

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

André Marino Gonçalves

Visualização, Caracterização e Manipulação de Paredes de Domínios em Filmes
Finos Ferroelétricos

UFSCar – São Carlos

Agosto/2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

André Marino Gonçalves

Visualização, Caracterização e Manipulação de Paredes de Domínios em Filmes
Finos Ferroelétricos

Tese submetida ao PPG do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos – DF/UFSCar, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientação: Prof. Dr. José Antonio Eiras

UFSCar – São Carlos

Agosto/2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato André Marino Gonçalves, realizada em 10/08/2017:

Prof. Dr. José Antonio Eiras
UFSCar

Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos
UEM

Prof. Dr. Julio Criginski Cezar
CNPEM

Prof. Dr. Márcio Daldin Teodoro
UFSCar

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro
IFSC/USP

À Sede da Sabedoria e Rainha da Paz,
a doce Mãe Maria.

AGRADECIMENTOS

E ao olhar para trás, em meu peito arde a gratidão. Em tudo que passou, a certeza da Tua presença. No sol que queimou, no vento que levou, e no frio que me assustou. Foi o sol que inflamou, o vento fecundou e o frio que aproximou.

Trecho do espetáculo Estações da
Comunidade Católica Shalom.

Ao olhar para trás, ao longo de todos estes anos de vida em que este doutoramento foi desenvolvido, surge em mim um profundo sentimento de gratidão. Esta tese não seria o que ela é sem a ajuda de tantos, mas, principalmente o André não seria quem ele é, sem a presença de tantos. Este agradecimento (embora possivelmente não contemple todas as pessoas importantes neste tempo) busca ser uma lembrança. Se ninguém nunca o ler, eu com alguma frequência o lerei, e lembrarei, com alegria, que não estive só.

Sou extremamente grato a minha esposa Carol, de um modo que não consigo expressar com palavras. Ao longo destes anos constituímos nossa família, nos casamos, e gestamos (até hoje) duas vidas, o Tadeu, que nos deixou antes mesmo de podermos olhar em seus olhos, mas que foi e é amado por nós, e a Cecília, hoje com 5 meses de gestação e ansiosamente aguardada. Esses anos juntos de minha esposa, com todos os risos e todas as lágrimas, me fizeram compreender muito mais o mistério do Amor.

Agradeço muito aos meus pais Marino e Rosi, meus irmãos Ana e Lucas e em especial minha avó, Dona Elza. Os fundamentos que recebi de minha família me deram coragem para iniciar essa travessia e, quando o mar assustava e a direção faltava, sempre tive um porto para retornar.

Tenho também uma gratidão imensa por todos meus amigos do Ministério Universidades Renovadas e de modo especial do GPP Filhos do Amor. O desejo de ser família e essa amizade concreta e verdadeira são laços de Amor que duram para sempre e enchem meu coração de Sonho e Esperança.

O professor Eiras, meu orientador e formador, me ensinou muito ao longo desses anos, principalmente com seu exemplo. Sempre disponível, íntegro e coerente, é um exemplo que sempre terei na minha caminhada profissional. Juntamente com o professor Eiras, agradeço ainda o professor Ivair, da Universidade Estadual de Maringá, com quem iniciei minha trajetória na pesquisa ainda nos primeiros anos de graduação.

Também agradeço muito a todos os colegas de trabalho ao longo desses anos. Professora Ducinei e professor Fábio, Picon, Suely, Natália, Luisão, Flávio, Diego, Rafael, Jacaré, Julien, Javier, Maurício, Kevin, Maynara, Daniela, Michel, Lais, Ricardo, Leonardo e Vinícius. De modo especial, sou muito grato a minhas grandes amigas Bárbara e Flávia. Perto ou longe sempre estiveram ao meu lado.

Durante o doutorado realizei um estágio no *Ceramics Laboratory*, na *École polytechnique fédérale de Lausanne*, Suíça, o qual foi extremamente proveitoso para nossa pesquisa e minha formação. Agradeço a todos os membros do grupo que colaboraram com discussões e apoio técnico. De modo especial à professora Dra. Nava Setter que nos acolheu no laboratório, ao Dr. Arnaud Crassous pelas discussões, além da Dra. Bárbara Fraygola, que colaborou com muita dedicação para que esse estágio fosse possível.

Agradeço a FAPESP pelo financiamento do doutorado (processo #2013/03118-2) e também pelo profissionalismo de toda a equipe. Agradeço também ao apoio das agências CAPES e CNPq.

Finalmente, por tudo sou grato a Deus, que em cada pequeno e simples detalhe demonstra seu imenso Amor pelos seus filhos. Desejo poder retribuir com a vida. Que a cada dia eu busque ser um profissional mais humano e, que cada ação e pensamento meu, sejam sempre voltados para a Verdade, a Beleza e o Bem.

RESUMO

Neste trabalho, a condutividade em paredes de domínios ferroelétricos, em materiais cujos domínios são isolantes, foi investigada em nanoescala, utilizando uma combinação de técnicas baseadas na microscopia de força atômica. Filmes finos de $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ tetragonais, policristalinos e epitaxiais, foram sintetizados por diferentes rotas, com cristalização após a deposição (*ex-situ*) e durante a deposição (*in-situ*). A manipulação das estruturas de domínios e propriedades das paredes foi explorada, a partir dos parâmetros de síntese, visando a obtenção, otimização e manipulação da condutividade em paredes de domínios ferroelétricos. Em filmes policristalinos, foram obtidas estruturas de domínios complexas, compostas por paredes de 180° e 90° . A reorientação da polarização pela aplicação de campo elétrico localizado, utilizando a ponteira do AFM, revelou respostas substancialmente diferentes em filmes finos com diferentes espessuras e tamanhos de grão. Pela rota de crescimento epitaxial, alterando o *strain* epitaxial exercido no filme utilizando diferentes substratos, foram obtidos filmes orientados na direção [001] com estrutura monodomínio e filmes com estrutura multidomínios com paredes de 90° . Com a aplicação de campo elétrico localizado utilizando a ponteira do AFM, foi demonstrada a possibilidade de criação/destruição, com certo nível de controle, tanto das paredes de 180° como de 90° .

A investigação da condutividade local revelou que, tanto nos filmes epitaxiais como nos filmes policristalinos, as paredes de 90° são mais condutivas do que as paredes de 180° , devido ao maior desvio da posição de eletroneutralidade, imposto pelas restrições mecânicas nas paredes de 90° . Foi observado, também, que utilizando eletrodos óxidos, a condutividade é estável, enquanto com eletrodos metálicos há uma redução da corrente com o tempo, possivelmente relacionado com o aprisionamento de portadores por vacâncias de oxigênio acumuladas na interface filme/eletrodo metálico. Finalmente, a rota de processamento também se mostrou decisiva nas propriedades elétricas. Melhores respostas elétricas foram obtidas em filmes cristalizados durante a deposição do que em filmes cristalizados após a deposição. As diferenças observadas possivelmente têm relação com a qualidade da interface obtida pelas diferentes rotas.

Palavras-chave: Condutividade em Paredes de Domínios Ferroelétricos, Paredes de Domínios Ferroelétricos Carregadas, Nanoeletrônica.

ABSTRACT

In this work, conductivity in ferroelectric domain walls, in materials whose domains are insulating, was investigated at the nanoscale using a combination of techniques based on atomic force microscopy. Polycrystalline and epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ tetragonal thin films were synthesized by different routes, with crystallization after deposition (*ex-situ*) and during deposition (*in-situ*). The manipulation of the domain structures and properties of the walls was explored, from the synthesis parameters, aiming the obtaining, optimization and manipulation of the conductivity in walls of ferroelectric domains. In polycrystalline films, complex domains composed of 180° and 90° walls were obtained. The reorientation of the polarization by the application of localized electric field, using the AFM tip, revealed substantially different responses in thin films with different thicknesses and grain sizes. Through the epitaxial growth path, films oriented in the [001] direction with monodomain structure and, with multidomain structure with walls of 90° , were obtained by changing the epitaxial strain exerted on the film, using different substrates. With the application of localized electric field using the AFM tip, it was demonstrated the possibility of creation/destruction, with a certain level of control, of both 180° and 90° walls.

The investigation of the local conductivity revealed that, in both the epitaxial and the polycrystalline films, the 90° walls are more conductive than the 180° walls, related to the greater deviation of the electroneutrality position, imposed by the mechanical restrictions on the 90° walls. It was also observed that, using oxides, the conductivity is stable, whereas with metal electrodes there is a decay of the current over time, possibly related to the trapping of carriers due to oxygen vacancies accumulated in the film/metal electrode interface. Finally, the processing route was also decisive in the electrical properties. Better electrical responses were obtained in films crystallized during the deposition than in films crystallized after the deposition. The observed differences are possibly related to the quality of the interface obtained by the different routes.

Keywords: Ferroelectric domain walls conductivity, charged domain walls, nanoelectronics,

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Formação de domínios antiparalelos como forma de diminuição da energia eletrostática.	36
Figura 3.2 - Possíveis direções da polarização em ferroelétricos tetragonais e ortorrômbicos.	37
Figura 3.3 – Esquemas de paredes de domínios eletricamente neutras formando ângulos de (a) 180° e (b) 90° entre os domínios adjacentes.....	38
Figura 3.4 – Possíveis orientações cristalográficas (círculo interno) e configurações de paredes de domínios de 90° (círculo externo) que um ferroelétrico na fase tetragonal pode assumir.....	39
Figura 3.5 - Imagem de (a) topografia e (b) PFM fora do plano obtida em uma região da cerâmica transparente de $(\text{Pb}_{0,79}\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ na qual é observada uma estrutura de domínios de quadrante formadas por paredes de domínios de 90°. (c) recorte da imagem em (b) esquematizada nas imagens (d)-(f). (d) esquema da organização das paredes de 90° e (e) e (f) mapa da polarização nos domínios da região A da imagem (d).....	43
Figura 3.6 – Relação dos domínios de um ferroelétrico tetragonal orientado nas direções [110] e [111] com a orientação [001]. (a) planos cristalográficos (110) e (d) (111) esquematizadas nas celas unitárias cúbica e tetragonal da orientação [001]. (b) e (c) direções dos domínios na orientação [110] e (e) na orientação [111] observada de perspectivas diferentes.	44
Figura 3.7 - Efeito de um campo elétrico uniforme sobre um elemento piezelétrico com simetria tetragonal (a) campo elétrico aplicado na direção paralela à polarização e (b) campo elétrico aplicado na direção perpendicular à polarização.	46
Figura 3.8 – Esquema de (a) microscopia de piezoresposta e (b) efeito da aplicação de uma voltagem ac em domínios com diferentes polarizações.	47
Figura 3.9 – Sistema de referência laboratorial.....	49
Figura 3.10 – Tipos de deformações geradas na microhaste: (a) deflexão, (b) torção e (c) “buckling”. (a) e (c) dão origem a uma resposta vertical no fotodetector e (b) dá origem a uma resposta lateral no fotodetector.....	49
Figura 3.11 – Piezoresposta obtida na superfície (001) de um ferroelétrico tetragonal contendo dois domínios antiparalelos do tipo c separados por uma parede de 180°. (a) esquema mostrando a superfície analisada, a direção da polarização nos domínios e a microhaste do AFM. Simulação da (b) imagem e (c) perfil entre os pontos A e B do sinal de amplitude (R) e	

(d) imagem e (e) perfil entre os pontos A e B do sinal de fase (θ) obtidos para a configuração de domínios esquematizada em (a)..... 51

Figura 3.12 – Representação x/y do sinal obtido em dois domínios com polarização antiparalela +d e -d. Os eixos x e y correspondem às saídas $X = A \cos(\theta)$ e $Y = A \sin(\theta)$. (a) mostra uma situação sem background e (b) uma situação com background. $\Delta\theta$ é a variação de fase de um domínio para outro. 51

Figura 3.13- Sinais de fase (azul), amplitude (vermelho) e $X = A \cos(\theta)$ (verde) da piezoresposta fora-do-plano obtida para domínios com diferentes orientações da polarização. 52

Figura 3.14 – Medidas de piezoresposta em uma cerâmica de $(\text{Pb}_{0,79}\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$: (a) topografia e (b)-(c) medidas de piezoresposta vertical em frequência (b) longe da ressonância (35 kHz) e (c) próxima da ressonância (366 kHz)..... 53

Figura 3.15 – Nanolitografia ferroelétrica em um filme fino tetragonal epitaxial de $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$: Imagens de (a) topografia e (b) piezoresposta vertical após a nanolitografia. 1. é a estrutura original do filme com polarização para cima, 2. é um quadrado com polarização para baixo criado a partir da aplicação de +6 V na ponteira e 3. são faixas com polarização para cima criadas após a criação do quadrado a partir da aplicação de -8 V na ponteira. 54

Figura 3.16 – Esquema de aplicação de voltagem nas medidas de piezohisterese: (a) medidas de coeficiente na saturação, nas quais a medida de piezoresposta é realizada simultaneamente a aplicação da voltagem e (b) medidas de coeficiente remanescente, nas quais as medidas são realizadas após a retirada da voltagem. Piezohisterese local de um filme de PbTiO_3 utilizando o protocolo (b) de piezohisterese..... 54

Figura 3.17 – Exemplos de resultados mostrando condutividade em paredes de domínios: Imagens de (a), (c) e (e) PFM e (b), (d) e (f) c-AFM mostrando aumento da corrente em (a) e (b) paredes de 109° e 180° em filmes de BiFeO_3 , (c) e (d) paredes de 71° de filmes de BiFeO_3 e (e) e (f) paredes de 180° de filmes de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ 56

Figura 3.18 – Dependência da estrutura de domínios com o tamanho de grão em um filme de PbTiO_3 com grãos variando de 1000 a 60 nm. Imagem de microscopia de transmissão (a) dos grãos com diversos tamanhos obtidos no mesmo filme e da estrutura de domínios de grãos com (b) ~1000 nm, (c) ~150 nm e (d) 60 nm. 63

Figura 3.19 – Estrutura de domínios obtidas em filmes finos tetragonais de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ crescidos sobre substrato de SrTiO_3 no corte (001) com (a) 0° de ângulo vicinal e (b) 3° de corte vicinal na direção (010). (c) Seção transversal do mesmo filme em (b) mostrando a nucleação dos domínios do tipo a nos degraus do substrato..... 65

Figura 3.20 – Imagens de AFM da superfície de substratos de SrTiO₃ com diferentes ângulos de corte vicinal [(a) $\alpha = 0^\circ$ e $\beta = 0^\circ$, (b) $\alpha = 0.5^\circ$ e $\beta = 0^\circ$, (c) $\alpha = 1^\circ$ e $\beta = 0^\circ$, e (d) $\alpha = 3^\circ$ e $\beta = 45^\circ$], e as correspondentes imagens de piezoresposta no plano de filmes finos romboédricos de BiFeO₃ [(e) $\alpha = 0^\circ$ e $\beta = 0^\circ$, (f) $\alpha = 0.5^\circ$ e $\beta = 0^\circ$, (g) $\alpha = 1^\circ$ e $\beta = 0^\circ$, e (h) $\alpha = 3^\circ$ e $\beta = 45^\circ$].

