

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

## **TÓPICOS DE DEFEITOS EM SÓLIDOS**

**MÁXIMO SIU LI**

*de*

**USP/IFSC/SBI**



**8-2-001237**

**Trabalho apresentado ao  
Instituto de Física de São Carlos  
para o Concurso de Livre-  
Docência**

**São Carlos – SP, 1998**

## **AGRADECIMENTOS**

As metas alcançadas não foram exclusivamente devido ao esforço do autor, porém a uma equipe, um grupo de pesquisa, uma instituição que me acolheu e pretendi corresponder. Obviamente os auxílios recebidos não ficam para trás, Fapesp, CNPq, Capes, Finep, Pró-Reitoria de Pesquisa, taxa de bancada. Seria uma injustiça mencionar os nomes de cada um daqueles que trabalharam comigo, tanto colegas, estudantes ou funcionários e esquecer de alguém. Inúmeras vezes contei com o auxílio de corretores ortográfico “on-line” não-eletrônico, mesmo assim apesar da preocupação, pode não ter sido inteiramente satisfeita esta apresentação. Sinto-me grato com todos eles, meu sincero muito obrigado.

Minha gratidão especial vai para minha família, pela compreensão e paciência quando me dediquei ao meu trabalho.

## **RESUMO**

O presente trabalho mostra as diferentes pesquisas realizadas pelo autor no período de 1993 a 1997, colocando publicações consideradas mais expressivas e relacionadas ao estudo de diferentes defeitos pontuais em sólidos, entre eles: centros de cor, efeito fora de centro,  $CN^{\cdot}$ ,  $Cu^{\cdot}$ , centros DX e outras impurezas.

## **ABSTRACT**

The present work shows several research works done by the author during 1993 – 1997. The more important published articles are attached and are related with the study of point defects in solids: color centers, off-center effect,  $CN^-$ ,  $Cu^-$ . DX center and other impurities.

# ÍNDICE

<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>1</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>2</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>3</b>
<b>ÍNDICE.....</b>	<b>4</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>6</b>
<b>2. PRODUÇÃO DE MATERIAIS.....</b>	<b>9</b>
2.1. Mono-cristais.....	10
2.2. Filmes.....	10
2.2.1. Por evaporação resistiva.....	10
2.2.2. Por canhão de elétrons.....	12
2.3. Pastilhas.....	13
2.4. Fibras.....	13
<b>3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>14</b>
3.1. Óptica.....	15
3.1.1. Tempo de vida.....	17
3.1.2. Ganho óptico.....	17
3.2. Elétrica.....	18
3.2.1. Condutividade elétrica.....	18
3.2.2. Corrente de despolarização termo-estimulada.....	18
3.3. Outras técnicas mistas.....	25
3.3.1. Fotocondutividade.....	25
3.3.2. Corrente de despolarização termo-estimulada foto-induzida.....	26
3.4. Outras técnicas usadas.....	26
<b>4. CENTROS DE COR.....</b>	<b>27</b>
4.1. Artigo: Photochemical hole burning in OH <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup> doped KCl R <sub>2</sub> band.....	30
4.2. Artigo: Construção e caracterização de um espectrofotômetro infravermelho a partir de um laser de centro de cor.....	36
4.3. Artigo: Ultraviolet and infrared spectroscopy of OH <sup>-</sup> /Cu <sup>-</sup> double doped NaF.....	42

<b>5. MOLÉCULA CN<sup>-</sup> E SUA INTERAÇÃO COM OUTRAS IMPUREZAS.....</b>	<b>50</b>
5.1. Artigo: Strong and broad 570 nm emission in KCl:Yb <sup>2+</sup> :CN <sup>-</sup> .....	54
5.2. Artigo: 570 nm and 4.8 μm emissions in Yb <sup>2+</sup> /CN <sup>-</sup> double doped KCl.....	58
5.3. Yb <sup>2+</sup> /CN <sup>-</sup> doped KBr absorption and emission structure.....	61
<b>6. O EFEITO FORA DE CENTRO EM FILMES DE HALOGENETOS ALCALINOS E COMPARAÇÕES COM MONO-CRISTAIS.....</b>	<b>68</b>
6.1. Artigo: Optical and structural characterization of Cu <sup>-</sup> -doped KCl films.....	72
6.2. Artigo: Cu <sup>-</sup> high doping effects in KCl and KBr films.....	78
6.3. Artigo: Off-center effect of Cu <sup>-</sup> -doped KCl films studied by optical absorption and thermally stimulated depolarization current.....	82
6.4. Artigo: Study of KCl+x%In and KCl+y%TlCl thin films.....	87
<b>7. O Er<sup>3+</sup> EM ÓXIDOS.....</b>	<b>96</b>
7.1. Artigo: Optical and ESR study of Er <sup>3+</sup> in LiNbO <sub>3</sub> .....	98
7.2. Artigo: On the up-conversion emission of rare earth doped zirconia fiber....	102
<b>8. ALGUNS DEFEITOS EM SEMICONDUTORES.....</b>	<b>107</b>
8.1. Artigo: Dipole relaxation current in n-type Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As.....	114
8.2. Artigo: Light-induced relaxing dipoles in n-type Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As.....	117
8.3. Artigo: Photodesorption and electron trapping in n-type SnO <sub>2</sub> thin films grown by dip-coating technique.....	121
<b>9. OUTRAS CONTRIBUIÇÕES.....</b>	<b>129</b>
9.1. Artigo: Thermally stimulated depolarization current of monovalent copper ions in calcium fluoride.....	131
9.2. Artigo: Second harmonic generation and thermally stimulated depolarization current investigation of K <sub>1-x</sub> Li <sub>x</sub> TaO <sub>3</sub> .....	134
9.3. Artigo: Dielectric studies of CN <sup>-</sup> dipolar reorientation and order/disorder behavior.....	138
9.4. Artigo: ITC study of Ga <sup>+</sup> -, Ge <sup>2+</sup> -, and Sn <sup>2+</sup> - doped alkali halides.....	158
<b>10. TRABALHOS EM ANDAMENTO.....</b>	<b>165</b>
<b>11. CONCLUSÕES.....</b>	<b>170</b>

**Não possui a página 6.**

# 1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho procura mostrar as pesquisas desenvolvidas mais recentes nos laboratórios sob minha responsabilidade. Devido a diversificação de materiais investigados e suas mais variáveis formas de produção, estes se encontram ordenados de uma forma correlata, abordando ao menos assuntos próximos entre si.

O estudo de defeitos em sólidos corresponde a um campo bastante amplo de investigações sobre diferentes aspectos de conhecimentos básicos e aplicados. Quando estudamos a rede cristalina de um sólido, sempre nos referimos como sendo de uma forma ideal, sem irregularidades ou imperfeições, proporcionando uma base sólida sobre esse tipo de conhecimento. Porém a forma real de um sólido apresenta diversos tipos de defeitos, que poderíamos dizer seriam um do tipo estrutural e outro formado por defeitos pontuais [1- 3]. A presença de defeitos em sólidos pode ser benéfica ou não, depende mais das propriedades procuradas, e.g. um cristal de diamante com pouquíssimas imperfeições é altamente valorizado, não por isso se tiver alguma espécie de impurezas possa ser utilizado como meio ativo para laser. A natureza nos oferece muitos exemplos que apresentam defeitos em sólidos, basta observar as pedras semi-preciosas, a coloração de muito delas são atribuídas às impurezas atômicas que o material hospeda, e.g. o rubi é um cristal formado por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  impurificado com íons de  $\text{Cr}^{3+}$ .

A importância de realizar o estudo de defeitos em sólidos deriva das diversas propriedades físicas destes defeitos. Para citar alguns exemplos, podemos ver como certas impurezas alteram as propriedades do meio hospedeiro: defeitos pontuais devido a impurezas atômicas podem virar meio ativo para laser, ou ser utilizado como filtro óptico, entre outras aplicações.

A classificação dos defeitos em sólidos pode ser feita pela sua extensão, os defeitos estruturais existem devido a má formação cristalina da rede. Estas falhas são atribuídas a deformações provocadas por tensões estruturais produzidas durante o processo de formação do sólido e tendem a se propagar ao longo do material.

Já os defeitos pontuais são imperfeições mais localizadas dentro do material. Existem do tipo intrínseco, como são os casos de vacâncias, interstícios, e anti-sítios.



Entretanto o do tipo extrínseco, são aqueles produzidos propositadamente com a introdução de átomos não pertencentes à mesma espécie do material hospedeiro, isto é, são impurezas atômicas e moleculares que podem se associar com o material hospedeiro. E temos também aqueles defeitos causados por radiação.

O presente trabalho trata mais sobre estes tipos de defeitos pontuais, procurando entender o comportamento desses defeitos através do estudo de suas propriedades ópticas e elétricas. Trataremos de defeitos como centros de cor, impurezas atômicas (mono e multi-valentes) e moleculares. Como também abordar as diversas formas de apresentação do material: mono-cristalino, poli-cristalino, filme, pastilha, fibra.

A colaboração com outros centros de pesquisa também se faz presente através de resultados obtidos em nossos laboratórios.

A apresentação de cada tópico segue uma ordem cronológica das atividades realizadas e as referências bibliográficas se encontram no final de cada capítulo.

## REFERÊNCIAS

- [1].C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", Ed J. Wiley, 7ª edição 1996
- [2].M. Stoneham, "Theory of Defects in Solids", Ed. Oxford University Press, 1975, edição corrigida 1985
- [3].F. Agullo-Lopez, C.R.A. Catlow and P.D. Townsend, "Point Defects in Materials", Ed Academic Press, 1988

## **CAPÍTULO 2**

# **PRODUÇÃO DE MATERIAIS**

## **2 PRODUÇÃO DE MATERIAIS**

### **2.1 Mono-cristais**

Muitas das amostras foram obtidas através do grupo de Crescimento de Cristais deste departamento, em colaboração com os professores José Pedro Andreetta e Antônio Carlos Hernandez. O processo de crescimento dos cristais de halogenetos alcalinos utiliza o método de Czochralski, em que o sal é fundido num cadinho e uma semente mono-cristalina é mergulhada no material fundente, para posteriormente ser puxada de uma forma programada, observando a taxa de puxamento e a gradiente de temperatura para permitir o crescimento do cristal nas dimensões esperadas. As impurezas desejadas são introduzidas previamente no material a ser fundido.

Outra técnica utilizada para a obtenção de fibras mono-cristalinas é através do método do

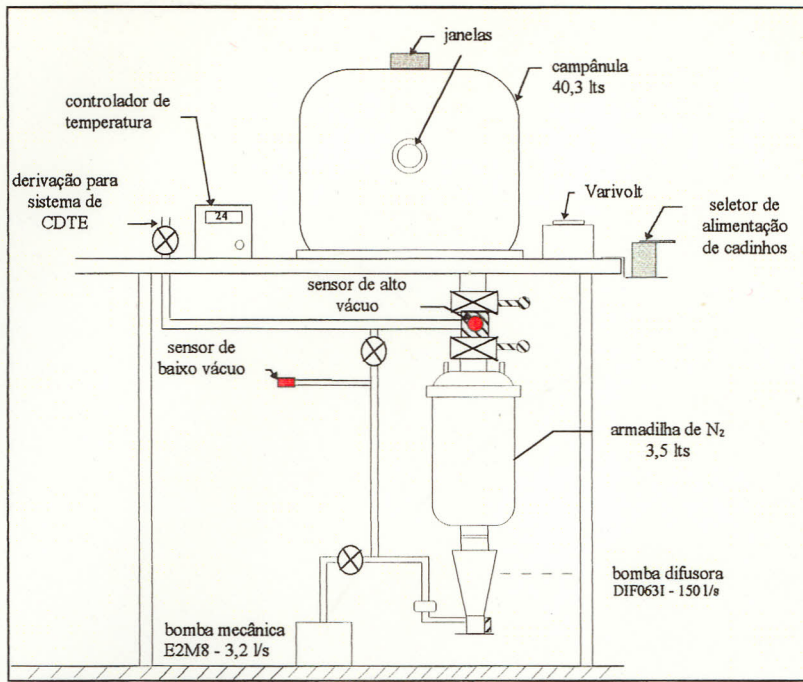
### **2.2 Filmes**

A pesquisa de filmes está relacionada, em parte, pelo interesse em observar prováveis diferenças entre material mono-cristalino crescido por métodos convencionais (e.g. Czochralski) e produzidos por evaporação tanto termo-resistiva quanto por canhão de elétrons. A escolha em considerar sistemas de evaporação termo-resistiva e por canhão de elétrons recai sobre fatores de tempo de produção das amostras, facilidade de manutenção e custo do equipamento.

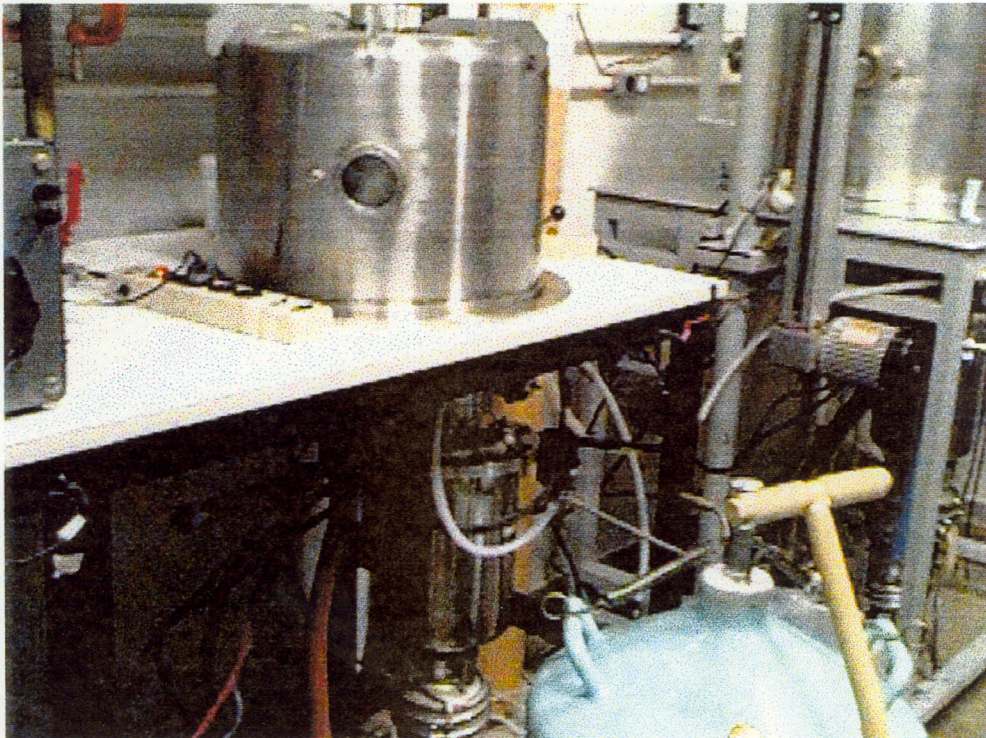
Existem muitas outras formas de produzir filmes, por sputtering, epitaxia por feixe molecular (MBE), epitaxia por feixe químico (CBE), deposição por vapor químico (CVD) entre outras. Apresentamos apenas aquelas que foram utilizadas em nossos laboratórios.

#### **2.2.1 Por evaporação resistiva**

A evaporadora construída possui capacidade para colocar até 5 resistências aquecedoras, seja na forma de cadinho ou fio resistivo. O desenho esquemático e fotografia aparece respectivamente nas figuras 2.1 e 2.2. Algumas características típicas que possui aparecem no próprio desenho.



**Fig. 2.1** Desenho esquemático da evaporadora termo-resistiva

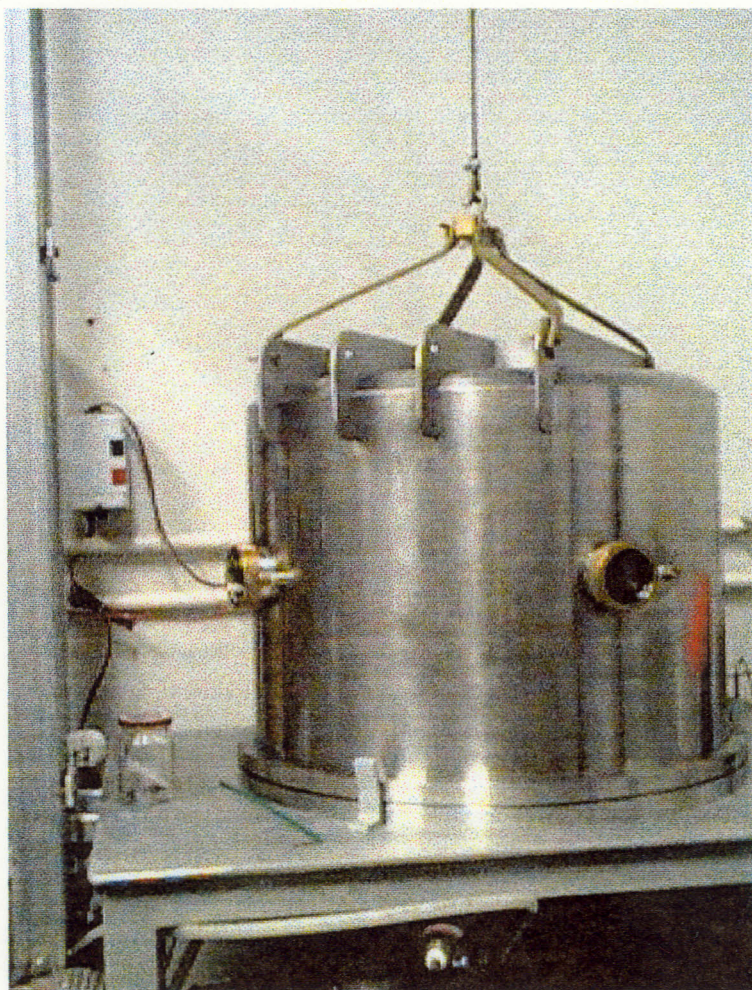


**Fig. 2.2** Fotografia da evaporadora termo-resistiva



### 2.2.2 Por canhão de elétrons

Esta evaporadora foi construída utilizando uma canhão de elétrons comercial da TFI e seu respectivo conjunto de controle. O sistema de vácuo e a parte da campânula foi desenvolvida em nossos laboratórios. Fotografia parcial do equipamento é mostrada na figura 2.3. Entre outras características, o canhão de elétrons possui um carrossel rotativo para receber quatro cadinhos, também na mesma evaporadora é possível contar com um sistema de três elementos para realizar evaporação termo-resistiva, conta também com medidor de espessura in-situ e janelas ópticas para possibilitar experimentos de interação da luz com o material que está sendo evaporado.



*Fig. 2.3 Fotografia da evaporadora com canhão de elétrons e resistências*

### **2.3 Pastilhas**

A pesar do método ser simples para produzir pastilhas, a maior dificuldade reside em obter as pastilhas de uma forma inteira, existem problemas de aderência do material pastilhado no próprio pastilhador. O pastilhador consiste de um reservatório onde o material a pastilhar é colocado, posteriormente é coberto com um embolo e feito o vácuo, estando pronto para receber a aplicação de pressão de uma prensa hidrostática. Conforme for, a pastilha pode passar por um outro processo de recozimento térmico.

### **2.4 Fibras**

O estudo de amostras em forma de fibra tem por objeto observar outras propriedades não vistas em mono-cristais, desde que existem diversas formas de crescer cristais, cada uma tem suas próprias características de obter as amostras, e conseqüentemente dependem do processo térmico de produção. As fibras tem também um outro aspecto tecnológico para o desenvolvimento de dispositivos.

Através da colaboração com o Prof. Milton Ferreira de Souza foi possível produzir as pre-formas de fibra, em seus laboratórios, com as diferentes composições desejadas e pre-cozidas antes de serem submetidas ao processo próprio de obtenção da fibra em sua forma final nos laboratórios do Prof. Antônio Carlos Hernandez. A técnica utilizada denomina-se LHPG (laser heated pedestal growth, que utiliza um laser de CO<sub>2</sub> de 100 W cw.

## **CAPÍTULO 3**

### **TÉCNICAS EXPERIMENTAIS**

### 3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

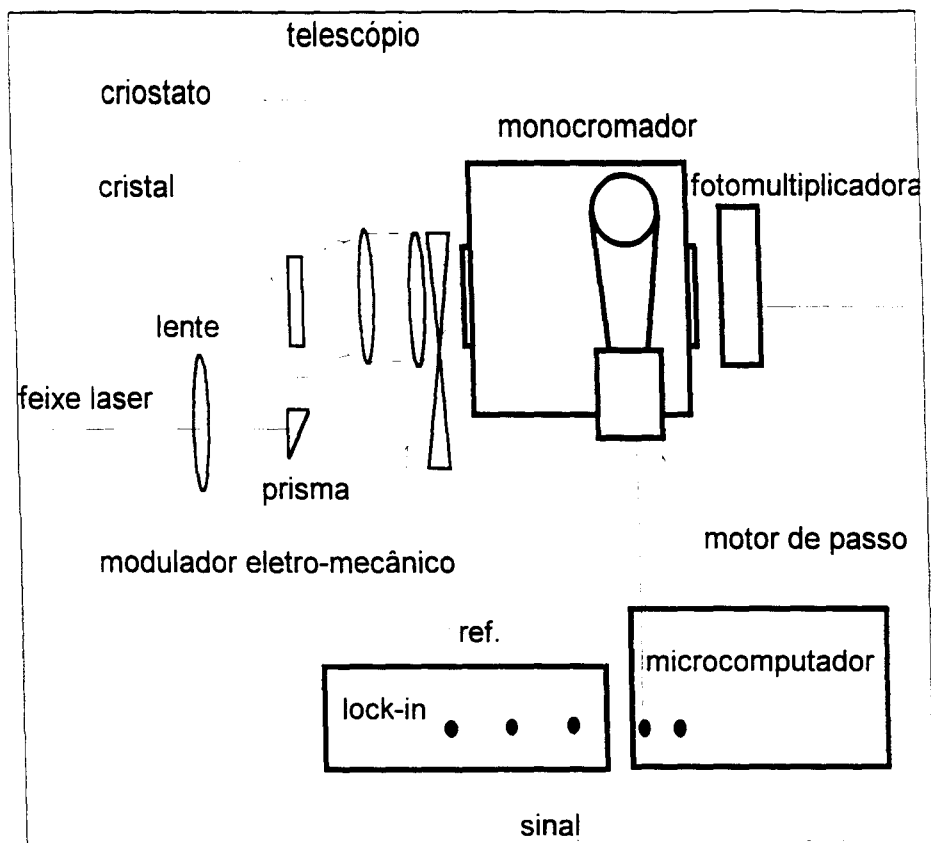
#### 3.1 Óptica

A determinação de parâmetros ópticos dos materiais serve para obter informações sobre o comportamento do defeito, seja para entender o que o defeito sofre sob influência do local (campo cristalino) e obter condições básicas para provável aplicação em dispositivos. São várias técnicas utilizadas para caracterizar os materiais. Uma breve descrição é dada a seguir.

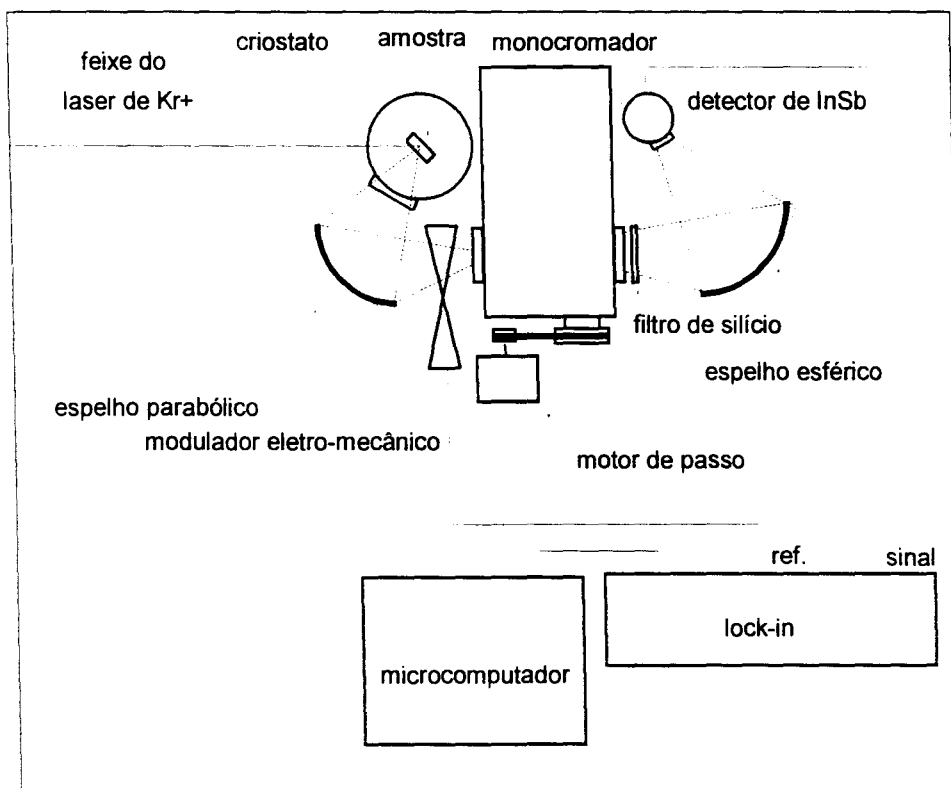
**Técnicas de absorção e transmitância óptica**, utilizamos um **espectrofotômetro Cary 17**. Toda caracterização óptica passa naturalmente por um espectrofotômetro, com o qual esperamos obter informações acerca da transparência do material e das propriedades dos defeitos. O instrumento é capaz de medir desde 0.01 a 5.00 de densidade óptica, com muita boa resolução no intervalo de 190 a 2500 nm. Podemos realizar medidas até temperatura de hélio líquido e também utilizar polarizadores. Um outro espectrofotômetro para a região do infravermelho também é utilizado, um Bomen DA8.

**Técnicas de fotoluminescência**, eventualmente a amostra pode apresentar fenômeno de emissão óptica e pode ser caracterizada em nossos laboratórios. As fontes de luz disponíveis para excitação das amostras: um laser de  $Ar^+$  e um de  $Kr^+$ , ambos com diversos espelhos que permitem realizar o estudo com linhas laser entre 350 a 647 nm. Um exemplo de montagem experimental de medidas de fotoluminescência é mostrada na figura 3.1, para visível, e figura 3.2 para o infravermelho. As medidas podem ser realizadas até a temperatura de hélio líquido utilizando um criostato Janis D10, que utiliza o sistema de imersão da amostra no meio criogênico.





