\vec{S}$ e, devido à difração pela rede registrada, um feixe referência emergente $\vec{R}$.

Materiais fotorrefrativos apresentam a capacidade de converter padrões ópticos espacialmente não uniformes em modulações do índice de refração, devido à combinação entre fotocondutividade e efeito eletro-óptico linear (efeito Pockels). Quando o material é iluminado, portadores de carga (elétrons e buracos) podem ser excitados a partir de centros doadores presentes no band gap, migrando no interior do meio por difusão e deriva. Essa redistribuição espacial de cargas origina um campo elétrico interno, denominado campo elétrico de carga espacial E_{sc} , responsável pela modulação do índice de refração do material [40].

A variação do índice de refração induzida pelo campo de carga espacial é descrita pelo efeito Pockels,

$$\Delta n = -\frac{n^3}{2} r_{\text{eff}} E_{sc}, \quad (17)$$

onde n é o índice de refração do material e r_{eff} é o coeficiente eletro-óptico efetivo. A modulação periódica de Δn caracteriza uma rede holográfica de fase capaz de difratar a luz incidente. A eficiência de difração associada a essa rede é dada por

$$\eta = \sin^2 \left(\frac{\pi d \Delta n}{\lambda \cos \theta} \right), \quad (18)$$

onde d é a espessura da amostra, λ é o comprimento de onda da luz utilizada e 2θ é o ângulo entre os feixes interferentes. Para $\eta \ll 1$, obtém-se a aproximação

$$\eta \approx \left| \frac{\pi d n^3 r_{\text{eff}}}{2 \lambda \cos \theta} E_{sc} \right|^2 \equiv \eta_0 |E_{sc}|^2. \quad (19)$$

onde

$$\eta_0 = \left| \frac{\pi d n^3 r_{\text{eff}}}{2 \lambda \cos \theta} \right|^2. \quad (20)$$

Assim, a eficiência de difração é diretamente proporcional ao quadrado do módulo do campo de carga espacial, evidenciando a importância de compreender os mecanismos físicos responsáveis pela sua formação.

2.7 Campo Elétrico de Carga Espacial e Competição Elétron–Buraco

O campo elétrico de carga espacial pode ser descrito, no regime estacionário, por modelos teóricos baseados na dinâmica de centros doadores fotoativos. No modelo de um centro, o campo E_{sc} é dado por

$$E_{sc} = \pm i m \frac{E_D \pm i E_0}{1 + \frac{E_D \pm i E_0}{E_q}}, \quad (21)$$

onde m é a visibilidade das franjas de interferência e E_0 é o campo elétrico externo aplicado. O sinal positivo ou negativo depende de o centro doador estar associado a buracos ou elétrons, respectivamente. O campo de difusão é definido como

$$E_D = \frac{K k_B T}{e}, \quad (22)$$

e o campo de saturação do centro doador é dado por

$$E_q = \frac{e(N_D)_{\text{eff}}}{K \varepsilon \varepsilon_0}, \quad (23)$$

onde $(N_D)_{\text{eff}}$ é a concentração efetiva de armadilhas.

Quando centros doadores de elétrons e de buracos coexistem no material, redes holográficas distintas podem ser registradas simultaneamente. A eficiência de difração total é então dada pela soma coerente dos campos de carga espacial associados a cada rede,

$$\eta = \eta_0 |E_{sc1} + E_{sc2} + \cdots + E_{scN}|^2. \quad (24)$$

Essa situação caracteriza o fenômeno de *competição elétron–buraco*, no qual diferenças de fase entre as redes podem levar a interferência construtiva ou destrutiva durante a difração.

2.8 Apagamento Holográfico

Durante o apagamento holográfico por iluminação uniforme, o campo de carga espacial decai exponencialmente,

$$E_{sc}(t) = Ae^{-t/\tau_{sc}} e^{i\phi_i}, \quad (25)$$

onde τ_{sc} é o tempo característico de apagamento. A eficiência de difração evolui segundo

$$\eta(t) = \eta_0 e^{-2t/\tau_{sc}}. \quad (26)$$

No caso de múltiplas redes holográficas, a eficiência durante o apagamento é descrita por

$$\eta(t) = \left| \sum_{i=1}^N A_i e^{-t/\tau_i} e^{i\phi_i} \right|^2, \quad (27)$$

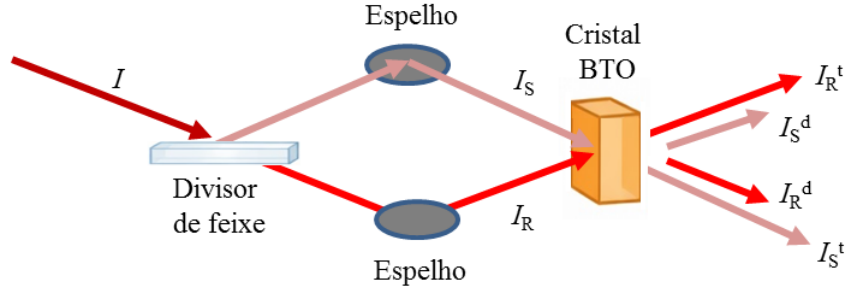
onde A_i , τ_i e ϕ_i são, respectivamente, a amplitude, o tempo característico de apagamento e a fase da i -ésima rede fotorrefrativa registrada. Estudos teóricos baseados nas Eqs. (19) e (27), combinados com investigações experimentais, permitem caracterizar o material e os mecanismos de competição elétron–buraco envolvidos.

2.9 Aplicação ao Cristal $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

Dentre os materiais fotorrefrativos, destaca-se o cristal sillenita $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO), capaz de funcionar como uma rede holográfica de fase em tempo real sob iluminação não uniforme. Dependendo da dopagem e de processos de pré-iluminação, o BTO pode apresentar competição elétron–buraco em seu band gap, fenômeno amplamente explorado em aplicações fotônicas e em técnicas de caracterização de materiais.

Investiga-se a competição elétron–buraco induzida em um cristal de BTO dopado ou não por meio de pré-iluminação em 532 nm, seguida da gravação de redes fotorrefrativas, por exemplo em 639,7 nm ou 1064 nm. A análise é realizada a partir da eficiência de difração e do tempo de apagamento holográfico.

Figura 8: Intensidades dos Feixes coerentes incidindo sobre um material fotorrefrativo. *D.F.*: Divisor de feixe; I_S : Intensidade incidente do feixe sinal; I_R : Intensidade incidente do feixe referência; I_S^d e I_R^d : Intensidade dos feixes emergentes difratados dos feixes sinal e referência; I_S^t e I_R^t : Intensidade dos feixes emergentes transmitidos dos feixes sinal e referência.



Fonte: Autor.

O feixe sinal é comumente denominado, na literatura, como feixe fraco, enquanto o feixe de referência corresponde ao feixe forte. Essa distinção é comum quando se utiliza uma lâmina de vidro comum como divisor de feixe, para a qual a razão entre as intensidades refletida e transmitida é da ordem de $R/T \sim 1/20$.

A eficiência de difração é então definida exclusivamente a partir das intensidades dos feixes de saída,

$$\eta = \frac{I_S^d}{I_S}, \quad (28)$$

Mas de acordo com a figura 8, I_S é a intensidade do feixe sinal incidente, então

$$I_S = I_S^d + I_S^t \quad (29)$$

Logo a eficiência de difração é

$$\eta = \frac{I_S^d}{I_S^d + I_S^t}, \quad (30)$$

onde I_S^d é a intensidade do feixe sinal emergente difratado e I_S^t é a intensidade do feixe sinal emergente transmitido.

Como a intensidade total do feixe sinal I_S é constante, implica que η é diretamente proporcional à intensidade do feixe difratado, isto é,

$$\eta \propto I_S^d. \quad (31)$$

2.10 Geração e Recombinação de Portadores Livres

O padrão de intensidade de luz modulado espacialmente gera uma modulação correspondente nas taxas de geração e recombinação de portadores livres, elétrons, buracos ou ambos,

fenômeno conhecido como competição elétron-buraco no interior do material [34].

A competição elétron-buraco pode existir de forma intrínseca no cristal ou ser induzida por um processo de pré-iluminação, que excita portadores no material e gera concentrações de centros doadores de elétrons e de buracos que competem entre si. Através da técnica de gravação holográfica, é possível caracterizar o material e investigar a natureza quântica dessa competição entre portadores de sinais opostos [34, 39].

O holograma gravado no material persiste enquanto o padrão de franjas estiver presente. Uma vez retirado o padrão, o holograma pode ser apagado por luz uniforme ou por relaxamento no escuro. O tempo de apagamento depende das características do material e pode variar de microssegundos até décadas, sendo um parâmetro crítico para determinar o tipo de aplicação do meio.

Os cristais de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ possuem propriedades fotorrefrativas, sendo simultaneamente fotocondutores e eletro-ópticos. Essa combinação permite a gravação de grades de difração holográficas (hologramas de fase) mediante a modulação espacial do índice de refração imposta pelo padrão de luz não uniforme.

O estudo da competição elétron-buraco será realizado através da análise da eficiência de difração dos sinais difratados pelo holograma gravado. Os hologramas serão gravados e apagados utilizando um arranjo experimental interferométrico em configuração de acoplamento de dois feixes coerentes. Espera-se que os sinais difratados apresentem assinaturas características da competição elétron-buraco, incluindo diferenças de fase associadas aos portadores de carga de sinais opostos [34].

O arranjo experimental é montado de modo que os mesmos feixes que gravam o holograma também sejam difratados por ele, permitindo a coleta das informações essenciais sobre a competição de portadores e as propriedades do cristal.

2.11 Fundamentação Teórica do Método de Tauc

2.11.1 Regra de Ouro de Fermi

A descrição da absorção óptica em semicondutores e óxidos baseia-se na teoria de perturbações dependente do tempo, conforme apresentada por Sakurai [41] e por Cohen-Tannoudji *et al.* [42]. Uma discussão moderna aplicada ao problema da determinação do bandgap pode ser encontrada em Zanatta [43]. Considerando um elétron inicialmente em um estado $|i\rangle$, na banda de valência, e um estado final $|f\rangle$, na banda de condução, a probabilidade de transição por unidade de tempo induzida pelo campo eletromagnético é dada pela Regra de Ouro de Fermi:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H' | i \rangle|^2 \rho(E_f), \quad (32)$$

onde H' representa a interação elétron-luz tratada como perturbação e $\rho(E_f)$ é a densidade de estados finais disponíveis na energia E_f .

O termo oscilatório da solução de primeira ordem converge, no limite de tempos longos,

$$\frac{\sin^2 [(\omega_{fi} - \omega)t/2]}{[(\omega_{fi} - \omega)/2]^2} \rightarrow 2\pi t \delta(E_f - E_i - h\nu),$$

de modo que apenas transições que satisfaçam a conservação de energia

$$E_f = E_i + h\nu \quad (33)$$

contribuem para o processo óptico.

O coeficiente de absorção $\alpha(h\nu)$ é proporcional à taxa de transição por fóton incidente, resultando em:

$$\alpha(h\nu) \propto \frac{|\langle f | H' | i \rangle|^2 \rho(E_f)}{h\nu}. \quad (34)$$

2.12 Transições Ópticas Diretas

2.12.1 Conservação de Momento

Em materiais de *gap direto*, o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução ocorrem no mesmo vetor de onda $\mathbf{k}$. Como o momento do fóton é muito pequeno comparado ao momento cristalino eletrônico, a conservação de momento é automaticamente satisfeita:

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i. \quad (35)$$

2.12.2 Densidade Conjunta de Estados e Forma de Tauc Direta

Próximo à borda das bandas, a dispersão pode ser aproximada por uma relação parabólica:

$$E_c(k) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r}, \quad (36)$$

em que m_r é a massa reduzida do elétron. Nessa aproximação, a densidade conjunta de estados para transições verticais é proporcional a:

$$J_{\text{dir}}(h\nu) \propto \sqrt{h\nu - E_g}. \quad (37)$$

Substituindo em (34), obtém-se:

$$\alpha(h\nu) \propto \frac{\sqrt{h\nu - E_g}}{h\nu}. \quad (38)$$

Multiplicando ambos os lados por $h\nu$ e elevando ao quadrado:

$$(\alpha h\nu)^2 \propto h\nu - E_g. \quad (39)$$

Esta é a forma de Tauc para transições diretas permitidas, conforme originalmente proposta por Tauc [44].