Figura 3.21 – Padrões de domínios ferroelásticos obtidos em filmes finos de BiFeO₃ a partir da aplicação de campo elétrico utilizando o AFM.

Figura 3.22 – Configurações de domínios obtidos em filmes finos de Pb(Zr_{0,10}Ti_{0,90})O₃ da partir da aplicação de campo elétrico utilizando o AFM para (a) mesma direção de varredura e diferentes voltagens e (b) mesma voltagem e diferentes direções de varreduras.

Figura 3.23 – (a) Controle do chaveamento das estruturas de domínios orientadas aleatoriamente (centro) para as duas configurações mono-domínio representadas pelas cores violeta e amarelo e (b) parede de domínio carregada formada na junção dos domínios com diferentes polarizações.

Figura 3.24 – Imagens de (a) fase de piezoresposta fora do plano (imagem maior) e no plano (imagem menor) de seis regiões orientadas utilizando a ponteira do AFM, (b) amplitude de piezoresposta fora do plano (imagem maior) e no plano (imagem menor) mostrando as paredes formadas após a aplicação de campo e (c) mapa de corrente da mesma região aplicando + 2,5V.

Figura 4.1- Diagrama esquemático da técnica de deposição por laser pulsado.

Figura 4.2 – Diagrama esquemático da técnica de deposição por sputtering em radiofrequência.

Figura 4.3 – Suportes de substratos utilizados para deposição de filmes finos. Imagens de (a) frente e (b) trás do suporte fechado (porta-amostra 1) e (c) frente e (d) trás do suporte aberto (porta-amostra 2).

Figura 4.4 – (a) sistema de aquecimento do rf sputtering localizado na porta da câmara de deposição, atrás de onde são afixados os substratos. (b) destaque mostrando o termopar de controle.

Figura 4.5 – Esquema de (a) montagem do substrato com as fitas para a formação de degraus na deposição e (b) filme fino após a deposição e após a retirada das fitas.

Figura 4.6 – Esquema de medidas de espessura em filmes finos por visualização da seção transversal utilizando a microscopia eletrônica de varredura.

Figura 4.7 – (a) Esquema de visualização de paredes de 180° orientadas aleatoriamente em relação ao sistema de referência do laboratório (a parede é representada pelo retângulo

cinza) e (b) são as imagens de piezoresposta vertical e horizontais obtidas para a superfície perpendicular ao eixo Z. 82

Figura 4.8 – (a) Esquema de visualização de paredes de 90° orientadas aleatoriamente em relação ao sistema de referência do laboratório (a parede é representada pelo retângulo cinza) e (b) são as imagens de piezoresposta vertical e horizontais obtidas para a superfície perpendicular ao eixo Z. 83

Figura 4.9 – Observando domínios com polarização fora-do-plano e no-plano. (a) representação esquemática de uma estrutura de domínios com paredes de 180° e 90°, na qual as flechas representam o vetor polarização. Em cinza claro está representado o plano da parede de domínios de 90° e em cinza escuro o plano da superfície analisada cuja imagem de piezoresposta é esquematizada em (b). 84

Figura 4.10 – (a) Topografia e imagens de piezoresposta (b) PRZ, (c) PRY e (d) PRX, para uma cerâmica transparente de $(\text{Pb}_{0,79},\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$, exibindo paredes de domínios de 180° em domínios mais orientados em Z e domínios mais orientados no plano XY. 85

Figura 4.11 – Diagrama de blocos do tip holder próprio do modo c-AFM (Shimadzu). A ponteira está em série com um resistor R_{INT} de 100 M Ω e conectada a um amplificador operacional, configurado como conversor corrente-tensão. A voltagem é aplicada no eletrodo inferior. O sinal obtido na saída CURR+ do AFM é em Volts e a taxa de conversão para corrente é 1×10^8 86

Figura 4.12 – Comparação entre medidas de I-V em um eletrodo de um filme fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ utilizando uma técnica convencional e duas configurações com o AFM e um eletrômetro. A medida feita utilizando o modo corrente foi calculada utilizando o resistor de referência (100 M Ω) e à medida utilizando o modo PFM foi subtraído o offset (187 pA). 87

Figura 4.13 – Cálculo da diferença entre a corrente obtida para dois valores de voltagem subsequentes aplicados em uma medida I-V utilizando a configuração do modo PFM em um eletrodo de um filme fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$. $V(i+1)$ corresponde ao valor de voltagem $V(i)$ mais o passo utilizado no experimento (0,2 V). 88

Figura 4.14 – Imagens de (a) e (c) topografia e (b) de (d) mapas e corrente obtidas em medidas de condutividade local em filmes finos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$ realizadas em (a) e (b) atmosfera ambiente e (c) e (d) vácuo. 89

Figura 4.15 – Imagens de mapas de corrente obtidas em medidas de condutividade local em filmes finos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$ aplicando três valores de força entre a ponteira e a amostra. Setpoint de (a) 0,3 V, (b) 0,5 V e (c) 0,7 V. Em cada imagem o inset apresenta a imagem de topografia da região medida. 90

<p>Figura 4.16 - Imagens de mapas de corrente obtidas em medidas de condutividade local em filmes finos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$ em três velocidades diferentes. O parâmetro de medida é a frequência com que a ponteira realiza o traço e o retraço de uma linha: (a) 0,5 Hz, (b) 0,3 Hz e (c) 0,1 Hz. Em cada imagem o inset apresenta a imagem de topografia da região medida.....</p>	90
<p>Figura 4.17 - Imagens de mapas de corrente obtidas em medidas de condutividade local em filmes finos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$ utilizando duas escalas diferentes no eletrômetro. Escalas de (a) 10^{-9} A e (b) 10^{-8} A. Em cada imagem o inset apresenta a imagem de topografia da região medida.</p>	91
<p>Figura 4.18 – Estrutura atômica do SrTiO_3 nas direções (a) [100], (b) [110] e (c) [111].</p>	93
<p>Figura 4.19 – Estrutura cristalina da Pt (cúbico de face centrada) observada pelas faces (100) e (111).</p>	95
<p>Figura 4.20 – Difratomogramas de raios-X do substrato de Pt(111)/$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ apresentados em escala (a) linear e (b) logarítmica. (c) e (d) Difratomogramas entre ângulos 2θ de 32° e 37° para o mesmo substrato posicionado de diferentes maneiras no difratômetro, rodando a amostra.....</p>	96
<p>Figura 4.21 – Micrografia obtidas por AFM da superfície do substrato de Pt(111)/$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$</p>	97
<p>Figura 4.22 – Micrografias obtidas por AFM utilizadas para as medidas de rugosidade da superfície do substrato de Pt(111)/$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$.</p>	98
<p>Figura 4.23 – Variação da relação $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ em função da pressão de deposição e relação de gases O_2/Ar.....</p>	99
<p>Figura 4.24 – Difratomogramas de raios-X para os filmes de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositados por rf sputtering por 60 min e cristalizados em forno de aquecimento rápido por 30 s em diferentes temperaturas e taxas de aquecimento.</p>	100
<p>Figura 4.25 – Formação de protuberâncias ou bolhas nos filmes finos de $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ depositados por rf sputtering à temperatura ambiente e cristalizados em forno de aquecimento rápido. (a) Topografia de uma região do substrato da amostra cristalizada (região sem deposição do filme). (b) e (c) Topografia de uma região da amostra cristalizada mostrando a formação das bolhas. (d) Topografia e piezoresposta (e) horizontal e (f) vertical de uma região do filme entre as bolhas. Em (c) as setas verdes indicam bolhas formadas dentro de um grão e as setas azuis indicam bolhas formadas na região do contorno de grão. Em (f) as linhas amarelas destacam algumas paredes de domínios de 90°.....</p>	101

Figura 4.26 – Micrografias obtidas por AFM de um filme de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ contendo bolhas. Regiões da amostra visualizadas em duas magnificações (a) e (b) antes e (c) e (d) após limpeza utilizando uma haste flexível e acetona. Em (c) e (d) podemos observar que as bolhas se quebraram. 102

Figura 4.27 – Micrografias obtidas por AFM dos filmes finos sintetizados sem a formação de bolhas por dois métodos: (a)-(c) pré aquecimento lento a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min antes da cristalização e (d)-(f) aquecimento do substrato dentro do sputtering. (a) superfície do filme após o tratamento de $350\text{ }^\circ\text{C}$, (b) e (c) duas ampliações da superfície do filme cristalizado. (d) superfície do filme após a deposição, (e) e (f) duas ampliações da superfície do filme cristalizado. 103

Figura 4.28 – Partes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da frequência para um filme fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositados a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por rf sputtering em substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ com aproximadamente 250 nm de espessura e cristalizado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 s com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ/\text{s}$. O eletrodo superior utilizado foi de Pt. 104

Figura 4.29 – Curvas de histerese ferroelétrica (PxE) a 10 kHz para diferentes voltagens RMS máximas aplicadas em um filme fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositados a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por rf sputtering em substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ com aproximadamente 250 nm de espessura sobre substrato do $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e cristalizado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 s com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ/\text{s}$. O eletrodo superior utilizado foi de Pt. 105

Figura 5.1 - Difratomogramas de raios-X dos filmes de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositados por rf sputtering com 60 nm de espessura aproximada e cristalizados em forno de aquecimento rápido a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 s em diferentes taxas de aquecimento. 109

Figura 5.2 - Difratomogramas de raios-X dos filmes de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositados por rf sputtering com diferentes espessuras e cristalizados em forno de aquecimento rápido a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 s com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ/\text{s}$. (a) difratograma completo ($20^\circ - 60^\circ$) em escala linear e (b) região de $29^\circ - 41^\circ$ em escala logarítmica. 109

Figura 5.3 – Razão entre a intensidade dos picos relativos aos planos {110} e {100} em função da espessura e taxa de cristalização dos filmes depositados por rf sputtering. Neste gráfico acrescentamos os dados referentes a amostra com 250 nm que foi depositada com outros parâmetros no sputtering (pressão 10 mTorr, potência 80 W). 110

Figura 5.4 - Difrátograma de raios-X em ângulo rasante do filme de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositados por rf sputtering com 60 nm de espessura aproximada e cristalizado em forno de aquecimento rápido a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 s com taxa de $5\text{ }^\circ/\text{s}$ 111