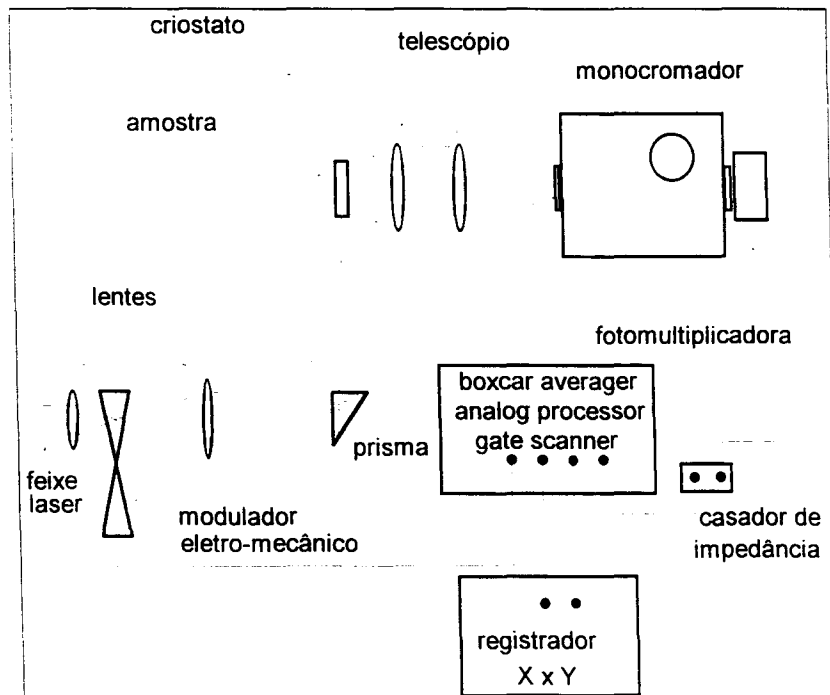
**Fig. 3.1** Uma das montagens utilizadas para observar a luminescência no visível



**Fig 3.2** Montagem para medidas de emissão infravermelha

### 3.1.1 Tempo de vida

As medidas de tempo de vida foram realizadas utilizando uma configuração parecida com o sistema de fotoluminescência, porém no lugar de um lock-in é utilizado um boxcar e também mais recentemente recorremos ao uso de um osciloscópio digital de 200Mhz. A figura 3.3 mostra um dos esquemas utilizados para determinação do tempo de vida.

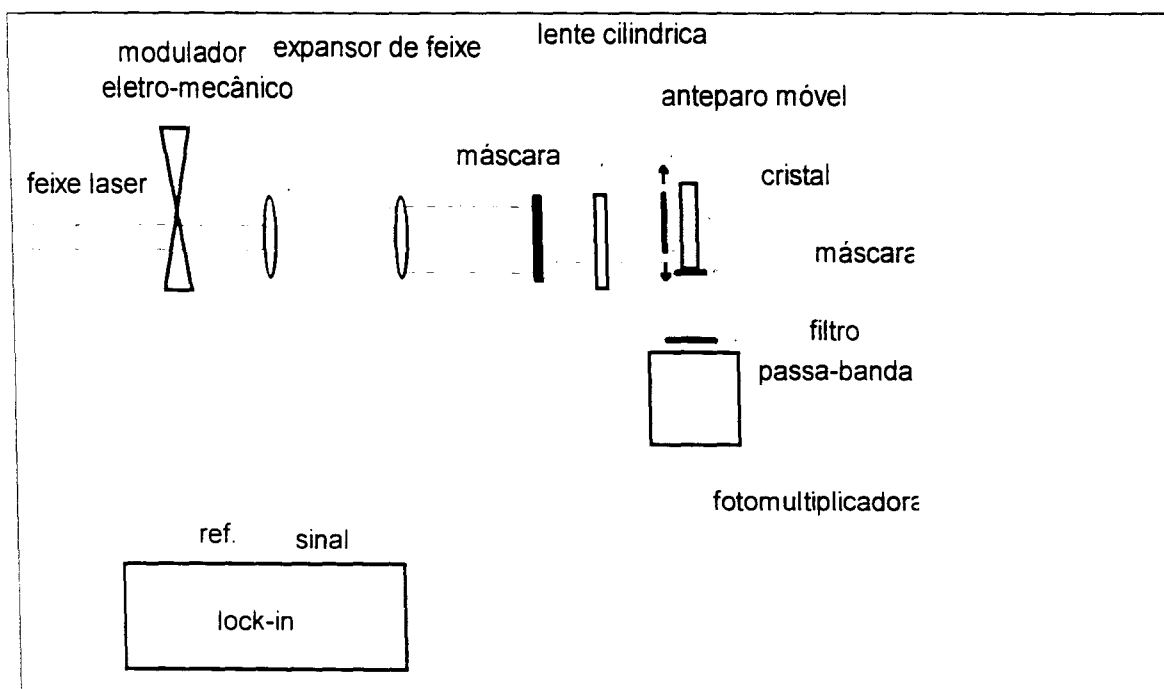


*Fig 3.3 Esquema da montagem óptica para medidas de tempo de vida*

### 3.1.2 Ganho óptico

A obtenção do ganho óptico de um material torna possível prever se pode ser utilizado como meio laser ativo. A técnica utilizada consiste em observar a intensidade de emissão, em uma só passagem ao longo do comprimento da amostra. Onde, se houver emissão estimulada, deverá então existir um aumento não linear na intensidade em função do comprimento da amostra [1]. O esquema de montagem para medidas de

ganho óptico é mostrado na figura 3.4.



*Fig. 3.4 Esquema de montagem para medidas de ganho óptico*

## 3.2 Elétrica

### 3.2.1 Condutividade elétrica

São medidas simples de realizar de corrente contra voltagem. Adaptações foram feitas em diversos criostatos ópticos, tanto comerciais quanto feitos em nosso laboratório, para ter acesso a aplicação de campo elétrico e leitura de corrente. Em alguns casos medimos até a temperatura de hélio líquido.

### 3.2.2 Corrente de despolarização termo-estimulada

É uma das técnicas mais utilizadas em nossos laboratórios, relativamente simples. Esta técnica experimental permite obter, através de medidas elétricas sensíveis, informações a respeito do comportamento de defeitos em sólidos. Um dos pré-requisitos para detectar o comportamento destes defeitos é que apresentem características de dipolo elétrico e, como veremos mais adiante, possuam comportamento clássico. Parâmetros físicos possíveis de obter são o tempo de relaxação dos dipolos elétricos associados aos defeitos, energia de ativação com que os defeitos se reorientam dentro do material hospedeiro, e o tamanho do dipolo

elétrico responsável pela relaxação dipolar. Existem diferentes tipos de modelos que permitem explicar o comportamento singular ou corporativo de sistemas de dipolos, desde sistemas de relaxação singular que nem do tipo de Debye até sistemas complexos que envolvem múltiplas relaxações que podem levar tanto a comportamentos de distribuição de relaxação discreta quanto continua. Para observar esta corrente de despolarização é necessário que se tenha previamente obtido uma polarização em que o sistema de dipolos tenha sido polarizado [2].

Consideremos um sistema de  $N$  dipolos/cm<sup>3</sup>, sendo cada dipolo de magnitude  $p$ , livres no espaço submetido a um campo elétrico  $E$ . A energia potencial  $U$  do dipolo  $p$  será:

$$U = -\vec{p} \cdot \vec{E} = -pE \cos \theta \quad (1)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre a direção do dipolo e a direção do campo. A polarização total do sistema vem a ser:

$$P = Np \langle \cos \theta \rangle \quad (2)$$

$\langle \cos \theta \rangle$  representa o valor médio de uma distribuição em equilíbrio térmico, e pode ser determinada através da distribuição de Boltzmann. A lei de distribuição de Boltzmann diz respeito à probabilidade relativa de encontrar um dipolo num elemento de ângulo sólido  $d\Omega$  é proporcional a  $e^{-U/kT}$ , onde  $k$  é a constante de Boltzmann, e:

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int e^{-U/kT} \cos \theta d\Omega}{\int e^{-U/kT} d\Omega} \quad (3)$$

Integrando sobre o ângulo sólido, teremos:

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi 2\pi \sin \theta \cos \theta e^{-\frac{pE \cos \theta}{kT}} d\theta}{\int_0^\pi 2\pi \sin \theta e^{-\frac{pE \cos \theta}{kT}} d\theta} \quad (4)$$

para simplificar o cálculo definimos  $s \equiv \cos \theta$  e  $x \equiv pE/kT$ , de modo que:

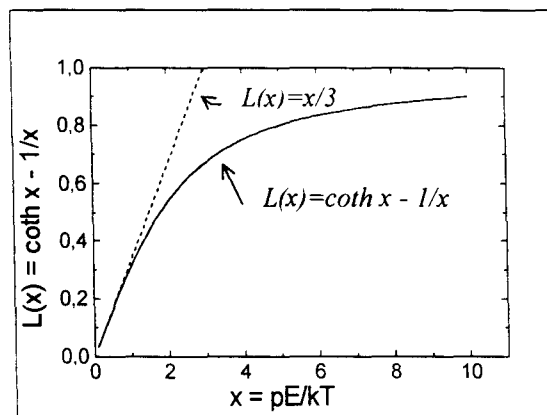
$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_{-1}^1 e^{sx} s ds}{\int_{-1}^1 e^{sx} ds} = \coth x - \frac{1}{x} \quad (5)$$

este resultado define a **função de Langevin**  $L(x)$ , cujo gráfico está representado na figura 3.5. É possível observar que para valores de  $E \gg kT$  o gráfico apresenta saturação, e para o caso contrário de  $E \ll kT$  a curva se ajusta a uma reta, isto é:

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \approx \frac{x}{3} = \frac{pE}{3kT} \quad (6)$$

A polarização do sistema de dipolos será então:

$$P = np \langle \cos \theta \rangle = \frac{Np^2 E}{3kT} \quad (7)$$



**Figura 3.5. Gráfico da função de Langevin  $L(x)$**

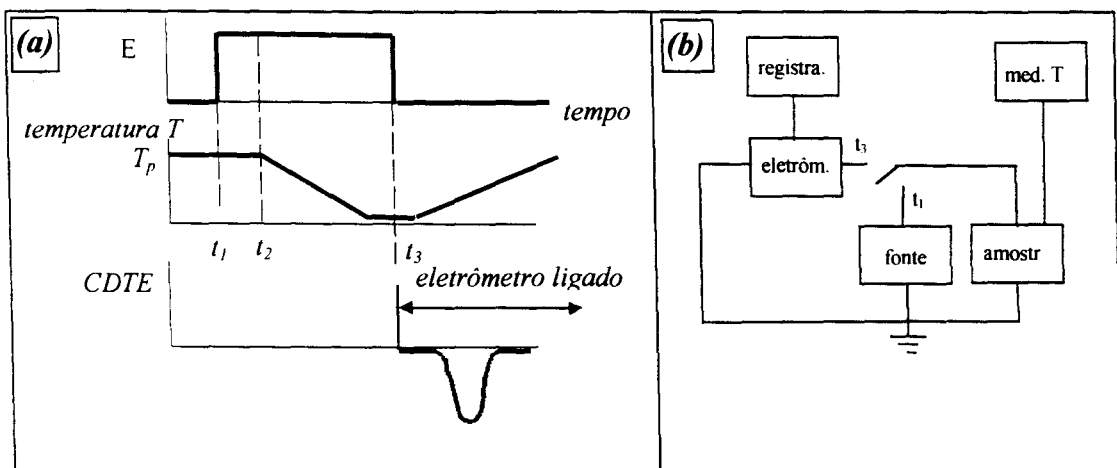
Para o caso em que o sistema de dipolos está dentro de um sólido, por exemplo mono-cristalino, esperamos que os dipolos se encontrem orientados aleatoriamente em direções preferenciais cristalográficas de equilíbrio, posto que o campo cristalino deve

de certa forma interferir na reorientação dos dipolos. Considerando que cada dipolo possua  $g$  posições reorientáveis equivalentes de equilíbrio cristalográficos, teremos que a polarização pode ser reescrita da seguinte maneira:

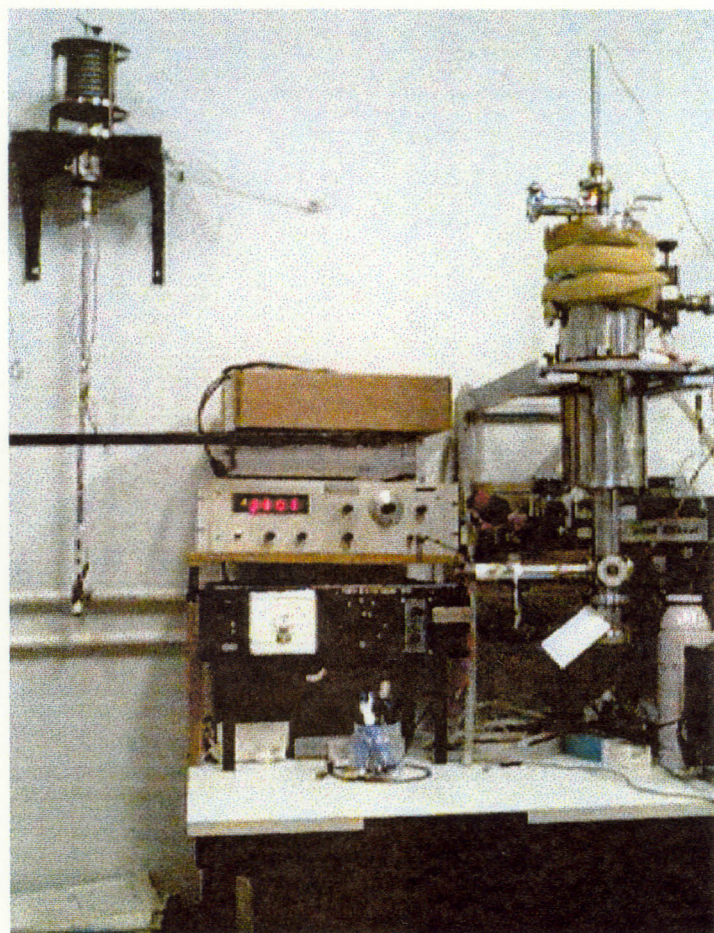
$$P = Np \langle \cos \theta \rangle = \frac{Np \sum_{i=1}^g \cos \theta_i e^{-U_i/kT}}{\sum_{i=1}^g e^{-U_i/kT}} \quad (8)$$

o sub-índice  $i$  representa a  $i$ -ésima posição de equilíbrio do dipolo. Pode-se imaginar como será a saturação desta vez.

Para realizar o experimento de corrente de despolarização termo-estimada (CDTE), basta seguir o esquema da figura 3.6 e acompanhar passo a passo o seu desenvolvimento [3, 4]. A figura 3.7 mostra uma fotografia do sistema de CDTE.



**Figura 3.6. Procedimento para medidas de CDTE. (a) Esquema de parâmetros físicos em função do tempo. (b) Esquema elétrico simplificado da montagem.**



*Fig. 3.7 Fotografia do sistema de CDTE*

Inicialmente a amostra a ser estudada está a uma temperatura de polarização  $T_p$ , quando os dipolos tem movimento de relaxação relativamente alto. Essa temperatura deve ser tal que os dipolos possam ainda ser orientados estatisticamente sob a aplicação de uma campo elétrico  $E$  no instante  $t_1$ . Para assegurar uma boa polarização, o tempo que transcorrer até  $t_2$  deve ser tal que o tempo de relaxação  $\tau$  dos dipolos seja muito menor que  $t_2 - t_1$ . Gradativamente a temperatura  $T$  é decrescida até um valor bastante baixo, seja temperatura de nitrogênio líquido ou de hélio líquido dependendo da situação que se pretende estudar, de forma que o tempo de relaxação dos dipolos é bastante longo, conseqüentemente impossibilitando sua reorientação a baixa

temperatura (isto significa que os dipolos se encontram congelados e estatisticamente alinhados com o campo aplicado). O campo é retirado e logo a seguir o eletrômetro é ligado a partir do instante  $t_3$ , após aguardar um certo tempo para que ocorra a descarga capacitiva inicial da amostra, procede-se a aumentar a temperatura com uma certa taxa de aquecimento  $b$ , convenientemente linear com o tempo. Com o aquecimento da amostra deve-se chegar à temperatura em que os dipolos podem relaxar mais livremente, com a reorientação dos dipolos cria-se uma corrente de despolarização que é registrada num registrador ou num sistema de aquisição de dados. Esta corrente de despolarização tem a seguinte expressão:

$$i(T) = \frac{Np^2 E}{3kT_p} \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{H}{kT} - \int_0^T \frac{1}{b\tau_0} e^{-\frac{H}{kT'}} dT'} \quad (9)$$

onde foi usada a expressão da fórmula de Arrhenius

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{H}{kT}} \quad (10)$$

sendo  $H$  a energia de ativação, ou noutras palavras a energia da barreira de potencial que os dipolos precisam vencer para reorientar-se noutra direção durante a relaxação. Também pode-se verificar a seguinte expressão:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{H}{kT} = \ln \frac{\int_0^\infty i(t') dt'}{i(T)} \quad (11)$$

de maneira que com o gráfico de  $\ln \frac{\int_0^\infty i(t') dt'}{i(T)}$  em função de  $1/T$  pode-se obter o valor da energia de ativação  $H$  e constante de tempo  $\tau_0$ .

Por outro lado, vemos que a integração da banda de CDTE vem a ser a própria carga elétrica total da polarização  $P$  determinada na introdução. Se a concentração  $N$  de dipolos for conhecida é possível então determinar o tamanho do dipolo  $p$ .



A seguir mostramos através da figura 3.8 um exemplo de resultados de CDTE, obtidos em nossos laboratórios, em cristais de  $\text{KCl:Eu}^{2+}:\text{CN}^-$ , e o ajuste de curva realizado.

**RESULTADOS DO AJUSTE UTILIZANDO O MÉTODO DE PRAKASH E O PROGRAMA CURVE EXPERT 1.**

**AMOSTRA:**  $\text{KCl:Eu}^{2+}:\text{CN}^-$

**DATA:** 10-09-96

**Modelo utilizado pelo usuário:**  $y=(3.9292*10^{-13})*\exp(1+a*(1/b-1/x)/(8.616331*10^{-5})-x^2*(1-2*(8.616331*10^{-5})*x/a)/b^2*\exp(a*(1/b-1/x)/(8.616331*10^{-5})-2*(8.616331*10^{-5})*b/a)$

**Dados ajustados:**

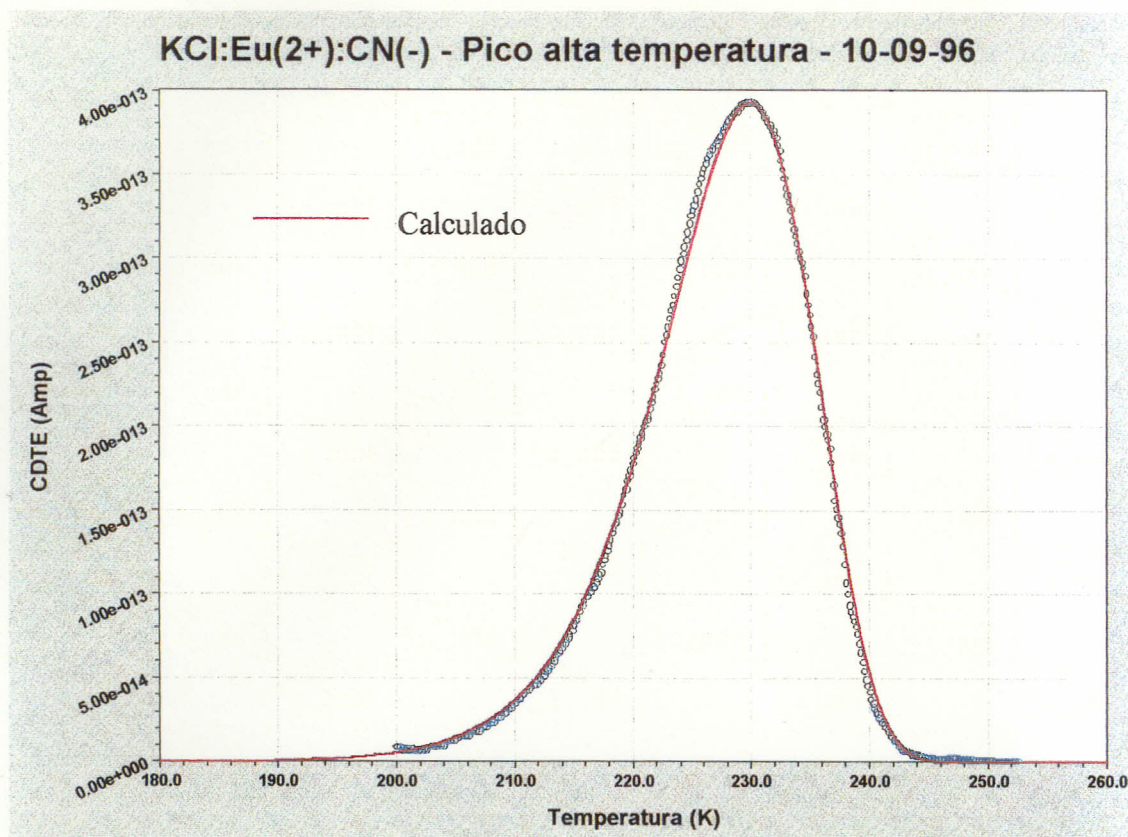
a = 0.68390146 eV = energia de ativação

b = 229.84572 K = temperatura do pico de CDTE

**Desvio Padrão:** 0.0000000

**Coefficiente de correlação:** 0.9993054

**Comentários:** O ajuste convergiu, dentro de uma tolerância de 1E-006, em uma única iteração



*Fig. 3.8 Resultado experimental e ajuste de curva utilizando o modelo de Prakash. A curva contínua é calculada e a pontilhada vem do resultado experimental.*

### 3.3 Outras técnicas mistas

Estas outras técnicas se referem à utilização de mais de um tipo de excitação para observação do fenômeno físico num dado experimento, com o objetivo de eventualmente observar fenômenos de propriedades anisotrópicas induzidas na amostra ou de outros tipos de processos induzidos por uma segunda excitação aplicada. No presente trabalho apresentamos brevemente aqueles utilizados mais recentemente, apesar de que outras técnicas já foram utilizadas anteriormente: dicroísmo induzido por campo elétrico, dicroísmo induzido por pressão uniaxial, medidas de corrente de despolarização termo-estimulada sob pressão uniaxial, entre outros.

#### 3.3.1 Fotocondutividade

Este tipo de experimento procura obter informações acerca da corrente induzida por luz sob campo elétrico, é realizado em função do comprimento de onda de excitação

quanto também é analisada sua dependência com a temperatura.

### **3.3.2 Corrente de despolarização termo-estimulada foto-induzida**

Consiste na aplicação de luz na amostra durante uma parte do processo da medida de corrente de despolarização termo-estimulada. O detalhe mais importante aqui é saber em que temperatura interessa aplicar a excitação. Que nem no caso de alguns defeitos em semicondutores, como é apresentado num capítulo posterior, onde os dipolos estão estatisticamente desorientados e congelados a baixa temperatura (ou seja não foi polarizado), sem condições de se re-orientar. Nesta situação basta excitar a amostra com luz e aplicar o campo a baixa temperatura (tempo de relaxação supostamente grande, no estado fundamental), e observar após aquecimento da amostra uma relaxação dipolar.

### **3.4 Outras técnicas usadas**

São técnicas disponíveis em outros laboratórios, como são os de ressonância magnética (medidas de epr), cristalografia (difração de raios-x), microscopia eletrônica e análise (para observação morfológica de amostras e análise de composição), elipsometria (medidas de índice de refração e espessura de filmes), espectrômetro de massa e outros.

## **REFERÊNCIAS**

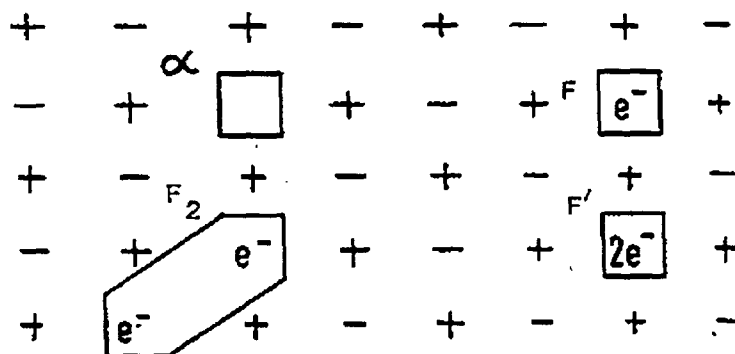
- [1]. Shaklee, K. L.; Leheny, R. F.; *Appl. Phys. Lett.* **18**, 475 (1971)
- [2]. C. Kittel. *INTRODUCTION TO SOLID STATE PHYSICS*. 7<sup>ta</sup> Edição. Editora John Wiley, 1996
- [3]. L. Oliveira. *TESE DE DOUTORADO*. IFSC, 1994
- [4]. C. Bucci, R. Fieschi e G. Guidi, "*Ionic Thermocurrents in Dielectrics*", *Phys. Rev.* **148**, 816 (1966)

## **CAPÍTULO 4**

### **CENTROS DE COR**

## 4 CENTROS DE COR

Temos feito vários trabalhos relacionados com defeitos de centros de cor. O defeito consiste de um elétron ocupando uma vacância aniônica da rede cristalina. É muitas vezes modelada como sendo equivalente a um átomo de hidrogênio, ou um elétron preso na vacância. As referências [1, 2] mostram mais detalhadamente os diferentes tipos de centros de cor formados a partir desse elétron na vacância e sua interação com outros átomos impuros e/ou formação de aglomerados. Entre as aplicações que mais se destacam estão na possibilidade de utilizar alguns deles como materiais laser ativo e outros como elemento básico de estudo para memória óptica. Outras referências indicadas [3-7] se referem a publicações anteriores realizadas. A figura 4.1 mostra alguns modelos baseados na vacância halogênea, formando centros F e aglomerados.



*Fig 4.1 Modelos de vacâncias halogêneas num cristal iônico*

- 4.1 Artigo: Photochemical hole burning in OH<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup> doped KCl R<sub>2</sub> band
- 4.2 Artigo: Construção e caracterização de um espectrofotômetro infravermelho a partir de um laser de centro de cor
- 4.3 Artigo: Ultraviolet and infrared spectroscopy of OH<sup>-</sup>/Cu<sup>+</sup> double doped NaF

## REFERÊNCIAS

- [1]. J.J Markham, "F Centers in Alkali Halides" Solid State Physics Supplement 8, Ed. Academic Press 1986.
- [2]. W. Beall Fowler, "Physics of Color Centers" Ed. Academic Press 1968
- [3]. CARLOS, M.T.; SIU LI, M.; SOUZA, M. - The F centre half-width in KCN-KCl mixed crystals. Phys. Stat. Sol. B, **82**, K103-5, 1977.
- [4]. WOHL JR., G. & SIU LI, M. - Laser de centro de cor sintonizável no intervalo 2.56  $\mu$  a 2.82  $\mu$ . Rev. Fís. Aplic. e Instrum., **2** (1): 1-12, 1987.
- [5]. WOHL JR., G. & SIU LI, M. - Laser de centro de cor com cavidade em anel. Rev. Fís. Aplic. e Instrum., **2** (3): 199-206, 1987.
- [6]. COSTA, R.A.B. & SIU LI, M. - Desenvolvimento e caracterização de um laser de centro de cor em cavidade de três espelhos. Rev. Fís. Aplic. e Instrum., **4** (1): 29-43. 1989.
- [7]. COSTA, R.A.B. & SIU LI, M. - Caracterização de um laser de centro de cor utilizando como meio ativo um cristal de KCl + 1% LiCl com centros  $F_A$  (II). In: III ENCUENTRO LATINO-AMERICANO SOBRE LASER Y APLICACIONES / ESCUELA INTERNACIONAL DE LASER Y OPTICA CUANTICA, Argentina, 1-3 set. 1988.