2.13 Transições Ópticas Indiretas

2.13.1 Conservação de Momento Assistida por Fônons

Em materiais de *gap indireto*, o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução ocorrem em valores distintos de k . Como o fóton não fornece momento cristalino suficiente, a transição só é possível mediante absorção ou emissão de um fônon:

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}_{\text{ph}}. \quad (40)$$

2.13.2 Conservação de Energia

A energia do fônon entra na conservação de energia do processo:

$$h\nu = E_g + E_k + \hbar\omega_{\text{ph}} \quad (\text{absorção de fônon}), \quad (41)$$

$$h\nu = E_g + E_k - \hbar\omega_{\text{ph}} \quad (\text{emissão de fônon}). \quad (42)$$

2.13.3 Densidade Conjunta e Forma de Tauc Indireta

A densidade conjunta de estados para uma transição não vertical envolve o produto das densidades de estados da banda de valência e da banda de condução, resultando em:

$$J_{\text{ind}}(h\nu) \propto (h\nu - E_g \pm \hbar\omega_{\text{ph}})^2. \quad (43)$$

Substituindo em (34), obtém-se:

$$\alpha(h\nu) \propto \frac{(h\nu - E_g \pm \hbar\omega_{\text{ph}})^2}{h\nu}. \quad (44)$$

A forma de Tauc correspondente é:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} \propto h\nu - E_g \pm \hbar\omega_{\text{ph}}. \quad (45)$$

2.14 Critério Experimental para Identificação das Transições

A determinação experimental do tipo de transição é feita comparando-se as duas relações de Tauc:

- Uma região linear bem definida em $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ indica transição direta.

- Uma região linear em $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ indica transição indireta com participação de fônons.
- Em materiais desordenados, dopados ou complexos, ambas as contribuições podem co-existir, sendo necessária análise comparativa das duas abordagens, como discutido por Mott e Davis [45].

A distinção correta entre transições diretas e indiretas é fundamental para a determinação precisa do *band gap* óptico e será utilizada na seção seguinte para discutir qual modelo é mais consistente com o material estudado.

2.15 Determinação do *bandgap* Óptico

A interação entre fótons e semicondutores pode promover transições eletrônicas entre a banda de valência e a banda de condução. A probabilidade de tais transições está diretamente relacionada ao coeficiente de absorção α , que por sua vez depende da energia do fóton incidente ($h\nu$) [46].

O método de Tauc, desenvolvido originalmente por Tauc e posteriormente expandido por Davis e Mott, estabelece que, nas proximidades da borda de absorção, a relação entre α e $h\nu$ pode ser expressa como [47]:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g), \quad (46)$$

onde:

- α é o coeficiente de absorção óptica,
- h é a constante de Planck,
- ν é a frequência da radiação incidente,
- A é uma constante característica do material,
- E_g é a energia do *bandgap* óptico,
- n é o expoente de Tauc, que depende da natureza da transição eletrônica.

O valor de n descreve o tipo de transição eletrônica permitida no material, conforme a Tabela 1

Tabela 1: Valores do expoente de Tauc e a natureza da transição eletrônica.

Valor de n	Tipo de transição eletrônica
1/2	Transição direta permitida
3/2	Transição direta proibida
2	Transição indireta permitida
3	Transição indireta proibida

A Equação 46 mostra que o gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ em função de $h\nu$ deve apresentar uma região aproximadamente linear próxima à borda de absorção. A extrapolação dessa região até o eixo da energia ($h\nu$) fornece uma estimativa para o valor de E_g [48].

2.16 Cálculo da Energia de Gap Óptico

A energia de gap (E_g) de um semiconductor pode ser estimada a partir do comprimento de onda λ correspondente ao limiar de absorção óptica do material. A relação fundamental entre energia e frequência é dada pela equação de Planck [49]:

$$E = h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = \frac{hc}{\lambda} \quad (47)$$

Substituindo os valores fundamentais das constantes:

- $c = 2.998 \times 10^8$ m/s (velocidade da luz),
- $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J · s (constante de Planck),
- $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19}$ J,
- $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9}$ m,

temos:

$$E = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}}{\lambda} \quad (48)$$

Efetuada a multiplicação numérica:

$$E = \frac{19.86 \times 10^{-26} \text{ J} \cdot \text{m}}{\lambda} \quad (49)$$

Para expressar a energia em elétron-volts (eV) e o comprimento de onda em nanômetros (nm), convertemos as unidades:

$$E = \frac{19.86 \times 10^{-26} \text{ J} \cdot \text{m}}{\lambda} \cdot \frac{1 \text{ eV}}{1.602 \times 10^{-19} \text{ J}} \cdot \frac{1 \text{ nm}}{1 \times 10^{-9} \text{ m}} \quad (50)$$

Simplificando os fatores numéricos, obtém-se a relação prática:

$$E = \frac{1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{\lambda}. \quad (51)$$

Assim, o valor da energia pode ser facilmente determinado a partir do comprimento de onda de absorção do material.

2.17 Lei de Beer-Lambert e Coeficiente de Absorção Óptica

A absorção da luz em um material segue a Lei de Beer-Lambert [50]:

$$I = I_0 e^{-\alpha l}, \quad (52)$$

onde I é a intensidade transmitida, I_0 é a intensidade incidente, α é o coeficiente de absorção óptica e l é a espessura da amostra.

Dividindo ambos os lados por I_0 :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha l}. \quad (53)$$

Aplicando logaritmo decimal:

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \log(e^{-\alpha l}). \quad (54)$$

Como $\log(e^x) = x \cdot \log(e)$, obtemos:

$$-\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\alpha l \cdot \log(e). \quad (55)$$

Definindo a absorbância A como:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right), \quad (56)$$

segue que:

$$A = \alpha l \cdot \log(e). \quad (57)$$

Considerando que $\log(e) \approx 0.4343$, reescrevemos:

$$A = 0.4343 \alpha l. \quad (58)$$

Portanto, o coeficiente de absorção é:

$$\alpha = \frac{1}{0.4343} \cdot \frac{A}{l}, \quad (59)$$

ou, de forma aproximada:

$$\alpha = 2.302 \cdot \frac{A}{l}. \quad (60)$$

Essa expressão relaciona a absorbância experimental com o coeficiente de absorção óptica, grandeza fundamental para o cálculo do gap por meio do método de Tauc.

Este método é amplamente utilizado porque permite identificar não apenas o valor do *band-gap*, mas também a natureza da transição eletrônica predominante. No entanto, deve-se ter cautela, pois fatores como defeitos estruturais, desordem cristalina e a presença de estados localizados podem introduzir desvios da linearidade ideal, influenciando a estimativa de E_g .

3 MATERIAIS E MÉTODOS

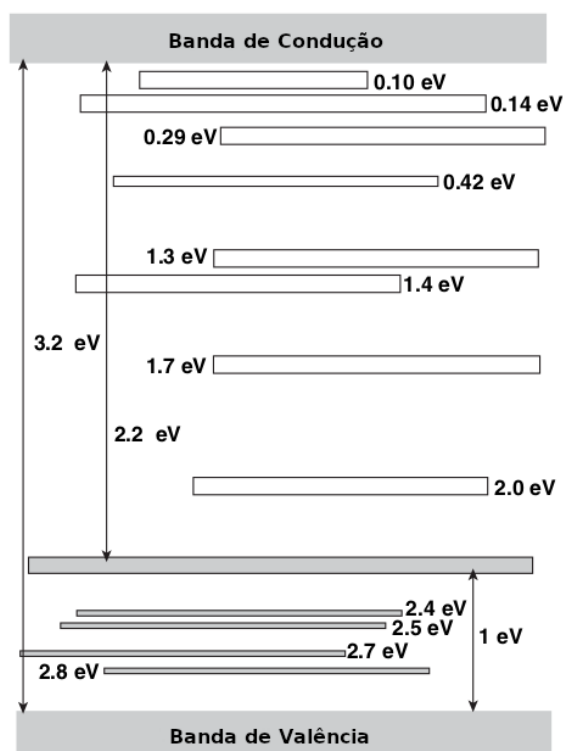
3.1 Óxido de Titânio Bismuto

Neste trabalho foram utilizadas duas amostras: um cristal de BTO puro e outro dopado com zircônio (BTO:Zr), ambos fornecidos pelo Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás. O BTO dopado, portanto, fornece uma base comparativa importante em relação ao cristal não dopado.

A Figura 9 esquematiza alguns estados localizados relevantes na faixa proibida do BTO não dopado, segundo [17], destacando o nível de 0,42 eV (responsável pelo foto-cromismo) e os níveis de 0,10, 0,14 e 0,29 eV, posicionados arbitrariamente próximos à banda de condução (CB).

De forma geral, esses níveis de energia situados entre as bandas de valência e condução são cruciais, pois influenciam as propriedades eletrônicas do material, como a mobilidade, e desempenham papel fundamental na captura e liberação de portadores de carga durante o processo de gravação holográfica.

Figura 9: Níveis de energia na banda proibida (*bandgap*) do cristal de Óxido de Titânio Bismuto (BTO).



Fonte: [17]

Apesar do grande interesse prático nas sillenitas e do elevado número de publicações sobre esses materiais, sua natureza fundamental ainda é pouco compreendida e continua sendo objeto

de pesquisa ativa.

Assim, o modelo de estados localizados na faixa proibida da figura 9 bem como a natureza da maioria dos centros fotoativos envolvidos deve ser considerado apenas uma representação provisória, sujeita a revisões futuras [17].

3.2 Medidas Espectroscópicas

Foram realizadas medidas de absorção óptica nas amostras utilizando dois equipamentos: um espectrofotômetro PerkinElmer Lambda 1050 e um espectrofotômetro portátil HR2000 (Ocean Optics). Essas medidas possibilitaram a determinação do *bandgap* das amostras por meio do método de Tauc, fornecendo informações relevantes sobre os níveis de energia envolvidos na excitação de portadores e, conseqüentemente, sobre a resposta fotorrefrativa do material.

3.3 Aparato Experimental Holográfico Fotorrefrativo

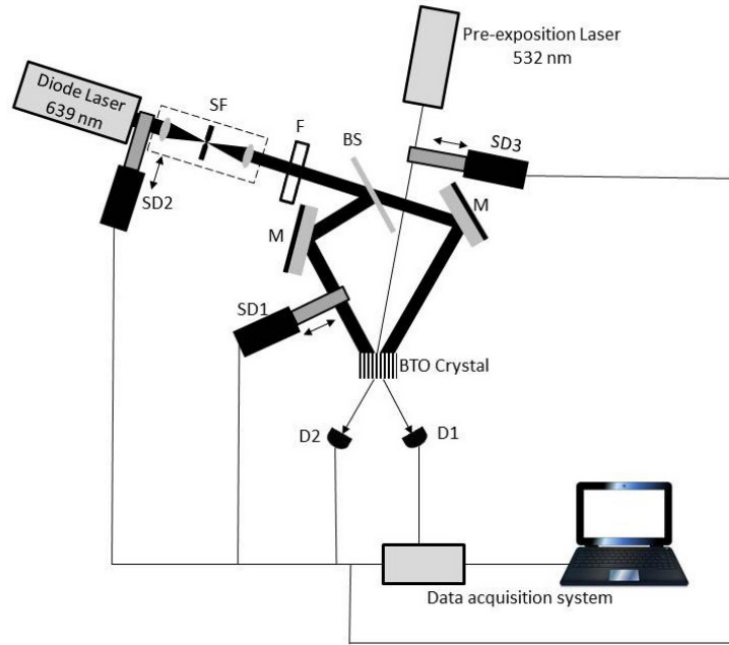
O arranjo experimental consistiu em uma configuração interferométrica de acoplamento de dois feixes coerentes. Nessa geometria, dois feixes espacialmente filtrados e polarizados, um forte e outro fraco (razão de intensidades $\sim 1/20$), incidem sobre a amostra formando um padrão de franjas de interferência. O período Λ da grade holográfica gerada foi dada na equação 15.

O padrão de intensidade não uniforme gerado no interior do cristal modula a taxa de geração e recombinação de portadores de carga. A redistribuição espacial desses portadores dá origem a um campo elétrico espacial (E_{sc}), que, pelo efeito eletro-óptico, produz uma modulação do índice de refração Δn . Essa modulação constitui o holograma fotorrefrativo.

3.4 Gravação Holográfica Fotorrefrativa

Os hologramas fotorrefrativos foram gravados utilizando lasers com comprimentos de onda de 639 nm e 1064 nm. Em ambos os casos, a amostra pôde ser estudada sob duas condições: sem pré-iluminação e após pré-iluminação uniforme com laser verde (532 nm). A pré-iluminação promove a geração inicial de buracos, de modo que elétrons e buracos coexistam no cristal, estabelecendo condições adequadas para a observação da competição elétron-buraco.

Figura 10: Aparato experimental para gravar holograma fotorrefrativo. FE (SF): filtro espacial; F: filtro neutro; O1 (SD1), O2 (SD2) e O3 (SD3): bloqueadores de feixes; E (M): espelho; DF (BS): divisor de feixe e D1 e D2: detectores.



Fonte: [39]

3.5 Aquisição de Dados

Os sinais difratados foram monitorados atrás da amostra e medidos por meio de um fotodetector de silício rápido (resposta em milissegundos), conectado a um sistema de aquisição baseado em osciloscópio e computador. As medidas foram realizadas em mesa óptica Newport RS 2000 TM com sistema antivibração, garantindo a estabilidade e a reprodutibilidade dos experimentos.