Figura 5.5 – Micrografias de AFM da superfície de (a) e (b) substrato de Pt(111)/TiO ₂ /SiO ₂ /Si e (c) e (d) filme de Pb(Zr _{0,20} Ti _{0,80})O ₃ depositado por 60 min e cristalizado a 800 °C por 30 s.	112
Figura 5.6 – Valores de rugosidade aritmética Ra em função das dimensões de medida no AFM para o substrato de Pt(111)/TiO ₂ /SiO ₂ /Si, filme de Pb(Zr _{0,20} Ti _{0,80})O ₃ apenas depositado e filme de Pb(Zr _{0,20} Ti _{0,80})O ₃ cristalizado.....	112
Figura 5.7 – Micrografias de AFM da superfície, em duas escalas de medida, de filmes finos de Pb(Zr _{0,20} Ti _{0,80})O ₃ depositados por rf sputtering com 60 nm de espessura estimada e cristalizados em forno de aquecimento rápido a 800 °C por 30 s em diferentes taxas de aquecimento: (a) e (d) 5 °C/s, (b) e (e) 2 °C/s, (c) e (f) 1 °C/s.....	114
Figura 5.8 - Micrografias de AFM da superfície de filmes finos de Pb(Zr _{0,20} Ti _{0,80})O ₃ depositados por rf sputtering com diferentes espessuras (indicadas no canto superior direito) e cristalizados em forno de aquecimento rápido a 800 °C por 30 s com taxa de aquecimento de 5 °C/s.	115
Figura 5.9 - Micrografias de AFM da superfície de filmes finos de Pb(Zr _{0,20} Ti _{0,80})O ₃ depositados por rf sputtering com diferentes espessuras (indicadas no canto superior direito) e cristalizados em forno de aquecimento rápido a 800 °C por 30 s com taxa de aquecimento de 5 °C/s. As setas tracejadas indicam as linhas que partem da região central do grão até o contorno e as setas contínuas indicam alguns poros nanométricos observados nos grãos.	116
Figura 5.10 - Micrografias de MEV da seção transversal, em duas escalas de medida, de filmes finos de Pb(Zr _{0,20} Ti _{0,80})O ₃ depositados por rf sputtering com diferentes espessuras e cristalizados em forno de aquecimento rápido a 800 °C por 30 s com taxa de aquecimento de 5 °C/s. Nas imagens (d), (e) e (f), as linhas pontilhadas indicam qualitativamente a interface entre o PZT e a Pt. Nas imagens (b) e (f) as setas pontilhadas indicam as linhas que partem da região central do grão até o contorno e as setas contínuas indicam os contornos de grão.	118
Figura 5.11 – Micrografias de AFM no modo fase exibindo a formação da fase perovskita de Pb(Zr _{0,20} Ti _{0,80})O ₃ . Imagens de (a) topografia e (b) fase de uma região exibindo um núcleo da fase perovskita em uma matriz da fase pirocloro e imagens de topografia de um filme com espessura estimada em (c) 45 nm e (d) 60 nm exibindo as mesmas características encontradas no núcleo observado em (a) e (b). Nas figuras foram destacados o núcleo central e os dendritos formados.....	120
Figura 5.12 – Micrografias de AFM em duas ampliações mostrando a junção de núcleos da fase perovskita de Pb(Zr _{0,20} Ti _{0,80})O ₃	121

Figura 5.13 – Esquema da estrutura cristalina da face (111) da Pt metálica e do PZT.	123
Figura 5.14 – Imagens de AFM e piezoresposta vertical, com diferentes ampliações, mostrando a estrutura de domínios original do filme fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositado com 30 nm. Imagens de (a) e (e) topografia, (b) e (f) fase, (c) e (g) amplitude e (d) e (h) sinal $X = A \cos(\theta)$	127
Figura 5.15 – Imagens de (a) e (c) topografia e (b) e (d) piezoresposta vertical mostrando a (b) estrutura de domínios original do filmes fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositado com 30 nm e (d) após aplicação de $\pm 6\text{V}$ na ponteira.....	129
Figura 5.16 -Imagens de (a) AFM e (b) – (d) piezoresposta vertical mostrando a estrutura de domínios após aplicação de -6V na ponteira do filmes fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositado com espessura estimada em 30 nm. Imagens de (a) topografia, (b) fase, (c) amplitude e (d) sinal $X = A \cos(\theta)$. As setas vermelhas destacam conjuntos de paredes de domínios de 90° em diferentes grãos.	130
Figura 5.17 - Imagens de AFM e e piezoresposta vertical mostrando a estrutura de domínios do filmes fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositado com 30 nm após aplicação de: (a)-(d) -6V na ponteira e (e)-(h) $+5\text{V}$ na ponteira. (a) e (e) topografia, (b) e (f) imagem de piezoresposta $X = A \cos(D)$, (c) e (g) ampliação das regiões destacadas com o quadrado verde em (b) e (f).(d) e (h) perfil de piezoresposta traçado entre os pontos A e B em (c) e (g).	132
Figura 5.18 - Imagens de AFM e piezoresposta mostrando a estrutura de domínios original de duas regiões do filme fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ com 45 nm de espessura aproximada. (a) e (d) topografia, (b) e (e) piezoresposta vertical, (c) e (f) piezoresposta horizontal. Em (a)-(c) as linhas pontilhados vermelhas demarcam os contornos de dois grãos maiores e as linhas tracejadas verdes dois grãos menores. Em (d)-(f) os número 1-3 indicam três diferentes domínios identificados no grão.	134
Figura 5.19 - Imagens de (a)-(c) AFM e (d)-(f) piezoresposta horizontal mostrando a estrutura de domínios original do filme fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ com 45 nm de espessura aproximada. As imagens em (b) e (e) correspondem a região demarcada pelo quadrado maior na imagem (a) e as imagens (c) e (f) ao quadrado menor. Em (f) algumas paredes de domínios de 90° são indicadas pelas linhas amarelas.	135
Figura 5.20 - Imagens de piezoresposta (a)-(c) vertical e (d)-(f) horizontal mostrando a estrutura de domínios (a) e (d) original e após a aplicação de (b) e (e) $+6\text{V}$ e (c) e (f) -6V do filmes fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositado com 45 nm de espessura. As linhas pontilhadas em vermelho indicam o contorno de grão.	136

Figura 5.21 - Imagens de AFM e piezoresposta mostrando a estrutura de domínios (b) e (c) original e (e) e (f) após aplicação de -6 V na ponteira, do filmes fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositado com 45 nm. (a) topografia, (d) deflexão, (b) e (e) piezoresposta vertical e (c) e (f) piezoresposta horizontal. Em (c) e (f) as flechas amarelas indicam paredes de domínios que se mantiveram após a aplicação de campo. 138

Figura 5.22 - Imagens de AFM e piezoresposta em uma ampliação maior mostrando a estrutura de domínios do filmes fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositado com 45 nm após aplicação de -6 V na ponteira. (a) topografia, (b) piezoresposta vertical e (c) piezoresposta horizontal. 139

Figura 5.23 – Esquema mostrando diferentes orientações da polarização em diferentes grãos. A figura (b) apresenta a polarização dos grãos após o chaveamento de 180° da polarização dos grãos da figura (a). 140

Figura 5.24 - Medidas de (a)-(d) topografia e (e)-(h) c-AFM no filme de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3/\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ depositado por sputtering com 30 nm de espessura. Os mapas de c-AFM foram obtidos aplicando (e) +6 V, (f) e (g) duas medidas consecutivas aplicando +7 V e (h) uma medida em menor ampliação aplicando +7 V. 143

Figura 5.25 - Medidas de (a)-(d) topografia, (e) piezoresposta da região em (a) e (f)-(h) c-AFM no filme de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3/\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ depositado por sputtering com 30 nm de espessura. Os mapas de c-AFM foram obtidos com (f) e (g) duas medidas consecutivas aplicando +7V e (h) uma medida em menor ampliação aplicando +7 V. 145

Figura 5.26 – Medidas de (a) e (e) topografia, (b) e (f) piezoresposta horizontal, (c) e (g) piezoresposta horizontal em uma ampliação maior e (d) e (h) c-AFM das respectivas regiões em (c) e (g). As medidas em (e)-(h) foram realizadas após todas as medidas em (a)-(d). Em (a), (b), (e) e (f) o contorno de grão é delimitado pela linha pontilhada. Em (b) três domínios são indicados pelas letras A-C e em (f) a região onde a primeira medida de c-AFM (d) foi realizada é indicada pela linha tracejada. 147

Figura 6.1 – Imagens de AFM e piezoresposta vertical mostrando a estrutura de domínios original do filmes fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado com 60 nm sobre substrato de $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$. (a) topografia, (b) imagem de fase, (c) imagem de amplitude e (d) imagem de $X = A \cos(\theta)$ 152

Figura 6.2 Imagens de AFM e piezoresposta vertical mostrando a estrutura de domínios do filmes fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado com 60 nm sobre substrato de $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ após aplicação de $\pm 8\text{V}$ conforme esquematizado na figura (d). (a) topografia, (b) imagem de fase, (c) imagem de amplitude e (d) imagem de $A \cdot \cos(D)$ 153

Figura 6.3 – Esquema de direção do campo elétrico e polarização após a aplicação de +V na ponteira, superior a voltagem coercitiva..... 154

Figura 6.4 - Imagens de AFM e piezoresposta vertical mostrando a estrutura de domínios do filmes fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado com 60 nm sobre substrato de $\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$. (a) topografia, (b) imagem de fase, (c) imagem de amplitude e (d) imagem de $X = A \cos(\theta)$. As regiões claras e escuras correspondem a domínios do tipo c separados por paredes de 180° . As linhas apontadas pelas setas azuis e vermelhas em (a) e (d) correspondem a domínios do tipo a em duas orientações diferentes. 155

Figura 6.5 – Esquema da estrutura de domínios do filme de PZT10-90 tetragonal orientado na direção [001]. As cores na superfície representam a imagem obtida por piezoresposta vertical. 156

Figura 6.6 - Imagens de AFM e piezoresposta vertical mostrando a estrutura de domínios do filmes fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado com 60 nm sobre substrato de $\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$: (a) topografia, (b)-(d) piezoresposta vertical, mostrando a estrutura (b) original e após aplicação de (c) +3 V em um quadrado de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ e (d) -3V em um quadrado de $500 \times 500 \text{ nm}^2$ 157

Figura 6.7 – Formação de paredes de domínios de 180° em filmes epitaxiais de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$. (a) topografia e (b) piezoresposta vertical de uma região submetida a um processo de nanolitografia ferroelétrica, pela aplicação de +6 V (ponteira) em uma região quadrada de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ seguido da aplicação de -8 V em quatro faixas de $100 \text{ nm} \times 1 \mu\text{m}$ espaçadas de 200 nm. (c) topografia e (d) piezoresposta vertical da região das listras. (e) perfil de piezoresposta do traço vermelho em (d). 162

Figura 6.8 – Imagens de piezoresposta vertical de uma região do filme epitaxial de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ após (a) aplicação de + 10 V em toda região da imagem, seguido de -10 V na região demarcada pelo quadrado tracejado. (b) Mesma região após aplicação de +4 V na imagem como um todo.O perfil de piezoresposta da linha A-B é apresentado ao lado das imagens de piezoresposta. 163

Figura 6.9 – Medidas de c-AFM em paredes de 180° no filme epitaxial de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$. Imagens de (a) topografia, (b) e (c) piezoresposta vertical da região onde as medidas foram realizadas, após (b) a criação dos domínios e (c) após medida de c-AFM com +7 V. (d) Mapa de corrente aplicando +8 V. (e) e (f) Imagens de piezoresposta vertical mostrando os domínios antes e após a aplicação de +8 V..... 165

Figura 6.10 – Sinal de corrente devido à resposta do circuito resistivo-capacitivo de medida após aumento de tensão em 1 V durante uma medida de I-V local no filme epitaxial de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$	167
Figura 6.11 – Imagens de (a) e (c) topografia e (b) e (d) piezoresposta vertical de uma região do filme epitaxial de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ após três procedimentos de I-V realizados. A imagem (c) e (d) mostram a danificação da superfície após a realização do terceiro procedimento.	167
Figura 6.12 – Procedimento A das medidas de I-V-t, consistindo na leitura da corrente em função do tempo para diferentes valores de voltagem aplicados. (a) Curva completa. (b) Ampliação da região em que se observa o chaveamento.	168
Figura 6.13 - Procedimento B das medidas de I-V-t, consistindo num protocolo de escrita/leitura. A leitura da corrente foi realizada em função do tempo retornando a voltagem para +5 V imediatamente após a aplicação da voltagem de escrita. (a) Curva completa. (b) Ampliação da região em que se observa o chaveamento.	169
Figura 6.14 - Procedimento C das medidas de I-V-t, similar ao procedimento A, consistindo na leitura da corrente em função do tempo para diferentes valores de voltagem aplicados, utilizando valores de voltagem relativamente mais altos. (a) Curva completa. (b) Após o procedimento C, medidas de I-V consecutivas foram realizadas na mesma região. .	170
Figura 6.15 – Imagens de mapas de corrente aplicando (a) +1 V e (c) +2 V no eletrodo inferior e (b) e (d) imagens de piezoresposta subsequentes às medidas de corrente em (a) e (c) em filmes epitaxiais de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$. As imagens de topografia são apresentadas nos insets de cada imagem. As listras periódicas em (a) e (c) correspondem ao ruído da medida.	173
Figura 6.16 - Imagens de mapas de corrente aplicando (a) +3 V e (c) +4 V no eletrodo inferior e (b) imagem de piezoresposta subsequente à medida de corrente em (a) em filmes epitaxiais de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$. As imagens de topografia são apresentadas nos insets.	173
Figura 6.17 - Imagens de (a) topografia, (b) piezoresposta após aplicação de + 4V no eletrodo inferior e (c) mapa de corrente aplicando +4 V no eletrodo inferior exibindo condutividade nas paredes e domínios a/c em filmes epitaxiais de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$. Em (b) e (c) as setas e as linha vermelhas indicam a posição das paredes de domínios de 90° do tipo c/a.	174