# Photochemical Hole Burning in $\text{OH}^-/\text{Na}^+$ Doped KCl $R_2$ -Band

L. Ventura, L. Oliveira, J. C. Castro, J. H. Gallo and M. Siu Li

*Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo*

*Caixa Postal 369, 13560 São Carlos, SP, Brasil*

Received May 5, 1994

## Abstract

A systematic search for zero-phonon lines due to R-centers defects in additive colored alkali halides crystals, for hole burning purpose applications in inhomogeneous absorption bands, was investigated. These bands can be selectively irradiated and bleached efficiently at low temperature (20 K) using weak spectrophotometer light, as observed in two samples: KCl + 1% NaCl + 1% KOH and KCl + 1% KOH, with zero-phonon line at 741.7nm and 742.0nm, respectively. No effects were observed in Li, Tl and I doped samples. The thermal refilling of the burned holes show a partial reversibility of the process. Several alternatives to explain the process phenomenology are given and the results show that the  $R_2$  bands are good candidates for persistent spectral hole-burning.

## I. Introduction

Some recent works show the capability of using crystal defects with specific characteristics for optical memory applications. One of these materials are the additive colored alkali halides, particularly, F-centers aggregates<sup>[1,2,3]</sup>. The alkali halide crystals are quite suitable as hosts for spectral hole burning optical memory, which uses the frequency domain and achieves the photochemical conversion phenomena of the centers which are responsible for the optical transition. Considering a center which has an inhomogeneous absorption band, several holes can be selectively burned in the band by the photochemical conversion of the centers ("writing") which can also be reversed ("erasing") by photochemical or thermal activation<sup>[4]</sup>.

The aggregate F-centers have broadened inhomogeneous zero-phonon line with a half width of several wavenumbers. This bandwidth broadening results from inhomogeneous and strain effects within the crystal. The inhomogeneous band is made up of the sum of the various "local resonances" or sites from different centers subsets of the same kind. Photochemical hole burn-

ing, defined as the optical bleaching due to frequency-selective photochemistry, involves only a specific subset of photoreactive centers without affecting the other centers in the matrix. The present work shows the preliminary results of a broad photochemical hole burning obtained from additive colored, multiple doped impurities, in KCl single crystals, by using simple spectrophotometer techniques. The holes recovery was also investigated as well as the thermal stability.

## Zero-phonon line

Doped KCl single crystals were grown from pro-analysis quality materials at the Crystal Growth Lab of our institution by the Czochralsky method. The  $\text{OH}^-$  doping was used to stabilize the centers and the other impurities (Li, Na, Tl and I) just for further local perturbation. Three coloration methods were tested: electron injection, ionizing radiation (x-rays) and additive coloration<sup>[3]</sup>. The latter method is the most reliable one. The additive coloration is efficient in its thermal and optical stabilities compared to the ionizing radiation coloration and, in its homogeneity, compared to the electron injection coloration. After coloration, the sam-

ples were cleaved and polished in order to present good optical quality. The absorption measurements were obtained with a Cary-17 spectrophotometer and the samples were cooled in an immersion liquid helium cryostat. In a persistent search for zero-phonon line in the grown samples, two suitable ones for hole burning are found: KCl + 1% NaCl + 1% KOH and KCl + 1% KOH. The used additive coloration parameters were: 12 Torr, 670°C for the sample and 400°C for the external oven, with a coloration time of 3 hours; subsequently the samples were slowly cooled to room temperature.

The zero-phonon line searched is from the  $R_2$ -band, which is one of the R-center (also called  $F_3$ -center) allowed transitions<sup>[3]</sup>, as shown in Fig. 1. It corresponds to a transition from a low level doubly degenerated state, with  $\langle 112 \rangle$  orientation, and absorption at the wavelength of 741.7 nm in KCl.

Some other different doping impurities like Li, Tl and I were also tested, with unsuccessful results for hole burning. However, the zero phonon line showed an absorption peak dependence of the particular dopant, as shown in Fig. 2. In the same figure it is also shown the temperature dependence for KCl + 1% KOH, where the band peak shifts to higher energy and the half-bandwidth decreases as the temperature is lowered.

### Hole burning and recovery processes

The zero-phonon lines of the four samples, as shown in Fig. 2, are perturbed by additional impurities, and are quite broadened compared to the spectrophotometer spectral half bandwidth, allowing selective optical irradiation through a sufficiently narrow slit at several spectral positions of the zero-phonon line absorption profile. The spectrophotometer spectral bandwidth used for optical irradiation ("writing") was 0.1nm, and the absorption spectrum itself ("reading") was measured with a 0.02nm resolution. The spectrophotometer tungsten light was kept at its maximum power during the irradiations and all the absorption spectra in this work were measured at half power.

The writing process was observed in two samples ( $R_2$ -band): KCl + 1% NaCl + 1% KOH and KCl + 1%

KOH. Particularly, short time (15 min) irradiation at 742.0nm on KCl + 1% NaCl + 1% KOH led to drastic changes in the absorption band profile, having a persistent hole burned lifetime at 20 K and the hole burned represents 12.1% of the original integrated band. Further 15 min irradiation results in a deeper hole burning as shown in Fig. 3a. The other sample, KCl + 1% KOH, required a longer time irradiation at 741.9 nm, about 300 min, to have an observable effect, as shown in Fig. 3b, where the hole burned represents 11% of the integrated band. Although the scales are different for both, numerical calculus show that more holes are burned per unit of time in KCl + 1% NaCl + 1% KOH rather than in KCl + 1% KOH.

Subsequent optical irradiation at other positions results in optical bleaching, that is, the new perturbed subset recovers the previous hole.

The recovery process of the hole burning effect is of great importance for our studies. Hence for the KCl + 1% NaCl + 1% KOH sample, which has a persistent lifetime burned hole at 20 K, an attempt was done to recover the original absorption band profile by rising the sample temperature to 300 K and then cooling it down to 20 K, i.e. the sample undergoes a thermal cycling from 20 K  $\rightarrow$  room temperature  $\rightarrow$  20 K. After the hole burning process on Fig. 3a, the sample was submitted to the thermal cycling and as a result the hole recovery was partially successful (90% of the integrated absorption band). This is shown in Fig. 4a, where the dashed curve corresponds to the recovered spectrum after the thermal cycling and the solid curve corresponds to the unburned situation as shown in Fig. 3a for comparison. However, subsequent optical irradiation (on the dashed spectrum band profile), for the same period of time as before, results in an effectively deeper burned hole (38% of the unburned band after thermal cycle) as shown in Fig. 4b. The dashed curve refers to the burned hole after the thermal cycling and the solid one is the hole burned (Fig. 3a; 15 min) before the thermal cycling. This means that once the optical bleaching at a fixed frequency has been completed, the system rearranges itself in order to improve the irradiation efficiency.



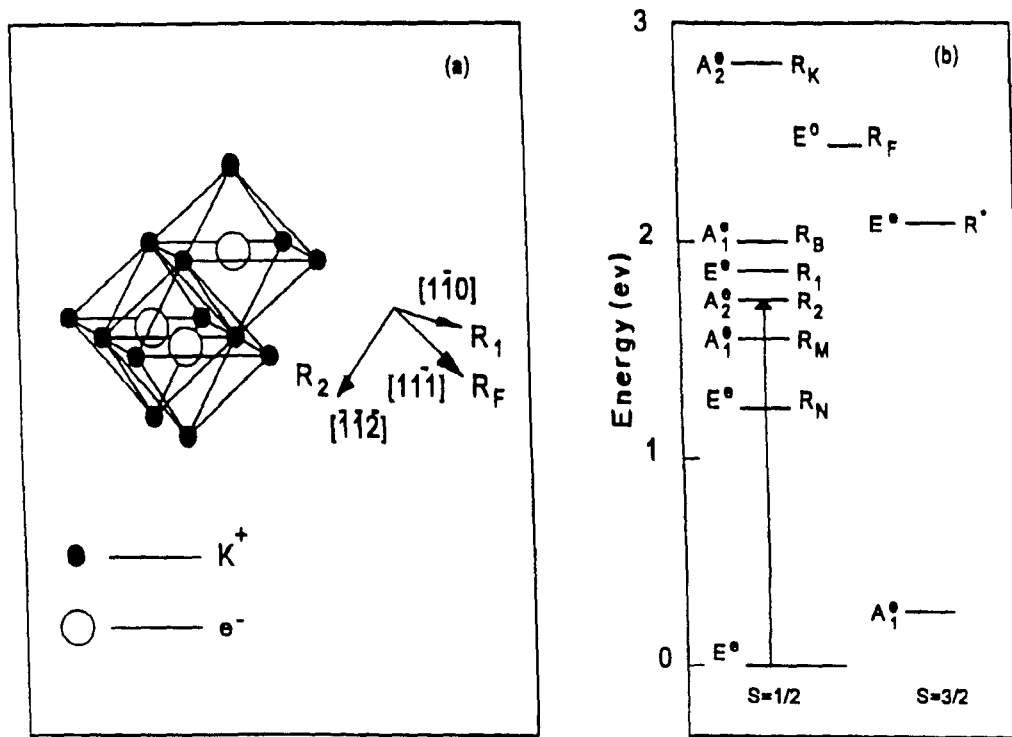


Figure 1. (a) R-center defect formed by three neighboring F-centers in a (111) plane with  $C_{3v}$  symmetry. (b) R-center energy level diagram.

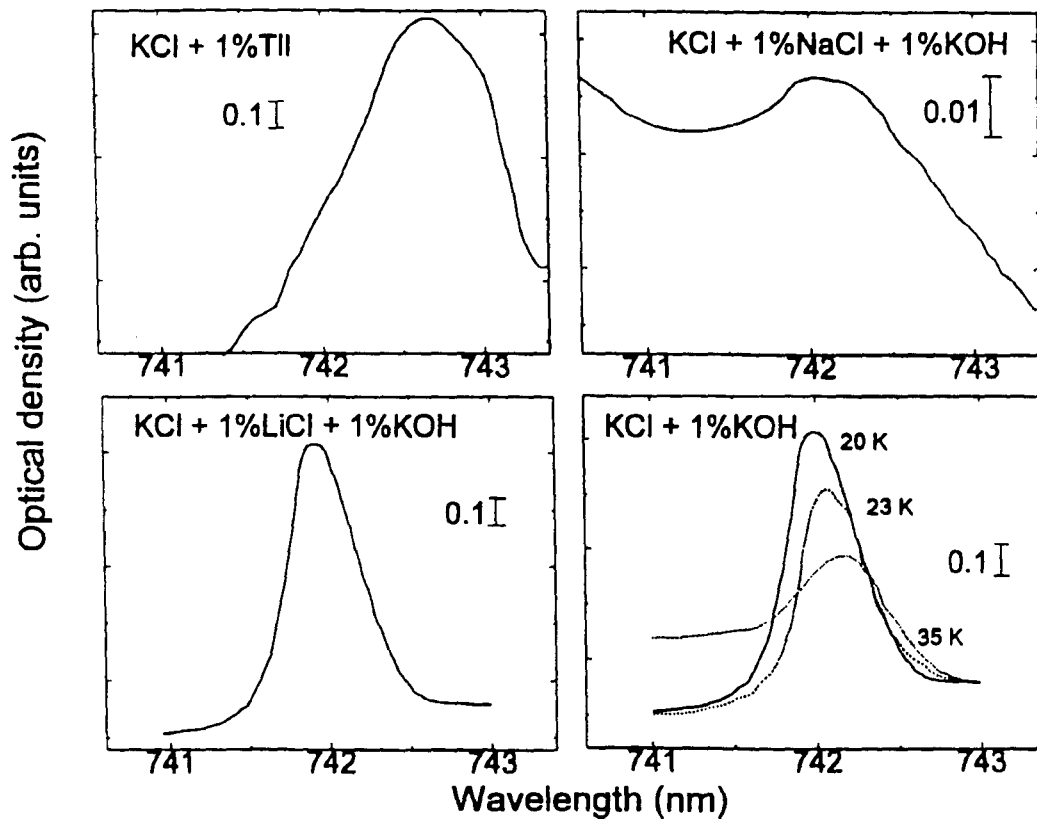


Figure 2. (a) - (d) Zero-phonon line absorption for different multiple doped impurities in KCl. (d) It is also shown the temperature dependence observed in KCl + 1% KOH.

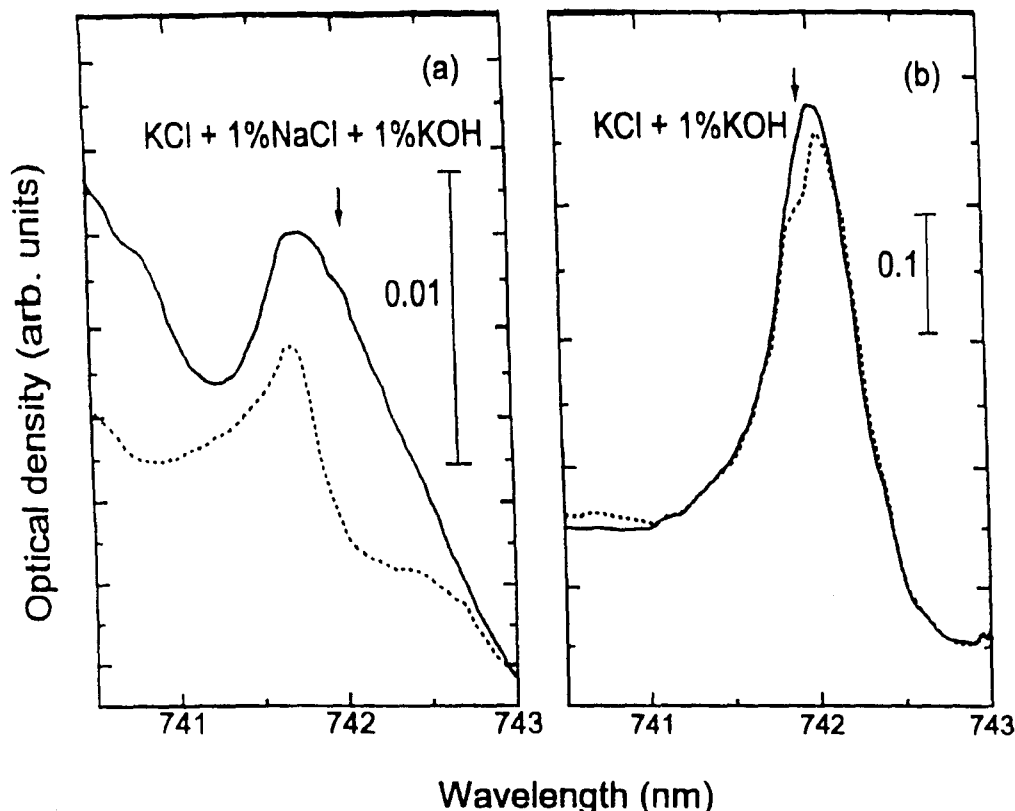


Figure 3. Selective optical irradiation (writing) at 20 K for zero-phonon-line in two samples: a) KCl + 1% NaCl + 1% KOH (742 nm) for 30 min; b) KCl + 1% KOH (741.9 nm) for 300 min.

For the KCl + 1% KOH sample, the recovery was obtained a few minutes after the hole was burned, even at low temperature, showing a non persistent behavior, as observed in Fig. 5.

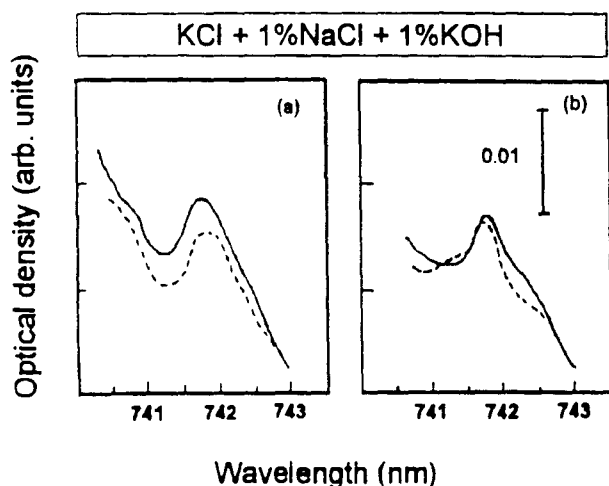


Figure 4. a) Hole burning recovery after thermal cycling (dashed spectrum) compared to the original unburned band (solid line). b) Hole burned after thermal cycling. The solid line refers to the hole burned (Fig. 3a; 30 min) before the thermal cycle (20 K  $\rightarrow$  RT  $\rightarrow$  20 K) and the dashed one to the hole burned (30 min) after the thermal cycle.

## Discussions and Conclusions

The zero-phonon lines obtained from doped KCl  $R_2$ -bands showed to have an impurity dependence in their absorption peak position and the observed selected bleaching in the  $R_2$ -band confirms the photochemical hole burning effect. The results show a strong impurity dependence for the hole's depth once the effect is easily reached for KCl + 1% NaCl + 1% KOH rather than with KCl + 1% KOH. No effect was observed for the KCl + 1% LiCl + 1% KOH and KCl + 1% TlI, even when they were submitted for 300 minutes of irradiation exposure time. This suggests a further study on systematic doping impurities possibilities.

However some unexplained questions in the bands profile are raised. A zero-phonon line transition at low temperature leads to an excited bound state in the gap of the band structure, without supplying direct phonon relaxation or phonon induced changes in the excited state. Four types of processes can be considered for the observed hole burning:

- 1) One of the most often used explanations is the fact that in the zero-phonon line excited state, the elec-

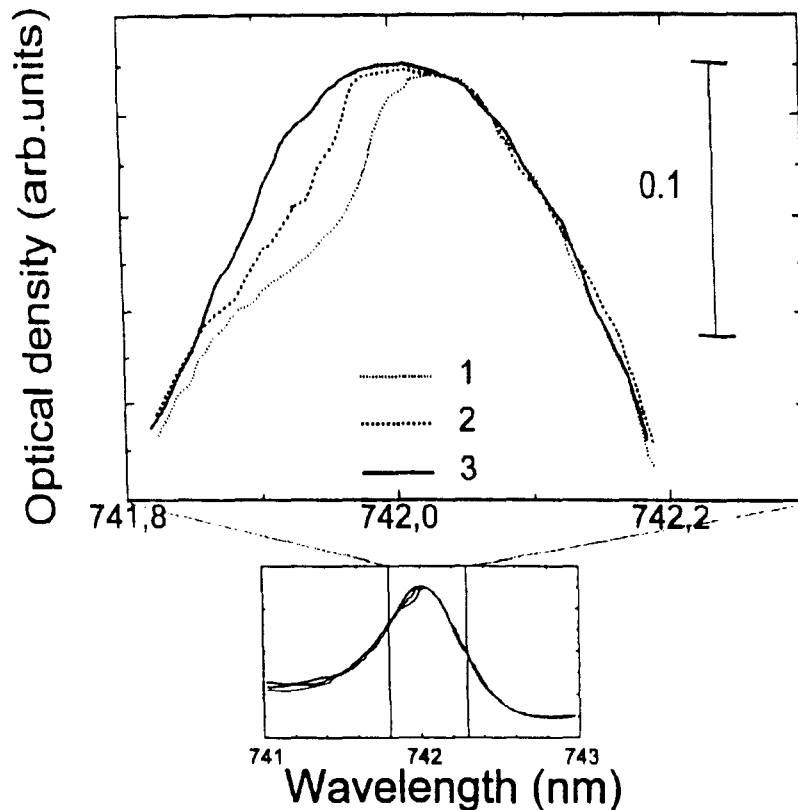


Figure 5. Total hole burning recovery at 20 K in KCl + 1% KOH. Curve 1 represents the original hole burning result. Subsequent recovery were taken 6 min (curve 2) and 15 min (curve 3) later.

tron could tunnel (wave functions overlap) to another defect lying nearby ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ), where it would be trapped in a stable way. However, this process implies in a strong hole burning dependence on the impurity concentration due to the need of a minimal interaction distance from the R-center to the impurity; otherwise the assumption is no longer valid.

2) Reorientation of the defect complex in the excited state induced by polarized excitation, due to the spectrophotometer partially polarized light, creating dichroic absorption. It is well known the R-center has a dichroic behavior<sup>[6]</sup>. Some additional measurements showed the zero-phonon line absorption spectra (740.0nm - KCl + 1% KOH), measured without polarizer, and with linear polarizers at  $45^\circ$  and  $135^\circ$  have the same behavior, i.e the same optical integrated absorption and band profile, for all the three cases. Different result is obtained when the sample is irradiated for few minutes with a broad band  $45^\circ$  polarized light. The new integrated absorption band as observed at  $45^\circ$  decreases while the observed at  $135^\circ$  increases with the same proportion.

3) A change of the excited state, reached by zero-phonon line transition, into a new state of the defect, which induces a process destroying the center. This process can be explained by the ionization of the excited electron into the conduction band, where it diffuses to other defects with strong electron-capture cross section. It is very difficult to understand how such an ionization effect could occur at 20 K from a bound excited state activated by a zero-phonon line transition and therefore not supplying means for phonons relaxation, which could raise the bound state into the conduction band. It could be suggested a two step photon absorption: in the optical cycle, when the R-center has reached the relaxed excited state, it is closer to the conduction band than when it is in the non-relaxed excited state. It is known that the electronic transition of the defect complex, from the ground state to the non-relaxed excited state, takes approximately  $10^{-10}\text{s}$  and then it takes  $10^{-12}$  to relax through phonons to reach a relaxed excited state. The electron remains for 120 ns in this relaxed excited state, and this period of time is long enough for another photon to be absorbed,

meaning an excitation of the relaxed excited state to the conduction band. Therefore a two step photon absorption takes place.

4) Center to center electron transfer. This is probably for the KCl + 1% KOH zero-phonon line case, where the hole refilling was faster (Fig. 5). It is of great interest, although this experiment requires fast measurements devices, to observe other possible new absorption bands arising from R-center bleaching, so this argument would be valid.

Hence, in this work we have shown two effective ways of obtaining deeper hole burned in a zero-phonon line raised from the R<sub>2</sub>-band: one of them is by introducing different doping impurities in the KCl hosts and the other one by submitting the sample to a thermal cycle.

Based on our results we were also able to explain the hole burning process in the zero-phonon lines of the two samples.

#### Acknowledgements

The present work was supported by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

#### References

1. R. M. MacFarlane and R. M. Shelby, *Phys. Rev. Letters*, **42**, 788 (1979).
2. R. M. MacFarlane, R. T. Harley, R. M. Shelby, *Radiat. Eff.* **72**, (1983).
3. W. B. Fowler, *Physics of Color Centers*, Academic Press, New York, 1968.
4. T. Attemberger, I. Sildos, G. Jones, U. Bogner and M. Maier - *Radiat. Eff. and Def. in Sol.*, **119-121**, 325 (1991).
5. N. E. Korolev, I. Yu. Mokienko, A. E. Poletinov and A. S. Shcheulins, *Phys. Stat. Sol. (a)* **127**, 327 (1991).
6. A. M. Stoneham, *Theory of Defects in Solids - Electronic Structure of Defects in Insulators and Semiconductors*, Clarendon Press, Oxford, 1985.

# Construção e Caracterização de um Espectrofotômetro Infravermelho a Partir de um Laser de Centro de Cor

José Luís Fabris, Márcia Müller e Máximo Siu Li  
*Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo*  
*Caixa Postal 369, 13560-250, São Carlos, SP, Brasil*

Recebido em 14 de Dezembro, 1994

Investigamos as características de um espectrofotômetro de duplo feixe para a região de  $3700\text{ cm}^{-1}$  ( $2,7\ \mu\text{m}$ ), construído a partir de um laser de centro de cor (LCC) com meio ativo de  $\text{KCl:Li}^+$  contendo centros  $F_A(\text{II})$ . A cavidade óptica do LCC é astigmaticamente compensada e utiliza uma configuração geométrica em X, onde a sintonia é feita com o uso de uma rede de difração em montagem de Littrow. Também empregamos uma rede de difração adicional utilizada para expansão do feixe e melhoria da resolução. A menor largura de linha obtida foi de  $0,186\text{ cm}^{-1}$  para uma faixa de sintonia que compreende a região entre  $3520$  a  $3900\text{ cm}^{-1}$ . Para operação em  $2,7\ \mu\text{m}$ , a eficiência ficou em torno de  $1,2\%$ . Apresentamos também resultados iniciais da aplicação do espectrofotômetro na observação da interação entre íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{Cu}^+$  em cristais de  $\text{NaF}$ .

## I. Introdução

Já a alguns anos nosso laboratório vem se dedicando ao desenvolvimento de espectrofotômetros laser que operam na região de  $2,7\ \mu\text{m}$ , em virtude de nosso interesse no estudo de compostos de  $\text{OH}^-$ . Nessas aplicações, em muitos aspectos a laser apresenta vantagens quando comparada com a espectroscopia convencional (que utiliza fontes não coerentes de radiação). Para a caracterização de amostras com dimensões muito reduzidas, é conveniente utilizarmos uma fonte de luz que possua um feixe bem colimado. Por outro lado, a utilização de amostras opticamente espessas requer fontes com alta intensidade de emissão, que possibilitem uma redução na relação sinal/ruído da medida. Em ambos os casos, a utilização de um espectrofotômetro laser mostra-se altamente conveniente. A característica de feixe colimado também é útil na realização de uma varredura espectroscópica através da amostra. Com essa varredura, podemos determinar ponto a ponto a uniformidade da distribuição de defeitos dentro do cristal.

Outra situação em que a espectroscopia laser apresenta vantagens é no estudo de amostras finas com fraca

absorção (por exemplo, filmes finos). Podemos utilizar a técnica de espectroscopia intracavidade, fazendo com que o feixe laser passe  $n$  vezes através da amostra, resultando numa absorção final  $n$  vezes maior do que num espectrofotômetro convencional.

A característica de pequena divergência de feixe apresentada pelos lasers é fundamental no estudo de poluentes atmosféricos. Nessas circunstâncias, o feixe normalmente precisa atravessar uma distância grande através do ar, e as fontes convencionais de luz apresentam uma perda muito grande na intensidade.

Para o caso específico de nosso interesse, a utilização de um espectrofotômetro laser infravermelho se mostrou conveniente no estudo de cristais impurificados com íons moleculares  $\text{OH}^-$ . Esses íons podem ser facilmente introduzidos em cristais (onde passam a ocupar uma posição substitucional<sup>[1]</sup>), e influenciam de várias maneiras as propriedades desses materiais. Com relação às características ópticas, eles apresentam uma banda de absorção vibracional em torno de  $2,7\ \mu\text{m}$ , e também uma absorção eletrônica na região ultravioleta do espectro<sup>[2,3]</sup>. A absorção vibracional surge da excitação óptica do modo de vibração de estiramento da

molécula  $\text{OH}^-$ , enquanto que a banda no UV é resultado de uma absorção eletrônica de transferência de carga, na qual o estado excitado do elétron é um orbital dos íons alcalinos vizinhos<sup>[4]</sup>.