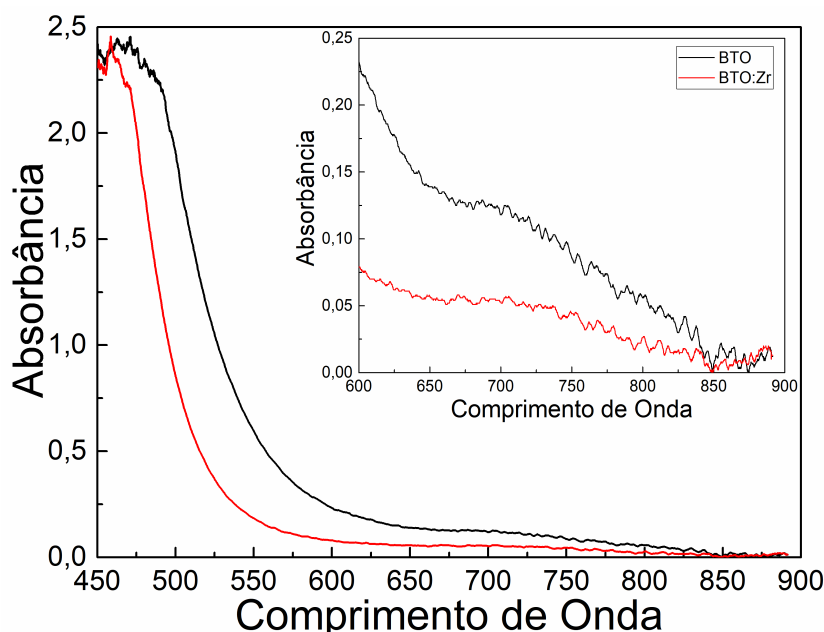
O acompanhamento da evolução temporal do feixe difratado I_S^d permitiu analisar tanto os processos de gravação quanto de apagamento holográfico, possibilitando investigar a influência da dopagem com Zr na competição elétron-buraco no interior do BTO.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Absorbância dos cristais BTO:Puro e BTO:Zr

Os espectros de absorbância para as duas amostras de BTO (uma não dopada e outra dopada com Zr) investigadas são apresentados na Figura 11.

Figura 11: Espectros de absorbância em função do comprimento de onda para duas amostras: BTO não dopada (em preto) e BTO:Zr (em vermelho).



Fonte: Autor.

As medidas espectroscópicas de absorbância óptica das amostras de BTO puro e BTO dopado com zircônio (BTO:Zr) revelam diferenças significativas em seus perfis espectrais. A Figura 11 evidencia que a curva de absorbância da amostra dopada (em vermelho) apresenta valores consistentemente inferiores aos da amostra não dopada (em preto) ao longo de todo o intervalo espectral analisado.

Observa-se também um deslocamento espectral da borda de absorção da amostra dopada para comprimentos de onda menores (*blueshift*) em relação ao BTO puro. Esse comportamento indica que a introdução do Zr altera os estados eletrônicos do cristal, modificando a largura da banda proibida (E_g) e, conseqüentemente, a energia mínima necessária para a excitação eletrônica. Tal efeito pode estar associado à modificação das transições eletrônicas ou à introdução de estados localizados próximos às bordas de banda, influenciando os mecanismos de interação luz-matéria e as propriedades ópticas do material.

O gráfico inserido (inset) apresenta uma ampliação da região do visível e do infravermelho próximo, na qual se verifica que, embora a absorbância seja baixa, existe uma contribuição residual associada a processos de absorção de menor intensidade.

Com base nos dados experimentais de absorvância óptica, será possível determinar a largura da banda proibida (E_g) das amostras por meio do método de Tauc, permitindo uma análise quantitativa das alterações eletrônicas induzidas pela dopagem com zircônio.

4.2 Método de Tauc

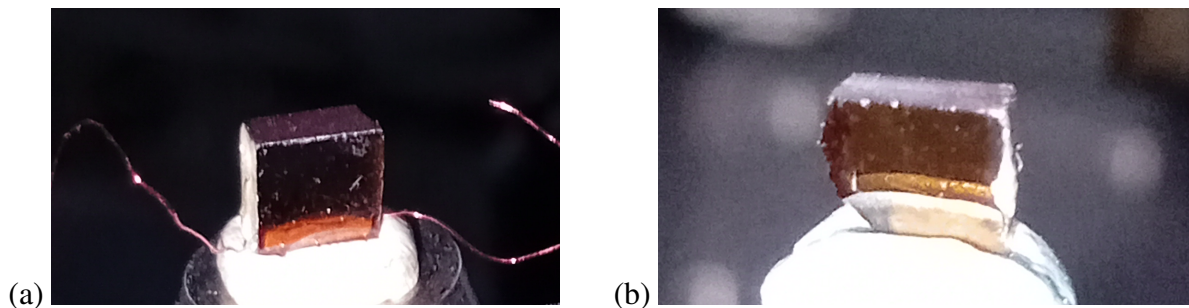
4.2.1 Análise morfológica das amostras e correlação com os resultados ópticos

A Figura 12 apresenta os cristais de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO) analisados neste trabalho: o BTO:Puro e o BTO:Zr.

Ambos pertencem à família das sillenitas e exibem a coloração amarelada típica desses materiais. Essa tonalidade está associada a processos de absorção óptica relacionados a um ombro largo observado nos espectros de absorvância na faixa de energia entre 2,3 e 3,2 eV [51].

Observa-se, entretanto, que o cristal BTO:Zr apresenta uma leve diferença de tonalidade e maior transparência óptica, o que sugere uma modificação na estrutura eletrônica induzida pela dopagem com zircônio. Esse comportamento pode estar relacionado à redução de centros de defeito e à alteração na densidade de estados eletrônicos localizados no interior da banda proibida.

Figura 12: Fotografias dos cristais analisados: (a) BTO:Puro e (b) BTO:Zr.



Fonte: Autor.

O cristal BTO:Puro apresenta dimensões de $5,32 \text{ mm} \times 4,82 \text{ mm} \times 2,62 \text{ mm}$, enquanto o BTO:Zr mede $5,03 \text{ mm} \times 6,20 \text{ mm} \times 1,36 \text{ mm}$. Diferenças na espessura e na coloração influenciam os valores experimentais de absorvância óptica obtidos, devendo ser consideradas na análise comparativa dos espectros e na determinação da energia da banda proibida por meio do método de Tauc.

4.2.2 Cálculo do coeficiente de absorção

A partir dos espectros de absorvância óptica obtidos experimentalmente, calculou-se o coeficiente de absorção α por meio da Lei de Beer–Lambert, segundo a relação:

$$\alpha = 2,303 \frac{A}{l}, \quad (61)$$

onde A representa a absorbância e l a espessura da amostra (em cm).

As espessuras utilizadas no cálculo foram:

- BTO:Puro: $l = 0,262$ cm
- BTO:Zr: $l = 0,136$ cm

Dessa forma, obtêm-se as seguintes relações entre o coeficiente de absorção e a absorbância para cada amostra:

$$\alpha_{\text{BTO:Puro}} = 8,79 A \quad (62)$$

$$\alpha_{\text{BTO:Zr}} = 16,93 A \quad (63)$$

Observa-se que, para um mesmo valor de absorbância, o cálculo do coeficiente de absorção resulta em valores distintos em função das diferentes espessuras das amostras. Esse fato deve ser levado em consideração na análise comparativa dos espectros, uma vez que a absorbância depende do caminho óptico percorrido pela luz no material.

A absorção óptica, por sua vez, está associada à estrutura eletrônica do material e aos mecanismos de transição eletrônica, sendo o coeficiente de absorção α a grandeza que quantifica esse processo de forma independente da espessura.

4.2.3 Determinação da energia de *bandgap* pelo método de Tauc

A partir do coeficiente de absorção α , construiu-se o gráfico de Tauc segundo a expressão 46, e observa-se que ele apresenta uma porção linear que obedece uma função afim $y = m \cdot x$, o que permite aplicar uma extrapolação linear na região linear do gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ em função de $h\nu$. A interseção da reta extrapolada com o eixo $h\nu$ fornece uma estimativa para a energia de gap E_g :

$$0 = A(h\nu - E_g) \Rightarrow E_g = h\nu. \quad (64)$$

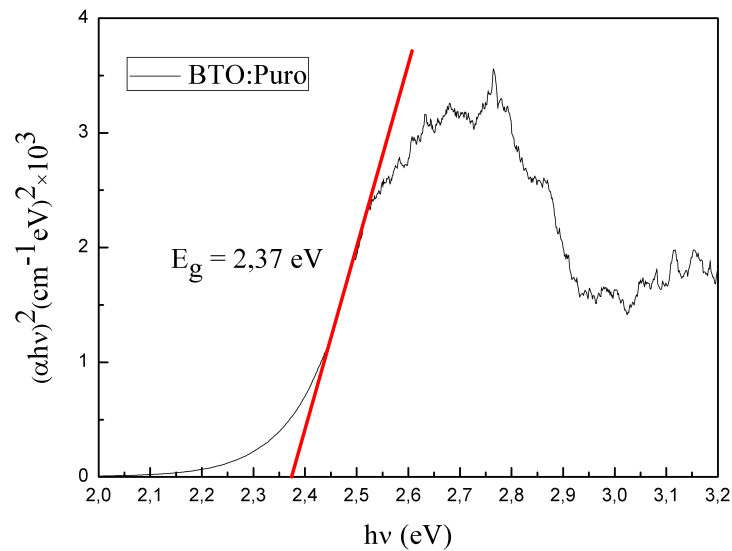
Os valores de n utilizados nessa análise variam de acordo com o tipo de transição óptica do material, por comparação iremos utilizar:

- $n = \frac{1}{2}$ para transições diretas permitidas;
- $n = 2$ para transições indiretas permitidas.

As Figuras 13 e 14 mostram as curvas de Tauc para transições diretas permitidas, ou seja, gráficos de $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia do fóton $h\nu$, para os cristais BTO:Puro e BTO:Zr, respectivamente. A partir da extrapolação linear da região de absorção, é possível estimar os valores da energia de gap (E_g) para cada material.

A Figura 13 apresenta a curva de Tauc correspondente ao cristal BTO:Puro. A extrapolação linear da região linear da curva permite determinar o valor do gap óptico associado à transição direta permitida.

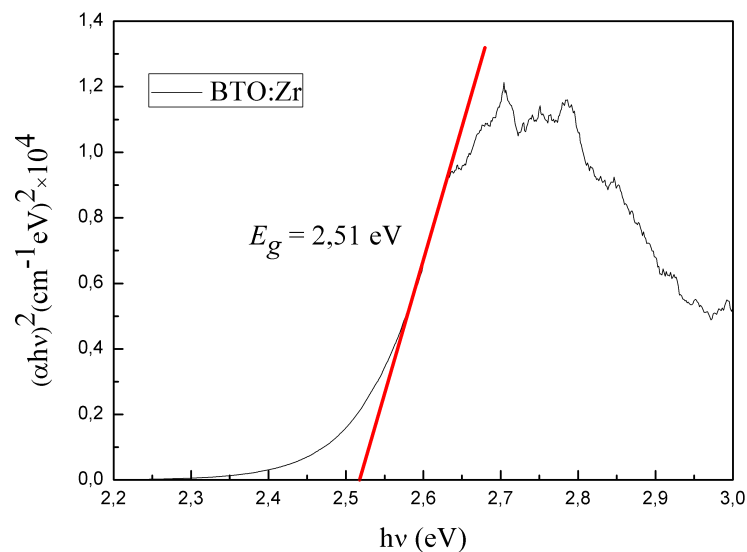
Figura 13: Curva de Tauc para transição direta permitida $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ para o cristal BTO:Puro.



Fonte: Autor.

Já a Figura 14 mostra o mesmo tipo de análise para o cristal BTO dopado com zircônio (BTO:Zr), possibilitando a comparação entre os dois materiais no que diz respeito à energia de gap associada a transições diretas.

Figura 14: Curva de Tauc para transição direta permitida $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ para o cristal BTO:Zr.



Fonte: Autor.

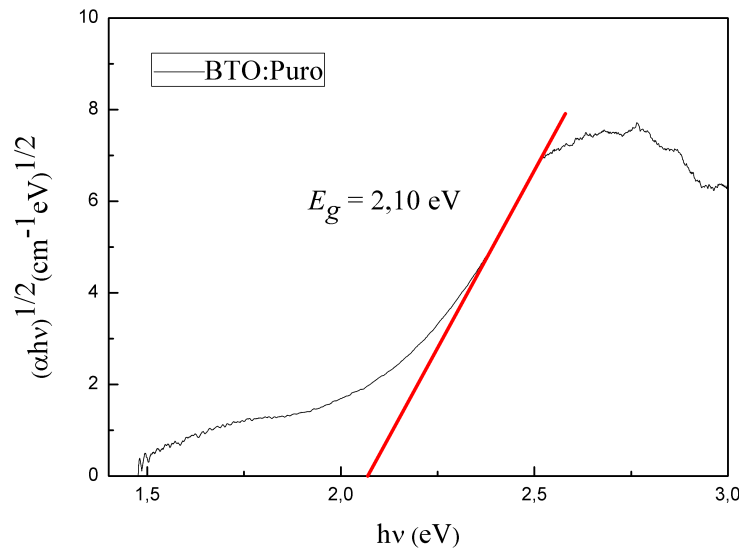
As Figuras 15 e 16, por sua vez, apresentam as curvas de Tauc para transições indiretas permitidas, ou seja, gráficos de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$. Essa análise fornece uma estimativa do gap óptico considerando a possibilidade de envolvimento de fônons no processo de transição eletrônica.