Figura 6.18 – Curvas de corrente em função do tempo no filme de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$ para aplicação de pulsos longos de voltagem variando entre 0 V e +4 V.	176
Figura 6.19 – Medidas de I-V (ramos negativo e positivo) em uma parede de domínio a/c do filme epitaxial de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$	177
Figura 6.20 – Três Medidas de I-V consecutivas (apenas ramo positivo) em uma parede de domínio a/c do filme epitaxial de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$	177
Figura 6.21 – (a) Configuração geométrica de domínios para paredes de 90° com desvio de ângulos devido a tetragonalidade e (b) devido ao travamento com o substrato.	178
Figura 6.22 – Apagando paredes de domínios condutivas: (a) topografia e (b) piezoresposta vertical mostrando a estrutura de domínios, após uma varredura completa aplicando de +5 V no eletrodo inferior, e (c) mapa de corrente (c-AFM) aplicando +5 V no eletrodo inferior. (d) topografia e (e) piezoresposta vertical mostrando a estrutura de domínios, após uma varredura completa aplicando +6 V no eletrodo inferior, e a destruição de dois domínios do tipo a. (f) é um novo mapa de corrente aplicando +5 V mostrando que as regiões onde as paredes foram apagadas não são mais condutivas. As flechas azuis indicam três domínios menores do tipo a e as flechas vermelhas os dois domínios que foram apagados.	180
Figura 6.23 - Criando paredes de domínios condutivas: (a) topografia e (b) piezoresposta vertical mostrando a estrutura de domínios após aplicação de -4 V no eletrodo inferior na faixa delimitada pelos traços em amarelo (c) piezoresposta vertical mostrando a estrutura de domínios após subsequente aplicação de +5 V no eletrodo inferior mostrando a criação de um novo domínio do tipo a (seta verde). (d) topografia e (e) e (f) dois mapas de corrente consecutivos aplicando +5 V no eletrodo inferior, mostrando que as novas paredes de domínios são condutivas. O destaque das linhas e da seta amarela indicam a região em que foi aplicado -4 V. A seta verde indica a criação de um novo domínio do tipo a.	181
Figura 7.1- Difratoograma de raios-X da amostra de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositada por deposição por laser pulsado em substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ a 575°C	186
Figura 7.2 – Imagens de (a), (c), (e) e (g) topografia e piezoresposta (b) e (f) vertical e (d) e (h) horizontal mostrando a estrutura de domínios do filmes fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado com 60 nm sobre substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. As imagens (e)-(h) foram obtidas com a amostra orientada 90° em relação as imagens (a)-(d).	187
Figura 7.3 – Imagens de piezoresposta horizontal em duas orientações perpendiculares. (a) PRX e (b) PRY. As setas contínuas e pontilhadas indicam,	

respectivamente, conjuntos de domínios menores e os domínios maiores encontrados no $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado com 60 nm sobre substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 188

Figura 7.4 – Estrutura de domínios observada em um grão do $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado com 60 nm sobre substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. (a) Imagem da piezoresposta horizontal e (b) esquema contendo a polarização dos domínios. Em (a) as linhas tracejadas indicam as regiões representadas no esquema em (b). Em (b) as linhas contínuas são paredes do Tipo 1 ($di +/dj +$ ou $di -/dj -$), as linhas tracejadas são paredes do Tipo 2 ($di -/dj +$ ou $di +/dj -$) e as linhas pontilhadas são paredes de 180° . O esquema em (b) está em escala arbitrária..... 189

Figura 7.5 – Reorientação da polarização no do $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado por PLD sobre substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. (a) Imagem de piezoresposta do grão destacado nas imagens (b)-(f) pela linha tracejada. As setas contínuas e as setas pontilhadas indicam conjuntos de domínios observados em destaque. (b)-(f) imagens de piezoresposta horizontal (b) original, (c) após +3 V, (d) após +4 V, (e) 10 min após a aplicação de +4 V e (f) 4 h após a aplicação de +4 V. 191

Figura 7.6 - Reorientação da polarização no do $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado por PLD sobre substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. (a) Imagem de piezoresposta do grão destacado nas imagens (b)-(f) pela linha tracejada. As setas contínuas e as setas pontilhadas indicam conjuntos de domínios observados em destaque. (b)-(f) imagens de piezoresposta horizontal (b) após seguidas medidas com +4 V, (c) após +5 V, (d) após -3 V, (e) após -4 V e (f) após -8 V..... 192

Figura 7.7 – Surgimento de um estado metaestável no $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado por PLD sobre substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. (a)-(e) imagens de piezoresposta da região apresentada em (f). (a) estrutura de domínios original e (b) após aplicação de +4 V, (c) segunda medida após aplicação de +4 V, (d) após aplicação de +5 V e (e) medida realizada horas após a aplicação de +5 V. 194

Figura 7.8 – Estrutura de domínios de uma região do $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado por PLD sobre substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. (a) Topografia e (b) piezoresposta horizontal. (c) topografia e (d) piezoresposta vertical. Em (b) as setas verdes indicam faixas de domínios maiores e a seta vermelha indica um agrupamento de domínios menores. Três faixas no grão à direita foram destacados pelos números 1-3..... 198

Figura 7.9 – Imagens de (a)-(d) c-AFM aplicando +3,5 V e (e)-(h) PFM obtidas no filme de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado por PLD sobre substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Cada medida de c-AFM foi realizada consecutivamente a medida de c-AFM. Em (a)-(d) as flechas

indicam a direção de varredura lenta da ponteira durante a medida. Em (e) as faixas 1-3 estão destacadas.200

Figura 7.10 – Medidas de c-AFM mostrando a formação de nanodomínios metaestáveis condutivos no $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado por PLD sobre substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. (a) topografia e (b) imagem de PFM da estrutura de domínios original. (c)-(f) são medidas de c-AFM com e PFM após (c) e (d) +3 V e (e) e (f) +4 V.202

Figura 7.11 - Medidas de c-AFM em uma região com nanodomínios no $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado por PLD sobre substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. (a) topografia e (b) e (c) imagem de piezoresposta da estrutura de domínios. (d) topografia e (e) imagem de c-AFM aplicando +3,5 V da mesma região em (a)-(c). (f) é o perfil de piezoresposta da imagem em (c). Em (c) e (f) as linhas tracejadas indicam aproximadamente a posição das paredes dos domínios destacados. Em (c) e (e) as linhas azuis são as linhas utilizadas para as imagens de perfil de piezoresposta e de corrente.204

Figura 7.12 – Média do perfil de piezoresposta e de corrente obtidos por diversas medidas consecutivas no $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado por PLD sobre substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. As linhas tracejadas indicam a posição aproximada das paredes e domínios.204

Figura 7.13 - Curvas de corrente em função do tempo no filme de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ para aplicação de pulsos longos de voltagem variando entre 0 V e +4 V. Corrente em (a) escala linear e (b) escala logarítmica.206

Figura 7.14 – Medidas de (a)-(d) topografia e (e)-(h) c-AFM no filme de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. As imagens em (e) e (f) foram obtidas por duas medidas de c-AFM consecutivas. Entre as imagens (f) e (g) medidas de PFM foram realizadas. As imagens em (g) e (h) foram obtidas por duas medidas de c-AFM consecutivas. As imagens (e)-(h) estão na mesma escala de corrente.207

Figura 7.15 - Curvas de corrente em função do tempo no filme de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ para aplicação de pulsos longos de voltagem crescente e decrescente entre 0 V e +4 V (passo de 0,5 V).209

Figura 7.16 – Modelo proposto para os resultados das medidas de c-AFM e I-V-t no filme de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. (a) esquematiza uma estrutura de domínios c/a/c (direção [001] em equilíbrio mecânico e elétrico e (b) a variação da polarização e o surgimento de cargas ligadas após a aplicação de voltagem positiva no eletrodo inferior. Os sinais de - e + representam cargas livre, os sinais de \ominus e \oplus , cargas ligadas. As flechas contínuas representam a polarização, as flechas tracejadas e pontilhadas representam as

componentes paralela e perpendicular à parede e à superfície, respectivamente. As flechas vermelhas representam as componentes da polarização gerando cargas ligadas. Em (c) a componente planar da polarização de uma estrutura de domínios típica do filme investigado é mostrada.	211
Figura 8.1 – Esquema representando paredes de domínios na configuração (a) e (b) head-to-tail e na configuração (c) e (d) head-to-head.....	217
Figura 8.2 – Diagrama de bandas para (a) paredes de domínios fracamente carregadas e (b) paredes de domínios fortemente carregadas.	218
Figura 8.3 – Diagrama das junções eletrodo/filme em uma medida de c-AFM. (a) Representação da voltagem sendo aplicada entre o eletro inferior e a ponteira do AFM. (b) Diagrama de bandas e circuito elétrico correspondente.	221
Figura 8.4 – Medidas de I-V (ramos negativo e positivo) em uma parede de domínio a/c do filme epitaxial de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$. A voltagem foi aplicado no eletrodo inferior mantendo a ponteira aterrada.....	222
Figura 8.5 – Medidas de I-V locais representativas dos diferentes tipos de filmes finos investigados neste trabalho.....	225
Figura 11.1 – Esquema de substratos óxidos com estrutura perovskita ABO_3 . (A) Superfície (001) de uma perovskita cúbica exibindo os menores índices de Miller. (B) Degrau de uma cela unitária na superfície (001) de um monocristal óxido com estrutura perovskita. (C) Esquema dos ângulos de desvio de corte polar (mp) e azimutal (ma). N_S é o vetor normal a superfície. (D) Degraus de meia cela unitária na superfície (001) de um monocristal óxido com estrutura perovskita revelando os planos AO e BO_2 alternados.....	247
Figura 11.2 – Esquema da dependência da largura dos degraus em função do ângulo de desvio de corte (miscut).....	247
Figura 11.3 – Modelo TSK para crescimento de filmes finos.....	248
Figura 11.4 – Temperatura de setpoint (TN) e temperatura medidas no termopar localizado atrás do substrato (suporte) (TB) em função do tempo, para aquecimento a $10^\circ/\text{min}$ até 700°C e patamar, utilizando três montagens diferentes. O gráfico mostra em detalhe a região de 575°C até 700°C e o inset mostra a curva completa.....	253
Figura 11.5 – Temperatura de setpoint (TN) e temperatura medidas no termopar localizado na frente do substrato (TF) em função do tempo, para aquecimento a $10^\circ/\text{min}$ até 700°C e patamar, utilizando três montagens diferentes.	253
Figura 11.6 – Temperatura medidas no termopar localizado na frente do substrato (TF) em função do tempo, para uma simulação do tratamento térmico realizado nos substratos. O	

inset mostra a etapa de subida até $TF \approx 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ($TB = 600 \text{ }^\circ\text{C}$) e patamar. O gráfico principal mostra após a descida até $TB = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, a estabilização da temperatura em vácuo e após a introdução de gás Ar.....255

Figura 11.7- Caracterização composicional do $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,60}\text{Ti}_{0,40})\text{O}_3$ por EDX. A esquerda medida realizada em uma cerâmica e a direita medida realizada em um filme fino.....256

Figura 11.8 – Espectro de EDX observado para substratos de Si (100) contendo picos de retro espalhamento.....256

Figura 11.9 – Medida do pico de emissão do Zr em um filme fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,60}\text{Ti}_{0,40})\text{O}_3$ depositado sobre Si (100).257

Figura 11.10 – Espectro de EDX observado para substratos de Al_2O_3 corte M (10-10) contendo picos de retro espalhamento.....257

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Possíveis configurações de paredes de domínios de um ferroelétrico tetragonal observadas pela superfície (001).	41
Tabela 3.2 – Nomenclatura utilizada para descrever os domínios, tipos de paredes ferroelásticas formadas e diferença em ângulos entre as paredes para ferroelétricos tetragonais observados pela superfície (001), (110) e (111).	42
Tabela 3.3 – Estrutura eletrônica em paredes de domínios ferroelétricos em filmes finos de BiFeO ₃	58
Tabela 4.1 – Parâmetros das ponteiros utilizadas nas medidas de AFM, PFM e c-AFM.	79
Tabela 4.2 – Parâmetros de deposição utilizados na deposição por laser pulsado para o eletrodo de SrRuO ₃ e o filme de Pb(Zr _{0,10} Ti _{0,90})O ₃ sobre substrato de SrTiO ₃ e DyScO ₃	94
Tabela 4.3 – Valores de rugosidade obtidos para o substrato de Pt(111)/TiO ₂ /SiO ₂ /Si em imagens com diferentes dimensões. Ra: rugosidade aritmética; Rq: rugosidade RMS; Rp: altura do pico mais alto; Rv: profundidade do vale mais profundo; Rz: diferença de altura entre o pico mais alto e o vale mais profundo (Rz = Rp+Rv); Rzjis: média da diferença entre os 5 picos mais altos e os 5 vales mais profundos	97
Tabela 4.4 – Rota de preparação dos filmes finos por rf sputtering utilizada nesta tese.	106
Tabela 5.1 – Valores de rugosidade obtidos para o substrato de Pt(111)/TiO ₂ /SiO ₂ /Si (Pt), filme de Pb(Zr _{0,20} Ti _{0,80})O ₃ apenas depositado (PZT S.C.) e filme de Pb(Zr _{0,20} Ti _{0,80})O ₃ cristalizado (PZT), em imagens com diferentes dimensões. Ra: rugosidade aritmética; Rq: rugosidade RMS; Rp: altura do pico mais alto; Rv: profundidade do vale mais profundo; Rz: diferença de altura entre o pico mais alto e o vale mais profundo (Rz = Rp+Rv); Rzjis: média da diferença entre os 5 picos mais altos e os 5 vales mais profundos.	113
Tabela 11.1 - Possíveis configurações de paredes de domínios de um ferroelétrico tetragonal observadas pela superfície (110).	244
Tabela 11.2 – Possíveis configurações de paredes de domínios de um ferroelétrico tetragonal observadas pela superfície (111).	245