Os íons  $\text{OH}^-$  podem ter suas propriedades alteradas pela proximidade de outros tipos de defeitos em cristais. Um dos casos mais simples de interação entre esses íons com defeitos é o chamado centro  $F_H(\text{OH}^-)$ . Este centro resulta do acoplamento entre centros  $F$  e íons moleculares  $\text{OH}^-$  em halogenetos alcalinos<sup>[5,6]</sup>. Outro tipo de interação existente entre esses íons e metais divalentes positivos é resultante da formação de complexos do tipo  $\text{OH}^- \dots (\text{V}_c^- \text{Me}^{2+})$ , onde  $\text{V}_c^-$  é uma vacância catiônica<sup>[7-10]</sup>, e  $\text{Me}^{2+}$  é um metal divalente. Como resultado dessa interação, surge um espectro complexo de linhas deslocadas para menores energias com relação à absorção vibracional do modo de estiramento do íon  $\text{OH}^-$ . Efeitos de anarmonicidade mecânica e elétrica também podem surgir em virtude da perturbação causada pelo  $\text{Me}^{2+}$  sobre o  $\text{OH}^-$ , como por exemplo os relatados na referência 10. Uma espectroscopia de alta resolução é fundamental para uma perfeita identificação das características dessas linhas, propiciando uma correta interpretação dos fenômenos físicos envolvidos.

Em trabalhos anteriores<sup>[11,12]</sup> foi relatada a construção e utilização de um laser de centro de cor para espectroscopia de compostos de  $\text{OH}^-$ , sendo que a menor largura de linha obtida ficava em torno de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Neste trabalho apresentamos alguns aprimoramentos realizados no LCC, que permitiram a obtenção de uma largura de linha final em torno de  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ . Também apresentamos uma aplicação do espectrofotômetro no estudo sobre a interação entre  $\text{OH}^- - \text{Cu}^+$  em monocristais de NaF.

## II. Construção do LCC

O meio ativo do laser de centro de cor é um cristal de  $\text{KCl}:\text{Li}^+$  com centros  $F_A(\text{II})$ , com uma concentração<sup>[13]</sup> da ordem de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . A conversão dos centros  $F \rightarrow F_A(\text{II})$  é feita irradiando o cristal na banda  $F$  com uma lâmpada de Tungstênio de 50 W durante 1 hora a uma temperatura<sup>[14]</sup> de  $-30^\circ \text{C}$ , dentro da própria cavidade do laser através de uma janela lateral. Após a fotoconversão, o cristal é resfriado até a temperatura de 77 K. Nessa temperatura os centros  $F_A(\text{II})$  são estáveis, mesmo sob condições de elevado bombeio óptico. A es-

pressão do cristal é de 2,5 mm, valor este que produz a compensação astigmática da cavidade<sup>[15-17]</sup>.

A cavidade do LCC construído por nós utiliza uma geometria em X, e é similar à descrita em outros trabalhos<sup>[18-21]</sup>. Na figura 1 mostramos um arranjo esquemático da cavidade do LCC, onde estão indicados os seus diversos elementos.  $E_1$  é um espelho plano dicróico, com alta transmitância para o feixe de bombeio (647,1 nm) e alta refletividade para a luminescência do centro  $F_A(\text{II})$  ( $2,7 \mu\text{m}$ ).  $E_2$  e  $E_3$  são espelhos esféricos de Prata com distância focal  $f = 3,75 \text{ cm}$ , usados sob um ângulo  $2\theta = 14^\circ$ . As distâncias entre os diversos componentes também estão indicadas na figura.  $G_1$  é uma rede de difração usada sob incidência rasante, que atua como um elemento dispersivo expansor do feixe, enquanto que  $G_2$  é uma rede usada em montagem de Littrow que fecha a cavidade, fornece uma dispersão adicional e serve como elemento de sintonia.

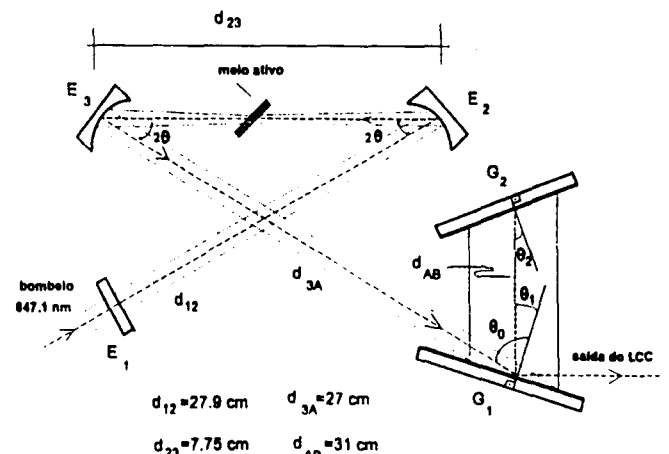


Figura 1: Arranjo esquemático da cavidade do LCC com expansor de feixe e uma rede de difração em montagem de Littrow.

A saída do laser é obtida por meio da reflexão especular da rede  $G_1$  (ordem  $m_1 = 0$ ), enquanto que a ordem de difração  $m_1 = 1$  dessa rede é utilizada incidindo sobre  $G_2$ . Essa, por sua vez, é utilizada com a ordem  $m_2 = 1$  voltando na mesma direção do feixe incidente para realimentar a cavidade (montagem de Littrow). A sintonia é feita por meio da rotação de  $G_2$ . Os ângulos indicados na figura 1 são definidos como:

- $\theta_0 = 79^\circ$ : ângulo de incidência rasante;
- $\theta_1 = 8,76^\circ$ : ângulo de difração de ordem  $m_2$  de

$G_2$ ;

-  $\theta_2 = 34,54^\circ$ : ângulo de difração de Littrow de ordem  $m_2$  da rede  $G_2$ .

Para todos os cálculos, usamos  $\lambda = 2,7\mu\text{m}$ . Os espaçamentos entre as ranhuras das redes  $G_1$  e  $G_2$  são iguais a  $d_1 = d_2 = 1/420$  mm. O ângulo de incidência  $\theta_0$  deve ser escolhido de forma que o feixe incidente não ultrapasse as dimensões físicas da rede. Também temos que  $d_{3A} + d_{AB} = d_{3A}$ .

Os diversos parâmetros que compõem o laser devem obedecer algumas restrições, de forma que o campo eletromagnético da radiação estimulada possa oscilar de forma estável no interior da cavidade.

Com a finalidade de simplificar o formalismo matemático, podemos representar a cavidade da figura 1 como uma sucessão de lentes e espelhos, e aplicar o formalismo da matriz raio<sup>[22]</sup> para encontrar as equações que regem a estabilidade da cavidade laser. Fazendo isso, e definindo um parâmetro de ajuste  $\delta$  dado por

$$\delta = d_{23} - 2f \Rightarrow \delta = 0,25\text{cm} \quad (1)$$

encontramos, após uma série de manipulações algébricas

$$0 < \delta < \frac{f^2}{(d_{34} - f)} \Rightarrow 0 < 0,25 < 0,28 \quad (2)$$

$$\frac{f^2}{(d_{12} - f)} < \delta < \frac{f^2}{(d_{12} - f)} + \frac{f^2}{(d_{34} - f)} \quad (3)$$

com a restrição de que  $d_{34} > d_{12}$ .

A estabilidade é garantida quando uma das equações (2) ou (3) é satisfeita.

Uma vez estabelecida a operação do LCC, é feita a calibração da faixa de sintonia do laser. Para isso, utilizamos as absorções do vapor de água atmosférico existente dentro da cavidade do laser, e que são tabeladas com alta precisão<sup>[23]</sup>. Para garantir a correta identificação das linhas, fazemos uma regressão linear dos seus números de onda tabelados (em  $\text{cm}^{-1}$ ) em função de suas distâncias a partir de uma origem arbitrária. Com isso, as linhas foram identificadas com um grau de correlação de 0,99998. Um espectro parcial obtido com o LCC onde são identificadas algumas dessas linhas é mostrado na figura 2.

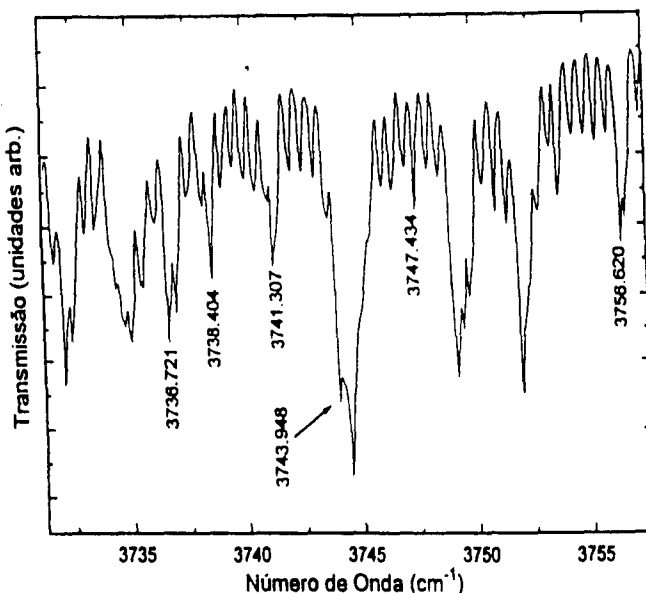


Figura 2: Espectro parcial das absorções do vapor de água atmosférico obtido com o LCC.

Para essa configuração do LCC, obtivemos uma potência de emissão em  $2,7\mu\text{m}$  de 11,6 mW, com uma eficiência de 1,2%. A faixa de sintonia obtida se estende de  $3520$  à  $3900\text{cm}^{-1}$ .

Os feixes emitidos por lasers são similares em muitos pontos às ondas planas. Contudo, a distribuição das intensidades não é uniforme, mas concentrada próximo ao eixo de sua propagação, e suas frentes de onda são levemente curvadas. Esse feixe de luz coerente tem perfil Gaussiano (chamado "modo fundamental"). Um modo é definido como uma configuração de campo eletromagnético auto-consistente, cujos parâmetros de feixe permanecem inalterados após uma volta completa pela cavidade do laser. Limitaremos nossa discussão ao modo fundamental<sup>[24]</sup>.

O perfil do modo fundamental permanece Gaussiano à medida em que o feixe se propaga, e possui um mínimo diâmetro  $2\omega_0$  na *cintura do feixe*, onde a frente de fase é plana.

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left[ 1 + \left( \frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2} \right)^2 \right] \quad (4)$$

A eq. (4) é uma hipérbole com ângulo de inclinação assintótico dado por:

$$\theta_{\text{div}} = \frac{\lambda}{\pi \omega_0} \quad (5)$$

Esse parâmetro é a *divergência do feixe*.

A determinação do valor da cintura do feixe é um parâmetro de importância no projeto da cavidade de um laser. Essa determinação pode ser feita considerando-se a cavidade de quatro espelhos como uma sequência bi-periódica de lentes<sup>[22]</sup>. Usando esse

procedimento, o valor encontrado para a cintura é  $\omega_0 = 23,5\mu\text{m}$ . Os parâmetros da cavidade devem ser escolhidos de tal forma que essa cintura se localize sobre o cristal. A cintura  $\omega_0$  não é a única cintura existente na cavidade. Quando um feixe Gaussiano passa através de uma lente convergente, este sofre uma transformação que gera uma nova cintura<sup>[25]</sup>. A segunda cintura  $\omega_1$  está relacionada com os parâmetros de posição e largura da primeira cintura, e aplicando a série de cálculos dados na referência 25, encontramos uma estimativa teórica de  $\omega_1 = 354,7\mu\text{m}$  situada a uma distância de 55,13 cm do espelho  $E_3$ . Deve ser notado que esta cintura se encontra dentro da cavidade, entre a rede expansora  $G_1$ , e a rede em Littrow  $G_2$ .

A largura de linha para uma única passagem do feixe laser na cavidade é dada por<sup>[26,27]</sup>

$$\delta\lambda = \frac{2\theta_{\text{div}}}{d\theta/d\lambda} \quad (6)$$

onde  $d\theta/d\lambda$  é a dispersão angular da rede. A configuração adotada para a cavidade produz uma dispersão angular equivalente a um esquema triplo de redes de difração, uma vez que a cada volta completa na cavidade o feixe passa duas vezes em  $G_1$  e uma vez em  $G_2$ . Para um esquema triplo de redes, a dispersão angular é dada por<sup>[25]</sup>:

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{\cos\theta_1}{\cos\theta_0} \left( \frac{2m_1}{d_1 \cos\theta_1} + \frac{m_2}{d_2 \cos\theta_2} \right) \quad (7)$$

e a largura de linha total por passagem do feixe laser na cavidade é:

$$\delta\lambda_1 = \frac{2\lambda \cos\theta_0}{\pi\omega_1 \left( \frac{2m_1}{d_1} + \frac{m_2 \cos\theta_1}{d_2 \cos\theta_2} \right)} \quad (8)$$

Para conhecer a largura de linha real, devemos estimar o número de passagens que o feixe realiza pela cavidade antes de abandoná-la. O número de passagens é dado por  $n = 1/\gamma$ , onde  $\gamma$  é um fator de perdas devidas à transmitância (refletividade) das redes. Incluindo em  $\gamma$  um fator de perdas internas da cavidade  $\Delta$ , tem-se:

$$\gamma = \frac{1}{2} \ln \left( \frac{1}{R} \right) + \Delta \quad (9)$$

onde  $R = (R_1)^2 R_2$ . Com isto, podemos estimar a largura de linha total  $\delta\lambda' = \delta\lambda_1/n$ . Para os ângulos utilizados e em  $\lambda = 2,7\mu\text{m}$ , as refletividades  $R_1$  e  $R_2$  das redes de difração são 80% e 90% respectivamente, e estimando  $\Delta = 10\%$ , temos um valor calculado de largura de linha total de  $0,35 \text{ cm}^{-1}$ .

### III. O LCC como espectrofotômetro de duplo feixe

Um diagrama esquemático da montagem que utiliza o laser de centro de cor como espectrofotômetro é indicado na figura 3. O meio ativo do laser (cristal de  $\text{KCl}:\text{Li}^+$ ) é montado sobre um suporte em ângulo de Brewster que se encontra em contacto térmico com um reservatório de Nitrogênio líquido. O vácuo na câmara do dedo frio é realizado com uma bomba difusora até um valor final de  $2 \times 10^{-6}$  torr. A excitação do cristal é feita com um laser de  $\text{Kr}^+$  INNOVA-200 operando em 647,1 nm com uma potência de 3 W, cujo feixe passa através de um modulador eletro-mecânico com uma frequência de 144 Hz. Para garantir a correta orientação da polarização do feixe de bombeio quando este incide sobre o meio ativo, é utilizado um rotador de polarização.

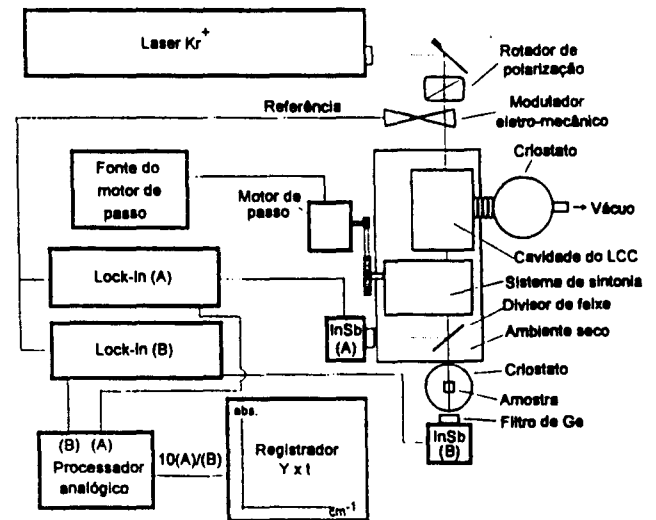


Figura 3: Arranjo experimental do LCC como espectrofotômetro.

A emissão do LCC é dividida em dois feixes com o uso de uma lâmina de safira, e é posteriormente coletada em dois detectores de InSb (A e B na figura 3). Os sinais desses dois detectores são aplicados a dois Lock-in SR-530 da Stanford Research Systems, e posteriormente passam por um processador analógico SR-235. A divisão resultante desses dois sinais ( $10A/B$ ) é aplicada a um registrador  $Y \times t$ . Na figura 4, apresentamos um espectro de absorção do vapor de água atmosférico obtido com o sistema de duplo feixe, mostrando a melhor resolução alcançada. A largura de linha de  $0,186 \text{ cm}^{-1}$  foi obtida usando a menor distância resolvida entre os picos de duas bandas de absorção do vapor d'água.



Uma estimativa mais realista para a largura de linha pode ser feita usando o critério de Rayleigh. Desta forma, o ajuste de três bandas com formato lorentziano no espectro do LCC entre 3544,8 e 3546,0  $\text{cm}^{-1}$  resulta numa largura de linha do instrumento de 0,096  $\text{cm}^{-1}$ . Deve ser notado que a utilização da espectroscopia de duplo feixe reduz as franjas de interferência (vistas na figura 2), possibilitando a obtenção de um espectro de melhor qualidade. Para eliminar as absorções resultantes do vapor d'água atmosférico, todo o espaço intracavidade pode ser purgado com um fluxo de Nitrogênio super seco.

Esse espectrofotômetro está sendo utilizado para o estudo de cristais de NaF dopados com íons  $\text{Cu}^+$  e  $\text{OH}^-$ . Resultados preliminares mostram que a existência de uma interação entre essas impurezas resulta no surgimento de um espectro complexo de linhas de absorção, ao lado da absorção vibracional do modo de estiramento do  $\text{OH}^-$  isolado na matriz. Na figura 5 mostramos o espectro de absorção do cristal de  $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$  à temperatura de 100 K, obtido com o espectrofotômetro construído. Um estudo detalhado sobre essa interação está sendo apresentado em outra publicação.

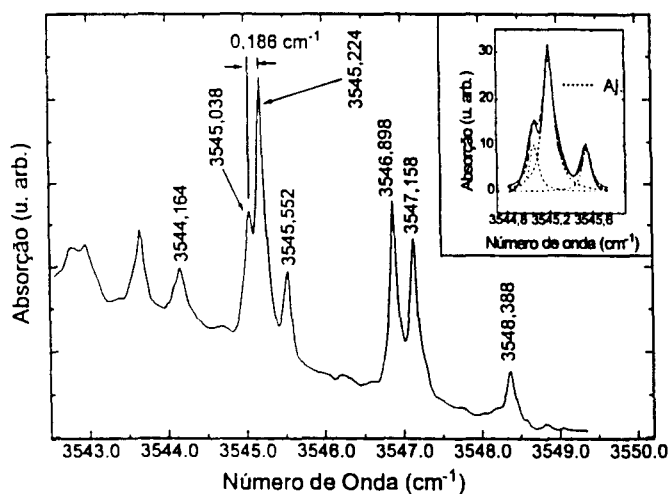


Figura 4: Espectro de absorção do vapor d'água atmosférico mostrando a melhor resolução obtida com o espectrofotômetro de duplo feixe. A figura em destaque mostra o ajuste efetuado com 3 lorentzianas, obtendo-se uma largura de linha de 0,096  $\text{cm}^{-1}$  correspondente à linha em 3545,038  $\text{cm}^{-1}$ .

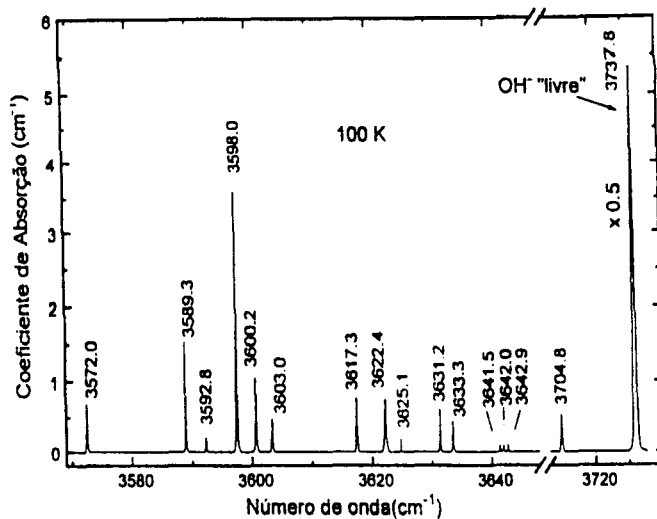


Figura 5: Espectro de absorção IV do  $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$  à temperatura de 100 K, para um cristal com espessura de 1,79 cm.

#### IV. Conclusões

Apresentamos os resultados da construção e caracterização de um laser de centro de cor com meio ativo de  $\text{KCl}:\text{Li}^+$  com centros  $F_A(\text{II})$ , e sua transformação em um espectrofotômetro de duplo feixe operando em torno de 2,7  $\mu\text{m}$ . A largura de linha final alcançada com a configuração de duas redes adotada para o instrumento é de 0,096  $\text{cm}^{-1}$ . Mostramos também uma estimativa teórica de 0,35  $\text{cm}^{-1}$  para essa largura de linha. A discrepância entre os valores de largura de linha teórico e experimental pode ser devida não só ao fato do valor de 10% para as perdas internas da cavidade ser um valor estimado, e portanto estar sujeito a variações, como ao fato das refletividades das redes de difração (usados nos cálculos de  $\gamma$ ) serem tabelados para um comprimento de onda diferente daquele onde é obtida experimentalmente a menor largura de linha. Podemos concluir que com uma largura de linha experimental de 0,096  $\text{cm}^{-1}$ , o instrumento é considerado eficiente para o estudo da absorção vibracional do  $\text{OH}^-$  em diversos cristais, particularmente no caso do  $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$  atualmente sob estudo.

#### Agradecimentos

Desejamos expressar nossos agradecimentos ao Grupo de Crescimento de Cristais do IFQSC, particularmente ao Dr. A. C. Hernandez e ao Sr. J. Frigo, pelo crescimento dos cristais de  $\text{KCl}:\text{Li}^+$  utilizados no laser. O trabalho recebeu auxílio financeiro parcial dos órgãos Fapesp, Finep, CNPq e Capes.

## Referências

1. H. Pauss, F. Luty, Phys. Stat. Sol., **12**, 341 (1965).
2. H. E. Etzel, D. A. Patterson, Phys. Rev., **112**, 1112 (1958).
3. J. Cape, Phys. Rev., **122**, 18 (1961).
4. M. L. Meistrich, J. Phys. Chem. Solids, **29**, 1119 (1967).
5. L. Gomez, F. Luty, Phys Rev. B **30**, 7194 (1984).
6. G. Halama, K. T. Tsen, S. H. Lin, F. Luty, J. B. Page, Phys. Rev. B **39**, 13457 (1989).
7. P. D. Alekssev, K. A. Maltsev, Opt. Spectrosc. (USSR) **57**, 521 (1984).
8. P. D. Alekseev, Opt. Spectrosc. (USSR) **59**, 343 (1985).
9. P. D. Alekseev, K. A. Maltsev, Opt. Spectrosc. (USSR) **64**, 217 (1988).
10. R. Capelletti, E. Colombi, R. Fieschi, A. Gainotti, Rad. Eff. Def. Sol., **119-121**, 319 (1991).
11. G. Woehl Jr., M. Siu Li, Rev. Fis. Aplic. e Instr, **2**, 1 (1987).
12. G. Woehl Jr., M. Siu Li, Rev. Fis. Aplic. e Instr, **2**, 199 (1987).
13. L. F. Mollenauer, D. H. Olson, J. Appl. Phys., **46**, 3109 (1975).
14. F. Luty, *Physics of Color Centers*, ed. by Fowler, W. B.; (Academic press, London 1968), ch. III.
15. G. S. Monk, *Light: Principles and Experiments*, New York, McGraw-Hill, 424 (1937).
16. D. C. Hanna, IEEE J. Quantum Electron.; QE-5; 483 (1969).
17. H. W. Kogelnik, E. P. Ippen, A. Dienes, C. V. Shank, IEEE J. Quantum. Electron.; QE-8; 373 (1972).
18. H. Kogelnik, Bell. Sys. Tech. Jour. **44**, 455 (1965).
19. D. J. Jackson, J. E. Lawler, T. W. Nansch, Opt. Comm. v.**29**, n.3, 357 (1979).
20. H. G. Littman, H. J. Metcalf, Appl. Optics, **17**, 2224 (1978).
21. A. Lago, G. Woehl Jr, R. Riva, Appl. Physics B **49**, 73 (1989).
22. A. Yariv, *Introduction to Optical Eletronics*, 2nd. ed., 20 (1976).
23. A. R. H. Cole, *Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared Espectrometers*, 2nd., Pergamon Press (1977).
24. K. Shimoda, *Introduction to Laser Physics*, Springer-Verlag, New York, ch. 3 (1984).
25. I. Shoshan, U. P. Oppenheim, Opt. Comm., **25**, 375 (1978).
26. D. C. Hanna, P. A. Karkkainen, R. Wyaat, Optical and Quantum Electronics **7**, 115 (1975).
27. I. Shoshan, N. N. Danon, U. P. Oppenheim, Jour. Appl. Phys., v.**48**, n.11, 4495 (1977).

**De acordo com as políticas editoriais, este artigo não pode ser depositado em repositório de acesso aberto. Para acesso ao artigo completo entre em contato com o(a) autor(a) ou com o Serviço de Biblioteca e Informação IFSC - USP ([bib@ifsc.usp.br](mailto:bib@ifsc.usp.br))**

FABRIS, J L.; MULLER, M. ;HERNANDES, A. C.; SIU LI, M. Ultraviolet and infrared spectroscopy of OH<sup>-</sup>/CU<sup>+</sup> double doped NaF. **Radiation Effects and Defects in Solids**, London, v.133, n.4, p.321-8, 1995.

## **CAPÍTULO 5**

# **MOLÉCULA $\text{CN}^-$ E SUA INTERAÇÃO COM OUTRAS IMPUREZAS**

## 5 MOLÉCULA CN<sup>-</sup> E SUA INTERAÇÃO COM OUTRAS IMPUREZAS

Os estudos de moléculas de CN<sup>-</sup> como impureza ou fazendo parte da própria estrutura do material foram realizados de diversas maneiras. O interesse por essa molécula, especificamente em materiais de cianetos alcalinos, é que apresenta diferentes formas de relaxação dipolar elétrica, além de possuírem várias transições de fase tanto estrutural quanto também de ordenamento molecular. Mais recentemente notamos fortes mudanças na emissão quando acoplado a outra impureza como Yb<sup>2+</sup>. As referências citadas, correspondem a trabalhos já publicados e/ou apresentados anteriormente.

- 5.1 Artigo: Strong and broad 570 nm emission in KCl:Yb<sup>2+</sup>:CN<sup>-</sup>
- 5.2 Artigo: 570 nm and 4.8 μm emissions in Yb<sup>2+</sup>/CN<sup>-</sup> double doped KCl
- 5.3 Artigo: Yb<sup>2+</sup>/CN<sup>-</sup> doped KBr absorption and emission structure

### REFERÊNCIAS

- [1]. CARLOS, M.T.; SIU LI, M.; SOUZA, M. - The F centre half-width in KCN-KCl mixed crystals. Phys. Stat. Sol. B, **82**, K103-5, 1977.
- [2]. SIU LI, M.; LUTY, F. - Ultraslow relaxation of CN<sup>-</sup> dipoles in pure alkali cyanides at low temperature, measured with ITC techniques. Bul. Am. Phys. Soc. **28** (3): 385, 1983.
- [3]. OLIVEIRA, L., MAGNA, P., GALLO, N.J.H., DOMENICUCCI, E.C., SIU LI, M. - Coupled pairs of Cu<sup>+</sup> - OCN<sup>-</sup> in KCl studied by optical absorption and thermally stimulated depolarization current. Phys. Stat. Sol. (b) **171** (1): 141-151, 1992.
- [4]. GUZMAN MARTEL, G. & SIU LI, M. - Estudo do meio ativo KCl:CN<sup>-</sup> para laser, dependência com o centro F e OCN<sup>-</sup>. Rev. Fís. Aplic. e Instrum., **2** (4): 299-306, 1987.
- [5]. GUZMAN MARTEL, G. & SIU LI, M. - Construção de um sistema para alta

pressão uniaxial usado em espectroscopia ótica a baixas temperaturas. Aplicado na observação de dicroísmo induzido em amostras de KCl:CN<sup>-</sup>. Rev. Bras. Aplic. Vácuo, 7 (1 e 2): 264-276, 1987.