As Figuras 15 e 16 apresentam as curvas de Tauc correspondentes a transições indiretas permitidas, isto é, gráficos de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função da energia do fóton $h\nu$. Essa análise permite estimar o *gap* óptico do material considerando a participação de fônons no processo de transição eletrônica.

Deve-se atentar, entretanto, que a extrapolação linear dessas curvas não fornece diretamente a energia do *gap* fundamental E_g , mas sim os valores $E_g \pm \hbar\omega_{\text{fônon}}$, associados, respectivamente, aos processos de emissão ou absorção de fônons. Assim, a energia obtida experimentalmente a partir da interseção com o eixo de energia corresponde a um *gap* efetivo, deslocado pela energia vibracional envolvida na transição indireta.

A Figura 15 refere-se ao cristal BTO:Puro. Como no caso anterior, a extrapolação linear permite a determinação da energia de gap para a transição indireta.

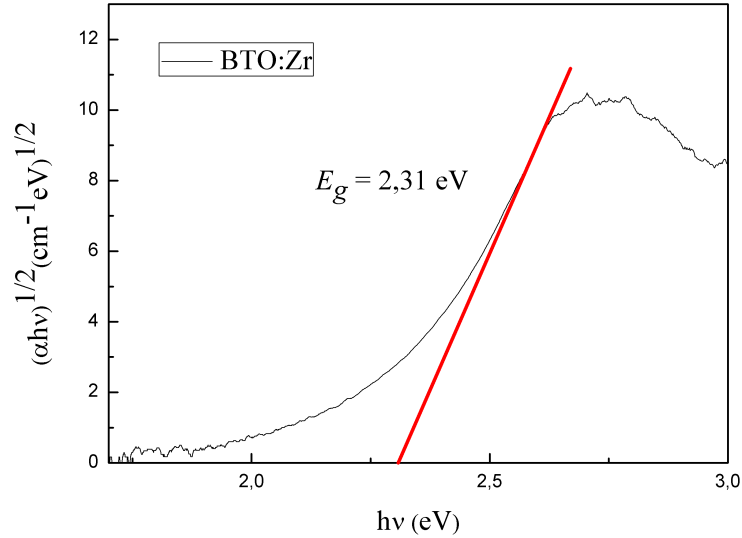
Figura 15: Curva de Tauc para transição indireta permitida $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ para o cristal BTO:Puro.



Fonte: Autor.

A Figura 16 mostra a curva correspondente ao cristal BTO:Zr, permitindo verificar se a dopagem influenciou a natureza ou o valor da transição indireta.

Figura 16: Curva de Tauc para transição indireta permitida $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ para o cristal BTO:Zr.



Fonte: Autor.

A partir das extrapolações lineares, determinaram-se os seguintes valores da energia de *bandgap* (E_g):

Tabela 2: Valores estimados da energia de gap (E_g) obtidos por extrapolação das curvas de Tauc para transições direta e indireta.

Cristal	Transição Direta (E_g em eV)	Transição Indireta (E_g em eV)
BTO:Puro	2,37	2,10
BTO:Zr	2,51	2,31

Observa-se que a dopagem com zircônio levou a um aumento na energia de bandgap tanto para transições diretas quanto indiretas. O valor de E_g passou de 2,37 eV para 2,51 eV (direta) e de 2,10 eV para 2,31 eV (indireta) após a dopagem. Esse comportamento pode ser associado à redução de estados de defeito e armadilhas profundas, bem como a uma reorganização da densidade de estados próxima às bordas de banda, resultando em uma borda de absorção deslocada para maiores energias. Tal tendência é coerente com o caráter isovalente do Zr, que tende a preservar a estrutura cristalina do BTO ao mesmo tempo em que reduz a desordem eletrônica local. No entanto, embora os ajustes baseados no método de Tauc indiquem valores energeticamente consistentes para ambas as hipóteses de transição, a análise comparativa das curvas sugere uma melhor adequação do modelo de transição indireta para descrever o comportamento da borda de absorção nas amostras estudadas.

Entretanto, é importante destacar que a distinção entre bandgap direto e indireto não pode

ser estabelecida de forma conclusiva exclusivamente com base no método de Tauc, uma vez que a linearização das curvas depende da escolha da região de ajuste e pode ser influenciada por efeitos como desordem estrutural, caudas de Urbach e estados localizados no interior da banda proibida. Assim, embora os resultados experimentais obtidos neste trabalho apontem para uma predominância de transições indiretas, essa interpretação deve ser considerada como indicativa, e não definitiva. A literatura especializada reforça essa cautela, apresentando resultados distintos para o BTO, com estudos teóricos e experimentais indicando tanto caráter direto quanto indireto, dependendo das condições estruturais e metodológicas adotadas.

Diante desse cenário, torna-se necessário o emprego de técnicas complementares capazes de fornecer evidências adicionais sobre a natureza das transições eletrônicas no material. Nesse contexto, a holografia fotorrefrativa, além de seu papel central na avaliação da viabilidade de gravação holográfica no cristal BTO:Zr, aspecto fundamental considerando o caráter inédito da amostra, mostrou-se uma ferramenta sensível à dinâmica dos portadores e aos mecanismos de excitação envolvidos. Como será discutido na Seção 4.4, a análise dos processos de gravação e apagamento holográfico sem e com pré-iluminação em 532 nm fornece informações indiretas, porém relevantes, que contribuem para uma avaliação mais robusta da natureza do bandgap no material. Dessa forma, a interpretação final acerca do tipo de transição óptica no BTO:Zr será construída a partir da convergência entre os resultados espectroscópicos e os resultados obtidos por holografia fotorrefrativa.

4.3 Justificativa para o uso do método de Tauc na determinação do *band-gap* do BTO e BTO:Zr

A determinação da energia de gap óptico (E_g) em materiais fotorrefrativos e semicondutores é um passo essencial para compreender seus mecanismos de absorção e sua resposta fotoinduzida. No caso específico do óxido de titânio bismuto (BTO) e de suas variantes dopadas, como o BTO:Zr, o método de Tauc constitui uma abordagem adequada e amplamente empregada para a estimativa do *bandgap*, desde que aplicado dentro das condições originalmente estabelecidas por Tauc, Davis e Mott.

Estudos anteriores demonstram que o BTO apresenta transições eletrônicas próximas às bordas de absorção, com valores típicos de E_g na faixa de 2,3–3,2 eV [6, 19, 51]. Essa característica favorece diretamente o uso do método de Tauc, uma vez que o formalismo pressupõe que, na região próxima à borda de absorção, a absorção seja dominada por transições banda–banda envolvendo estados eletrônicos bem definidos.

Além disso, diferentemente de outros cristais da família das sillenitas dopados com metais de transição (como Cr ou Mn), que exibem fortes efeitos fotocromicos e introduzem estados eletrônicos intermediários dentro do gap, a dopagem com zircônio (Zr^{4+}) é isovalente e não produz níveis profundos adicionais na banda proibida. Isso preserva a forma da borda de absorção e mantém o regime de transição eletrônica adequado para a aplicação do método de Tauc. Traba-

lhos anteriores reportam que dopantes isovalentes em sillenitas tendem a alterar propriedades fotocondutoras sem modificar significativamente a estrutura eletrônica fundamental [23, 25].

De acordo com a análise crítica realizada por Makula et al. [46], o método de Tauc permanece válido para materiais que apresentam:

- (i) borda de absorção bem definida;
- (ii) predomínio de transições banda–banda sobre absorções associadas a defeitos;
- (iii) ausência de forte desordem estrutural.

O BTO e o BTO:Zr atendem a esses critérios, uma vez que exibem baixa absorção em regiões sub-bandgap, elevada cristalinidade e uma borda de absorção estável e bem comportada, fatores que reforçam a confiabilidade do *bandgap* obtido via extrapolação da curva de Tauc.

Dessa forma, a aplicação do método de Tauc na análise espectroscópica realizada neste trabalho é cientificamente adequada e consistentemente apoiada pela literatura. A técnica permite estimar com precisão a energia de gap óptico do BTO:Zr, contribuindo para a caracterização completa das propriedades ópticas do material e para a compreensão dos efeitos da dopagem sobre sua resposta fotorrefrativa.

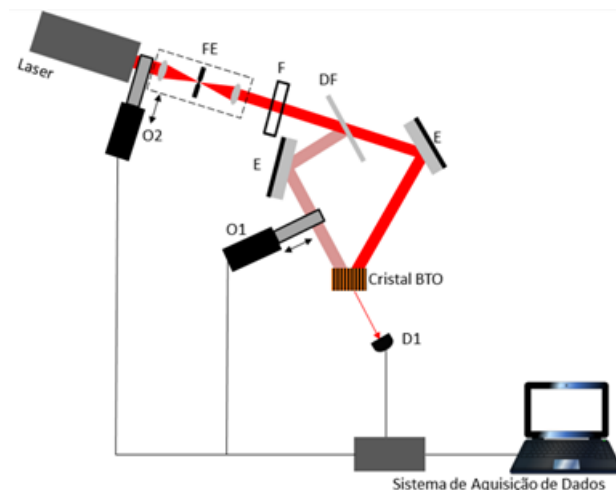
4.4 Gravação e apagamento holográficos fotorrefrativos

Em nossa investigação, utilizamos aparatos sem pré-iluminação e com pré-iluminação, sem a aplicação de campo elétrico em ambos os casos.

As análises foram realizadas no laboratório GFFC do Instituto de Física da UFAL. Os hologramas fotorrefrativos foram gravados apenas no cristal BTO:Zr, utilizando um aparato de mistura de duas ondas, com lasers operando nos comprimentos de onda de 639,7 nm e 1064 nm. Optamos por utilizar apenas o BTO:Zr, uma vez que a gravação holográfica em BTO puro já foi amplamente estudada, com resultados consolidados na literatura e em nosso grupo de pesquisa.

Nosso objetivo foi avaliar a viabilidade de gravação holográfica no BTO:Zr. Inicialmente, os experimentos foram conduzidos sem pré-iluminação e utilizando o laser em 639,7 nm para gravação, com o aparato ilustrado na figura 16. Posteriormente, foram realizadas medidas com pré-iluminação coerente da amostra em 532 nm com o aparato exibido na figura 17. Os experimentos foram repetidos utilizando o laser em 1064 nm, permitindo a análise comparativa das diferentes dinâmicas de gravação e apagamento holográfico em dois comprimentos de onda distintos.

Figura 17: Aparato experimental para gravação e apagamento de hologramas estacionários em amostras de BTO sem pré-iluminação. FE: filtro espacial; F: filtro neutro; O1 e O2: bloqueadores de feixes; E: espelho; DF: divisor de feixe e D1: detector



Fonte: [39].

Os experimentos de gravação e apagamento holográfico realizados na amostra BTO:Zr mostraram que a dopagem com zircônio preserva a atividade fotorrefrativa do cristal, mas altera de algum modo a distribuição e a eficiência dos centros fotoativos no interior do bandgap. Essa conclusão é coerente com a análise óptica apresentada anteriormente, na qual o método de Tauc indicou, para a amostra dopada, um gap direto estimado em 2,51 eV e um gap indireto estimado em 2,31 eV. Em termos físicos, isso significa que a borda de absorção do BTO:Zr se desloca para energias mais altas em comparação com a amostra não dopada, ao mesmo tempo em que permanecem ativos níveis dentro do bandgap capazes de participar da geração, do transporte e da recombinação de cargas durante a gravação holográfica.

Do ponto de vista do mecanismo fotorrefrativo, a informação mais importante extraída das curvas temporais de apagamento holográfico não é apenas a existência da difração na grade holográfica, mas sobretudo a forma funcional do crescimento e do apagamento do sinal difratado detectado. Em cristais nos quais um único centro fotoativo domina a dinâmica, a resposta tende a se aproximar de uma lei exponencial simples. Em contraste, quando dois ou mais centros contribuem de maneira relevante, a curva característica de apagamento passa a exibir decaimentos multiexponenciais, que podem estar associados a campos elétricos espaciais em fase ou com fases opostas, nesse último caso evidenciando competição entre portadores de sinais opostos dentro do material. Foi precisamente esse conjunto de assinaturas que apareceu nos resultados obtidos com o BTO:Zr, permitindo propor mecanismos distintos para explicar as gravações para os comprimentos de onda de 639,7 nm e 1064 nm, nos dois regimes sem e com pré-iluminação e considerando os dois tipos de bandgap na amostra analisada.

Para organizar a discussão, primeiro é apresentada a gravação em 639,7 nm, inicialmente sem pré-iluminação e, em seguida, sob pré-iluminação em 532 nm, com destaque para a evidên-

cia experimental de pelo menos dois centros ativos e para o surgimento de uma grade associada a um centro ativo doador de buracos. No segundo, repete-se a análise para a gravação em 1064 nm, uma condição particularmente importante porque fornece uma verificação independente da participação de um nível ativo em torno de 1,17 eV (abaixo da banda de condução), cuja assinatura já aparece indiretamente nos ajustes das curvas registradas em 639,7 nm.