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	31
2	OBJETIVOS.....	35
2.1	Objetivo Geral	35
2.2	Objetivos Específicos	35
2.3	Metas	35
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	36
3.1	Domínios e paredes de domínios em filmes finos ferroelétricos tetragonais 36	
3.1.1	Formação de domínios em materiais ferroelétricos.....	36
3.1.2	Observação de domínios e paredes de domínios em ferroelétricos tetragonais 38	
3.1.2.1	Ferroelétricos tetragonais orientados na direção [001].....	39
3.1.2.2	Ferroelétricos tetragonais orientados na direção [110] e [111].	43
3.2	Microscopia de força de piezoresposta (PFM) como ferramenta para visualização e manipulação de domínios e paredes de domínios ferroelétricos.....	46
3.2.1	Visualização da polarização e estruturas de domínios	48
3.2.2	Sinais utilizados na PFM	50
3.2.3	Microscopia de Piezoresposta Ressonante	52
3.2.4	Chaveamento local de domínios ferroelétricos e piezohisterese local ...	53
3.3	Condutividade elétrica em paredes de domínios ferroelétricos.....	55
3.3.1	Mecanismos de condutividade elétrica em paredes de domínios	57
3.3.1.1	Degrau no potencial eletrostático	57
3.3.1.2	Redução do band-gap nas paredes de domínios	58
3.3.1.3	Vacâncias de oxigênio	59
3.3.1.4	Formação de um estado metálico	60
3.4	Engenharia de domínios e paredes de domínios ferroelétricos e ferroelásticos 61	

3.4.1	Filmes finos policristalinos.....	62
3.4.2	Filmes finos epitaxiais	64
3.4.3	Aplicação de campo elétrico local por microscopia de força atômica ...	66
3.4.3.1	Manipulação e criação de paredes ferroelásticas ($\neq 180^\circ$) nominalmente neutras.....	67
3.4.3.2	Criação de paredes de domínios fortemente carregadas.....	70
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	73
4.1	Técnicas de síntese e caracterização de filmes finos.....	73
4.1.1	Deposição por laser pulsado	73
4.1.2	Deposição por sputtering em rádio frequência	74
4.1.3	Caracterização composicional	77
4.1.4	Caracterização Estrutural.....	77
4.1.5	Determinação da Espessura e Caracterização Microestrutural.....	78
4.1.6	Caracterização da estrutura de domínios ferroelétricos e propriedades locais de domínios e paredes de domínios.....	79
4.1.6.1	Análise das Imagens de Piezoresposta	80
4.1.6.2	Análise da resolução de medidas de corrente elétrica utilizando o AFM	85
4.1.6.3	Otimização das condições de medida de corrente elétrica em paredes de domínios ferroelétricos.	88
4.1.6.4	Protocolo para a investigação de condutividade em paredes de domínios	91
4.2	Síntese de filmes finos epitaxiais de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ por técnica de deposição por laser pulsado.....	92
4.2.1	Preparação dos substratos	92
4.2.1.1	Titanato de Estrôncio (SrTiO_3).....	92
4.2.1.2	Escandato de Disprósio (DyScO_3).....	93
4.2.2	Parâmetros utilizados na deposição por laser pulsado.....	94

4.3	Síntese de filmes finos de $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ policristalinos por rf sputtering em substrato de $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}(111)$	95
4.3.1	Análise do Substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$	95
4.3.2	Otimização das condições de deposição e cristalização de filmes finos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$	98
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO: FILMES FINOS POLICRISTALINOS DE $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ CRESCIDOS SOBRE SUBSTRATO DE $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ POR RF SPUTTERING.....	107
5.1	Síntese de filmes finos policristalinos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ por rf sputtering em substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$	107
5.1.1	Propriedades Estruturais	108
5.1.2	Propriedades Microestruturais	111
5.1.2.1	Rugosidade	111
5.1.2.2	Influência da taxa de aquecimento	113
5.1.2.3	Influência da espessura	115
5.1.3	Análise e Discussão dos Resultados	119
5.1.3.1	Formação da Microestrutura do PZT.....	119
5.1.3.2	Orientação preferencial do PZT.....	122
5.2	Estrutura de domínios de filmes finos policristalinos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ crescidos sobre substratos de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ por rf sputtering: manipulação via controle microestrutural.....	126
5.2.1	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ com 30 nm de espessura.	126
5.2.1.1	Reorientação da polarização por campo elétrico localizado.....	128
5.2.2	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ com 45 nm de espessura.	133
5.2.2.1	Reorientação da polarização por campo elétrico localizado.....	135
5.2.3	Análise e Discussão dos Resultados	139
5.3	Condutividade local em filmes finos policristalinos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ crescidos sobre substratos de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ por rf sputtering.....	142
5.3.1	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ com 30 nm de espessura	142

5.3.2	Pb(Zr _{0,20} Ti _{0,80})O ₃ com 45 nm de espessura	146
5.3.3	Análise e discussão dos resultados	148
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO: FILMES FINOS EPITAXIAIS DE Pb(Zr _{0,10} Ti _{0,90})O ₃ CRESCIDOS SOBRE SUBSTRATOS ÓXIDOS POR DEPOSIÇÃO POR LASER PULSADO	151
6.1	Estrutura de domínios de filmes finos epitaxiais de Pb(Zr _{0,10} Ti _{0,90})O ₃ crescidos sobre substratos/eletrodos óxidos por deposição por laser pulsado: manipulação via strain	151
6.1.1	Pb(Zr _{0,10} Ti _{0,90})O ₃ /SrRuO ₃ /SrTiO ₃	152
6.1.1.1	Reorientação da polarização por campo elétrico localizado.....	153
6.1.2	Pb(Zr _{0,10} Ti _{0,90})O ₃ /SrRuO ₃ /DyScO ₃	154
6.1.2.1	Reorientação da polarização por campo elétrico localizado.....	156
6.1.3	Análise e Discussão dos Resultados	158
6.2	Condutividade local em filmes finos epitaxiais de Pb(Zr _{0,10} Ti _{0,90})O ₃ crescidos sobre substratos/eletrodos óxidos por deposição por laser pulsado	161
6.2.1	Pb(Zr _{0,10} Ti _{0,90})O ₃ /SrRuO ₃ /SrTiO ₃	161
6.2.1.1	Mapas de corrente elétrica obtidos por c-AFM	162
6.2.1.2	Medidas locais de corrente elétrica em função do tempo e da tensão	166
6.2.2	Pb(Zr _{0,10} Ti _{0,90})O ₃ /SrRuO ₃ /DyScO ₃	171
6.2.2.1	Mapas de corrente elétrica obtidos por c-AFM	172
6.2.2.2	Medidas locais de corrente elétrica em função do tempo e da tensão	175
6.2.2.3	Manipulação de paredes de domínios de 90° com aplicação de campo elétrico localizado.....	179
6.2.3	Análise e discussão dos resultados	181
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO: FILMES FINOS POLICRISTALINOS DE Pb(Zr _{0,10} Ti _{0,90})O ₃ CRESCIDOS SOBRE SUBSTRATO DE Pt(111)/TiO ₂ /SiO ₂ /Si POR DEPOSIÇÃO POR LASER PULSADO	184

7.1	Estrutura de domínios de filmes finos policristalinos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ crescidos sobre substratos de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ por deposição por laser pulsado	184
7.1.1	Reorientação da polarização por campo elétrico localizado.....	190
7.1.2	Análise e discussão dos resultados	195
7.2	Condutividade local em filmes finos policristalinos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ crescidos sobre substratos de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ por deposição por laser pulsado	197
7.2.1	Mapas de corrente elétrica obtidos por c-AFM	197
7.2.2	Medidas locais de corrente elétrica em função do tempo e da tensão ..	205
7.2.3	Análise e discussão dos resultados	209
7.2.3.1	Mecanismos de condutividade em paredes de domínios de 90° de filmes de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$	209
7.2.3.2	Comparação entre os resultados obtidos por diferentes rotas de síntese do $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ policristalino: epitaxia e eletrodo inferior	214
8	RESULTADOS E DISCUSSÃO: INVESTIGAÇÃO DA CONDUTIVIDADE LOCAL EM DOMÍNIOS E PAREDES DE DOMÍNIOS EM FILMES FINOS FERROELÉTRICOS – ORIGEM, ELETRODOS E PROCESSAMENTO.....	216
8.1	Origem da condutividade em paredes de domínios ferroelétricos	216
8.2	Efeito da interface na condutividade	220
8.2.1	Propriedades elétricas	220
8.2.2	Qualidade da interface	224
9	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	227
10	REFERÊNCIAS	230
11	APÊNDICES	243
11.1	Apêndices da revisão bibliográfica.....	243
11.1.1	Domínios.....	243
11.1.2	Substratos.....	246
11.1.2.1	Preparação de superfícies com definição atômica	248
11.1.3	Síntese de filmes finos policristalinos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ por rf sputtering: revisão bibliográfica	250

11.2	Apêndices dos materiais e métodos.....	252
11.2.1	Calibração da temperatura de deposição	252
11.2.2	Aprofundamento da caracterização composicional pela técnica de EDX.	
	255	

1 INTRODUÇÃO

Ferroelétricos são materiais que apresentam uma polarização espontânea, que pode apontar em duas ou mais direções e, ser reorientada pela aplicação de campo elétrico. As diferentes direções de polarização são energeticamente equivalentes, de modo que em uma transição de fase, passando de uma fase paraelétrica para uma fase ferroelétrica, um ferroelétrico pode se dividir em pequenas regiões de diferentes polaridades chamadas de *domínios*, separadas por interfaces (sub) nanométricas chamadas de *paredes de domínios*.

Algumas propriedades dos materiais ferroelétricos, como por exemplo, a permissividade elétrica, a piezoeletricidade e as propriedades ferroelétricas (polarização de saturação, remanente e campo coercitivo) possuem uma contribuição relacionada com os domínios e paredes de domínios existentes no material (1–3). Por esta razão, já a muitos anos, paredes de domínios ferroelétricos vêm sendo estudadas, em busca de configurações que maximizem estas propriedades. Diferentes configurações de domínios foram obtidos a partir do controle microestrutural em cerâmicas e filmes finos policristalinos (4–6); com a modificação do *strain* epitaxial a partir do controle do crescimento em filmes finos epitaxiais (para o qual a escolha de um substrato adequado tem um papel fundamental) (7). Além disso, os eletrodos escolhidos também influenciam drasticamente as propriedades elétricas, principalmente em filmes finos (8).

Por muitos anos, as principais técnicas de visualização de domínios e paredes de domínios em materiais ferroelétricos, foram a microscopia ótica com luz polarizada para monocristais (9–11) e a microscopia eletrônica de varredura (aliada a corrosão química seletiva) em cerâmicas (4; 12). Com avanços das técnicas de microscopia de transmissão foi possível investigar também domínios e paredes de domínios em filmes finos, cujas dimensões são nanométricas (13–16).

A microscopia de força de piezoresposta, (ou apenas microscopia de piezoresposta, PFM), surgiu no final dos anos 1990 e proporcionou uma grande revolução na visualização das estruturas de domínios em nanoescala (17; 18). A PFM é uma técnica sensível à polarização elétrica a partir do efeito piezelétrico inverso. Ela consiste em uma modificação da microscopia de força atômica (AFM) em que uma ponteira metálica atua como um eletrodo móvel. Algumas das grandes vantagens da PFM frente outras técnicas de imagem de domínios ferroelétricos são: (1) A versatilidade da técnica, uma vez que diversos tipos de materiais podem ser investigados, tais como: monocristais, cerâmicas, filmes finos, polímeros e estruturas unidimensionais

(nanotubos, nanopilares e etc.). (2) A ampla faixa de resolução espacial, podendo estudar regiões com dezenas de nanômetros até dezenas de micrômetros. (3) A preparação das amostras é relativamente simples, principalmente para filmes finos em que a rugosidade é baixa. (4) Associada à PFM, outras técnicas podem ser utilizadas no mesmo equipamento, sensíveis a respostas elétricas e magnéticas. (5) A PFM possibilita a manipulação dos domínios e paredes de domínios a partir da aplicação de campo elétrico altamente concentrado devido às dimensões da ponteira.

Principalmente com o avanço da PFM e de outras técnicas baseadas na AFM, novos fenômenos foram observados em paredes de domínios com resposta diferente dos domínios. Dentre tais fenômenos, o mais investigado é a condutividade em paredes de domínios ferroelétricos em materiais cujos domínios são isolantes, observada experimentalmente pela primeira vez por Seidel et al. (19) em 2009. Todas essas propriedades abriram uma nova fronteira em nanoeletrônica, baseada no conceito de que a parede de domínio é o próprio dispositivo (20).