- [6]. GUZMAN MARTEL, G. & SIU LI, M. - Espectroscopia de absorção com campo externo em KCl:CN<sup>-</sup>. Rev. Fís. Aplic. e Instrum., 4 (1): 1-11, 1989.
- [7]. CASTRO, J.C.; BASSO, H.C.; SIU LI, M.; SOUZA, M. - The OCN<sup>-</sup> vibrational spectrum. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DEFECTS IN INSULATING CRYSTALS, Gattinburg, TN, USA, 9-14 oct. 1977.
- [8]. CASTRO, J.C.; BASSO, H.C.; SIU LI, M.; SOUZA, M. - Phase transitions in KCN, NaCN and RbCN crystals. The OCN<sup>-</sup> vibrational spectrum. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DEFECTS IN INSULATING CRYSTALS, Gattinburg, TN, USA, 9-14 oct. 1977.
- [9]. SIU LI, M.; LUTY, F. - Ultraslow relaxation of CN<sup>-</sup> dipoles in pure alkali cyanides at low temperature, measured with ITC techniques. In: LOS ANGELES MEETING OF THE AMERICAN PHYSICAL SOCIETY, Los angeles, CA, USA, 21-25 mar. 1983.
- [10]. MÜLLER, M., FABRIS, J.L., OLIVEIRA, L., DOMENECUCCI, E.C., GALLO, N.J.H., SIU LI, M. - Coupled rare earth (Er<sup>+3</sup>, Yb<sup>+2</sup> / Eu<sup>+2</sup>) - (CN<sup>-</sup> / OCN<sup>-</sup>) doped KCl luminescence, and dielectric relaxation. In: Proc. of the XII INTERNATIONAL CONFERENCE ON DEFECTS IN INSULATING MATERIALS, Schloß, Nordkirchen, Germany, 16-22 ago. 1992. Anais, v. 2, 771-3 (1992).
- [11]. MULLER, M., FABRIS, J.L., HERNANDES, A.C., SIU LI, M. - 570 nm and 4.8 µ emissions in Yb<sup>+2</sup>/CN<sup>-</sup> double doped KCl. In: ICL'93 - INTERNATIONAL CONFERENCE ON LUMINESCENCE, Storrs, Connecticut, USA, 9-13 ago. 1993. Abstract, res. Th 4-17.
- [12]. MÜLLER, M., FABRIS, J.L., HERNANDES, A.C., SIU LI, M. - Stimulated emission from KCl:Yb<sup>+2</sup>:CN<sup>-</sup> Crystals. In: 7th EUROPHYSICAL CONFERENCE ON DEFECTS IN INSULATING MATERIALS, Lyon, France, 5-8 jul. 1994. Abstract, p. 378.
- [13]. ANDRADE, L.H., HERNANDES, A.C., SIU LI, M. - Enhanced photoconductivity in Yb<sup>+2</sup>/CN<sup>-</sup> doped KCl and KI. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DEFECTS IN INSULATING MATERIALS, 13, Wake

Forest University, 15-19 jul. 1996.

- [14]. SCALVI, R.M.F., RUGGIERO, L.O., HERNANDES, A.C., SIU LI, M. - Thermally stimulated depolarization current in  $\text{In}^+$  and  $\text{In}^+/\text{CN}^-$  doped KCl crystals. In: SYMPOSIUM ON DEFECT DEPENDENT PROCESSES IN INSULATORS AND SEMICONDUCTORS, Campos do Jordão, SP, 31 jul. a 4 ago. 1997. Programa e Abstracts. p. 63.

**De acordo com as políticas editoriais, estes artigos não podem ser depositados em repositório de acesso aberto. Para acesso aos artigos completos entre em contato com o(a) autor(a) ou com o Serviço de Biblioteca e Informação IFSC - USP ([bib@ifsc.usp.br](mailto:bib@ifsc.usp.br)).**

MULLER, M.; FABRIS, J. L.; HERNANDES, A. C.; SIU LI, M. Strong and broad 570 nm emission in KCl : Yb<sup>2+</sup> : CN<sup>-</sup>. **Physica Status Solidi B**, Berlin, v.180, n.2, p.k93-k96, 1993.

MULLER, M.; FABRIS, J. L.; HERNANDES, A. C.; SIU LI, M. 570 nm and 4.8 μm emissions in YB<sup>2+</sup> / CN<sup>-</sup> double doped KCl. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 59, n. 5, p. 289-291, June 1994.

CASTRO, A. C.; HERNANDES, A. C.; SIU LI, M. Yb<sup>2+</sup>/CN<sup>-</sup> doped KBr absorption and emission structures. **Radiation Effects and Defects in Solids**, London, v. 146,p. 349-355, 1998.



## **CAPÍTULO 6**

### **O EFEITO FORA DE CENTRO EM FILMES DE HALOGENETOS ALCALINOS E COMPARAÇÕES COM MONO-CRISTAIS**

## 6 O EFEITO FORA DE CENTRO EM FILMES DE HALOGENETOS ALCALINOS E COMPARAÇÕES COM MONO-CRISTAIS

O efeito fora de centro é um fenômeno associado ao fato do íon impureza não ficar em centro no sitio substitucional, devido principalmente ao tamanho do raio iônico e a polarizabilidade dos átomos vizinhos. Temos feito vários estudos acerca desse fenômeno apresentado por vários tipos de impurezas:  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ga}^+$ . Desde que a impureza fica fora de centro, pode se formar um dipolo elétrico. Sendo assim, utilizamos técnicas experimentais de CDTE, e absorção óptica para estudar esse fenômeno. As referências representam trabalhos publicados e/ou apresentados anteriormente.

**6.1 Artigo: Optical and structural characterization of  $\text{Cu}^+$  -doped KCl films**

**6.2 Artigo:  $\text{Cu}^+$  high doping effects in KCl and KBr films**

**6.3 Artigo: Off-center effect of  $\text{Cu}^+$  -doped KCl films studied by optical absorption and thermally stimulated depolarization current**

**6.4 Artigo: Study of  $\text{KCl}+x\%\text{In}$  and  $\text{KCl}+y\%\text{TlCl}$  thin films**

### REFERÊNCIAS

- [1]. SIU LI, M.; SOUZA, M.; LUTY, F. - Off-center  $\text{Cu}^+$  ions in potassium halides studied with ionic thermocurrents. Phys. Rev. B, **7** (10), 4677-82, 1973.
- [2]. SIU LI, M.; SOUZA, M.; LUTY, F. - Off-center  $\text{Cu}^+$  ions in potassium halides, studied with ionic thermocurrents. Bull. Am. Phys. Soc., **18** (1): 53, 1973.
- [3]. SIU LI, M.; SOUZA, M. - Off-center  $\text{Cu}^+$  in mixed crystals. Phys. Stat. Sol. B, **92**(1),287-91,1979.
- [4]. JIMENEZ, R.V.; LUTY, F. SIU LI, M.; SOUZA, M. - Paraelastic alignment and electric dipole relaxation behavior of off-center  $\text{Ag}^+$  defects in RbI. Phys. Stat. Sol. B, **106** (2), 683-92, 1981.
- [5]. SIU LI, M.; SOUZA, M.; KAPPAN, S.E. - Ionic thermal currents under

- uniaxial stress: a new method to determine electric and elastic dipole properties. Phys. Stat.Sol.B, **112**(2), 685-93, 1982.
- [6]. DONATTI, D.A.; SIU LI, M.; AEGERTER, M.A. - Elasto- and electro-optical dipole properties of off-center  $\text{Ag}^+$  defects in RbI. Radiation Effects, **73** (114), 123-9, 1983.
- [7]. FABRIS, J.L., MÜLLER, M., HERNANDES, A.C., SIU LI, M. - Ultraviolet and infrared spectroscopy of  $\text{OH}/\text{Cu}^+$  double doped NaF. Rad. Eff. and Def. in Sol. **133**: 321-328, 1995.
- [8]. FABRIS, J.L., MÜLLER, M., HERNANDES, A.C., SIU LI, M. AND KAPPHAN -  $\text{Cu}^-$  and  $\text{OH}^-$  pairs defects interaction in NaF crystals. Rad. Eff. and Defects in Solids, **134**, 353-356, 1995.
- [9]. OLIVEIRA, L., NASCIMENTO, O.R., SIU-LI, M, PEDRINI, M, AND BILL, H. - Thermally stimulated depolarization current of monovalent copper ions in calcium fluoride. Rad. Eff. and Defects in Solids, **135**, 121-123, 1995.
- [10]. OLIVEIRA, L., CRUZ, C.M.G.S., SILVA, M.A.P., SIU LI, M. -  $\text{Cu}^+$  high doping effects in KCl and KBr films. Rad. effect. And Defects in Solids **134**, 357-360, 1995.
- [11]. OLIVEIRA, L., CRUZ, C.A., SILVA, M.A.P., SIU LI, M. - Efeito fora de centro do  $\text{Cu}^+$  em filmes de KCl. Rev. Bras. Apl. de Vácuo, **11** (1): 83-86, 1992.
- [12]. OLIVEIRA, L., SILVA, M.A.P., SIU LI, M. - Influência da temperatura do substrato nas propriedades óticas e estruturais de filmes de  $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ . Rev. Bras. Aplic. Vácuo **11** (2): 30-34, 1992.
- [13]. SIU LI, M.; SOUZA, M.; LUTY, F. - Off-center  $\text{Cu}^+$  ions in potassium halides studied with ionic thermocurrents. In: 1973 ANNUAL MEETING OF THE AMERICAN PHYSICAL SOCIETY, New York, USA, 29 jan. a 01 fev. 1973.
- [14]. SIU LI, M.; SOUZA, M. - Off-center  $\text{Cu}^+$  ions in RbCl and RbBr studied with ionic thermocurrents. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRETS AND DIELECTRICS, São Carlos, SP, p. 1704, 1975.
- [15]. SIU LI, M.; DONATTI, D.A.; KAPPHAN, S.E.; AEGERTER, M.A.; SOUZA, M.; LUTY, F. - Ionic thermal currents under uniaxial pressure: a new method to determine dipole symmetry. In: Proc. SIMPÓSIO EN PROPIEDADES OPTICAS Y ELECTRICAS DE SOLIDOS, IPN, México, ago. 1981.

- [16]. SIU LI, M.; KAPPHAN, S.E.; AEGERTER, M.A.; SOUZA, M. - ITC under applied uniaxial as well as the electric properties of classically "freezing-in" dipole systems. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DEFECTS IN INSULATING CRYSTALS, Riga, URSS, 18-23 maio 1981.
- [17]. DONATTI, D.A.; SIU LI, M.; AEGERTER, M.A. - Elasto- and electro-optical properties of off-center  $\text{Ag}^+$  defects in RbI. In: IV EUROPHYSICAL TOPICAL CONFERENCE ON LATTICE DEFECTS IN IONIC CRYSTALS, Dublin, Irlanda, 30 ago. a 3 set. 1982.
- [18]. FABRIS, J.L., MÜLLER, M., HERNANDES, A.C., SIU LI, M., KAPPHAN, S. -  $\text{Cu}^+$  and  $\text{OH}^-$  pairs defects interaction in NaF crystals. In: 7th EUROPHYSICAL CONFERENCE ON DEFECTS IN INSULATING MATERIALS, Lyon, France, 5-8 jul. 1994. Abstract, p. 238.
- [19]. OLIVEIRA, L., CRUZ, C.M.G.S., SILVA, M.AP., SIU LI, M. -  $\text{Cu}^+$  high doping effects in KCl and KBr films. In: 7th EUROPHYSICAL CONFERENCE ON DEFECTS IN INSULATING MATERIALS, Lyon, France, 5-8 jul. 1994. Abstracts, p. 239.
- [20]. OLIVEIRA, L., NASCIMENTO, O.R., SIU LI, M., BILL, H., PEDRINI, C. - Thermally stimulated depolarization current of monovalent copper ions in calcium fluorid. In: 7th EUROPHYSICAL CONFERENCE ON DEFECTS IN INSULATING MATERIALS, Lyon, France, 5-8 jul. 1994. Abstracts, p. 360.
- [21]. RUBO, E.A.A., SIU LI, M. - Study of  $\text{KCl} + x\% \text{InCl}$  and  $\text{KCl} + x\% \text{TlCl}$  thin films. In: SYMPOSIUM ON DEFECT DEPENDENT PROCESSES IN INSULATORS AND SEMICONDUCTORS, Campos do Jordão, SP, 31 jul. a 4 ago. 1997. Programa e Abstracts. p. 61.

**De acordo com as políticas editoriais, estes artigos não podem ser depositados em repositório de acesso aberto. Para acesso aos artigos completos entre em contato com o(a) autor(a) ou com o Serviço de Biblioteca e Informação IFSC - USP ([bib@ifsc.usp.br](mailto:bib@ifsc.usp.br)).**

OLIVEIRA, L.; CRUZ, C M G S.; SILVA, M A P.; SIU LI, M. Optical and structural characterizations of  $\text{Cu}^+$ -doped KCl films. **Thin Solid Films**, v. 250, n. 1-2, p.273-278, Oct. 1994.

OLIVEIRA, L.; CRUZ, C M G S.; SILVA, M. A. P.; SIU LI, M.  $\text{Cu}^+$  high doping effects in KCl and KBr films. **Radiation Effects and Defects in Solids**, London, v. 134, n.1-4,p. 357-360, 1995.

OLIVEIRA, L.; SIU LI, M. Off-center effect of  $\text{Cu}^+$  -doped KCl films studied by optical absorption and thermally stimulated depolarization current. **Thin Solid Films**, v.268, n.1-2, p.30-4, 1995.

RUBO, E. A. A.; OLIVEIRA, L.; SIU LI, M. Study of  $\text{KCl}+x\% \text{In}$  and  $\text{KCl}+y\% \text{TlCl}$  thin films. **Radiation Effects and Defects in Solids**, London, v. 147, p. 83-91, 1998.

## **CAPÍTULO 7**

### **O Er<sup>3+</sup> EM ÓXIDOS**

## 7 O Er<sup>3+</sup> EM ÓXIDOS

Existe um forte interesse no estudo do íon Er<sup>3+</sup> como impureza em alguns óxidos, as propriedades ópticas apresentam características próprias para sua utilização como meio ativo para laser, não somente na forma de cristais mas também na sua forma de fibras, principalmente pelas características de emissão em 1,5 microm, pode ser potencialmente usada em comunicações. Fenômenos de conversão ascendente também são observados. São poucos os trabalhos realizados até o momento porém esperamos obter outros resultados com amostras de vidros oxifluoroboratos de chumbo dopados com diversas terras raras, entre as quais se encontra também o Er. As referências citadas são publicações e/ou apresentações realizadas.

**7.1 Artigo: Optical and ESR study of Er<sup>3+</sup> in LiNbO<sub>3</sub>**

**7.2 Artigo: On the up-conversion emission of rare earth doped zirconia fiber**

### REFERÊNCIAS

- [1]. MILORI, D.M.B.P., ANDREETA, J.P., FRIGO, J., TERRILE, M.C., SIU LI, M. - Polarized absorption and emission of Er<sup>3+</sup> doped LiNbO<sub>3</sub>. In: XII INTERNATIONAL CONFERENCE ON DEFECTS IN INSULATING MATERIALS, SchloB, Nordkirchen, Germany, 16-22 ago. 1992. Anais, v. 2, 1130-2 (1992).
- [2]. VICENTE, F.S., HERNANDES, A.C., SOUZA, M.F., SIU LI, M. - On the up-conversion emission of rare earth doped Zirconia fiber. In: SYMPOSIUM ON DEFECT DEPENDENT PROCESSES IN INSULATORS AND SEMICONDUCTORS, Campos do Jordão, SP, 31 jul. a 4 ago. 1997. Programa e Abstracts. p. 60.

D.M.B.P. Milori, I.J. Moraes,\* A.C. Hernandez, R.R. de Souza, M. Siu Li, and M.C. Terrile  
*Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo-São Carlos, Caixa Postal 369,  
 13560 São Carlos, São Paulo, Brazil*

G.E. Barberis

*Instituto de Física "Gleb Wataghin," Universidade Estadual de Campinas, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil*

(Received 1 July 1994)

We report laser-excited optical transitions between the  $^4S_{3/2}$  and  $^4I_{15/2}$  multiplets of  $\text{Er}^{3+}$  as an impurity in the  $\text{LiNbO}_3$  host, together with the optical-absorption spectra at liquid-helium and liquid-nitrogen temperatures. The optical data allow us to determine the crystal-field splittings of those levels and the spin-Hamiltonian parameters for the  $^4I_{15/2}$  lower multiplet. The observed electron-spin resonance and the angular variation of this spectrum agree with the parameters obtained by optical techniques. Both techniques show that only one of the three possible trigonal sites in  $\text{LiNbO}_3$  is occupied by  $\text{Er}^{3+}$  within the experimental sensitivity, in agreement with recent x-ray standing-wave measurements.

## I. INTRODUCTION

Much interest in studying  $\text{LiNbO}_3$  by physical methods has recently arisen, due to the unique physical properties presented by this ferroelectric material, such as photovoltaic, piezoelectric, elasto-optic, and photorefractive effects. Some of these properties are drastically affected by the presence of impurities, growing conditions, or thermal treatment, thus determining or affecting the particular technical application for the material. A large amount of papers has been published on this subject in the last decade, particularly oriented to the use of  $\text{LiNbO}_3$  as a laser active medium, and monolithic integration of active electro-optic devices within the laser material.<sup>1-7</sup> The development of  $\text{Er}^{3+}$  amplifiers in optical fibers, and the great improvement that this gave to communications, have increased the research in materials such as  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$  that could be used as an active medium for the  $\text{Er}^{3+}$  frequencies.

Electron-spin resonance (ESR) studies of other rare-earth and  $3d$  ions in  $\text{LiNbO}_3$  ( $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , and  $\text{Cr}^{3+}$ ) (Refs. 2, 3) show trigonal symmetry, as expected from magnetic ions substituting for Li or Nb in the lattice, or located as interstitial ions in the most probable position of the unit cell. One of the existing examples<sup>2</sup> shows that two different sites were found for  $\text{Gd}^{3+}$  in  $\text{LiNbO}_3$ , but our ESR experiments and the optical data here presented show only one unique site for the  $\text{Er}^{3+}$  ion in  $\text{LiNbO}_3$  within the experimental error. Very recently, Gog *et al.*,<sup>4</sup> using the x-ray standing-wave (XSW) technique, determined that the site occupied by  $\text{Er}^{3+}$  is a position near the Li site, with the same trigonal symmetry, displaced slightly in the  $-c$  axis direction. They used nearly perfect single crystals, with  $\text{Er}^{3+}$  introduced by diffusion, in very small concentrations. Our work corroborates the statement made in Ref. 4, in the sense that only one trigonal site is occupied by the rare earth.

## II. EXPERIMENTAL DETAILS

The samples used in our experiments were grown by the Czochralski method, using an automatic crystal growth system from Cambridge Instruments. They were prepared by melting optically pure  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in the correct congruent proportions obtained from the phase diagram (48.6% of the first and 51.4% of the second). Seeds were oriented with the  $c$  axis in the vertical direction, to obtain oriented single crystals.  $\text{Er}_2\text{O}_3$  was diluted in the melt to obtain  $\text{Er}^{3+}$  as impurity. The nominal Er concentration was 0.05 mol% in all our samples. As the fusion temperature of the melt (1253 °C) is higher than the ferroelectric critical temperature ( $T_c \approx 1210$  °C) the crystals grow in the paraelectric phase, giving origin to multidomains as they are cooled, with their optical and magnetic characteristics altered. To avoid that, we applied a small electric field to the melt during the growing ( $|\vec{E}| = 0.2$  V/cm, corresponding to a current of 1.2 mA/cm<sup>2</sup>) obtaining single domain single crystals. As Fe and the ions  $\text{OH}^-$  are natural impurities in the samples, we did a study of annealing methods, oriented to purify the samples. After shaping and polishing the samples thoroughly, we annealed them in an oxygen atmosphere, in a ceramic crucible at 700 °C, for eight hours. The resulting samples are perfectly transparent, and neither the ESR nor the optical measurements show the presence of Fe.  $\text{OH}^-$  ions were not detected by optical means, either.

The fluorescence spectrum was obtained by exciting the samples with an argon-ion laser using the 4880 and 4765 Å lines at room temperature and liquid nitrogen in a classical experimental arrangement. We used a 0.5 m Jarrel-Ash 82-000 monochromator, and a Thorn Emi 9558 QA photomultiplier as detector.

Polarized absorption experiments in the range from 33330 to 5000  $\text{cm}^{-1}$  were done with a Cary-17 spectrophotometer with a Glan-Thompson calcite polarizer.



From 4000 to 200  $\text{cm}^{-1}$ , a Perkin-Elmer 180 was employed. The minimum spectral resolution was 1  $\text{cm}^{-1}$ . The cooling of the samples was obtained by immersion.

The ESR measurements were carried out with an X-band Varian E-109 spectrometer, using 100 kHz magnetic field modulation. The power applied to the samples was 10 mW in most of the experiments. We cooled the samples with an APD Cryogenics Inc. model LTR-3 Helitran, adapted to the microwave cavity. We used liquid helium as cryogenic liquid.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

The  $\text{LiNbO}_3$  crystal belongs to the  $C_{3v}^6$  ( $R3c$ ) space group, where  $\text{Li}^+$  is in the  $[0,0,1/4]$  position, and  $\text{Nb}^{5+}$  in the  $[0,0,0]$ , both in the trigonal axis. Cationic impurities enter into the lattice by substituting for those ions, or in an interstitial position also belonging to the  $c$  axis  $[0,0,1/6]$ . Always, the point symmetry of the impurity is  $C_3$ , and it produces an angular variation of the ESR spectra that is axial in every case. Group theory can be used to predict the optical and electron paramagnetic resonance (EPR) spectra. As is known, for the  $C_3$  point group, the lower  $^4I_{15/2}$  multiplet of  $\text{Er}^{3+}$  splits completely into eight Kramers doublets.

Figure 1 shows partially the experimental fluorescence spectra of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{LiNbO}_3$ , where the so-called  $\pi$  (parallel to the ferroelectric axis) and  $\sigma$  (perpendicular to it) polarizations of the light are indicated with dashed and full lines, respectively. The numbering of the peaks identifies the transitions between the  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$   $\text{Er}^{3+}$  multiplets. Figure 2 shows the absorption spectra obtained at liquid-helium temperature, where only the lowest level of the  $\text{Er}^{3+}$  ion is highly populated. Only two peaks can be seen, with different intensities for each of the polarization directions. Figure 3 shows the absorption spectra at

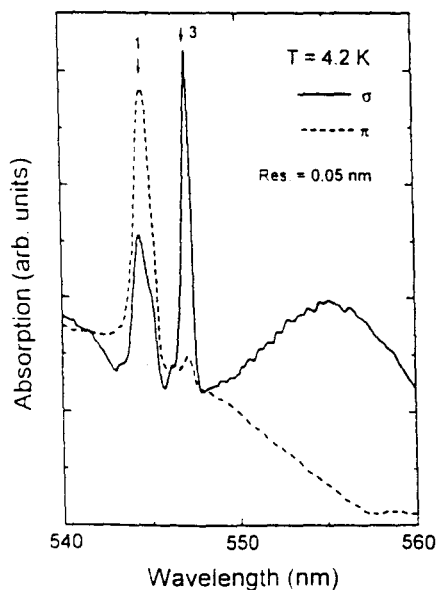


FIG. 1. Fluorescence spectra of  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$  where the transitions are numbered in accordance with Fig. 4 below.

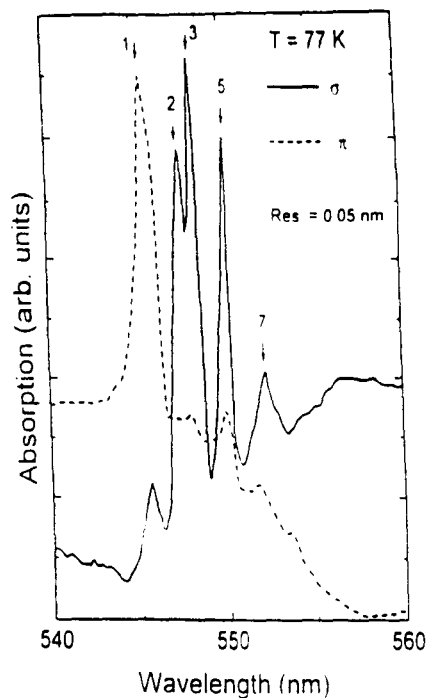


FIG. 2. Absorption spectra of  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$  at liquid-helium temperature for both polarization directions. The peaks are numbered in accordance with Fig. 4 below.

liquid-nitrogen temperature, where other than the lowest level of the  $^4I_{15/2}$  multiplet are populated: several peaks, numbered to be identified, can be seen for both polarization directions in the same wavelength region. Figure 4 summarizes the level diagram obtained from the optical spectra together with the levels calculated by fitting the Hamiltonian

$$\hat{H}_{cc} = \frac{B_2^0}{\sqrt{3}}[O_2^1(c) + O_2^1(s) + O_2^2(s)] + B_2O_2^0 + B_4O_4 + B_6O_6 \quad (1)$$

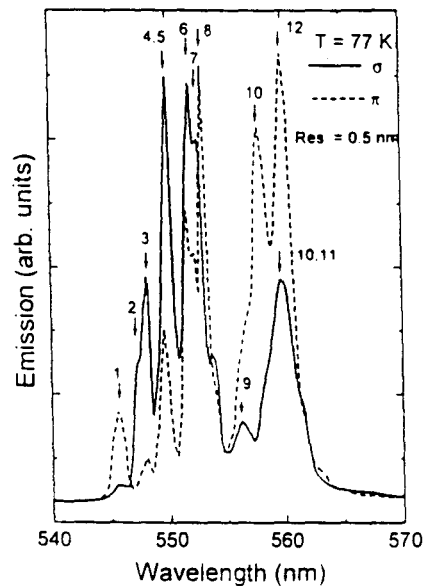


FIG. 3. Absorption spectra of  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$  at liquid nitrogen temperatures. Some of the lines are numbered, and are identified as transitions in Fig. 4 below.