4.4.1 Considerações energéticas preliminares: bandgap direto, bandgap indireto e níveis dentro do bandgap

Embora o valor da energia do gap seja essencial para posicionar a banda de condução em relação à banda de valência, a resposta holográfica observada neste trabalho é governada principalmente pelos níveis localizados dentro do bandgap. Em outras palavras, a gravação fotorrefrativa é controlada pelos centros que podem ser ativados pelos fótons incidentes e que, uma vez parcialmente esvaziados ou preenchidos, passam a atuar como fontes efetivas de elétrons ou de buracos.

No caso do BTO:Zr, três energias experimentais são particularmente relevantes para a interpretação dos dados: 1,17 eV, correspondente à gravação em 1064 nm; 1,94 eV, correspondente à gravação em 639,7 nm; e 2,33 eV, correspondente à pré-iluminação em 532 nm. O ponto central é que, se um determinado comprimento de onda produz gravação detectável, então existe pelo menos um nível capaz de ser excitado por aquela energia, total ou parcialmente. Assim, a gravação em 639,7 nm já implica a participação de níveis acessíveis a aproximadamente 1,94 eV (abaixo da banda de condução); por sua vez, a gravação em 1064 nm constitui uma evidência direta da existência de um centro, em torno de 1,17 eV (abaixo da banda de condução), ativo no BTO:Zr.

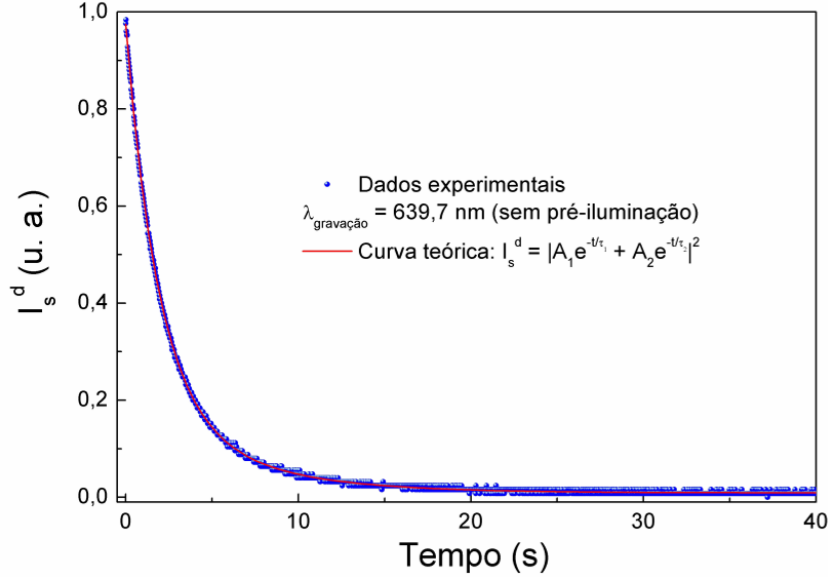
Essa distinção é importante porque o ajuste do apagamento em 639,7 nm, sem pré-iluminação, sugere dois tempos característicos. Em uma primeira observação, seria possível associar tais tempos apenas a dois centros próximos dentro da região visível. Entretanto, a observação independente da gravação em 1064 nm fortalece uma interpretação mais física: um dos termos do ajuste está associado a um centro mais eficiente e mais rapidamente apagado, muito provavelmente relacionado ao nível excitável por 639,7 nm, enquanto o outro termo tem origem em um centro mais raso (próximo ao nível mais baixo da banda de condução), cuja confirmação experimental é fornecida pelo regime em 1064 nm.

4.4.2 Gravação em 639,7 nm sem pré-iluminação

A Figura 18 mostra o apagamento da grade holográfica (círculos azuis) para a amostra BTO:Zr gravada em 639,7 nm sem pré-iluminação. O aspecto mais importante dessa curva é que ela não apresenta um decaimento do sinal difratado pelo holograma estritamente monoexponencial. Ao contrário, o ajuste descrito por uma soma de duas exponenciais reproduz melhor a queda inicial e a cauda temporal do sinal, o que indica que a grade fotorrefrativa apa-

gada não resulta de um único mecanismo. Isso significa que pelo menos dois centros efetivos participam da gravação e do apagamento do holograma.

Figura 18: Eficiência de difração do sinal difratado no holograma fotorrefrativo (em apagamento) em função do tempo para a amostra de BTO:Zr sem pré-iluminação.



Fonte: Autor.

Uma forma adequada de representar esse comportamento é escrever o sinal difratado ou a eficiência de difração durante o apagamento como o módulo quadrado da soma de duas amplitudes de campos fotorrefrativos, cada uma com seus respectivos tempo e fase característicos (combinação das equações 27 e 30 conforme equação 65. Nessa formulação, a componente rápida domina os instantes iniciais e a componente lenta controla a cauda temporal. Fisicamente, isso corresponde a dois conjuntos de armadilhas com seções de choque, populações e/ou taxas de recombinação distintas.

$$I_d(t) = |A_1 e^{(-t/\tau_1)} + A_2 e^{(-t/\tau_2)}|^2 \quad (65)$$

A interpretação mais consistente para a Figura 18 é a existência de um centro dominante em torno de 1,94 eV e de pelo menos um segundo centro mais raso, com energia menor. O primeiro é naturalmente compatível com a gravação em 639,7 nm, já que a energia do fóton vermelho é suficiente para ionizar esse centro e promover elétrons à banda de condução. O segundo não precisa ser excitado de maneira dominante no processo de gravação em vermelho para influenciar o apagamento; basta que ele participe como armadilha efetiva, competindo por população eletrônica e impondo um segundo tempo característico à recombinação espacialmente modulada. Na Figura 18 pode ser observado um bom ajuste da curva teórica (linha em vermelho) aos dados experimentais, o que corrobora com a interpretação discutida acima.

Essa hipótese ganha força quando se observa que o tempo global de apagamento sem pré-

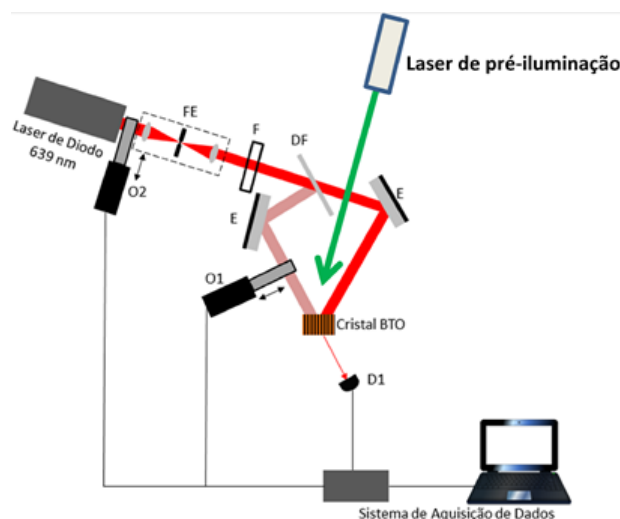
iluminação permanece da ordem de poucos segundos, comportamento típico de grades com forte contribuição eletrônica. Elétrons no BTO apresentam mobilidade superior à dos buracos, de modo que a escrita e a remoção da modulação de carga tendem a ser relativamente rápidas quando o processo é governado apenas por portadores negativos. Assim, a curva da Figura 17 sugere claramente um regime de gravação essencialmente eletrônico, mas não de um único nível. Por causa do mesmo tipo de portador, dando origem as duas grades, ambas possuem a mesma fase.

Em termos de aplicação, esse resultado é relevante porque mostra que o BTO:Zr pode operar em regime de resposta relativamente rápida, apropriado para gravação quase em tempo real. Adicionalmente, a presença de dois centros efetivos indica que a dopagem com Zr não elimina a estrutura de níveis dentro do bandgap; ela apenas a reorganiza, preservando canais de gravação distintos com pesos temporais diferentes associados as contantes de apagamento.

4.4.3 Gravação em 639,7 nm com pré-iluminação em 532 nm

A introdução da pré-iluminação em 532 nm, utilizando o aparato mostrado na Figura 19, modifica o estado inicial da amostra antes da gravação holográfica em 639,7 nm. A luz verde, com energia aproximada de 2,33 eV, é suficientemente energética para redistribuir a ocupação eletrônica dos centros localizados no interior do gap, esvaziando parcialmente níveis profundos, ou mesmo excitando elétrons da banda de valência e gerando uma população de buracos que não estava disponível no regime sem pré-iluminação. Em consequência, a etapa de gravação subsequente em 639,7 nm passa a ocorrer em um meio no qual elétrons e buracos podem, ao mesmo tempo, contribuir para a formação da modulação espacial de carga.

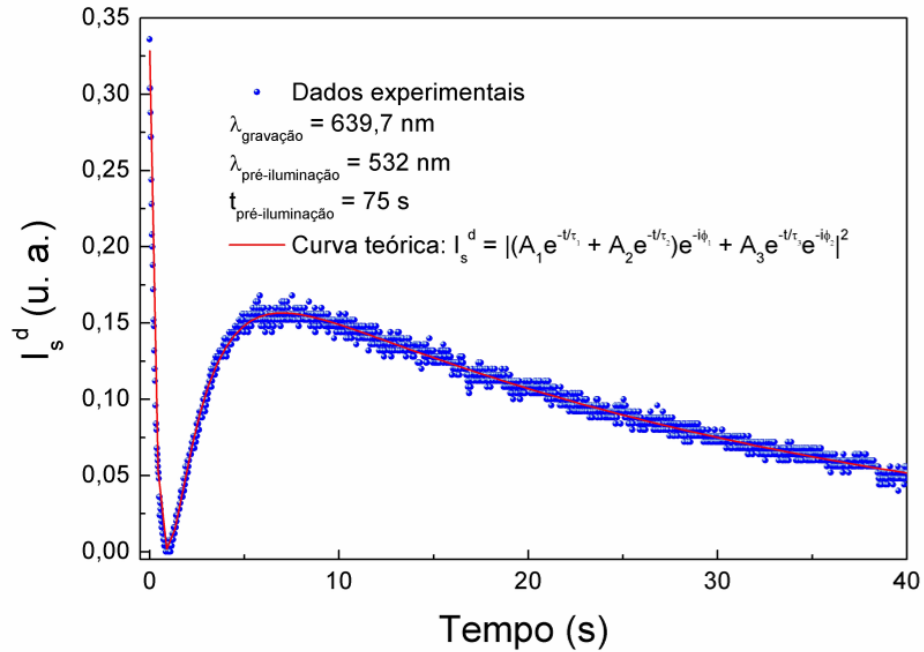
Figura 19: Aparato experimental para gravação e apagamento de hologramas estacionários em amostras de BTO com pré-iluminação. FE: filtro espacial; F: filtro neutro; O1 e O2: bloqueadores de feixes; E: espelho; DF: divisor de feixe e D1: detector.



Fonte: [39].

A assinatura experimental (círculos azuis) desse novo regime aparece na Figura 20. O apagamento deixa de ser um simples decaimento rápido e passa a exibir uma estrutura composta: um regime inicial de forte variação, associado à grade eletrônica, seguido de uma contribuição temporal muito mais lenta, que se prolonga por dezenas de segundos. Essa cauda lenta é a evidência mais clara do surgimento de uma grade de buracos, pois portadores positivos em sillenitas são conhecidos por apresentar mobilidade muito menor do que a dos elétrons. Em outras palavras, a pré-iluminação não apenas aumenta a população de centros ativos; ela abre a possibilidade de um novo mecanismo físico de gravação holográfica fotorrefrativa.

Figura 20: Eficiência de difração do sinal difratado no holograma fotorrefrativo (em apagamento) em função do tempo para a amostra de BTO:Zr com pré-iluminação.



Fonte: Autor.

Uma expressão adequada para esse comportamento deve considerar pelo menos duas contribuições eletrônicas (discutidas para gravação sem pré-iluminação) e pelo menos uma contribuição associada aos buracos, além de uma diferença de fase relativa entre as grades, como mostrada na Equação 66. Tal defasagem é importante porque elétrons e buracos se deslocam em sentidos opostos nas bandas estendidas do cristal: elétrons se movem na banda de condução, enquanto buracos efetivos se deslocam na banda de valência. Como consequência, as modulações espaciais geradas por esses dois portadores não precisam estar em fase, podendo ocorrer reforço parcial ou cancelamento parcial da difração em certos intervalos de tempo.

$$I_d(t) = |(A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}) \cdot e^{i\Delta\phi} + A_3 e^{-t/\tau_3}|^2 \quad (66)$$

A Figura 19 pode, então, ser interpretada em pelo menos três etapas. Na primeira, logo após o início do apagamento, a componente eletrônica rápida decai intensamente, porque os

elétrons respondem prontamente à iluminação uniforme utilizada para apagar a grade. Na segunda, a contribuição eletrônica residual, menos rápida, e a contribuição de buracos coexistem, produzindo a curvatura característica observada no sinal. Na terceira, a dinâmica passa a ser dominada quase exclusivamente pela grade de buracos, cujo apagamento é lento devido à baixa mobilidade e aos maiores tempos de recombinação efetivos desse tipo de portador. Na Figura 20 também pode ser observado um bom ajuste da curva teórica (linha em vermelho) ao dados experimentais, corroborando com a interpretação discutida acima.