A possibilidade do controle de propriedades bem estabelecidas, bem como de novos fenômenos a partir da manipulação das estruturas de domínios e paredes de domínios em nanoescala motivou esta tese de doutorado. Visando a obtenção, otimização e controle da condutividade em paredes de domínios, investigamos diferentes possibilidades de manipulação da estrutura de domínios em filmes finos ferroelétricos.

A partir dos parâmetros de síntese de filmes finos policristalinos e epitaxiais, exploramos a manipulação via controle microestrutural e via *strain* epitaxial. A microscopia de piezoresposta (PFM) foi utilizada para visualizar e modificar a estrutura de domínios dos filmes e, a resposta elétrica em nanoescala foi investigada pela microscopia de força atômica condutiva (c-AFM).

Existem também, diversas questões ainda em aberto em se tratando de condutividade em paredes de domínios ferroelétricas. Estas vão desde a origem e os mecanismos de condutividade, às condições necessárias para o aumento da condutividade nas paredes, efeitos dos defeitos e, etc. Além disso, até hoje, praticamente todos os trabalhos em filmes finos investigaram o efeito em filmes epitaxiais crescidos sobre eletrodos óxidos, como o SrRuO₃. Nesta tese, buscamos abordar algumas destas questões em aberto.

Historicamente, desde a década de 1980 o Grupo de Materiais Ferroicos (GMF, antigo Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas, GCFerr) tem desenvolvido pesquisas em materiais ferroelétricos e conta com ampla experiência em preparação e caracterização de cerâmicas ferroelétricas e multiferroicas. Em filmes finos ferroelétricos, os primeiros trabalhos realizados

foram com síntese e caracterização de filmes crescidos por rotas químicas (21; 22). Hoje, o GMF tem em sua infraestrutura um sputtering em rádio frequência, com o qual foram sintetizadas parte das amostras investigadas neste trabalho. O estudo da síntese destes filmes finos ferroelétricos é apresentado nesta tese.

A outra parte das amostras investigadas nesta tese é proveniente de uma cooperação internacional com o grupo *Ceramics Laboratory* da *École Polytechnique Federale de Lausanne* (Lausanne – Suíça).

Quanto a caracterização de domínios e paredes de domínios em nanoescala, em 2011 a técnica de microscopia de piezoresposta foi implementada no GMF por Bastos e Eiras (23). Com a PFM, foram realizadas investigações da estrutura e propriedades de domínios ferroelétricos em cerâmicas (24–26) e filmes finos (26; 27). Esta tese teve também como motivação, avançar para as *águas mais profundas* das caracterizações em nanoescala, buscando investigar as propriedades elétricas de paredes de domínios ferroelétricos.

Além deste capítulo primeiro introdutório, esta tese se encontra organizada da seguinte forma:

O segundo capítulo apresenta os objetivos e as metas desta tese.

O terceiro capítulo é a FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA deste trabalho. São abordados os temas relacionados com domínios e paredes de domínios ferroelétricos. Aqui tratamos de assuntos como a formação e organização de domínios em filmes tetragonais e sua observação por diferentes orientações cristalográficas. Em seguida tratamos da técnica de microscopia de piezoresposta, principal técnica utilizada para caracterização neste trabalho. Em seguida, traçamos o estado da arte dos estudos em condutividade em paredes de domínios e finalizamos com uma revisão sobre manipulação de paredes de domínios.

O capítulo quarto, MATERIAIS E MÉTODOS é dividido em duas partes. Na primeira descrevemos as técnicas de síntese e caracterização utilizadas neste trabalho. Na segunda parte apresentamos pontos que consideramos importantes destacar na síntese dos filmes finos. Especial atenção foi dada à síntese por rf sputtering, descrevendo a obtenção de filmes finos ferroelétricos com boas propriedades estruturais e microestruturais.

Os RESULTADOS foram divididos em quatro capítulos. O capítulo quinto discute os resultados obtidos nos FILMES FINOS POLICRISTALINOS sintetizados por RF SPUTTERING. Tratamos primeiramente da síntese destes filmes e as diferentes propriedades estruturais e microestruturais obtidas a partir do crescimento com diferentes espessuras e utilizando diferentes taxas de aquecimento. Em seguida, apresentamos os resultados da caracterização das estruturas de domínios obtidas nas diferentes amostras e discutimos a

influência da microestrutura nas configurações de domínios obtidas. Finalmente, apresentamos os resultados da caracterização elétrica em nanoescala.

O capítulo sexto discute os resultados obtidos em FILMES FINOS EPITAXIAIS e sintetizados por DEPOSIÇÃO POR LASER PULSADO (PLD). Da mesma forma, apresentamos a caracterização das estruturas de domínios, discutindo a relação do *strain* epitaxial nas diferentes configurações obtidas e, os resultados das caracterizações elétricas por c-AFM. Finalmente, FILMES FINOS POLICRISTALINOS também foram crescidos por PLD e os resultados são discutidos no capítulo sétimo.

O oitavo capítulo resgata os resultados dos capítulos sexto, sétimo e oitavo, buscando responder à seguinte pergunta: *quais as condições necessárias para obter filmes finos em que as paredes de domínios sejam condutoras (com condutividade mensurável e estável) e os domínios isolantes?*

Finalmente, no capítulo nono, apresentamos nossas CONCLUSÕES a respeito dos resultados obtidos nesta tese de doutorado e PERSPECTIVAS para trabalhos futuros.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar e manipular propriedades de paredes de domínios em filmes finos ferroelétricos.

2.2 Objetivos Específicos

- Investigar a condutividade elétrica em domínios e paredes de domínios de filmes finos crescidos sob diferentes condições.
- Investigar possibilidades de manipulação da estrutura de domínios dos filmes finos ferroelétricos, a partir do controle da microestrutura e *strain* epitaxial (síntese) e, aplicação de campo elétrico localizado (pós-síntese).
- Correlacionar os parâmetros de síntese de filmes e das configurações de paredes de domínios, com a condutividade em domínios e paredes de domínios, propondo o controle da propriedade.

2.3 Metas

- Sintetizar filmes finos ferroelétricos com propriedades estruturais e microestruturais adequadas para a caracterização elétrica local por técnicas de microscopia de força atômica
- Caracterizar, por técnicas baseadas na microscopia de força atômica, a estrutura de domínios e a resposta elétrica local de filmes finos crescidos por diferentes técnicas e sobre diferentes substratos.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

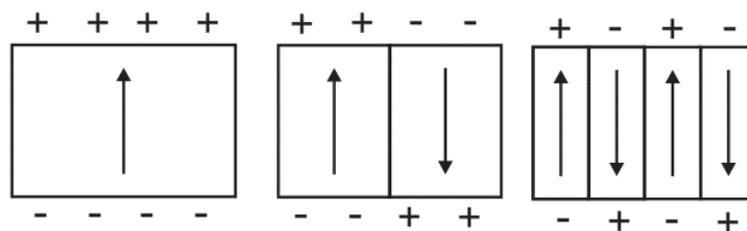
3.1 Domínios e paredes de domínios em filmes finos ferroelétricos tetragonais

3.1.1 Formação de domínios em materiais ferroelétricos

Após o aparecimento da polarização espontânea em um ferroelétrico, durante o resfriamento para uma temperatura abaixo de T_c , o material se divide em regiões de mesma polarização, chamadas domínios, de modo a minimizar a energia associada ao campo elétrico gerado pelas cargas superficiais que aparecem com a polarização (Figura 3.1). Domínios com diferentes orientações são separados por paredes de domínios que por sua vez também apresentam um custo de energia para serem criadas. Desse modo, um ferroelétrico, após sofrer uma transição de fase, divide-se em domínios, até que a energia necessária para criação de uma nova parede de domínio seja maior do que a liberada por mais uma divisão.

Uma transição de fase ferroelétrica, na maioria das vezes envolve uma mudança de simetria. O BaTiO_3 , por exemplo, diminuindo a temperatura, tem uma sequência de transições passando de uma fase cúbica (paraelétrica) para tetragonal, depois ortorrômbica e por fim, romboédrica. Devido à mudança de simetria, a maior parte dos ferroelétricos são também ferroelásticos, de modo que na transição de fase, outras paredes de domínios (diferentes de 180°) podem ser formadas como uma forma de minimizar principalmente a energia elástica do sistema, isto é, diminuir a deformação elástica (*strain*).

Figura 3.1 – Formação de domínios antiparalelos como forma de diminuição da energia eletrostática.



Fonte: elaborada pelo autor.

Os possíveis tipos de domínios existentes em um material estão relacionados com as possíveis direções que a polarização pode ter em cada simetria cristalina. Em ferroelétricos tetragonais são possíveis no máximo 6 direções de polarização, em romboédricos 8, em ortorrômbicos 12 (Figura 3.2) e etc.

De acordo com a equação de Poisson, uma parede de domínios ferroelétricos orientada em uma direção arbitrária, tem uma densidade de cargas ligadas dada por:

$$\rho_B = -\text{div } \mathbf{P} \quad (1)$$

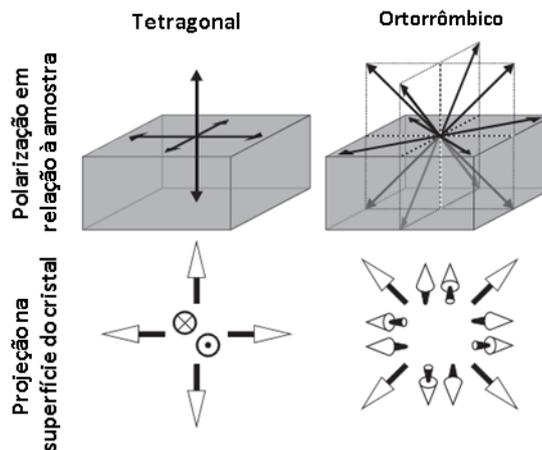
em que \mathbf{P} é a polarização do material.

A existência de cargas ligadas nas paredes de domínios não é energeticamente favorável, embora, a princípio, possam ser compensadas por portadores livres no material. De um modo geral, as paredes de domínios preferem orientações eletricamente neutras. A condição de eletroneutralidade para uma parede com vetor normal \mathbf{n} é dada por

$$(\mathbf{P}_A - \mathbf{P}_B) \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (2)$$

em que \mathbf{P}_A e \mathbf{P}_B são os vetores polarização de dois domínios adjacentes.

Figura 3.2 - Possíveis direções da polarização em ferroelétricos tetragonais e ortorrômnicos.



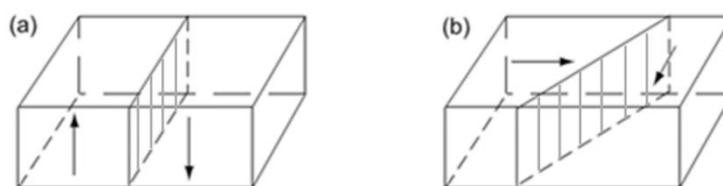
Fonte: Adaptado de (28).

A condição definida pela equação (2) é satisfeita de duas formas. A primeira, quando a polarização dos domínios não tem uma componente normal à parede. Esse é o caso das paredes de 180° paralelas ao vetor polarização, presentes em todas as simetrias cristalinas dos materiais ferroelétricos. A segunda configuração que satisfaz a equação (2) é quando a componente da polarização perpendicular à parede é contínua, cruzando a parede. Este é o caso das paredes de domínios ferroelásticos. No caso de ferroelétricos tetragonais, essa condição é satisfeita unicamente com ângulos de 90° . Exemplos de paredes de 180° e 90° estão esquematizados na Figura 3.3.

Em materiais que são simultaneamente ferroelétricos e ferroelásticos, os parâmetros de ordem podem ser acoplados, de modo que a estrutura final dos domínios é dada pela minimização das energias elétrica, mecânica e das paredes. Outros aspectos influenciam na

estrutura de domínios formada por um ferroelétrico. A dimensão da amostra em monocristais, a deformação mecânica (*strain*) gerada pelo substrato em filmes finos, o tamanho de grãos em cerâmicas, são, por exemplo, alguns dos aspectos que podem alterar a estrutura de domínios. O uso de eletrodos, e o tipo de eletrodo utilizado pode também ser um fator determinante para a estrutura de domínios, pelo fato de compensar cargas superficiais, alterando assim o campo elétrico devido à polarização.

Figura 3.3 – Esquemas de paredes de domínios eletricamente neutras formando ângulos de (a) 180° e (b) 90° entre os domínios adjacentes.



Fonte: Adaptado de Tagantsev et al. (29).

3.1.2 Observação de domínios e paredes de domínios em ferroelétricos tetragonais

Diversas técnicas para observação de domínios em materiais ferroelétricos têm sido utilizadas ao longo dos anos. Os primeiros trabalhos utilizavam técnicas de microscopia ótica com luz polarizada para visualizar domínios em monocristais (9–11). Atualmente, as técnicas para visualizar domínios são das mais diversas e se agrupam em três categorias. Primeiro as técnicas de caracterização da superfície dos materiais. Estas fazem uma imagem bidimensional de como os domínios terminam na superfície analisada (embora possam também ser sensíveis a domínios pouco abaixo da superfície). Nestas técnicas se incluem, por exemplo, as técnicas de corrosão seletiva por ataque químico e a microscopia de piezoresposta. Segundo, as técnicas que se utilizam das propriedades tensoriais dos materiais ferroelétricos, na qual a principal técnica é a microscopia de luz polarizada. Finalmente, as técnicas baseadas na observação de diferenças estruturais, nas quais se inserem as difrações de raios-X e elétrons e a microscopia de transmissão (29).