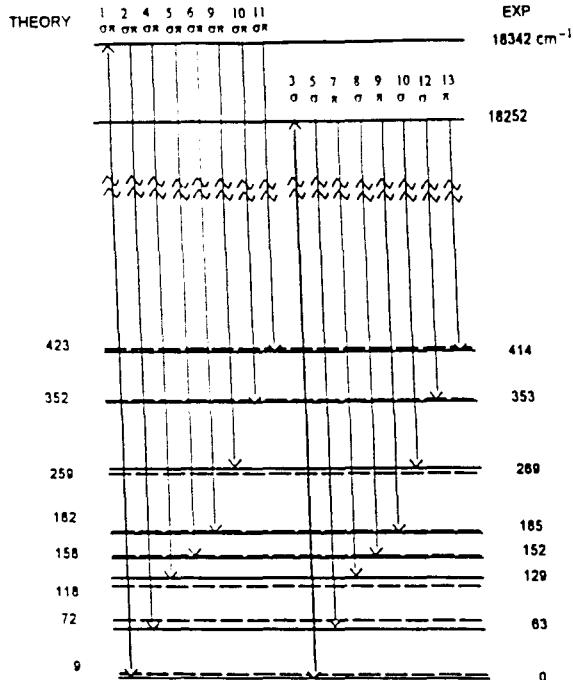


FIG. 4. Levels of  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$  as obtained from the analysis of the spectra of Figs. 1-3. The numbering allows one to identify the transitions observed by absorption or fluorescence. The polarization allowed is also indicated at the top of each transition.

to the  $^4I_{15/2}$  experimental energies. As the number of independent parameters in the crystal-field energy, for the  $C_3$  point symmetry and 4f electrons, is 7, and the number of observed levels is of the same order, we needed to make some assumptions. Looking at the crystal sites allowed for the  $\text{Er}^{3+}$  ion, we see that they can be considered as octahedral, distorted in the direction of the  $C_3$  axis, and with, further, a small tetragonal distortion. On this basis, we wrote the first term in the right hand side

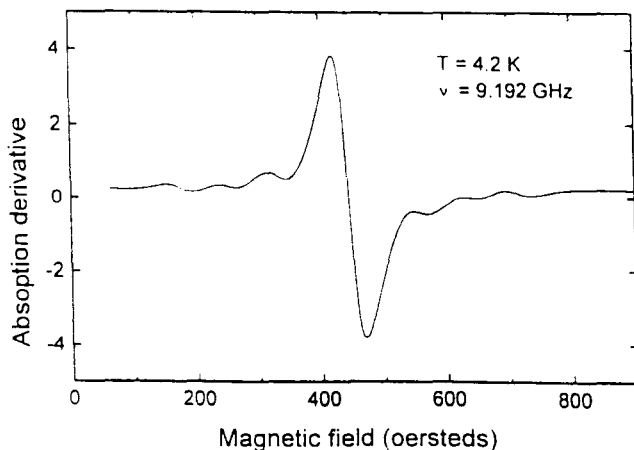


FIG. 5. The  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$  EPR spectrum, consisting of the lowest doublet resonance. The satellite lines are the hyperfine transitions corresponding with  $^{167}\text{Er}$  ( $I = 7/2$ ). The ordinate axis is in arbitrary units.

$\text{LiNbO}_3:\text{Er}$

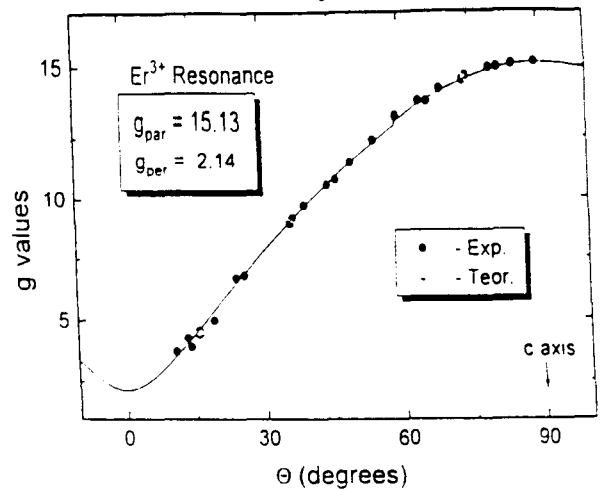


FIG. 6. Angular variation of the central line in Fig. 5. The  $g$  values obtained experimentally agree well with those corresponding with the lowest level of Fig. 4 (see text).

of Eq. (1) that corresponds to an axial distortion in the  $c$ -axis direction; the second term represents a distortion in the tetragonal direction, and the last two terms are the cubic crystal field. The  $O_n^m(c)$  and  $O_n^m(s)$  are Stevens' spin operators transforming as the real combinations of spherical harmonics  $C_n^m$  and  $S_n^m$  tabulated by Prather.<sup>8</sup> The last two terms correspond to the cubic crystal field, and  $O_4$  and  $O_6$  are the fourth and sixth order cubic linear combinations of operators.<sup>9</sup> We choose to write down Eq. (1) in the cubic axes, instead of the trigonal axes, for better understanding of the fitting parameters. We obtain

$$\begin{aligned} B_2^0 &= (1.30 \pm 0.05) \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}, \\ B_2 &= (6.51 \pm 0.05) \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}, \\ B_4 &= (5.21 \pm 0.08) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}, \\ B_6 &= (3.75 \pm 0.10) \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

The ESR spectra of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{LiNbO}_3$  present a single line, accompanied by the corresponding satellites of the  $^{167}\text{Er}$  isotope, with  $I = 7/2$ , as can be seen in Fig. 5. The hyperfine parameter is isotropic, within the experimental error, and its value is  $^{167}A = 77 \pm 3$  G. Figure 6 shows the angular variation of the isotope  $^{168}\text{Er}$  with the magnetic field in the plane (110) of the crystal. We fit the  $g$  values of this transition by  $g_{\parallel} = 15.14$  and  $g_{\perp} = 2.15$ . These values agree within the calculation error with that of a Kramers doublet with a wave function obtained from the diagonalization of the  $16 \times 16$  crystal-field matrix of Eq. (1) for the lower  $J = 15/2$  multiplet. However, the  $g$  values obtained are very much dependent on small variations in the crystal-field parameters; for this reason, the induced  $g$  shifts originating in the ferroelectricity of the crystals<sup>10</sup> could not be evaluated.

Rutherford backscattering<sup>11-13</sup> and extended x-ray-absorption fine-structure<sup>14,15</sup> experiments show that the most probable site for the rare-earth impurities is the  $\text{Li}^+$  site. The fact that the  $\text{Li}^+$  ions are less strongly bonded to the lattice, as is shown in early x-ray diffraction experiments<sup>16</sup> and by thermal reduction of the crystals,<sup>17</sup>

gives force to this result. XSW experiments by Gog *et al.*<sup>4</sup> demonstrate, using this powerful spectroscopic technique, that the site occupied is a trigonal site near the Li site. This is completely confirmed by our experimental results, both optical and ESR. This one is a very sensitive tool to study magnetic impurities, and, as was told above, we did not find any other resonance in our samples. We cannot, from our results, define the site occupied by  $\text{Er}^{3+}$ , but we can be sure that most of the  $\text{Er}^{3+}$  ions are in only one trigonal site, as Ref. 4 demonstrates.

#### IV. CONCLUSIONS

Summarizing, we obtained the crystal-field parameters fitting the optical spectra of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{LiNbO}_3$ . From the calculation, we obtained the corresponding ESR  $g$  values, in good agreement with the experimental data. We observed the optical and ESR spectra corresponding to a single site for the  $\text{Er}^{3+}$  ion; we conclude that it enters in a trigonal site of the lattice, but we were not able

to decide which is the site. Gog *et al.*<sup>4</sup> assert that the site occupied by  $\text{Er}^{3+}$  is that defined by them as site 1. Total energy calculations<sup>18</sup> showed that this site is energetically favorable. We believe that this work completes previous ESR and optical studies of  $\text{LiNbO}_3$ , and that it can help in future analysis of this system, and induce theoreticians to develop models to explain the distortion about the  $\text{Er}^{3+}$  ion. This can be useful in the future use of this system for solid state lasers or communications.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors knowledge financial help by Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, Conselho Nacional de Pesquisas, Cordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Ensino Superior e Financiadora de Estudos e Pesquisas, Brazil. We also thank João Frigo for help with the sample growing and Professor O. R. de Nascimento for suggestions about the ESR experiments.

\* Permanent address: Dept. de Física, Universidade Federal de Goiás, Brazil.

<sup>1</sup> N.L. Evlanova, A.S. Kovalev, V.A. Koptsik, L.S. Kornienko, A.M. Prokhorov, and L.N. Rashkovich, *JETP Lett.* **5**, 291 (1967).

<sup>2</sup> G. Burns, D.F. O'Kane, and R.S. Title, *Phys. Rev.* **167**, 314 (1968).

<sup>3</sup> B. Dischler, J.R. Herrington, A. Rauber, and J. Schneider, *Solid State Commun.* **12**, 737 (1973).

<sup>4</sup> Th. Gog, M. Griebenow, and G. Materlik, *Phys. Lett. A* **181**, 417 (1993), and references therein.

<sup>5</sup> L. Arizmendi and J.M. Cabrera, *Phys. Rev. B* **31**, 7138 (1985).

<sup>6</sup> V.G. Grachev and G.I. Malovichko, *Sov. Phys. Solid State* **27**, 424 (1985).

<sup>7</sup> R. Duchowicz, L. Nuñez, J.O. Tocho, and F. Cussó, *Solid State Commun.* **88**, 439 (1993), and references therein.

<sup>8</sup> J.L. Prather, U.S. National Bureau of Standards Monograph No. 19 (U.S. GPO, Washington, DC, 1961).

<sup>9</sup> K.R. Lea, M.J.M. Leask, and W.P. Wolf, *J. Phys. Chem Solids* **23**, 1381 (1962).

<sup>10</sup> W.B. Mims, *The Linear Electric Field Effect in Paramag-*

*netic Resonance* (Oxford University Press, Oxford, 1976).

<sup>11</sup> L. Kovacs, L. Rebouta, J.C. Soares, and M.F. da Silva, *Radiat. Eff. Def. Solids* **119-121**, 445 (1991).

<sup>12</sup> L. Rebouta, J.C. Soares, M.F. da Silva, J.A. Sanz-Garcia, E. Dieguez, and F. Agullo-Lopez, *J. Mater. Res.* **7**, 130 (1992).

<sup>13</sup> L. Rebouta, M.F. da Silva, J.C. Soares, J.A. Sanz-Garcia, E. Dieguez, and F. Agullo-Lopez, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **64**, 189 (1992).

<sup>14</sup> C. Prieto, C. Zaldo, P. Fessler, H. Dexpert, J.A. Sanz-Garcia, and E. Dieguez, *Phys. Rev. B* **43**, 2594 (1991).

<sup>15</sup> C. Zaldo, F. Agullo-Lopez, J. Garcia, A. Marcelli, and S. Mobilio, *Solid State Commun.* **71**, 243 (1989); C. Prieto, C. Zaldo, and J.A. Sanz-Garcia (unpublished).

<sup>16</sup> S.C. Abrahams, J.M. Reddy, and J.L. Bernstein, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 997 (1966).

<sup>17</sup> A. Garcia-Cabañez, J.A. Sanz-Garcia, J.M. Cabrera, F. Agullo-Lopez, C. Zaldo, R. Pareja, K. Polgár, K. Raksányi, and I. Fölvari, *Phys. Rev. B* **37**, 6085 (1988).

<sup>18</sup> O.F. Schirmer, O. Theimann, and M. Wöhlecke, *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 185 (1991); H.J. Donnersberg, S.M. Tomlinson, and C.R.A. Catlow, *ibid.* **52**, 201 (1991).

De acordo com as políticas editoriais, este artigo não pode ser depositado em repositório de acesso aberto. Para acesso ao artigo completo entre em contato com o(a) autor(a) ou com o Serviço de Biblioteca e Informação IFSC - USP ([bib@ifsc.usp.br](mailto:bib@ifsc.usp.br))

VICENTE, F. S.; HERNANDES, A. C.; SOUZA, M. F.; ANDREETA, M. R. B.; SIU LI, M. On the upconversion emission of rare earth doped zirconia fiber. **Radiation Effects & Defects in Solids**, London, v. 147, p. 77-81, 1998.

## **CAPÍTULO 8**

### **ALGUNS DEFEITOS EM SEMICONDUCTORES**

## **8 ALGUNS DEFEITOS EM SEMICONDUTORES**

Analisando o modelo do centro DX em  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , conforme Chadi e Chang, como é mostrado no artigo a seguir, é possível observar a existência de algum tipo de dipolo elétrico associado ao defeito. A aplicação da técnica de CDTE comprovou a existência de relaxação dipolar e posteriormente foi possível observar a reorientação de dipolos a baixas temperaturas foto-induzidas por luz. Um outro trabalho sobre o estudo de filmes de  $\text{SnO}_2$  é apresentado logo a seguir. As referências citadas mostram a lista de publicações e apresentações realizadas na área de semicondutores.

**8.1 Artigo: Dipole relaxation current in n-type  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$**

**8.2 Artigo: Light-induced relaxing dipoles in n-type  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$**

**8.3 Artigo: Photodesorption and electron trapping in n-type  $\text{SnO}_2$  thin films grown by dip-coating technique**

### **REFERÊNCIAS**

- [1]. BERNUSSI, A.A.; IIKAWA, F.; MOTISUKE, P.; BASMAJI, P.; SIU LI, M.; HIPÓLITO, O. - Photorefectance measurements on Si  $\delta$ -doped GaAs samples grown by Molecular Beam Epitaxy. *J. App. Phys.*, **67** (9): 4149-4151, 1990.
- [2]. BASMAJI, P., NOTARI, A.C., SIU LI, M., HIPÓLITO, O., BERNUSSI, A.A., MOTISUKE, P. - Photorefectance spectra of periodically  $\delta$ -doped Si:GaAs. *B. Am.Phys.Soc.*,**35**(3):346,1990.
- [3]. BASMAJI, P., SIU LI, M., HIPÓLITO, O., RANZ, E., PORTAL, J.C. - MBE growth and characterization of periodically  $\delta$ -doped GaAs. *B. Am. Phys. Soc.*, **35** (3): 825, 1990.
- [4]. BASMAJI, P., CESCHIN, A.M., SIU LI, M., HIPÓLITO, O., BERNUSSI, A.A., IIKAWA, F., MOTISUKE, P. - MBE growth and characterization of  $\delta$ -doping in GaAs and GaAs/Si. *Surf. Sci.*, **228** (1/3): 356-358, 1990.
- [5]. BERNUSSI, A.A., BRUM, J.A., MOTISUKE, P., BASMAJI, P., SIU LI, M., HIPÓLITO, O. - Continuous to bound interband transitions in  $\delta$ -doped GaAs Layers. *Superlattices and Microstructures*, **8** (2): 205-8, 1990.
- [6]. 3.B.15. BERNUSSI, A.A., BRUM, J.A., MOTISUKE, P., BASMAJI, P., SIU LI,

- M., HIPÓLITO, O. - Optical interband transitions in single and periodically delta-doped GaAs samples. Mater. Sci. Forum, v. **65/6**: 67-72, 1990.
- [7]. NOTARI, A., MINONDO, M., SCHARAPPE, B., SIU LI, M., BASMAJI, P., HIPÓLITO, O. - Diffusion studies and characterization of Se  $\delta$ -doped GaAs. Bull. Am. Phys. Soc. **36** (7), p. 2001, 1991.
- [8]. LIMA, W., NOTARI, A., BASMAJI, P., SIU LI, M., HIPÓLITO, O., MOTISUKE, P. - Preparation and characterization of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  samples grown by molecular beam epitaxy. Bull. Am. Phys. Soc. **36** (7): 2000, 1991.
- [9]. SCALVI, L.V.A., OLIVEIRA, L., MINAMI, E., SIU LI, M. - Dipole relaxation current in n-type  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Appl. Phys. Lett., **63** (19): 2658-2660, 1993
- [10]. SCALVI, L.V.A., OLIVEIRA, L., MINAMI, E., DEGANI, M.H., SIU LI, M. - Photoinduced conductivity in n-type  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  at low temperature. Braz. J. Phys., **24**(1):379-384,1994.
- [11]. SCALVI, L.V.A., OLIVEIRA, L., SIU LI, M. - Light-induced relaxing dipoles in n-type  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Phys. Rev. B **51** (19): 13864-13867, 1995.
- [12]. SCALVI, L.V.A., OLIVEIRA, L., SIU LI, M. - Light and thermal excitation of depolarization current in indirect band gap  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Braz. J. Phys., **26**(1):239-244 1996.
- [13]. TAQUECITA, M.T.T., SCALVI, L.V.A., OLIVEIRA, L., SIU LI, M., PARREIRA, S.B. - Investigation of temperature influence on photo-induced conductivity in n-type  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Rad. Eff. and Def. in Sol., aceito 1997 (no prelo).
- [14]. MESSIAS, F.R., SCALVI, L.V.A., SIU LI, M., SANTILLI, C.V., PULCINELLI, S.H. - Photodesorption and electron trapping in n-type  $\text{SnO}_2$  thin films grown by dip-coating technique. Rad. Eff. and Def. in Sol., aceito 1997 (no prelo).
- [15]. SCALVI, L.V., MESSIAS, F.R., SOUZA, M.F., SIU LI, M., SANTILLI, C.V., PULCINELLI, S.H. - Improved conductivity induced by photodesorption in  $\text{SnO}_2$  thin films grown by sol-gel dip coating technique. J. of Sol-Gel Science and Technology, aceito 1997.
- [16]. SCALVI, L.V.A., OLIVEIRA, L., MINAMI, E., SIU LI, M. - Propriedade dipolar elétrica em filmes de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  tipo n. Rev. Bras. Aplic. Vácuo **11** (2):

35-39, 1992.

- [17]. SCALVI, L.V., OLIVEIRA, L., SIU LI, M. - Influência da luz monocromática na despolarização termicamente estimulada em filmes de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  tipo n. Rev. Bras. Aplic. Vácuo, **13** (1 e 2): 32-35, 1994.
- [18]. BASMAJI, P.; CESCHIN, A.M.; SIU LI, M.; HIPÓLITO, O.; BERNUSSI, A.A.; IIKAWA, F.; MOTISUKE, P. - MBE growth and characterization of  $\delta$ -doping in GaAs and GaAs/Si. In: 4th INTERNATIONAL CONFERENCE ON MODULATED SEMICONDUCTOR STRUCTURES, Michigan, USA, 17-21 jul. 1989. p. 552
- [19]. BERNUSSI, A.A.; MOTISUKE, P., BASMAJI, P.; NOTARI, A.C.; SIU LI, M.; HIPÓLITO, O. - Photorelectance spectroscopy on periodically Si Delta-doped GaAs. In: CONFERENCE ON SUPERLATTICES, QUANTUM WELLS AND MBE TECHNOLOGY, Brasília, 11-15 dez. 1989. Program and Abstracts p. 28.
- [20]. BASMAJI, P., CESCHIN, A.M., SIU LI, M., HIPÓLITO, O., BERNUSSI, A.A., IIKAWA, F., MOTISUKE, P. - MBE growth and characterization of  $\delta$ -doping in GaAs and GaAs/Si. In: CONFERENCE ON SUPERLATTICES, QUANTUM WELLS AND MBE TECHNOLOGY, Brasília, 11-15 dez. 1989.
- [21]. BASMAJI, P., SIU LI, M., ALLAN, G.L., LAVIELLE, D., PORTAL, J.C. - Magneto transport properties of epitaxial  $\text{SnAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  grown on Si by metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE). In: BRAZILIAN SCHOOL OF SEMICONDUCTOR PHYSICS, 4, Belo Horizonte, MG, 23 jan. - 3 fev. 1989. Proceedings p. 347-50.
- [22]. BERNUSSI, A.A.; MOTISUKE, P.; BASMAJI, P.; CESCHIN, A.M.; SIU LI, M.; HIPÓLITO, O. - MOVPE growth and characterization of GaAs on Si by photorelectance and photoluminescence. In: BRAZILIAN SCHOOL OF SEMICONDUCTOR PHYSICS, 4, Belo Horizonte, MG, 23 jan. - 3 fev. 1989.
- [23]. BERNUSSI, A.A., IIKAWA, I., MOTISUKE, P., BASMAJI, P., SIU LI, M., HIPÓLITO, O. - Photorelectance characterization of silicon delta-doped P-GaAs. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MODULATION SPECTROSCOPY, SPIES'S, San Diego, USA, mar. 1990. Apresentado.
- [24]. BASMAJI, P., NOTARI, A.C., SIU LI, M., HIPÓLITO, O., BERNUSSI, A.A., MOTISUKE, P. - Photorelectance spectra of periodically delta-doped



- Si:GaAs. In: MARCH MEETING OF THE AMERICAN PHYSICAL SOCIETY, Anaheim, CA, USA, mar. 1990. Abstract pg. 346.
- [25]. BASMAJI, P., SIU LI, M., HIPÓLITO, O., RANZ, E., PORTAL, J.C. - MBE growth and characterization of periodically delta-doped GaAs. In: MARCH MEETING OF THE AMERICAN PHYSICAL SOCIETY, Anaheim, CA, USA, mar. 1990. Abstract pg. 825.
- [26]. BERNUSSI, A.A., MOTISUKE, P., BASMAJI, P., NOTARI, A.C., SIU LI, M., HIPÓLITO, O. - Photorefectance analysis of periodically  $\delta$ -doped GaAs. In: SPIE'S - SYMPOSIUM ON ADVANCES IN SEMICONDUCTORS AND SUPERCONDUCTORS, San Diego, USA, 17-21 março 1990. Apresentado.
- [27]. BERNUSSI, A.A., IIKAWA, F., MOTISUKE, P., BASMAJI, P., SIU LI, M., HIPÓLITO, O. Photorefectance characterization of silicon  $\delta$ -doped p-GaAs. In: SPIE'S - SYMPOSIUM ON ADVANCES IN SEMICONDUCTORS AND SUPERCONDUCTORS, San Diego, USA, 1990.
- [28]. BERNUSSI, A.A., BASMAJI, P., BRUM, J.A., MOTISUKE, P., SIU LI, M., HIPÓLITO, O. - Optical Interband transitions in single and periodically delta-doped GaAs samples. In: Proc. of 4th INTERNATIONAL CONFERENCE ON SHALLOW IMPURITIES IN SEMICONDUCTORS, London, jul. 1990. Materials Science Forum, vo. 65-66, pg. 67 (1990).
- [29]. BERNUSSI, A.A., BRUM, P., MOTISUKE, P., BASMAJI, P., SIU LI, M., HIPÓLITO, O. - Continuous to bound interband transitions in  $\delta$ -doped GaAs layers. In: 5<sup>th</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PHYSICS OF ELECTRO-OPTIC MICROSTRUCTURES AND MICRODEVICES, Crete, Heraklion, Grecia, 30 jul. 1990.
- [30]. NOTARI, A.C., SCHRAPPE, B., MINONDO, M., BASMAJI, P., SIU LI, M., HIPÓLITO, O. - X Dopant incorporation in almost single Monolayer GaAs. In: 5th BRAZILIAN SCHOOL ON SEMICONDUCTOR PHYSICS, Águas de Lindóia, SP, 28 jan. a 8 fev. 1991.
- [31]. LIMA, W.L.C., NOTARI, A.C., BASMAJI, P., SIU LI, M., HIPÓLITO, O., MOTISUKE, P. - Preparation and characterization of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  samples grown by Molecular Beam Epitaxy. In: 5th BRAZILIAN SCHOOL ON SEMICONDUCTOR PHYSICS, Águas de Lindóia, SP, 28 jan. a 8 fev. 1991.

- [32]. 3.D.26. NOTARI, A.C., SCHARAPPE, B.J., MINONDO, M., BASMAJI, P., SIU LI, M., HIPÓLITO, O. - Selenium delta doped in almost single monolayer grown by molecular beam epitaxy. In: 5th BRAZILIAN SCHOOL ON SEMICONDUCTOR PHYSICS, São Paulo, SP, 28 jan. a 8 fev. 1991. Proceedings (1992), p. 247-51.
- [33]. NOTARI, A.C., MINONDO, M., SCHARAPPE, B., SIU LI, M., BASMAJI, P., HIPÓLITO, O. - Diffusion studies and characterization of Se  $\delta$ -doped GaAs. In: MARCH MEETING OF THE AMERICAN PHYSICAL SOCIETY, Cincinnati, OH, USA, 18-22 março 1991. Abstract.
- [34]. LIMA, W.L.C., NOTARI, A.C., BASMAJI, P., SIU LI, M., HIPÓLITO, O., MOTISUKE, P. - Preparation and characterization of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  samples grown by Molecular Beam Epitaxy. In: MARCH MEETING OF THE AMERICAN PHYSICAL SOCIETY, Cincinnati, OH, USA, 18-22 março 1991. Abstract.
- [35]. LIMA, W., NOTARI, A.C., BASMAJI, P., SIU LI, M., HIPÓLITO, O., MOTISUKE, P. - Preparation and characterization of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  samples grown by molecular beam epitaxy. In: 7th INTERDISCIPLINARY LASER SCIENCE CONFERENCE, Monterey, CA, 1991. Abstract.
- [36]. NOTARI, A., MINONDO, M., SCHARAPPE, B., SIU LI, M., BASMAJI, P., HIPÓLITO, O. - Diffusion studies and characterization of Se  $\delta$ -doped GaAs. In: 7th INTERDISCIPLINARY LASER SCIENCE CONFERENCE, Monterey, CA, 1991. Abstract.
- [37]. NOTARI, A.C., MINONDO, M., SCHARAPPE, B.J., SIU LI, M., HIPÓLITO, O. - Selenium delta-doped GaAs grown by Molecular Beam Epitaxy. In: E-MRS MEETING, Strasbourg, France, 27-31 maio 1991.
- [38]. 3.D.32. NOTARI, A.C., LIMA, W.L.C., BASMAJI, P., SIU LI, O., HIPÓLITO, O. - Growth and characterization of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  samples grown by Molecular Beam Epitaxy. In: E-MRS MEETING, Strasbourg, France, 27-31 maio 1991.
- [39]. SCALVI, L.V.A., SIU LI, M., MINAMI, E., OLIVEIRA, L. - On the photoconductivity of n-doped AlGaAs around liquid He temperature. In: 6th BRAZILIAN SCHOOL OF SEMICONDUCTOR PHYSICS, São Carlos, SP, 4-16 jul. 1993. Abstracts. p. 125.