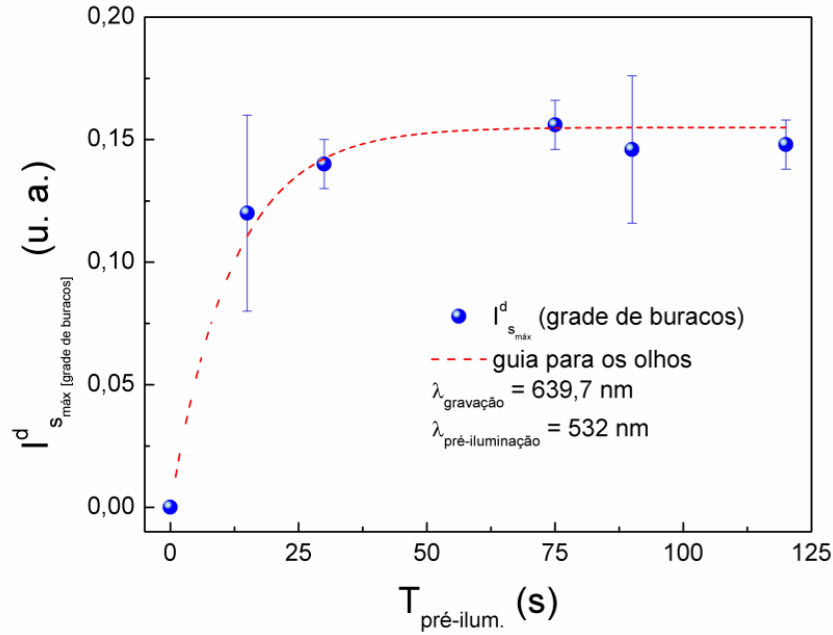
Do ponto de vista energético, o processo pode ser descrito da seguinte maneira. A pré-iluminação em 532 nm promove a despopulação parcial de centros eletrônicos foto excitáveis e produz centros ativos com população de buracos relevante para gravação fotorrefrativa. Quando a gravação em 639,7 nm é iniciada, elétrons são novamente excitados a partir dos centros foto-ativos pelos fótons vermelhos, enquanto a população de buracos previamente criada permanece disponível também possibilitando a gravação por fótons em 639,7 nm. Forma-se, assim, uma condição de competição elétron–buraco no interior do cristal, em que grades holográficas fotorrefrativa de naturezas distintas coexistem: duas grades eletrônicas, uma rápida e uma lenta, mais facilmente apagáveis, e uma grade de buracos, mais lenta e mais persistente.

Essa interpretação é particularmente importante para o BTO:Zr porque mostra que a dopagem não suprime o mecanismo clássico de competição entre portadores já conhecido em BTO não dopado. Isso é promissor para aplicações em que se deseje escolher entre regimes mais rápidos ou mais persistentes de armazenamento holográfico apenas pelo controle de pré-iluminação da amostra.

4.4.4 Máximo do sinal difratado da grade de buracos versus tempo de pré-iluminação: Saturação da grade de buracos

A Figura 21 acrescenta uma informação complementar à discussão anterior: a contribuição da grade de buracos não surge instantaneamente, mas cresce com o tempo de pré-iluminação até atingir um regime de saturação. Esse comportamento é exatamente o que se espera de um processo no qual a luz verde, ao incidir antes da gravação holográfica, vai progressivamente redistribuindo a ocupação dos centros e aumentando a densidade efetiva de buracos disponíveis para a etapa de gravação subsequente.

Figura 21: Tempo de saturação da grade de buraco durante a gravação holográfica em 639,7 nm com pré-iluminação em 532 nm.



Fonte: Autor.

Nos primeiros tempos de pré-iluminação, o número de centros ativos convertidos para uma configuração favorável à gravação da grade de buracos ainda é pequeno; por isso, o máximo do sinal difratado associado a essa grade cresce acentuadamente com o aumento do tempo de exposição em 532 nm. À medida que a população dos centros ativos acessíveis se aproxima de um equilíbrio dinâmico, o crescimento desacelera e tende a um patamar. Em linguagem física, a Figura 21 mostra que há um tempo característico de preparação da amostra, após o qual novas exposições em verde já não produzem ganho expressivo na contribuição dos buracos.

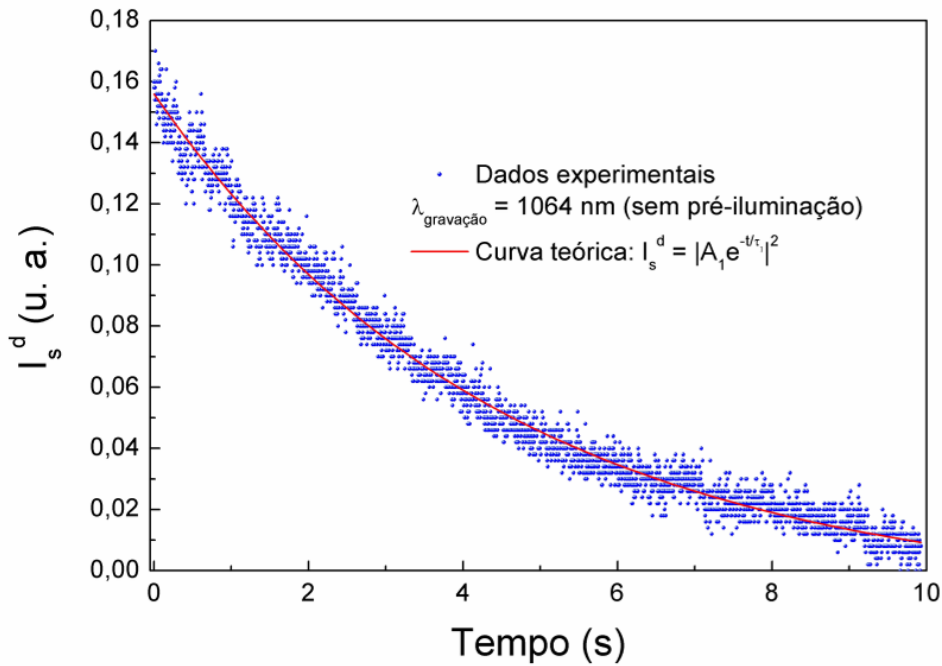
Em termos práticos, esse resultado permite definir uma janela experimental ótima em torno de 1 minuto para a pré-iluminação: tempos muito curtos não produzem população suficiente de buracos, enquanto tempos excessivamente longos pouco acrescentam ao sinal. Essa observação é importante para futuras rotinas de operação do BTO:Zr, especialmente em aplicações que exijam reprodutibilidade entre ciclos de escrita e apagamento.

4.4.5 Gravação em 1064 nm sem pré-iluminação

A gravação em 1064 nm fornece uma informação experimental importante para consolidar a interpretação dos dados em 639,7 nm. Como a energia do fóton infravermelho é de aproximadamente 1,17 eV, a própria existência de sinal difratado nesse regime implica a presença de um centro ativo em torno dessa energia. Assim, a Figura 22 funciona como uma confirmação independente da hipótese, anteriormente inferida a partir do ajuste com duas exponenciais em 639,7 nm, de que um nível mais raso (mais próximo a banda de condução) participa do mecanismo de gravação no BTO:Zr. Mas no caso da gravação em 639,7 nm, é importante relatar que

outro centro entre 1,94 eV e 1,17 eV pode existir e ter sido ativado por fótons vermelhos com maior probabilidade de detecção do que o nível em 1,17 eV e apenas não teve ainda a confirmação experimentalmente comprovada na amostra BTO:Zr. Há relatos na literatura de um centro fotoativo em torno de 1,6 eV (785 nm) [40] com gravação confirmada em BTO puro e que pode continuar existindo na amostra dopada com zircônio, mas precisa ter sua existência detectada experimentalmente.

Figura 22: Eficiência de difração do sinal difratado no holograma fotorrefrativo (em apagamento) em função do tempo para a amostra de BTO:Zr sem pré-iluminação em 1064 nm.



Fonte: Autor.

Sem pré-iluminação, o apagamento em 1064 nm apresenta comportamento mais lento e mais simples do que o observado em 639,7 nm. Isso é compatível com dois fatos físicos. Primeiro, a absorção do BTO:Zr nessa região espectral é significativamente menor, reduzindo a taxa de geração de portadores fotoexcitados e produzindo, portanto, hologramas relativamente fracos, com sinais difratados com maior dispersão como pode ser visto na Figura 22 (círculos azuis). Segundo, o centro ativado em 1064 nm é mais raso, o que naturalmente torna mais lenta a dinâmica de liberação e recombinação associada à modulação espacial de carga. Em consequência, a curva da Figura 22 aproxima-se mais de um decaimento exponencial único ou predominantemente monoexponencial dado teoricamente pela equação 67. O ajuste dessa curva aos dados experimentais também mostra uma boa concordância como pode ser visto na Figura 22.

$$I_d(t) = |A_1 e^{-t/\tau_1}|^2 \quad (67)$$

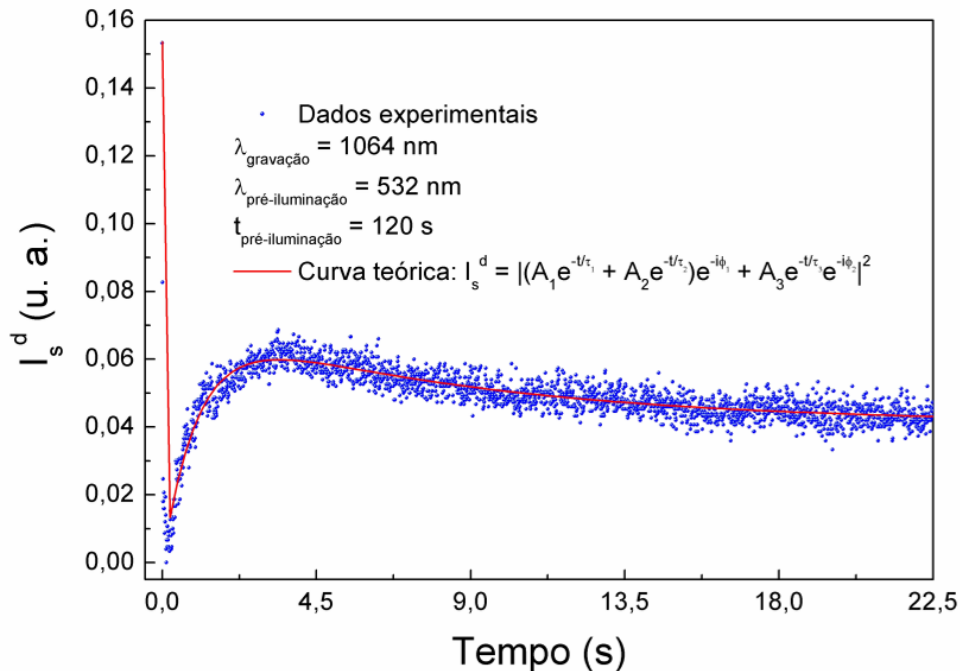
Esse resultado é muito importante do ponto de vista interpretativo: ele mostra que o centro

fotoexcitável em torno de 1,17 eV nm não é apenas uma hipótese, mas um nível fisicamente ativo, observável diretamente quando o cristal é excitado em 1064 nm durante o processo de gravação. Por isso, a análise conjunta das Figuras 18 e 22 fortalece a proposta de que o BTO:Zr possui, no mínimo, dois centros relevantes para a gravação holográfica nas condições investigadas: um em torno de 1,94 eV, dominante no vermelho, e outro em torno de 1,17 eV, dominante no infravermelho próximo.

4.4.6 Gravação em 1064 nm com pré-iluminação em 532 nm

A aplicação da pré-iluminação em 532 nm antes da gravação em 1064 nm promove uma alteração profunda no estado de ocupação eletrônica do cristal BTO:Zr, resultando em uma dinâmica de apagamento bastante distinta da observada no regime sem pré-iluminação. Enquanto a gravação direta em 1064 nm revelou a atividade de um centro eletrônico raso (1,17 eV), a introdução da luz verde atua como um agente de bombeamento óptico, capaz de popular ou de popular centros que, em condições de equilíbrio no escuro, não contribuiriam de forma otimizada para a fotogeração de portadores. A assinatura experimental desse regime, apresentada na Figura 23, revela que a pré-iluminação induz uma resposta multiexponencial no apagamento do sinal difratado.

Figura 23: Eficiência de difração do sinal difratado no holograma fotorrefrativo (em apagamento) em função do tempo para a amostra de BTO:Zr com pré-iluminação em 1064 nm.



Fonte: Autor.