Como, em geral, a polarização assume direções cristalográficas específicas em cada simetria cristalina, e as paredes de domínios eletricamente neutras também, o conhecimento prévio da simetria cristalina do material e da orientação cristalográfica da superfície a ser observada são informações extremamente úteis quando se busca compreender as estruturas de domínios formadas a partir de uma imagem. Em geral a tarefa de identificar estruturas de

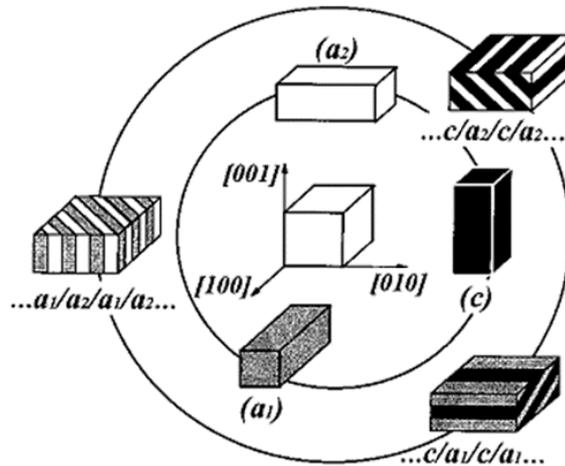
domínios é muito mais desafiadora em materiais como cerâmicas e filmes policristalinos do que em monocristais e filmes finos epitaxiais.

Nesta seção são apresentadas algumas características das paredes de domínios de ferroelétricos tetragonais orientados na direção [001], [110] e [111]. Para esta seção foram utilizadas principalmente as referências (4; 12; 29–33)

3.1.2.1 Ferroelétricos tetragonais orientados na direção [001]

Ferroelétricos tetragonais observados pela direção [001]¹ formam basicamente três tipos de domínios, os domínios do tipo c orientados na direção perpendicular à superfície, na direção [001] e, os domínios do tipo a_1 e a_2 , orientados paralelamente à superfície (e perpendiculares entre si), nas direções [100] e [010]. Ao todo, considerando as inversões de 180° da polarização, 6 tipos diferentes de domínios podem ser encontrados na face (001) de um cristal (Figura 3.4, círculo interno), isto é, a_1^+ , a_1^- , a_2^+ , a_2^- , c^+ e c^- . Nesta notação o sobrescrito designa o sentido positivo ou negativo da polarização na dada direção.

Figura 3.4 – Possíveis orientações cristalográficas (círculo interno) e configurações de paredes de domínios de 90° (círculo externo) que um ferroelétrico na fase tetragonal pode assumir.



Fonte: Adaptado de Nagarajan et al. (34)

As paredes de domínios ferroelásticas em ferroelétricos tetragonais (paredes de 90°) têm duas principais variantes, as paredes a/c , separando um domínio do tipo c e um domínio do tipo a e, as paredes a/a (ou a_1/a_2) separando dois domínios do tipo a perpendiculares. A Figura

¹ Na simetria tetragonal, uma das direções da família $\langle 100 \rangle$ é maior do que as outras duas. Convencionou-se considerar a direção [001] como a direção perpendicular à superfície e, os domínios com polarização orientada nesta direção como domínios do tipo c . Porém a mesma análise seria válida considerando a superfície como [100] ou [010].

3.4 (círculo externo) apresenta alguns exemplos dessas variantes. Na variante *a/c* as paredes podem ser paralelas a um dos planos (101), (-101), (011) e (0-11), formando ângulos de 45° com a superfície. Na variante *a/a*, as paredes podem ser paralelas aos planos (110) ou (1-10) formando ângulos de 90° com a superfície.

Outra forma de classificar as paredes de domínios é de acordo com como estas são observados na superfície, sem levar em conta sua orientação tridimensional. Este tipo de classificação é muito útil para a identificação das possíveis estruturas de domínios por técnicas de imagem de superfície (PFM, MEV, etc.). Por exemplo, supondo uma região investigada com orientação cristalográfica desconhecida, as diferenças em ângulos de diferentes tipos de paredes naturalmente formadas, ou após a reorientação mediante aplicação de campo elétrico/mecânico, podem revelar tal orientação cristalográfica, auxiliando na revelação da estrutura de domínios.

As paredes de domínios de 90° em ferroelétricos tetragonais, da forma como aparecem na superfície (001), podem ser separadas em três grupos, conforme esquematizado nas Tabelas 3.1 e 3.2. Na representação da Tabela 3.1, cada célula corresponde ao tipo de parede formada entre os domínios descritos nas linhas e colunas. Obviamente dois domínios iguais não formam paredes e dois domínios do mesmo tipo com inversão de sentido são separados por uma parede de 180° (ex.: c^+/c^-).

Como podemos observar pela Tabela 3.2, observando pela superfície, a diferença em ângulo entre os tipos de paredes de domínios ferroelásticos em filmes orientados na direção [100] pode ser apenas de 90° ou 45° (ou $180^\circ - 45^\circ = 135^\circ$).

Os tipos de paredes de domínios ferroelásticos existentes nos ferroelétricos tetragonais podem ser combinadas de diversas formas, juntamente com as paredes de domínios de 180° para formar diversas estruturas de domínios complexas. A Figura 3.5 apresenta um exemplo obtido em trabalhos anteriores nossos, utilizando a técnica de microscopia de piezoresposta para analisar a superfície de uma cerâmica de $(\text{Pb}_{0,79}\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ (26). Uma complexa estrutura de domínios de quadrante formada pela junção de paredes de 90° orientadas em quatro direções distintas é observada. As paredes do tipo **A** e tipo **B** (Notação utilizada por Arlt (4; 12)) correspondem a paredes *a/c* (Tipo I e Tipo II) enquanto as paredes do tipo **C** correspondem a uma composição de paredes *a/a* (Tipo III) e paredes de 180° alternadas.

Tabela 3.1 – Possíveis configurações de paredes de domínios de um ferroelétrico tetragonal observadas pela superfície (001).

	c^+	c^-	a_1^+	a_1^-	a_2^+	a_2^-		
c^+	---	180°						
c^-	180°	---						
a_1^+			---	180°				
a_1^-			180°	---				
a_2^+					---	180°		
a_2^-					180°	---		
Legenda:	Tipo I		Tipo II		Tipo III a		Tipo III b	

Fonte: Elaborada pelo autor

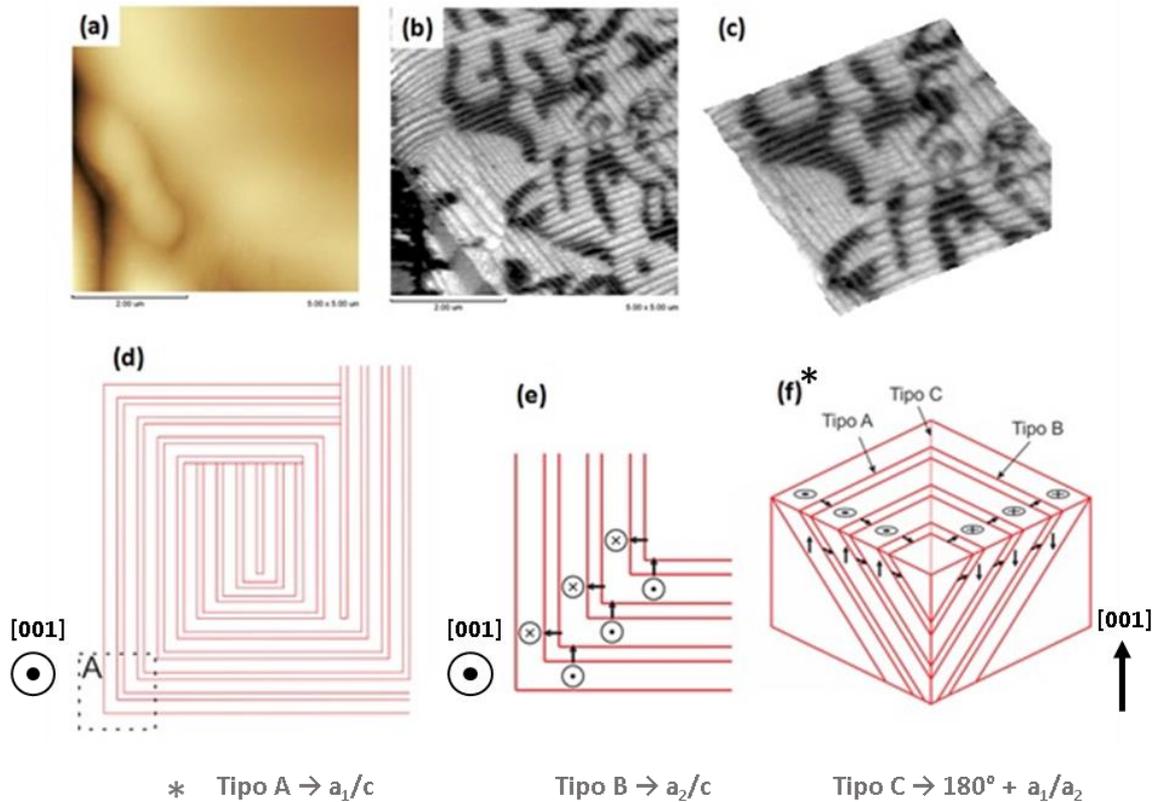
Na Figura 3.5 observamos entre as orientações das paredes de domínios ferroelásticas apenas ângulos de 90° e 45° . Mesmo estudando uma amostra policristalina, a partir destes ângulos temos um indicativo claro de que o grão investigado da cerâmica de $(\text{Pb}_{0,79}\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ tem a superfície orientada na direção $[001]$. Como veremos a seguir, outras orientações formam na superfície ângulos diferentes entre os tipos de paredes de domínios.

Tabela 3.2 – Nomenclatura utilizada para descrever os domínios, tipos de paredes ferroelásticas formadas e diferença em ângulos entre as paredes para ferroelétricos tetragonais observados pela superfície (001), (110) e (111).

Superfície (001)				Superfície (110)				Superfície (111)					
Nomenclatura utilizada para os domínios													
[100]	[010]	[001]		[100]	[010]	[001]		[100]	[010]	[001]			
a_1	a_2	c		c_1	c_2	a		d_1	d_2	d_3			
Tipos de paredes de domínios ferroelásticas (90°) formadas													
Tipo 1	c^+/a_1^+	c^-/a_1^-	c^+/a_1^-	c^-/a_1^+	Tipo 1	a^+/c_1^+	a^-/c_1^-	a^+/c_2^-	a^-/c_2^+	Tipo 1 a	d_1^+/d_2^+	d_1^-/d_2^-	
Tipo 2	c^+/a_2^+	c^-/a_2^-	c^+/a_2^-	c^-/a_2^+	Tipo 2	a^+/c_2^+	a^-/c_2^-	a^+/c_1^-	a^-/c_1^+	Tipo 1 b	d_2^+/d_3^+	d_2^-/d_3^-	
Tipo 3a	a_1^+/a_2^+	a_1^-/a_2^-			Tipo 3	c_1^+/c_2^-	c_1^-/c_2^+			Tipo 1 c	d_3^+/d_1^+	d_3^-/d_1^-	
Tipo 3b	a_1^+/a_2^-	a_1^-/a_2^+								Tipo 2 a	d_1^+/d_2^-	d_1^-/d_2^+	
										Tipo 2 b	d_2^+/d_3^-	d_2^-/d_3^+	
										Tipo 2 c	d_3^+/d_1^-	d_3^-/d_1^+	
Diferença em ângulos entre os tipos de paredes													
Tipo 1 ∠ Tipo 2				90°	Tipo 1 ∠ Tipo 2				70,5° (109,5°)	Tipo 1 ∠ Tipo 1			60° (120°)
Tipo 1 ∠ Tipo 3				45° (135°)	Tipo 1 ∠ Tipo 3				54,75° (125,25°)	Tipo 2 ∠ Tipo 2			60° (120°)
Tipo 2 ∠ Tipo 3				45° (135°)	Tipo 2 ∠ Tipo 3				54,75° (125,25°)				

Fonte: Elaborada pelo autor baseado nas referências (30–33)

Figura 3.5 - Imagem de (a) topografia e (b) PFM fora do plano obtida em uma região da cerâmica transparente de $(\text{Pb}_{0,79}\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ na qual é observada uma estrutura de domínios de quadrante formadas por paredes de domínios de 90° . (c) recorte da imagem em (b) esquematizada nas imagens (d)-(f). (d) esquema da organização das paredes de 90° e (e) e (f) mapa da polarização nos domínios da região A da imagem (d).



Fonte: elaborada pelo autor (26).