- [40]. SCALVI, L.V.A., OLIVEIRA, L., MINAMI, E., SIU LI, M. - Light and thermal spectroscopy of donor impurity states n-AlGaAs. In: ICL'93 - INTERNATIONAL CONFERENCE ON LUMINESCENCE, Storrs, Connecticut, USA, 9-13 ago. 1993. Abstract, res. Th 4-16.
- [41]. SCALVI, L.V.A., OLIVEIRA, L., MINAMI, E., SIU LI, M. - Dipole relaxation current in n-type  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . In: MATERIALS RESEARCH SOCIETY FALL MEETING 1993, Boston, MA, USA, 29 nov. a 3 dez. 1993. Abstracts, p. 329.
- [42]. SCALVI, L.V.A., OLIVEIRA, L., SIU LI, M. - Dipole relaxation current in n-type  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . In: Manasreh, M.O. et al. Physics and applications of defects in advanced... Pittsburgh, Materials Research Society, 1994, p. 285-90. (Materials Research Society Symposium Proceedings, v. 325).
- [43]. SCALVI, L.V.A., OLIVEIRA, L., SIU LI, M. - Light and thermal excitation of depolarization current in indirect band gap  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . In: 7th BRAZILIAN WORKSHOP ON SEMICONDUCTOR PHYSICS, Rio de Janeiro, RJ, 16-21 jul. 1995. Abstract, res. TH-35.
- [44]. SCALVI, L.V.A., OLIVEIRA, L., SIU LI, M. - Dipole scattering by  $\text{Dx-d}^+$  ion pairs in n-type  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . In: XIII SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO, Gramado, RS, 5-10 nov. 1995. Abstracts, res. CPRh 35a.
- [45]. SCALVI, L.V.A., OLIVEIRA, L., SIU LI, M. - Electric dipole investigation in n-type  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . In: 15<sup>th</sup> GENERAL CONFERENCE ON THE CONDENSED MATTER DIVISION, Baveno-Stresa, Italy, 22-25 apr. 1996. Abstracts. P. 158
- [46]. MESSIAS, F.R., SCALVI, L.V.A., SIU LI, M., SANTILLI, C.V., PULCINELLI, S.H. - Electron trapping and light induced metastability in n-type  $\text{SnO}_2$  thin films. In: BRAZILIAN WORKSHOP ON SEMINCONDUCTOR PHYSICS, 8, Águas de Lindóia, 2-7 fev. 1997. Programa e Abstracts, res. TU-2.
- [47]. MESSIAS, F.R., SCALVI, L.V.A., SIU LI, M., SANTILLI, C.V., PULCINELLI, S.H. - Photodesorption and electron trapping in n-type  $\text{SnO}_2$  thin films. In: SYMPOSIUM ON DEFECT DEPENDENT PROCESSES IN INSULATORS AND SEMICONDUCTORS, Campos do Jordão, SP, 31 jul. a 4 ago. 1997. Programa e Abstracts. p. 59.

**De acordo com as políticas editoriais, este artigo não pode ser depositado em repositório de acesso aberto. Para acesso ao artigo completo entre em contato com o(a) autor(a) ou com o Serviço de Biblioteca e Informação IFSC - USP ([bib@ifsc.usp.br](mailto:bib@ifsc.usp.br))**

SCALVI, L V A.; OLIVEIRA, L.; MINAMI, E.; SIU LI, M. Dipole relaxation current in n-type  $\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As}$ . **Applied Physics Letters**, New York, v.63, n.19, p.2658-60, Nov. 1993.

## Light-induced relaxing dipoles in $n$ -type $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

Luis V. A. Scalvi

*Departamento de Física UNESP Bauru, Caixa Postal 473, Bauru, São Paulo 17033-360, Brazil*

Ligia de Oliveira

*Departamento de Física Universidade Estadual Paulista Bauru, Caixa Postal 473, Bauru, São Paulo 17033-360, Brazil  
and Departamento de Física e Ciência dos Materiais, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo,  
Caixa Postal 369, São Carlos, São Paulo 13560-970, Brazil*

M. Siu Li

*Departamento de Física e Ciência dos Materiais, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo,  
Caixa Postal 369, São Carlos, São Paulo 13560-970, Brazil*

(Received 6 January 1995; revised manuscript received 10 March 1995)

Thermally stimulated depolarization-current measurements with monochromatic light excitation are applied to  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . We obtain conclusive evidence that electric-dipole relaxation occurs in this alloy. Light-induced relaxation of depolarization-current measurements show that relaxing dipoles have characteristics that are influenced by the wavelength of the monochromatic light. We associate these dipoles with a negatively charged  $DX$ -center ground state, since charge-relaxation currents are destroyed by photoionization of  $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{As}$  using either 647-nm  $\text{Kr}^+$  or 488-nm  $\text{Ar}^+$  laser lines. Correlation may exist among charged donor states,  $DX^-d^+$ . Ionization at the  $DX$ -center threshold photoionization energy,  $\cong 0.8$  eV, leads to a striking current-peak shift, which can be explained using a model that involves As vacancies.

It is well known that the  $DX$  center is the dominant deep level in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  and the cause of persistent photoconductivity (PPC) observed in this alloy at low temperatures. In Chadi and Chang's negative- $U$  model,<sup>1</sup> the substitutional impurity traps two electrons concomitant with lattice distortion, generating an interstitial negatively charged impurity ( $DX^-$ ). Since electrons come from the dopant, when  $DX^-$  are generated, charge balance assures that the same amount of  $d^+$  centers (substitutional donor after releasing one electron) are created in the  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  sample. A few years ago O'Reilly<sup>2</sup> stated that mobility data in GaAs under hydrostatic pressure can only be explained with dipole scattering by  $DX^-d^+$  pairs, since the extra electrostatic energy gained by placing a  $d^+$  center close to a  $DX^-$  center is significant. Although, under regular doping concentrations, the probability that a  $d^+$  center is the nearest neighbor to a  $DX^-$  center is negligibly small, correlation among  $DX^-d^+$  charged donors has provided an explanation for some phenomena in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -based structures.<sup>3,4</sup>

Thermally stimulated depolarization-current (TSDC) measurements have given us conclusive evidence of the presence of the electric dipoles in both direct<sup>5</sup> and indirect<sup>6</sup> band-gap  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . The results are modeled under O'Reilly's  $DX^-d^+$  picture. In this paper we present results of a modified TSDC experiment, to verify the  $DX^-$  participation in the TSDC bands observed. In this procedure, an indirect band-gap sample is illuminated with monochromatic light at low temperature in order to remove electrons from  $DX$  centers. Such a treatment does not produce PPC in this material. Then, monochromatic light will not photoinduce an electronic current, due to the absence of PPC, and there is no depolarization current as well, because  $DX$ -center-related dipoles are destroyed by such a procedure.

Lang, Logan, and Jaros<sup>7</sup> proposed a  $DX$  model in which the defect is a complex involving a donor and an As vacancy ( $V_{\text{As}}$ ). The attractive donor potential would lower the symmetry of  $V_{\text{As}}$  and split the triply degenerate  $t_2$  state, but the overall properties would be determined by the vacancy potential itself.<sup>8</sup> Although it is claimed by Van Vechten<sup>9</sup> that there are more than sufficient vacancies in all types of GaAs and thus they should be taken into account in a  $DX$ -center model, the presence of vacancies to explain  $DX$ -center properties is no longer considered in most models in the past decade. It is generally accepted that the transport properties are dominated by the donor charge states ( $d^+, d^0, DX^-$ ); however, vacancies can be responsible for some carrier trapping, which becomes very important in creating a dipole system and a TSDC measurable signal, since vacancies do exist in the sample, as assured by Van Vechten.

The samples used in this work were grown by molecular-beam epitaxy on an undoped, semi-insulating GaAs substrate. The direct band-gap  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  sample has  $x \cong 0.32$  and a Si impurity donor concentration of  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . The indirect band-gap sample has  $x \cong 0.50$  and a Si doping of  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . In order to prevent a two-dimensional electron-gas formation at the interface, since we are interested in the bulk properties itself, samples have the following structure: 0.25  $\mu\text{m}$  of undoped GaAs buffer layer plus 0.25  $\mu\text{m}$  of undoped  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  that is compositionally graded from  $x=0$  to  $x \cong 0.32$  (or  $x \cong 0.50$ ), 0.25  $\mu\text{m}$  of undoped  $\text{Al}_{0.32}\text{Ga}_{0.68}\text{As}$  (or  $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{As}$ ), and the 2.0- $\mu\text{m}$  active layer.

In usual TSDC experiments, a voltage is applied to the sample at room temperature in the dark while the temperature is decreased to about 10 K. Then the polarization voltage is removed, the temperature is allowed to increase at a

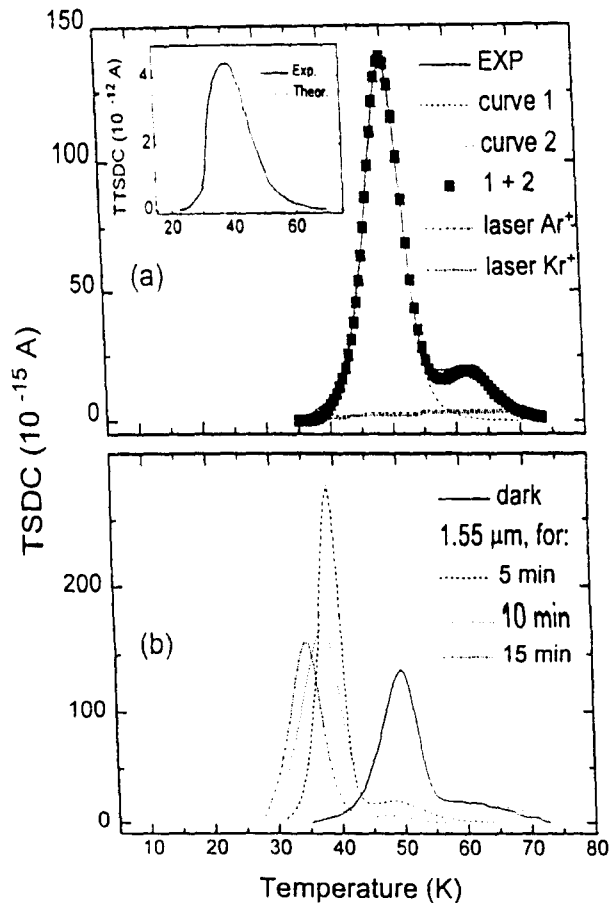


FIG. 1. (a) Thermally stimulated depolarization current in the darkness for  $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{As}$  and influence of monochromatic light in TSDC bands. Broken line:  $\text{Kr}^+$ -laser excitation line (647 nm). Dotted line:  $\text{Ar}^+$ -laser excitation line (488 nm). Inset: TSDC in the darkness for  $\text{Al}_{0.32}\text{Ga}_{0.68}\text{As}$ . (b) Recorded TSDC bands after irradiating 1.55- $\mu\text{m}$  excitation line for 5, 10, and 15 min in the indirect band-gap sample.

fixed rate, and the current is measured with an electrometer and recorded. The same contacts are used to measure the depolarization current. Dipoles present in the sample are polarized during cooldown and relax to their original random distribution as the temperature is increased.<sup>5</sup> Since no light reaches the sample, no electron is photoexcited to the conduction band when the temperature increases.

Figure 1(a) shows recorded TSDC bands for direct and indirect band-gap  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . The inset in Fig. 1(a) is a usual TSDC result for the direct band-gap sample, which is about 30 times higher than the current of the indirect band-gap sample, which is shown in the major part of Fig. 1(a). The measured current of Fig. 1(a) is clearly not electronic,<sup>5</sup> considering its order of magnitude. Besides, there is no voltage applied to the sample when the temperature is increased. No known process could cause the release of a few electrons to the conduction band at low temperature and recapture at higher temperature in the dark. Our interpretation is that the observed current is due to electric-dipole reorientation.<sup>5,6</sup> The fitted curves are obtained using Havriliak-Negami relaxation-time distribution approach.<sup>10</sup> A distribution of relaxation times and activation energies is needed in order to fit the data, since we have a dipole-length distribution and the Al atoms are randomly distributed around the defect.<sup>5</sup> The obtained average activation energies are  $E_a \approx 0.108$  eV for direct band-gap and  $E_a \approx 0.132$  eV for indirect band-gap material, respectively. These values are both very close to the

$DX$ -center binding energy.<sup>11</sup> There is another peak in the  $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{As}$  TSDC curve, with activation energy  $E_a \approx 0.165$  eV and lower intensity. Since we have many vacancies in the  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  sample,<sup>9</sup> we expect that they could trap electrons to become  $V_{\text{As}}^-$ . The 30-times-higher depolarization current in the direct band-gap sample is reasonable, since there are many more  $DX^-$ -related dipoles even though the Si doping is only twice as high. The  $V_{\text{As}}$  unoccupied level is resonant with the conduction band, while the occupied level relaxes to a bound state in the gap.<sup>7</sup> In an As vacancy there are three "dangling" electrons;<sup>8</sup> two of them populate the  $s$ -like ( $a_1$ ) state and the third one belongs to the threefold degenerate  $t_2$  state. The extra electron of the charged vacancy ( $V_{\text{As}}^-$ ) would also belong to this state. A ground state of  $t_2$  symmetry is a candidate for a Jahn-Teller distortion.<sup>8,12</sup> This distortion in the  $V_{\text{As}}^-$  ion position could be responsible for the dipole system that relaxes at higher temperature, as shown by the smaller TSDC band in Fig. 1(a).

In our indirect band-gap  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  sample, when monochromatic light is used to excite electrons from the  $DX$  center to the conduction band ( $X$  valley) at temperatures below  $\approx 60$  K, the sample does not exhibit the PPC phenomenon. Electrons are immediately captured metastably by the  $X$ -valley effective-mass state.<sup>13,14</sup> Hence indirect band-gap material is suitable for testing the origin of TSDC bands by illuminating the sample with monochromatic light at low temperature in combination with regular TSDC. Since no electronic current is photogenerated in the indirect band-gap sample, it assures that the measured thermally stimulated current comes from relaxing dipoles.

Here we summarize our ideas before going any further: In the direct band-gap sample, as the temperature is lowered to 10 K in the dark, there is an electron freezeout at  $DX$  centers, and the TSDC band seen in the inset of Fig. 1(a) is observed. In the indirect band-gap sample, there are three states responsible for trapping the electrons: the  $X$ -valley effective mass, the  $DX$  center, and the As vacancy. Their occupation obeys some statistical distribution. The first is a neutral state ( $d^0$ ), which cannot generate a TSDC band. The other two give rise to electric dipoles, which generate the two peaks shown in Fig. 1(a). This is quite consistent with the much lower current magnitude in the indirect band-gap sample depolarization, if compared to the direct band-gap sample.

Figure 1(a) also shows the effect of monochromatic light of two distinct wavelengths in the TSDC band. Light is applied as follows: The sample is electrically biased at room temperature by applying an electric field of 15.7 V/cm (the same as used in the regular TSDC procedure). Then the temperature is decreased slowly to about 10 K, when monochromatic light irradiates the sample for 5 min. The sample is returned to darkness and the electric field is removed. Then the temperature is increased at a fixed rate. The only modification to what we call here regular TSDC is the light excitation of the sample at the lowest temperature. We use  $\lambda = 488$  nm from an  $\text{Ar}^+$  laser line, which is above the band-gap transition or  $\lambda = 647$  nm from a  $\text{Kr}^+$  laser line, which is below the band-gap energy but well above the  $DX$ -center threshold photoionization energy (about 0.8 eV independent of aluminum mole fraction).<sup>15</sup> Either laser line destroys the TSDC bands obtained in the dark [Fig. 1(a)]. This is a very

TABLE I. Parameters for TSDC data fitting in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  using the Havriliak-Negami asymmetric relaxation-time distribution approach.

$x$	Temperature			Temperature			Obs.
	main peak (K)	$E_a$ (eV)	$\tau$ ( $10^{-14}$ sec)	sec. peak (K)	$E_a$ (eV)	$\tau$ ( $10^{-14}$ sec)	
0.32	39.0	0.108	90				dark
0.50	49.8	0.132	92	62.1	0.165	97	dark
	39.4	0.121	0.5	48.6	0.132	97	$\lambda=1.55 \mu\text{m}$ , 5 min
	37.7	0.114	0.75	52.7	0.143	97	$\lambda=1.55 \mu\text{m}$ , 10 min
	34.6	0.110	0.59	47.7	0.129	97	$\lambda=1.55 \mu\text{m}$ , 15 min

good indication that the main electric-dipole relaxation is actually  $DX$ -center related, and that the  $DX$ -center ground state is negatively charged, since no neutral state could be responsible for the dipole relaxation current obtained in both samples in the dark. The current peak at 62 K is also destroyed by each laser line. Although by convenience we use laser lines, the same effect is obtained using a tungsten lamp and a monochromator.

In order to fully understand the photoionization influence on TSDC bands, light at the  $DX$ -center threshold photoionization wavelength ( $1.55 \mu\text{m}$ ) is applied to the sample for 5 min. Such a wavelength is obtained from a monochromator with a tungsten lamp source and a filter which cuts off wavelengths below  $\approx 800 \text{ nm}$ . This monochromatic light does not destroy the TSDC band but induces a shift of the main current peak from 50 K (regular TSDC) to 39 K (light induced), corresponding to an average activation energy for dipole relaxation of 0.121 eV. There remains some dipole relaxation current with average activation energy of 0.132 eV, caused by a relaxing dipole system of reduced concentration (proportional to the area under the curve). This is seen in Fig. 1(b). For 5 min of illumination, the main peak becomes much narrower and higher, meaning that the dipole distribution is not as wide as in the darkness, but concentrated around a specific dipole system. Illuminating the sample at this wavelength for longer times gives results also shown in Fig. 1(b). All the parameters used to fit these data are given in Table I. The longer the illumination time, the lower the peak temperature and the lower the average activation energy of the main peak. It is interesting to notice that independent of illumination time, there is always a secondary peak that remains in a position very close to the TSDC band obtained in the dark, which means that some portion of the original dipole system distribution has not been completely destroyed after 15 min of illumination. Another feature is that  $\tau_0$ , the average constant relaxation time has the same order of magnitude ( $\approx 10^{-12}$  sec) for the measurements in the dark in both samples and for all the secondary bands in the experiments using  $1.55\text{-}\mu\text{m}$  monochromatic light (Table I). Main bands obtained after light irradiation for different exposure times also have  $\tau_0$  with the same order of magnitude ( $\approx 5 \times 10^{-15}$  sec), which is more than two orders of magnitude lower than the bands obtained in the dark. Mooney *et al.*<sup>15</sup> show that although 0.8 eV is the  $DX$ -center threshold photoionization energy, there is a variation of several orders of magnitude in the photoionization cross section when the photon energy changes from 0.8 to 2.0 eV, depending on the alloy composition. Then we do not expect the TSDC band to be destroyed when the sample is illuminated with  $1.55\text{-}\mu\text{m}$

monochromatic light. However, the shift in the current peak is rather unexpected and suggests that the influence of monochromatic light of this wavelength is not only depleting electrons from  $DX^-$  centers. Actually, we believe that vacancies are very important to understanding the recombination process that takes place in our modified TSDC experiment.

In Fig. 2, we present a sketch of a configurational coordinate diagram proposed for the  $DX$ -center transition. Illuminating the sample with 0.8-eV monochromatic light, the  $DX^-$  center is taken to a postulated activated state (denoted as  $DX^*$  in Fig. 2). This state can release electrons to the  $X$  valley (conduction-band minimum) due to its parabolic potential. Such a possibility is in agreement with Mooney *et al.*,<sup>15</sup> since 0.8 eV is too low to completely photoexcite the  $DX$  center, particularly at  $x \approx 0.50$ , where the photoionization cross section increases over six orders of magnitude when the excitation light energy goes from 0.8 to 2.0 eV. Some electrons can populate the conduction band and be metastably trapped by the  $X$ -valley effective-mass state. The  $1.55\text{-}\mu\text{m}$  wavelength also depletes occupied vacancies since the peak obtained at 62 K is destroyed. Lang, Logan, and

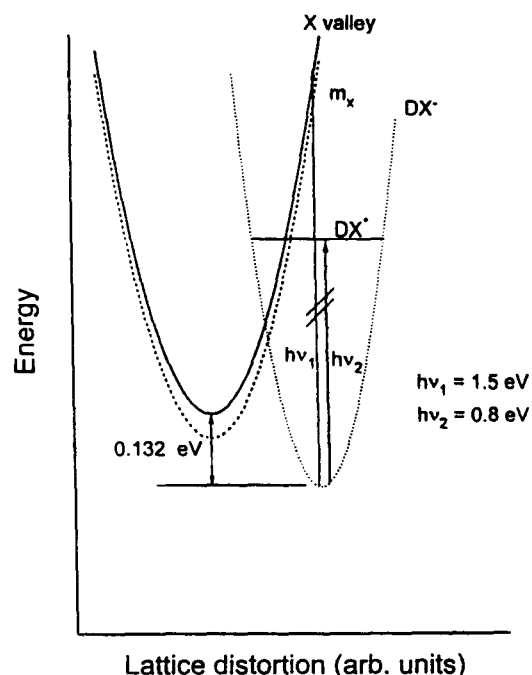


FIG. 2. Sketch of the configurational coordinate diagram involving  $DX^-$  electron thermal ionization and optical excitation to the conduction band in the indirect band-gap  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $X$  valley), also showing the  $X$ -valley effective-mass state ( $m_X$ ) and the  $DX^*$  activated level.

Jaros<sup>7</sup> suggest a Franck-Condon shift of about 0.8 eV for their  $DX$ -center model transition. In this model, the  $DX$  center is basically an As vacancy, since the overall properties of the defect, such as energy and wave function, are quite similar to an isolated vacancy. Then, we believe that a transition to an unoccupied vacancy level is observed. However, the most important effect observed in the TSDC spectrum is the generation of a much more defined dipole system, concentrated around a specific system. Van Vechten<sup>9</sup> claims a tendency for a  $V_{\text{As}}$  center to be formed close to a donor in well-annealed samples. If such is the case, we believe that our excited  $DX$  center ( $DX^*$ ) is able to give electrons to vacancies located close to a  $d^+$  center and a more localized  $d^+ - V_{\text{As}}^-$  dipole system is generated, being responsible for the peak observed in Fig. 1(b) after 5 min of illumination with 1.55- $\mu\text{m}$  monochromatic light. This assumption is reinforced by the fact that light is applied in conjunction with the electric field, which could drive the electrons from  $DX$  centers to vacancies. As the illumination time increases, electrons populate more vacancies, leading to a broader TSDC band, since the dipole-length distribution and aluminum neighborhood widens the distribution. We should also mention that there are two possible kinds of  $V_{\text{As}}$ -related dipoles:  $V_{\text{As}}^- - d^+$  and distorted  $V_{\text{As}}^-$ , since the occupied As vacancy state is subject to a Jahn-Teller distortion.

Another possibility is that the activated  $DX^*$  state is frozen in this metastable configuration, giving rise to a dipole system such as  $DX^* - d^+$ , which is also helped by the electric field maintained during the sample illumination. It would also decrease the depolarization energy, as observed by the TSDC spectrum. We shall notice that this activated state must have a negative charge, since a neutral state would not

lead to any measurable current, for there would not be a charge dislocation when it relaxes to a more stable configuration. Besides, the increase in the area under the TSDC curve assures that the transition via a  $DX^0$  intermediate state is improbable, because fewer dipoles would be expected, and a  $DX^0$  state, although still placed in an interstitial site, does not lead to any depolarization current when the temperature is increased, since there is no ion movement. The increase in the area under the curve means that charged states are being created and more dipoles are generated.

In conclusion, electric dipoles present in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  have relaxing characteristics that are strongly influenced by monochromatic light. The way wavelength affects the TSDC band is in close relation with photoionization cross-section curves as obtained by Mooney *et al.*<sup>15</sup> In other words, in the saturation region of  $DX$  center photoionization, light destroys the dipole current, which does not happen when the monochromatic light wavelength is near the  $DX$ -center photoionization threshold energy. Although we cannot assure that the dipoles are O'Reilly's  $DX^- - d^+$  pairs, our results strongly suggest that a  $DX^-$  ground state is responsible for the main dipole relaxation current peak obtained in the dark. The presence of vacancies in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  is also verified, since a secondary peak is always present in the TSDC spectrum, either in the dark or after illumination with 0.8-eV monochromatic light.

These samples were grown at Oregon State University. L.V.A.S. would like to thank Professor John Arthur and Professor John Wager for the hospitality and technical support during his stay in Corvallis. The authors acknowledge Brazilian financial agencies CNPq, CAPES, FAPESP, and FINEP.

<sup>1</sup>D. J. Chadi and K. J. Chang, Phys. Rev. B **39**, 10 063 (1989).

<sup>2</sup>E. P. O'Reilly, Appl. Phys. Lett. **55**, 1409 (1989).

<sup>3</sup>E. Buks, M. Heiblum, and H. Shtrikman, Phys. Rev. B **49**, 14 790 (1994).

<sup>4</sup>C. Ghezzi, A. Parisini, and V. Dallacasa, Phys. Rev. B **50**, 2166 (1994).

<sup>5</sup>L. V. A. Scalvi, L. Oliveira, E. Minami, and M. Siu Li, Appl. Phys. Lett. **63**, 2658 (1993).

<sup>6</sup>L. V. A. Scalvi, L. Oliveira, and M. Siu Li, in *Physics and Applications of Defects in Advanced Semiconductors*, edited by M. O. Manasreh, H. J. von Bardeleben, G. S. Pomrenke, and M. Lannoo, MRS Symposia Proceedings No. 325 (Materials Research Society, Pittsburgh, 1994), p. 285.

<sup>7</sup>D. V. Lang, R. A. Logan, and M. Jaros, Phys. Rev. B **19**, 1015 (1979).

<sup>8</sup>M. Jaros and S. Brand, Phys. Rev. B **14**, 4494 (1976).

<sup>9</sup>J. A. Van Vechten, J. Phys. Condens. Matter **1**, 5171 (1989).

<sup>10</sup>P. Bräunlich, *Thermally Stimulated Relaxation in Solids* (Springer Verlag, New York, 1979).

<sup>11</sup>N. Chand, T. Henderson, J. Klem, W. T. Masselink, R. Fischer, Y. C. Chang, and H. Morkoç, Phys. Rev. B **30**, 4481 (1984).

<sup>12</sup>T. N. Morgan, Phys. Rev. B **34**, 2664 (1986).

<sup>13</sup>J. E. Dmochowski, L. Dobaczewski, J. M. Langer, and W. Jantsch, Phys. Rev. B **40**, 9671 (1989).

<sup>14</sup>L. Dobaczewski and P. Kaczor, Phys. Rev. B **44**, 8621 (1991).

<sup>15</sup>P. M. Mooney, G. A. Northrop, T. N. Morgan, and H. G. Grimmeiss, Phys. Rev. B **37**, 8298 (1988).



De acordo com as políticas editoriais, este artigo não pode ser depositado em repositório de acesso aberto. Para acesso ao artigo completo entre em contato com o(a) autor(a) ou com o Serviço de Biblioteca e Informação IFSC - USP ([bib@ifsc.usp.br](mailto:bib@ifsc.usp.br))

MESSIAS, F. R.; SCALVI, L. V. A.; SIU LI, M.; SANTILLI, C V.; PULCINELLI, S. H.  
Photodesorption and electron trapping in N-type SnO<sub>2</sub> thin films grown by dip-coating technique. **Radiation Effects & Defects in Solids**, London, v. 146, p. 199-206, 1998.

## **CAPÍTULO 9**

### **OUTRAS CONTRIBUIÇÕES**

## 9 OUTRAS CONTRIBUIÇÕES

Trata-se de outros trabalhos recentes, realizados em colaboração com outros pesquisadores. Todos eles baseados na detecção de CDTE em nossos laboratórios. (vide artigos em anexo).

- 9.1 Artigo: Thermally stimulated depolarization current of monovalent copper ions in calcium fluoride
- 9.2 Artigo: Second harmonic generation and thermally stimulated depolarization current investigation of  $K_{1-x}Li_xTaO_3$
- 9.3 Artigo: Dielectric studies of  $CN^-$  dipolar reorientation and order/disorder behavior
- 9.4 Artigo: ITC study of  $Ga^+$ ,  $Ge^{2+}$ , and  $Sn^{2+}$  - doped alkali halides

De acordo com as políticas editoriais, estes artigos não podem ser depositados em repositório de acesso aberto. Para acesso aos artigos completos entre em contato com o(a) autor(a) ou com o Serviço de Biblioteca e Informação IFSC - USP ([bib@ifsc.usp.br](mailto:bib@ifsc.usp.br)).