Diferente do comportamento quase monoexponencial da Figura 22, observa-se aqui também o surgimento de uma componente de longa duração, similar à descrita para a gravação em 639,7 nm com pré-iluminação. Este fenômeno é um indicativo direto de que a luz de 532 nm ativou

centros doadores de buracos fotoexcitáveis em 1064 nm, cuja baixa mobilidade em relação aos elétrons manifesta-se através de uma grade fotorrefrativa mais persistente. Para descrever esse comportamento, utiliza-se uma formulação que contempla a superposição de campos espaciais originados por diferentes portadores e centros, conforme a Equação 68. Nesta expressão, as contribuições eletrônicas associadas aos centros excitáveis por 1064 nm soma-se à componente de buracos induzida pela pré-iluminação, permitindo a existência de uma defasagem relativa entre as grades:

$$I_d(t) = |(A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2})e^{i\Delta\phi} + A_3 e^{-t/\tau_3}|^2 \quad (68)$$

Fisicamente, a pré-iluminação em 532 nm desempenha dois papéis fundamentais neste cenário:

1. **Sensibilização do Infravermelho:** Ela pode aumentar a população eletrônica nos níveis rasos (1,17 eV), incrementando a eficiência de difração inicial da grade eletrônica em comparação ao caso sem pré-iluminação.
2. **Ativação da Grade de Buracos:** A energia de 2,33 eV é suficiente para gerar buracos livres na banda de valência que, ao serem capturados por armadilhas profundas, tornam-se disponíveis para a gravação subsequente no infravermelho em 1064 nm.

É importante destacar que dois campos foram adicionados na equação 68 para ajustar o modelo teórico aos dados experimentais. A ideia é que o processo de pré-iluminação de alguma forma revela dois novos centros, um fotoativo para elétrons e um fotoativo para buracos, que se somam aquele já inicialmente disponível para gravação direta.

A análise da curva de apagamento na Figura 23 mostra que, nos instantes iniciais, a dinâmica é governada pela recombinação rápida dos elétrons. Contudo, a permanência de um sinal residual por tempos prolongados confirma que a dopagem com Zr permite a coexistência de regimes de transporte de sinais opostos (elétrons e buracos) mesmo sob excitação de baixa energia (1064 nm), desde que o cristal seja previamente preparado. Esse resultado é bastante relevante para o estudo do BTO:Zr, pois permite concluir um certo ciclo de evidências sobre a estrutura de níveis no bandgap. Se a gravação em 639,7 nm com pré-iluminação sugeria a competição entre portadores, a observação do mesmo fenômeno em 1064 nm confirma que o centro de buracos ativado pela luz verde é um nível profundo e estável o suficiente para interagir com fótons de energias variadas.

Portanto, a pré-iluminação em 532 nm é uma ferramenta eficaz para manipular a natureza dos portadores de carga no BTO:Zr, permitindo transitar de um regime puramente eletrônico para um regime de competição elétron-buraco, independentemente de a gravação ocorrer no visível ou no infravermelho próximo.

4.5 Sobre a natureza do bandgap no BTO:Zr a partir dos resultados de espectroscopia óptica e holografia fotorrefrativa

Os resultados apresentados nas Seções 4.2 e 4.4 permitem, quando analisados de forma conjunta, estabelecer uma interpretação mais robusta acerca da natureza do bandgap no BTO:Zr. Enquanto a análise pelo método de Tauc sugere, à primeira vista, uma melhor linearização para transições indiretas, os resultados obtidos por holografia fotorrefrativa impõem restrições físicas adicionais que permitem discriminar entre as duas hipóteses. Em particular, a identificação experimental de um centro fotoativo em torno de 1,17 eV abaixo da banda de condução, evidenciado pela gravação holográfica em 1064 nm, constitui o elemento central desta análise. A interpretação física desse nível depende diretamente de sua posição relativa ao nível de Fermi E_F , a qual, por sua vez, é influenciada pelo valor do bandgap considerado. Admitindo os valores experimentais obtidos neste trabalho, tem-se as tabelas abaixo:

Tabela 3: Valores experimentais dos bandgaps do BTO:Zr obtidos pelo método de Tauc

Tipo de transição	E_g (eV)
Direto	2,51
Indireto	2,31

Fonte: Autor.

Considerando o centro ativo localizado a 1,17 eV da banda de condução, sua posição absoluta em relação à banda de valência é:

Tabela 4: Posição do centro fotoativo em relação à banda de valência, considerando sua energia de 1,17 eV abaixo da banda de condução

Caso considerado	E_t (eV)
Gap direto	1,34
Gap indireto	1,14

Fonte: Autor.

Assumindo que E_F está aproximadamente no meio do gap:

Tabela 5: Estimativa do nível de Fermi assumindo sua posição aproximadamente no meio do bandgap

Caso considerado	$E_F \approx E_g/2$ (eV)
Gap direto	1,25
Gap indireto	1,15

Fonte: Autor.

A ocupação eletrônica do nível pode ser descrita pela distribuição de Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)} \quad (69)$$

Para $T = 300$ K, tem-se:

$$k_B T \approx 0,0259 \text{ eV}$$

Caso indireto:

$$E_t^{\text{ind}} - E_F \approx -0,01 \text{ eV}$$

$$f \approx 0,60 \quad (60\%)$$

Ou seja, uma ocupação de aproximadamente 60% no escuro. Mesmo admitindo pequenas variações na posição de E_F , esse valor rapidamente se aproxima de ocupações muito elevadas ($> 80\%$) caso o nível esteja ligeiramente mais abaixo de E_F . Portanto, no cenário indireto, o centro localizado a 1,17 eV da banda de condução deve estar substancialmente ocupado no equilíbrio.

Caso direto:

$$E_t^{\text{dir}} - E_F \approx +0,09 \text{ eV}$$

$$f \approx 0,03 \quad (3\%)$$

Nesse caso, a ocupação é de aproximadamente 3% no escuro, indicando que o centro encontra-se praticamente desocupado no equilíbrio térmico.

Os experimentos de gravação realizados em 1064 nm, na ausência de pré-iluminação, mostram que o sinal difratado é muito fraco e que a eficiência de gravação permanece baixa, mesmo sob condições experimentais otimizadas. Esse resultado é incompatível com o cenário de transição indireta, uma vez que um nível com ocupação da ordem de 60% deveria fornecer uma densidade significativa de elétrons disponíveis para fotoionização, o que resultaria em uma gravação mais eficiente na região do infravermelho.

Por outro lado, o comportamento observado é plenamente consistente com o cenário de gap direto, no qual:

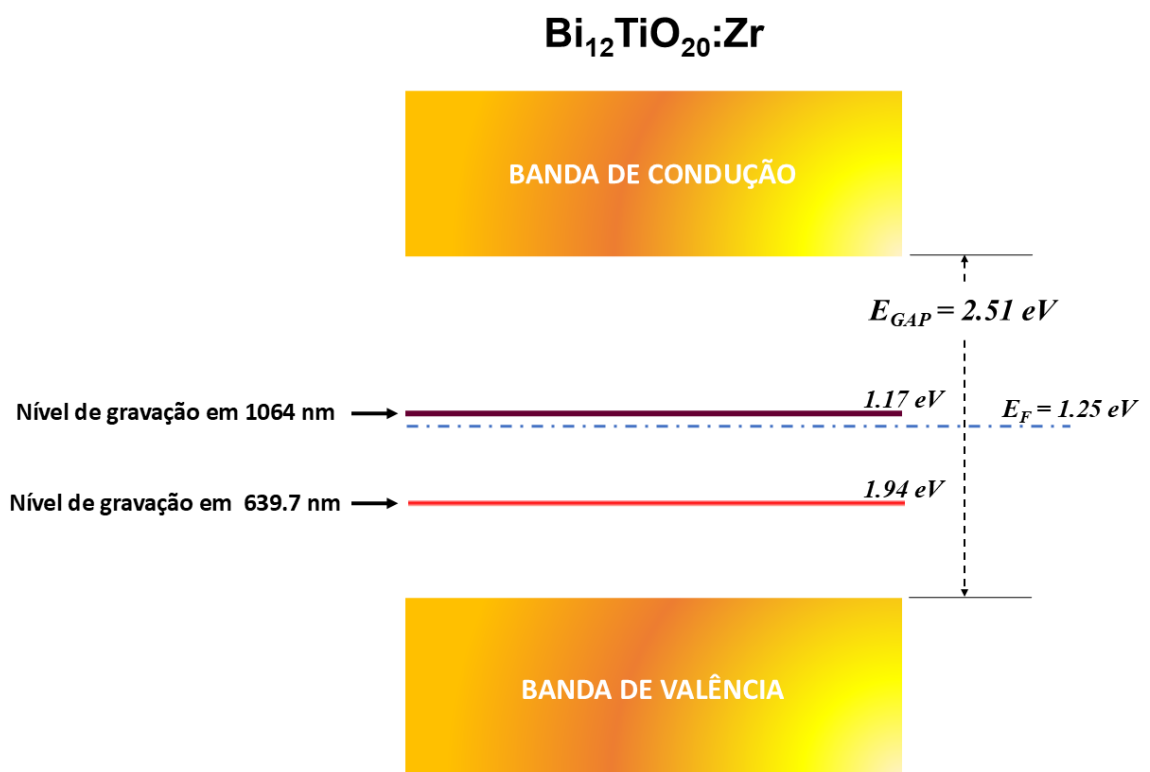
1. o nível apresenta ocupação de aproximadamente 3%;
2. há escassez inicial de portadores disponíveis;
3. a gravação ocorre, porém com baixa eficiência.

Essa interpretação é reforçada pelos experimentos realizados com pré-iluminação em 532 nm, que:

1. aumentam significativamente a resposta em 1064 nm;
2. indicam que a população dos centros deve ser opticamente preparada;
3. confirmam que o estado inicial, no escuro, não se encontra altamente ocupado.

Portanto, pode-se concluir que o modelo de bandgap direto fornece a descrição mais adequada para o BTO:Zr nas condições experimentais deste trabalho. Na Figura 24, é apresentado um diagrama simplificado dos níveis de energia considerando o cenário de gap direto para a amostra investigada.

Figura 24: Diagrama simplificado dos níveis de energia do BTO:Zr obtido a partir da análise do gap óptico via método de Tauc. A largura do gap e a disposição qualitativa dos níveis intermediários permitem interpretar os mecanismos fotoinduzidos relevantes no material.



Fonte: Autor.

4.6 Conclusões do Capítulo

As discussões aqui apresentadas demonstram que o BTO:Zr permite gravação de hologramas fotorrefrativos tanto no vermelho quanto no infravermelho próximo e que a forma temporal do sinal contém evidências sobre a estrutura de níveis sub-gap do material. No regime em 639,7 nm sem pré-iluminação, o ajuste com duas exponenciais mostra que a resposta não pode ser descrita por um único centro fotoativo, sendo a interpretação mais consistente a participação de um centro dominante em torno de 1,94 eV e de pelo menos um centro mais raso com energia menor. A gravação observada em 1064 nm confirma experimentalmente a existência de um centro raso, transformando-o de hipótese de ajuste em entidade física efetivamente ativa.

A pré-iluminação em 532 nm altera qualitativamente a resposta do cristal. Ela prepara a amostra para um regime de competição elétron–buraco, no qual grade(s) eletrônica(s) rápida(s) passa(m) a coexistir com uma grade de buracos muito mais lenta. Esse comportamento explica a cauda temporal persistente das Figuras 20 e 23 e o crescimento até saturação mostrado na Figura 21. Em termos físicos, isso significa que o histórico de iluminação da amostra pode ser usado como parâmetro de controle para selecionar entre regimes de escrita mais rápidos ou regimes de maior persistência temporal.

Portanto, o conjunto de resultados obtidos neste trabalho indica que a dopagem com Zr mantém o BTO em uma classe de materiais promissora para holografia dinâmica, ao mesmo tempo em que oferece novas possibilidades de ajuste fino da resposta fotoinduzida. O BTO:Zr mostra-se, assim, particularmente interessante tanto do ponto de vista fundamental, por revelar a coexistência de múltiplos centros e competição entre portadores, quanto do ponto de vista aplicado, por permitir explorar a transição entre gravação quase em tempo real e armazenamento temporário de informação holográfica.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram investigadas as propriedades ópticas e fotorrefrativas de cristais de óxido de titânio bismuto ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ – BTO), comparando-se uma amostra pura com uma amostra dopada com zircônio (BTO:Zr). O objetivo principal foi analisar de que forma a dopagem com Zr influencia a estrutura eletrônica do material, suas propriedades de absorção óptica e sua resposta em processos de gravação holográfica fotorrefrativa.

As medidas espectroscópicas de absorbância óptica evidenciaram diferenças claras entre as duas amostras. Observou-se que o cristal BTO:Zr apresenta menor absorbância ao longo do espectro analisado e uma borda de absorção deslocada para comprimentos de onda menores em relação ao BTO:Puro. Esse comportamento indica uma modificação na estrutura eletrônica do material induzida pela dopagem, possivelmente associada à redução da densidade de estados relacionados a defeitos ou armadilhas ópticas no interior da banda proibida.

A partir dos dados experimentais de absorbância foi calculado o coeficiente de absorção óptica e aplicada a análise pelo método de Tauc para a determinação da energia de *bandgap*. As extrapolações lineares das curvas permitiram estimar os valores do gap óptico considerando tanto transições diretas quanto indiretas. Os resultados obtidos indicaram um aumento da energia de gap após a dopagem com zircônio, passando de aproximadamente 2,10 eV no BTO:Puro para cerca de 2,31 eV no BTO:Zr para transições indiretas, e de aproximadamente 2,37 eV para 2,51 eV no caso de transições diretas. Esses valores mostram boa concordância com resultados reportados na literatura. Embora a análise inicial pelo método de Tauc sugira uma melhor adequação ao modelo de transições indiretas, essa interpretação não é conclusiva quando considerada isoladamente.

O aumento observado na energia de *bandgap* sugere que a dopagem com Zr contribui para uma reorganização da estrutura eletrônica do cristal, possivelmente reduzindo a desordem estrutural e modificando a distribuição de estados eletrônicos próximos às bordas de banda.

No que se refere às propriedades fotorrefrativas, foram realizados experimentos de gravação e apagamento holográfico no cristal BTO:Zr utilizando a técnica de mistura de duas ondas. Os experimentos foram conduzidos com lasers operando em 639,7 nm e 1064 nm, sob diferentes condições experimentais, incluindo situações com e sem pré-iluminação da amostra.

Os resultados demonstraram que o material apresenta resposta fotorrefrativa mensurável, com formação de grades holográficas e posterior apagamento caracterizado por comportamento temporal exponencial. Observou-se que o apagamento do holograma ocorre em escalas de tempo da ordem de poucos segundos, indicando uma dinâmica relativamente rápida de excitação e recombinação de portadores no interior do cristal. Esse comportamento sugere que o BTO:Zr pode ser considerado um material promissor para aplicações que requerem processamento óptico dinâmico ou em tempo quase real.

Além disso, os experimentos realizados com pré-iluminação indicam a possível participação simultânea de portadores do tipo elétron e buraco nos processos de gravação e apagamento

holográfico, evidenciando uma dinâmica competitiva entre esses portadores no interior do material.

Com base na análise conjunta dos resultados espectroscópicos e dos experimentos de gravação holográfica, foi proposto um diagrama simplificado de níveis de energia para o cristal BTO:Zr. Esse modelo permite interpretar qualitativamente os processos de excitação, transporte e recombinação de portadores no material, considerando a presença de níveis intermediários associados à dopagem e possíveis centros de armadilhamento no interior da banda proibida.

De maneira geral, os resultados obtidos demonstram que a dopagem com zircônio modifica significativamente as propriedades ópticas do BTO, promovendo um leve alargamento do *bandgap* e alterando sua resposta espectral, ao mesmo tempo em que preserva as propriedades fotorrefrativas necessárias para a gravação holográfica. A análise conjunta dos resultados de espectroscopia óptica e holografia fotorrefrativa indica que o modelo de transição direta fornece a descrição mais adequada para o BTO:Zr nas condições experimentais deste trabalho, uma vez que é o único consistente com a baixa ocupação inicial dos centros fotoativos e com a eficiência reduzida observada na gravação em 1064 nm sem pré-iluminação. Esses resultados reforçam o potencial do BTO:Zr para aplicações em processamento óptico da informação, armazenamento holográfico e dispositivos fotônicos.

Como perspectiva para trabalhos futuros, estudos adicionais podem ser realizados com o objetivo de investigar de forma mais detalhada a natureza dos centros fotoativos associados à dopagem com Zr, bem como avaliar quantitativamente a dinâmica da competição entre elétrons e buracos e sua influência na estabilidade das grades holográficas formadas no material.

6 REFERÊNCIAS

- 1 GABOR, D. A new microscopic principle. *Nature*, v. 161, n. 4098, p. 777–778, 1948.
- 2 YEH, P. *Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics*. [S.l.]: Wiley, 1993.
- 3 GUNTER, P.; HUIGNARD, J.-P. *Photorefractive Materials and Their Applications I & II*. [S.l.]: Springer, 2006.
- 4 HESSELINK, L.; BASHAW, M. Photorefractive materials for dynamic holography and information processing. *Science*, v. 282, p. 1089–1094, 1998.
- 5 MONTEMEZZANI, G.; ZGONIK, M. Photorefractive materials: properties and applications. *Journal of Optics A*, v. 3, p. R1–R19, 2001.
- 6 ABDOU, A. A. et al. Photorefractive properties of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystals for dynamic holography. *Journal of Applied Physics*, v. 79, p. 7382–7387, 1996.
- 7 WANG, C. et al. Integrated lithium niobate electro-optic modulators operating at cmos-compatible voltages. *Nature*, v. 562, p. 101–104, 2018. Pesquisa relacionada à Microsoft, envolvendo modulação eletro-óptica em LiNbO_3 .
- 8 CHEN, Z. et al. Hybrid thin-film lithium niobate photonics for electro-optic and quantum applications. *Nature Communications*, v. 13, p. 4522, 2022. Pesquisa colaborativa envolvendo LiNbO_3 em arquiteturas ópticas avançadas com aplicações industriais.
- 9 Microsoft Research. *Project HSD: Holographic Storage Device for the Cloud. How does holographic storage work?* 2020. Acessado em: 2025-12-03. Disponível em: <<https://www.microsoft.com/en-us/research/project/hsd/how-does-holographic-storage-work/>>.
- 10 Microsoft Research. *Project HSD: Publications*. 2020. Acessado em: 2025-12-03. Disponível em: <<https://www.microsoft.com/en-us/research/project/hsd/publications/>>.
- 11 Microsoft Research. *Holographic Optical Storage for the Cloud?* 2020. Acessado em: 2025-12-03. Disponível em: <<https://www.microsoft.com/en-us/research/publication/holographic-optical-storage-for-the-cloud/>>.
- 12 Microsoft Research Blog. *In search for future of cloud storage, researchers look to holographic storage solutions*. 2020. Acessado em: 2025-12-03. Disponível em: <<https://www.microsoft.com/en-us/research/blog/in-search-for-future-of-cloud-storage-researchers-look-to-holographic-storage-solutions/>>.
- 13 DATACENTERDYNAMICS. *Microsoft shows off holographic storage device*. 2020. Acessado em: 2025-12-03. Disponível em: <<https://www.datacenterdynamics.com/en/news/microsoft-shows-holographic-storage-device/>>.
- 14 HARIHARAN, P. *Basics of holography*. [S.l.]: Cambridge university press, 2002.
- 15 FANTIN, A. V. et al. Holografia digital complexa utilizando um interferômetro shearing. Florianópolis, SC, 2003.

- 16 CARVALHO, J. et al. Preparacao e caracterizacao de monocristais fotorrefrativos de bso e bto. *Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais*, 1994.
- 17 FREJLICH, J. *Photorefractive materials: fundamental concepts, holographic recording and materials characterization*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2006.
- 18 SILVA, T. de C.; CARVALHO, J. F. Síntese e sinterização de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ dopado com metais de transição.
- 19 CHANG, C. C. et al. Self-pumped and mutually pumped phase conjugation using pentagon-shaped batio_3 crystal. *Optical Materials*, Elsevier, v. 18, n. 1, p. 143–146, 2001.
- 20 MOURA, A. d. L. et al. Medida do coeficiente eletro-óptico efetivo e determinação do coeficiente de blindagem do campo elétrico aplicado em cristal fotorrefrativo $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ nominalmente puro utilizando uma configuração de incidência oblíqua: modelo e experimento. Universidade Federal de Alagoas, 2013.
- 21 SANTOS, P. V. D.; CARVALHO, J. F.; FREJLICH, J. Photochromism, bleaching and photorefractive recording in undoped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystals in the visible and near infrared wavelength range. *Optical materials*, Elsevier, v. 29, n. 5, p. 462–467, 2007.
- 22 MARINOVA, V. et al. Real-time holography in ruthenium-doped bismuth sillenite crystals at 1064 nm. *Optics letters*, Optical Society of America, v. 36, n. 11, p. 1981–1983, 2011.
- 23 CARVALHO J.F; HERNANDES, A. Crystal of research technology. v. 40, n. 9, p. 847–851, 2005.
- 24 PACHENKO T.; SNEZHNOI, G. V. Physics solid state. v. 35, n. (11), p. 2945–2952, 1993.
- 25 PETROVA, D.; GOSPODINOV, M.; SVESHTAROV, P. Growth and optical properties of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ single crystals doped with first row transition metal and aluminium. *Materials research bulletin*, Elsevier, v. 30, n. 10, p. 1201–1206, 1995.
- 26 ASHKIN, A. et al. Optically-induced refractive index inhomogeneities in linbo_3 and litaO_3 . *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 9, n. 1, p. 72–74, 1966.
- 27 AMODEI, J. Electron diffusion effects during hologram recording in crystals. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 18, n. 1, p. 22–24, 1971.
- 28 CHEN, F.; LAMACCHIA, J.; FRASER, D. Holographic storage in lithium niobate. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 13, n. 7, p. 223–225, 1968.
- 29 CHEN, F. Optically induced change of refractive indices in linbo_3 and litaO_3 . *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 40, n. 8, p. 3389–3396, 1969.
- 30 PEREIRA, R. M. Caracterização óptica e elétrica de materiais fotocondutores e fotorrefrativos. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Fisica Gleb Wataghin, Campinas, SP, 2006.
- 31 GESUALDI, M. R. d. R. *Estudo de materiais fotorrefrativos e suas aplicações no processamento óptico holográfico de informação*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2005.

- 32 SOLYMAR, L.; WEBB, D. J.; GRUNNET-JEPSEN, A. *The physics and applications of photorefractive materials*. [S.l.]: Clarendon Press, 1996. v. 11.
- 33 YEH, P.; MOERNER, W. *Introduction to photorefractive nonlinear optics*. [S.l.]: American Institute of Physics, 1994.
- 34 SANTOS, P. D.; FREJLICH, J.; CARVALHO, J. Direct near infrared photorefractive recording and pre-exposure controlled hole–electron competition with enhanced recording in undoped Bi₁₂TiO₂₀. *Applied Physics B*, Springer, v. 81, n. 5, p. 651–655, 2005.
- 35 LOPES, W. et al. Recording and erasure of photorefractive holograms in undoped BTO crystal at moderate to high intensities of 639.7 nm laser under action of 532 nm laser pre-illumination. *Journal of the Optical Society of America A*, Optical Society of America, v. 35, n. 11, p. 1919–1928, 2018.
- 36 SILVA, A. D. Estudo da fotocondutividade em selenitas. Universidade Federal de Alagoas, 2015.
- 37 CAPOVILLA, D. A. et al. Caracterização de cristais fotorrefrativos. [sn], 2016.
- 38 CAPOVILLA, D. A. Caracterização de materiais fotorrefrativos. 2021.
- 39 LOPES, W. R. Investigação de grades holográficas fotorrefrativas em cristal BTO (Bi₁₂TiO₂₀) na região do visível sem e com pré-exposição de luz coerente e sob ação de campo elétrico externo. Universidade Federal de Alagoas, 2018.
- 40 LOPES, W. R.; ARAUJO, P. dos Santos. J.G.V. Rocha. J.F. Carvalho. M.T. de. Hole–electron competition investigated by holographic recording in Bi₁₂TiO₂₀ crystal under applied electric field. *Optical Materials*, v. 128, p. 112445, 2022.
- 41 SAKURAI, J. J.; NAPOLITANO, J. *Modern Quantum Mechanics*. 2. ed. [S.l.]: Addison-Wesley, 2011. ISBN 978-0805382914.
- 42 COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOË, F. *Quantum Mechanics*. [S.l.]: Wiley, 1977. v. 2. ISBN 978-0471164333.
- 43 ZANATTA, A. R. Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group, v. 9, n. 1, p. 11225, 2019.
- 44 TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica Status Solidi*, v. 15, n. 2, p. 627–637, 1966.
- 45 MOTT, N. F.; DAVIS, E. A. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. 2. ed. Oxford: Oxford University Press, 1979. ISBN 978-0198512887.
- 46 MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. *How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra*. [S.l.]: ACS Publications, 2018. 6814–6817 p.
- 47 HARYŃSKI, Ł. et al. A facile method for tauc exponent and corresponding electronic transitions determination in semiconductors directly from uv–vis spectroscopy data. *Optical Materials*, Elsevier, v. 127, p. 112205, 2022.

- 48 IBRAHIM, A.; AL-ANI, S. Models of optical absorption in amorphous semiconductors at the absorption edge—a review and re-evaluation. *Czechoslovak Journal of Physics*, Springer, v. 44, n. 8, p. 785–797, 1994.
- 49 HECHT, E. Óptica. 2ª edição. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2002.
- 50 FOWLES, G. R. *Introduction to modern optics*. [S.l.]: Courier Corporation, 1989.
- 51 FREJLICH, J. et al. Phenomenological characterization of photoactive centers in $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystals. *Journal of applied physics*, AIP Publishing, v. 101, n. 4, 2007.
- 52 FREJLICH, J. *Photorefractive Materials for Dynamic Optical Recording: Fundamentals, Characterization, and Technology*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2020.