OLIVEIRA, L.; NASCIMENTO, O. R.; SIU LI, M.; PEDRINI, C.; BILL, H. Thermally stimulated depolarization current of monovalent copper ions in calcium fluoride. **Radiation Effects and Defects in Solids**, London, v.135, n.15, p.121-3, 1995.

VOIGT, P.; KAPPHAN, S.; OLIVEIRA, L.; SIU LI, M. Second harmonic generation and thermally stimulated depolarization current investigation of  $K_{1-x}Li_xTaO_3$ . **Radiation Effects and Defects in Solids**, London, v. 134, 1-4, p. 229-232, 1995.

ORTIZ-LOPEZ, J. ; SIU LI, M.; LUTY, F. Dielectric studies of  $CN^-$  dipolar reorientation and order / disorder behavior : I pure alkali - cyanide crystals. **Physica Status Solidi B**, Berlin, v. 199, n.1, p. 245-264, 1997.

# ITC STUDY OF $\text{Ga}^+$ , $\text{Ge}^{2+}$ , AND $\text{Sn}^{2+}$ - DOPED ALKALI HALIDES

B. Macalik<sup>(1)</sup>, M. Siu-Li<sup>(2)</sup> and S. Zazubovich<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup>W. Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research, 50-422 Wrocław, Poland

<sup>(2)</sup>Instituto de Física de São Carlos - USP, São Carlos - SP, 13560-250, Brazil

<sup>(3)</sup>Institute of Physics of Tartu University, EE2400 Tartu, Estonia

## Abstract

The search of the off-centre displacement of an impurity ion from the crystal lattice site in the ground electronic state has been performed by the ionic thermocurrent (ITC) method for  $\text{Ga}^+$ ,  $\text{Ge}^{2+} v_c^-$ , and  $\text{Sn}^{2+} v_c^-$  centres in some alkali halides. No ITC peak has been found at  $T > 5\text{K}$  for  $\text{Ga}^+$  ions. One ITC peak at the temperatures 187-214 K has been observed for  $\text{Ge}^{2+} v_c^-$  and  $\text{Sn}^{2+} v_c^-$  centres. It has been concluded that due to the presence of a cation vacancy  $v_c^-$  near a  $\text{Ge}^{2+}$  ion, the latter is shifted towards  $v_c^-$ . As a result, only one off-centre position of the  $\text{Ge}^{2+}$  ion with a deep potential minimum is possible. The reorientations of the off-centre  $\text{Ge}^{2+}$  ion can occur only due to  $v_c^-$  jumps around  $\text{Ge}^{2+}$  at the temperatures near 200 K where reorientations of  $\text{Ge}^{2+} v_c^-$  dipoles become possible. The same may also be true for  $\text{Sn}^{2+} v_c^-$  centres. The position of  $v_c^-$  with respect to  $\text{Ge}^{2+}$  and  $\text{Sn}^{2+}$  ions in potassium halides is discussed.

*Key words:* ITC, TSDC, KI:Ga, KCl(Br)(I):Ge(Sn)

## 1. Introduction

Impurity  $ns^2$  ions ( $Ga^+$ ,  $In^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , etc) are usually considered as substituting an alkali metal ion in the crystal lattice site. However, some of them may be displaced from the "on-centre" position due to the relatively small size and strong interaction with their environment. Off-centre displacement of *excited  $ns^2$  ions* in alkali halides and fast tunnelling transitions between the equivalent off-centre positions of the  $ns^2$  ion in the relaxed excited state (RES) have been detected in [1 to 3] for  $Ga^+$  - and  $In^+$  - doped alkali halides. Like in case of non excited off-centre impurities (see, e.g., [4]) the larger the off-centre distortion is, the smaller is the rate of tunneling transitions between various off-centre positions and, consequently, also the tunnel splitting energy. In principle, *non-excited  $ns^2$  ions* could also be off-centre in alkali halides due to vibronic mixing of the Jahn-Teller active excited states of  $ns^2$  ion into its ground state (pseudo Jahn-Teller effect) [5]. Their off-centre displacement might be detected by the ITC method.

In the present paper we have studied the ITC for several alkali halides doped with  $Ga^+$  and divalent  $Ge^{2+}$  and  $Sn^{2+}$  ions at the temperatures above 5 K.

Single crystals were grown in Tartu by the Stockbarger method in vacuum using mostly the zone-refined alkali halide salts. They contained about  $10^{17}$ - $10^{18}$   $cm^{-3}$  of  $Ga^+$ ,  $Ge^{2+}$ , and  $Sn^{2+}$  ions. The preparation procedure and optical characteristics of these crystal were described in [1 to 3, 6]. Before each experiment a sample was quenched by its rapid cooling to room temperature after heating for 30 min at 400 °C for KI and at 550 °C for KCl and KBr crystals. The set-up and the procedure of the ITC measurements were similar to those described in [7].

## 2. Results and Discussion

### 2.1. The ITC study of the $Ga^+$ -doped alkali halides

If a monovalent  $ns^2$  ion be off-centre in the ground electronic state, it would have a dipole moment and, consequently, could be detected by the ITC method. For example,

off-centre  $\text{Cu}^+$  ( $R=0.96 \text{ \AA}$ ) and  $\text{Ag}^+$  ( $R=1.26 \text{ \AA}$ ) ions in some alkali halides have been intensively studied by this method [8 to 10]. These ions show an increasing off-centre displacement and, consequently, an increasing ITC peak temperature  $T_m$  and activation energy  $E_a$  in the sequence of anions  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{I}^-$ , cations  $\text{K}^+ \rightarrow \text{Rb}^+$  and impurity ions  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^+$ . The ITC peaks caused by off-centre  $\text{Cu}^+$  ion reorientations have been detected at relatively high temperatures (up to 91 K [9]).

We have considered  $\text{Ga}^+$ -doped KI systems, which could have one of the largest off-centre displacement (due to a large difference in ionic radii of  $\text{Ga}^+$  ( $R=1.0 \text{ \AA}$ ) and the substituting  $\text{K}^+$  ( $R=1.33 \text{ \AA}$ )) or a relatively small reorientation rate (due to a strong coupling between  $\text{Ga}^+$  ion and a lattice anion) and for which the highest reorientation temperatures  $T_m$  could be expected. However, no ITC peaks have been detected in the crystals studied. Thus, if  $\text{Ga}^+$  ion be off-centre in the ground electronic state, its reorientation occurs by fast tunnelling of the off-centre ion, as in the RES. It is possible that the off-centre shift of  $\text{Ga}^+$  ion in the ground state is absent, e.g. due to a very weak vibronic mixing between the totally symmetric ground state and excited states of the impurity ion.

## 2.2. On off-centre displacement of $\text{Ge}^{2+}$ ions in alkali halides

A divalent  $ns^2$  ion ( $\text{M}^{2+}$ ) is usually associated with the charge-compensating cation vacancy ( $v_c^-$ ) which may be located in the nearest-neighbouring (nn) or in the next-nearest neighbouring (nnn) cation site with respect to the  $ns^2$  ion. Up to now, no off-centre effects have been detected in the RES of anisotropic  $\text{Ge}^{2+} v_c^-$  [6], and  $\text{Sn}^{2+} v_c^-$  centres. However, it may be expected that relatively small  $\text{Ge}^{2+}$  ( $R=0.55 \text{ \AA}$ ) and  $\text{Sn}^{2+}$  ( $R=1.02 \text{ \AA}$ ) ions could be "off-centre" in the ground state.

In principle, in the crystals studied one dipole moment may be caused by the off-centre position of  $\text{Ge}^{2+}$  ion and another one, by  $\text{Ge}^{2+} v_c^-$  dipole. Due to that the appearance of two ITC peaks could be expected. However, only one ITC peak has been observed in all the crystals studied with  $T_m$  at 187-210 K (Table 1), i.e. at the temperatures where the reorientations of  $\text{M}^{2+} v_c^-$  dipoles usually occur. Unlike the "off-centre"  $\text{Cu}^+$  ions [9], the temperature  $T_m$  and activation energy  $E_a$  decrease in the

sequence of anions  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{I}^-$ , while the attempt frequency  $1/\tau_0$  achieves its maximum value for  $\text{Br}^-$  ions. Such behaviour is not characteristic for the "off-centre" ions but it is usually observed for  $\text{M}^{2+} \text{v}_c^-$  dipoles in alkali halides [11].

The orthorhombic distortion of the tetragonal Jahn-Teller minima of the RES in the  $\langle 110 \rangle$  direction observed in the ODMR spectra of  $\text{KCl:Ge}$  [12] indicates that  $\text{v}_c^-$  should be located in the (nn) position with respect to a  $\text{Ge}^{2+}$  ion. It means that in case  $\text{Ge}^{2+}$  ion is "off-centre" [13], it is shifted from the crystal lattice site in the  $\langle 110 \rangle$  direction. The presence of  $\text{v}_c^-$  near  $\text{Ge}^{2+}$  most probably results in only one off-centre position of  $\text{Ge}^{2+}$  ion with a deep potential minimum. In this case no reorientations of the off-centre  $\text{Ge}^{2+}$  ion with respect to  $\text{v}_c^-$  are possible, and the effects observed in [13] at  $T > 200$  K are caused by reorientations of  $\text{Ge}^{2+} \text{v}_c^-$  dipoles.

### 2.3. The ITC study of the $\text{Sn}^{2+}$ -doped alkali halides

In principle,  $\text{Sn}^{2+}$  ions may also be displaced from the lattice site towards the neighbouring cation vacancy. Our ITC experiments have shown that in  $\text{Sn}^{2+}$ -doped crystals only one ITC peak is observed at the temperatures 203-217 K (Table 1) which is caused by reorientations of  $\text{Sn}^{2+} \text{v}_c^-$  dipoles. In the sequence of  $\text{KCl} \rightarrow \text{KBr} \rightarrow \text{KI}$  crystals the temperature  $T_m$  decreases but the values of  $E_a$  and  $\tau_0$  are changing non-monotonically: they decrease from  $\text{KCl}$  to  $\text{KBr}$  but increase from  $\text{KBr}$  to  $\text{KI}$ . This effect may be caused by different structures of  $\text{Sn}^{2+} \text{v}_c^-$  dipoles in  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$  and in  $\text{KI}$ . The same conclusion has been made in [1] from temperature dependences of the polarization degree of the triplet emission of  $\text{Sn}^{2+} \text{v}_c^-$  centres in alkali halides.

In case the symmetry of the luminescence centre is the same in  $\text{Ge}^{2+}$ - and in  $\text{Sn}^{2+}$ -doped alkali halides studied, one may assume that in  $\text{KCl}$  and  $\text{KBr}$  crystals, the cation vacancy  $\text{v}_c^-$  associated with  $\text{Ge}^{2+}$  or  $\text{Sn}^{2+}$  ion is located in the (nn) position, but in  $\text{KI}$  crystal, in the (nnn) position with respect to the impurity ion.

We acknowledge the support received from ETF grant 355 (Estonia) and CNPq, Finep, Fapesp, Capes and Pronex 402/96 (Brazil)



## References

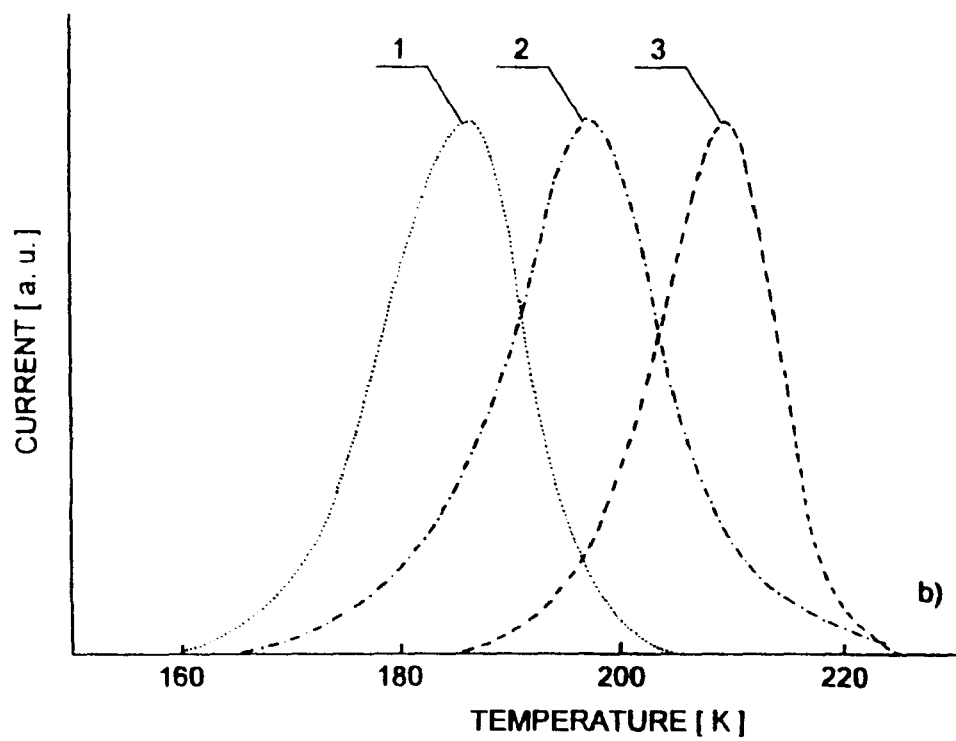
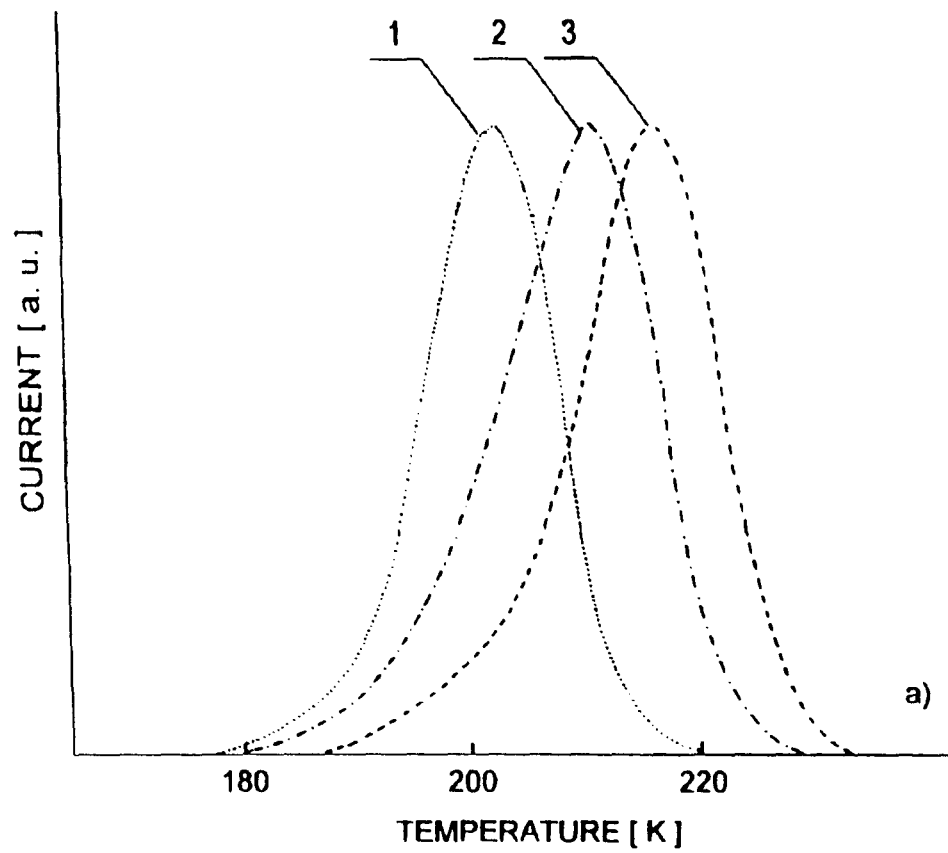
1. S.Zazubovich, Int. J. Mod. Phys. **B8**, 985 (1994).
2. G.Liidja, V.Nagirnyi, T.Soovik, S.Zazubovich, Phys. Stat. Sol. (b) **152**, 563 (1989).
3. K.Kalder, V.Korrovits, V.Nagirnyi, S.Zazubovich, N.Jaanson, J.Lumin. **59**, 71 (1994); Phys. Stat. Sol. (b) **178**, 391 (1993)
4. F.Lüty, Suppl. J.Physique (Paris), Colloq. C9, **34**, C9-49 (1973).
5. W.J.A.Maaskant, I.B.Bersuker, J.Phys.: Condens. Matter **3**, 37 (1991).
6. V.Nagirnyi, A.Stolovich, S.Zazubovich, N.Jaanson, Phys. Rev. **B50**, 3553 (1994)
7. C. Bucci, R. Fieschi, G. Guidi, Phys. Rev. **148**, 816 (1966).
8. M.Siu Li, M. de Souza, F.Lüty, Phys. Rev. **B7**, 4677 (1973).
9. M.Siu Li, M. de Souza. Phys. Stat. Sol. (b) **92**, 287 (1979).
10. R.W.Jimenez, F.Lüty, M.Siu Li, M. de Souza, Phys. Stat. Sol. (b) **106**, 683 (1981).
11. J.Prakash, Indian J. of Pure & Appl. Phys. **28**, 667 (1990).
12. P.G.Baranov, V.A.Vetrov, N.G.Romanov, V.Topa, Phys. Stat. Sol. (b) **136**, 699 (1986).
13. T.Tsuboi T.Kamewari, J.Phys.: Condens. Matter **6**, 8613 (1994).

## FIGURE CAPTIONS

Fig.1 ITC peaks for  $\text{Sn}^{2+}$  (a) and  $\text{Ge}^{2+}$  (b) doped KI [1], KBr [2] and KCl [3] crystals.

**Table 1.** Parameters of the ITC peaks in  $\text{Ge}^{2+}$ - and  $\text{Sn}^{2+}$ - doped crystals

Crystal	$T_m$ (K)	$E_a$ (eV)	$\tau_0$ (sec)
KCl:Ge	210	0.68	$3.2 \cdot 10^{-15}$
KBr:Ge	197	0.45	$3.9 \cdot 10^{-9}$
KI:Ge	187	0.43	$6.8 \cdot 10^{-10}$
KCl:Sn	217	0.60	$9.3 \cdot 10^{-13}$
KBr:Sn	212	0.52	$3.2 \cdot 10^{-11}$
KI:Sn	203	0.58	$9.3 \cdot 10^{-14}$



## **CAPÍTULO 10**

### **TRABALHOS EM ANDAMENTO**

## 10 TRABALHOS EM ANDAMENTO

- [1]. **Caracterização óptica de  $\text{KBr(I):Yb}^{2+}:\text{CN}^-$ .** Corresponde ao trabalho parcial de doutorado do estudante Antônio Carlos de Castro. Visa a caracterização óptica desses cristais tanto no aspecto de absorção óptica como emissão, e também procurar observar a possibilidade de ganho óptico nesses materiais. Essas propriedades devem ser estudadas em função da dependência com a temperatura da amostra e a potência do laser de excitação.
- [2]. **Propriedades de relaxação dipolar elétrica de cristais de  $\text{KCl:Ti}^+$ .** Corresponde ao trabalho parcial de doutorado da estudante Rosa Maria Fernandes Scalvi. O referido estudo deve ser realizado acompanhando a provável correlação existente entre o espectro de absorção óptica e o espectro de corrente de despolarização termo-estimulada quando a mostra é submetida a diversos processos térmicos que permitam identificar seja a difusão quanto também o processo de formação de dipolos elétricos nesses cristais.
- [3]. **Produção e caracterização de filmes finos de  $\text{KCl(Br, I):Ti}^+$ .** Corresponde ao trabalho parcial de doutoramento da estudante Elisabete Aparecida Andrello Rubo. A produção de filmes é obtida através de dois processos de evaporação: por resistência térmica e por canhão de elétrons. Os resultados de ambos processos são comparados morfologicamente através de imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura e microscópio de força atômica. As características de absorção óptica são comparadas com cristais do mesmo material produzido. São vários os objetivos neste trabalho: observar a dependência com a matriz hospedeira que permita definir o grau de cristalinidade dos grãos formados no filme, dependência com o tipo de processo de produzir o filme, e observar luminescência similar à observada em mono-cristais.
- [4]. **Produção e caracterização de filmes de BTO, BGO e BSO(silenitas) dopados com terras raras, utilizando processos de obtenção de filmes**

. Corresponde ao trabalho parcial de doutoramento da estudante Cristina Tereza Monteiro Ribeiro. Materiais cristalinos do tipo  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  ( $M = \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Si}$ ) possuem boas propriedades foto-refrativas e são atribuídas a defeitos intrínsecos do material. A produção de filmes visa verificar a permanência ou não dessas propriedades como também observar as propriedades ópticas fotoluminescentes tanto no material puro quanto dopado com terras raras. Um dos grandes desafios na produção de filmes consiste no controle da composição congruente desejada similar ao obtido em mono-cristais. Dedicaremos um bom tempo no domínio da produção desses filmes por processos de evaporação resistiva, canhão de elétrons, sol-gel e sputtering. A caracterização será principalmente óptica por absorção e fotoluminescência, além de caracterização morfológica e analítica por EDX. As propriedades observadas nos filmes serão comparadas com algumas amostras mono-cristalinas a serem obtidas do grupo de crescimento de cristais deste FCM.

[5]. **Criação de centros de cor em  $\text{KI}:\text{Cu}^+$  foto-induzido por radiação UV de laser de  $\text{Kr}^+$ .** Corresponde ao trabalho parcial de mestrado do estudante Luís Humberto da Cunha Andrade. Apesar desses centros de cor serem já bastante estudados, pretendemos contribuir com novos resultados obtidos através de novas ferramentas que na época de seu estudo inicial não eram disponíveis. A criação de centros F via excitação de dois fótons utilizando um laser de  $\text{Kr}^+$  no modo multilinhas UV já é um dos resultados obtidos neste trabalho, interessante é a obtenção de centros de cor associados a íons de  $\text{Cu}^+$  e observar o alargamento de banda que pode vir da interação de íons de  $\text{Cu}^+$  com centros F. Esse tipo de resultado não foi possível obter através da coloração aditiva pois o processo deve ser realizado a altas temperaturas, entretanto a observação desses centros de cor associados a íons de  $\text{Cu}^+$  são obtidos a baixas temperaturas. Estarão sendo testados outros processos de criação de centros, aprimorando os conhecimentos de processos de criação/destruição de centros, atendendo a interesses do estudo de formas básicas de memórias ópticas.

[6]. **Propriedades ópticas de fibras de Zircônia dopadas com terras raras.** Corresponde ao trabalho parcial de mestrado do estudante Fábio Simões

de Vicente. É muito bem conhecido que a Zircônia possui boas propriedades mecânicas, sendo altamente resistiva a fraturas, e possuir fase estabilizada que permite aproveitar melhor essas propriedades. Nosso interesse está nas propriedades ópticas desse material sobre a influência de vários tipos de impurezas: Y(estabilizante), Er, Pr entre outros. O mais fascinante dos resultados parciais obtidos até o momento consiste na observação do alargamento e aumento da emissão com a dependência da potência de bombeio. A luminescência depende fortemente da potência de bombeio e observamos que a mudança de um espectro de bandas estreitas para uma banda larga ocorre em diferentes valores da potência, existe uma correlação com a composição do material. Atualmente nos encontramos numa fase de obter uma correlação quantitativa desse comportamento. Outros resultados, como a observação de conversão ascendente devido ao  $Er^{3+}$ , já se encontram no prelo.

- [7]. **Modelamento e ajuste de curvas experimentais de corrente de despolarização termo-estimulada(CDTE).** Corresponde ao trabalho de iniciação científica da estudante Eva Kuhlmann Alvarez. Com o surgimento de microcomputadores tipo PC, ficou popularizado o seu uso em diversas áreas, e a existência de novos programas de cálculo chamaram a atenção para o desenvolvimento de programas de ajustes para modelar resultados experimentais de medidas de corrente de despolarização termo-estimulada, pois os programas anteriores utilizavam computadores de porte e atualmente não tem essa necessidade. Sendo assim, estamos desenvolvendo um trabalho de avaliar vários programas (Origin, curve fitting, Mathematica, Fortran, entre outros) para ser usado no ajustes dessas curvas de CDTE. A avaliação consiste no tempo e precisão do cálculo efetuado, como também avaliar paralelamente a interface amigável de fazer os programas e introdução da base de dados dos resultados experimentais.
- [8]. **Propriedades elétricas e fotocondutoras de filmes de SnO dopadas com Sb.** Corresponde ao trabalho parcial de mestrado do estudante Fábio Rogério Messias, do qual sou co-orientador, sendo orientador o Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi. Os filmes são preparados a partir de

solução sol-gel nos laboratórios do Prof. Dr. Celso Valentim Santilli do Instituto de Química da Unesp – Araraquara. As caracterizações por absorção óptica e fotocondutividade foram realizados em nossos laboratórios. Comparações com o material não dopado mostra diferenças perceptíveis, mais ainda quando submetidas a diversos tratamentos térmicos como também em diferentes ambientes de atmosfera. Um dos resultados mais importantes observados até o momento é a desorção de oxigênio através de processo de aquecimento em vácuo e irradiando com radiação UV, notando-se uma grande melhora condutividade. Atualmente está em fase final de conclusões e pretende-se estudar sua provável aplicação como sensor de O<sub>2</sub>.

- [9]. **Propriedades ópticas de vidros oxifluoroboratos dopados com terras raras.** Corresponde ao trabalho parcial de mestrado da estudante Cláudia Maria Nicoli Cândido, quem ingressou no programa de pós-graduação no presente ano. Já iniciou trabalho de pesquisa acerca desses materiais obtidos através do grupo de crescimento de cristais. Os oxifluoroboratos são considerados vidros de sistema ternário composto por PbO-PbF<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O interesse em investigar esse tipo de vidro foi originalmente devido à procura por fontes alternativas de energia na década dos anos 80, o vidro binário PbF<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poderia servir como material eletrolítico numa bateria sólida, onde a substituição parcial do PbF<sub>2</sub> por PbO pode aumentar a condutividade elétrica em várias ordens (10) de grandeza. Meios ativos para laser, em grande parte os vidros, servem como material hospedeiro para elementos laser ativos. Procuramos através do presente trabalho caracterizar esses vidros em função das propriedades ópticas (absorção óptica e luminescência) e realizar um estudo da composição que vise melhorar a transmitância. Estaremos desenvolvendo também um outro sistema de observação da fotoluminescência através do uso de fibra óptica até a temperatura de hélio líquido.



## **CAPÍTULO 11**

## **CONCLUSÕES**

## 11 CONCLUSÕES

O estudo de alguns defeitos pontuais tem sido bastante proveitoso, os materiais usados não são considerados caros, não se pretendia emular a sofisticação requerida quando se persegue situações de perfeição da rede cristalina, envolvendo a utilização de materiais ultra-puros. Certamente também não utilizamos materiais que pudessem distorcer a finalidade dos trabalhos por motivos de impurificação indesejada. O trabalho desenvolvido até agora tem dado seus frutos através da formação de recursos humanos, publicações e apresentações. Apesar de ter desempenhado cargos administrativos realizando um certo apoio à infra-estrutura de nossa instituição, mesmo assim, os objetivos traçados foram alcançados dentro do possível.