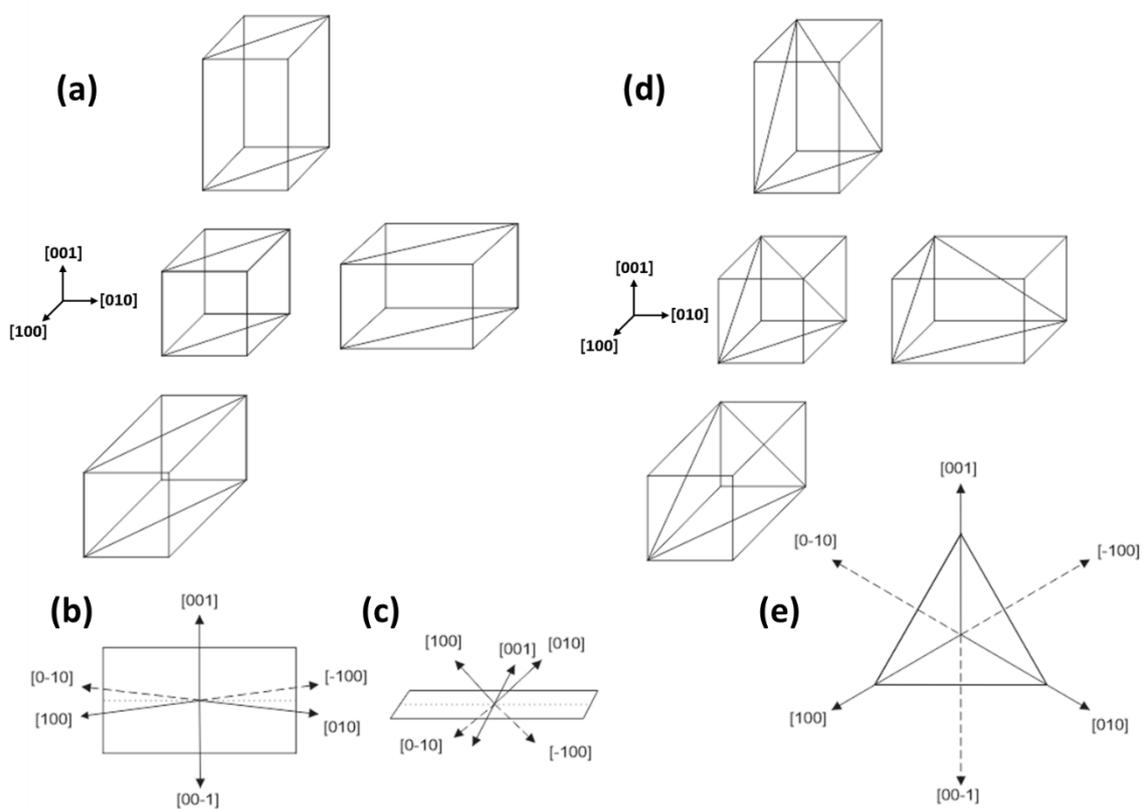
3.1.2.2 Ferroelétricos tetragonais orientados na direção $[110]$ e $[111]$.

As paredes de domínios que podem ser formadas em ferroelétricos tetragonais, independentemente da orientação, são paredes de 180° e paredes de 90° e, as possíveis direções de polarização são as da família de planos $\{100\}$. Quando observados em outras direções cristalográficas (por exemplo, em superfícies de monocristais cortados em diferentes direções), estas paredes, embora sejam as mesmas, vão apresentar características diferentes das observadas pela orientação $[100]$ devido, primeiramente, a simples questões geométricas. Em filmes finos, dependendo da orientação, as paredes em diferentes orientações podem ainda apresentar propriedades diferentes, devido ao travamento (*clamping*) com o substrato, que influencia na formação dos domínios e das paredes.

Podemos descrever os domínios e paredes de domínios de ferroelétricos orientados nas direções $[110]$ e $[111]$ a partir da direção $[001]$. A Figura 3.6 (a) apresenta os planos (110) para

uma cela cúbica (centro da imagem) e para os três domínios da simetria tetragonal. Na direção $[110]$, os domínios que na orientação $[001]$ tinham a polarização fora do plano (domínios c), têm na orientação $[110]$ a polarização orientada paralela ao plano, e são nessa orientação chamados de domínios a . Por outro lado, os domínios com polarização no plano na direção $[100]$, na orientação $[110]$ estão orientados formando 45° com a superfície e são chamados de domínios c_1 e c_2 (Figura 3.6 (b) e (c)).

Figura 3.6 – Relação dos domínios de um ferroelétrico tetragonal orientado nas direções $[110]$ e $[111]$ com a orientação $[001]$. (a) planos cristalográficos (110) e (111) esquematizadas nas celas unitárias cúbica e tetragonal da orientação $[001]$. (b) e (c) direções dos domínios na orientação $[110]$ e (e) na orientação $[111]$ observada de perspectivas diferentes.



Fonte: elaborada pelo autor.

A Figura 3.6 (d) apresenta os planos (111) para uma cela cúbica (centro da imagem) e para os três domínios da simetria tetragonal. Os domínios em um ferroelétrico tetragonal orientado na direção $[111]$ tem a peculiaridade de serem simétricos. Por esta razão os domínios são chamados nesta orientação de d_1 , d_2 e d_3 (correspondentes aos domínios a_1 , a_2 e c da orientação $[001]$). A correspondência entre as notações dos domínios nas diferentes orientações está descrita na Tabela 3.2.

Na orientação [110] as paredes do tipo c/a formam ângulos de 60° com a superfície do filme, enquanto a variante c/c pode ser perpendicular ou paralela à superfície do filme. Na orientação [111], as paredes separando domínios d^-/d^- ou d^+/d^+ formam um ângulo de aproximadamente 35° com a superfície, enquanto as paredes separando domínios d^-/d^+ são perpendiculares à superfície.

Da mesma forma que quando observados na direção [001] os diferentes tipos de paredes de domínios podem formar unicamente ângulos de 90° e 45° , quando observados pela superfície (110), os diferentes tipos de paredes podem formar ângulos de $70,5^\circ$ (ou $180^\circ - 70,5^\circ = 109,5^\circ$), ou de $54,75^\circ$ (ou $180^\circ - 54,75^\circ = 125,25^\circ$). Quando observados pela superfície (111) a diferença em ângulos entre duas paredes d^+/d^+ (ou d^-/d^-) é 60° (ou $180^\circ - 60^\circ = 120^\circ$) (Tabela 3.2). Mais detalhes das estruturas de domínios quando observadas na direção [110] ou [111] estão contidas no Apêndice 11.1.

Em ferroelétricos tetragonais, as paredes ferroelásticas apresentam um pequeno desvio de posição proporcional ao fator de tetragonalidade e , portanto, não formam exatamente um ângulo de 90° . Por considerações geométricas obtêm-se que o real ângulo entre as paredes é dado pela relação $\alpha = 90^\circ - 2 \tan^{-1}\left(\frac{a}{c}\right)$ (35). Por esta razão, os ângulos entre a parede e a superfície do filme e , os ângulos entre as paredes podem ser também ligeiramente diferentes (30; 31).

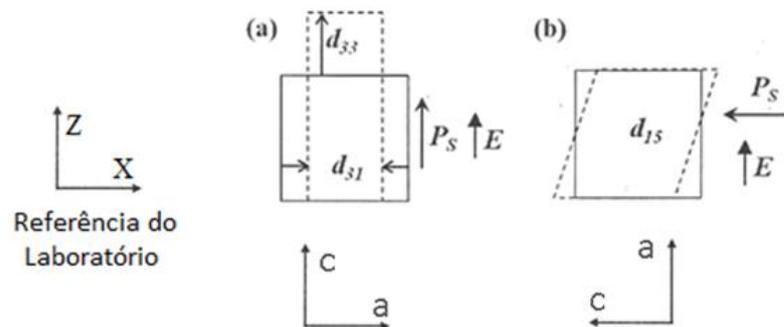
Finalmente, em filmes finos, além das considerações geométricas, o travamento com o substrato influencia as propriedades dos domínios e das paredes de domínios. Em filmes orientados na direção [001] crescidos epitaxialmente sobre a face (100) de um substrato cúbico, os domínios a_1 e a_2 são mecanicamente equivalentes, enquanto os domínios do tipo c são únicos. Por essa razão, observa-se que os domínios a_1 e a_2 tem as mesmas dimensões e são encontrados em iguais concentrações nestes filmes, enquanto os domínios c tem dimensões e concentrações diferentes (32).

Em filmes orientados na [110] crescidos epitaxialmente sobre a face (110) de um substrato cúbico, de maneira similar aos filmes crescidos na orientação [001], os domínios c_1 e c_2 são mecanicamente equivalentes, mas o domínio a é único. Por outro lado, em filmes crescidos epitaxialmente na orientação [111] sobre a face (111), todos os tipos de domínios são mecanicamente equivalentes, e em geral não são observadas diferenças entre eles, nem quanto à concentração nem quanto às dimensões (32).

3.2 Microscopia de força de piezoresposta (PFM) como ferramenta para visualização e manipulação de domínios e paredes de domínios ferroelétricos

A microscopia de força de piezoresposta (PFM, também comumente chamada apenas de microscopia de piezoresposta) é uma técnica derivada da microscopia de força atômica, capaz de mapear a polarização de superfícies de materiais ferroelétricos a partir do efeito piezoeletrico. Pelo efeito piezoeletrico, considerando o caso mais simples de um material ferroelétrico tetragonal orientado na direção [001], a aplicação de campo elétrico na direção perpendicular à superfície dá origem a uma deformação na direção fora-do-plano, regida pelo coeficiente piezoeletrico d_{33} , para um domínio com direção de polarização fora-do-plano, ou a uma deformação lateral, regida pelo coeficiente piezoeletrico d_{15} , para um domínio com polarização no-plano (Figura 3.7) (36).

Figura 3.7 - Efeito de um campo elétrico uniforme sobre um elemento piezoeletrico com simetria tetragonal (a) campo elétrico aplicado na direção paralela à polarização e (b) campo elétrico aplicado na direção perpendicular à polarização.



Fonte: Elaborada pelo autor.

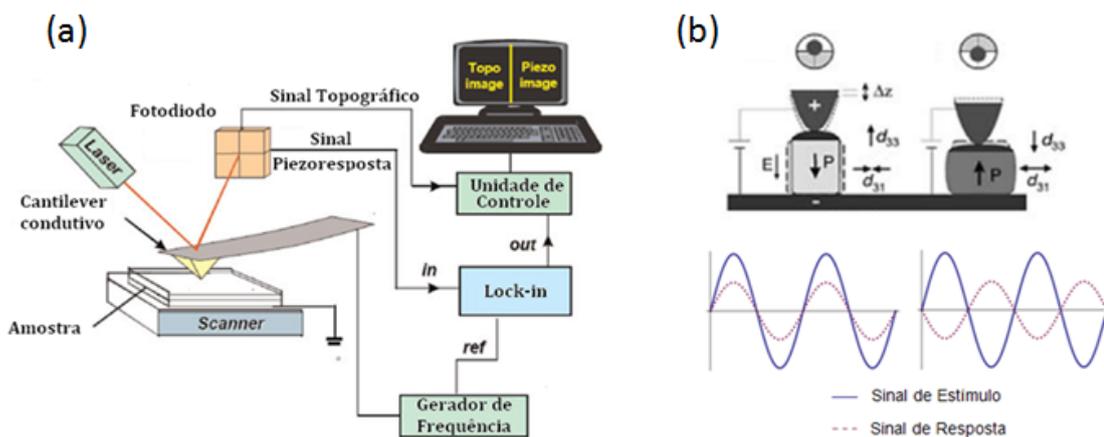
Na PFM, a ponteira trabalha no modo contato, com o sistema de realimentação mantendo a força entre a microhaste e a amostra constante. Durante a varredura, uma diferença de potencial ac, $V = V_0 \cos(\omega t)$, é aplicada entre um eletrodo inferior e a própria ponteira condutiva, utilizando um gerador de sinal elétrico. O campo elétrico alternado gera uma vibração na amostra devido ao efeito piezoeletrico, a qual é transmitida para a microhaste e detectada pelo fotodetector. Duas respostas podem ser captadas pelo microscópio: uma vertical, em geral dada pelas deformações da amostra na direção fora do plano e uma lateral, em geral dada pelas deformações no plano. O sinal elétrico gerado pelo fotodetector é enviado para um *lock-in* que compara a amplitude e a fase do sinal de piezoresposta em relação ao sinal de estímulo (Figura 3.8 (a)). Regiões com diferentes polarizações dão origem a diferentes fases

(Figura 3.8 (b)). Um software cria um mapa de cores, a partir do sinal do *lock-in*, no qual essas regiões com diferentes polarizações contrastam.

O campo elétrico aplicado entre a ponteira e o eletrodo inferior é altamente concentrado na superfície devido à dimensão reduzida da ponteira e tem uma simetria radial. Podemos considerar que o campo elétrico é efetivamente aplicado apenas na direção Z, uma vez que a resposta devido às componentes laterais se anula. Desse modo, em uma primeira aproximação qualitativa, as relações entre a polarização e a resposta piezoelétrica, descritas na Figura 3.7, são válidas para as medidas de PFM².

Na PFM, a imagem de piezoresposta é obtida simultaneamente com a imagem de topografia. Em um sistema convencional, costuma-se utilizar um único *lock-in*, de modo que as imagens de piezoresposta fora-do-plano e no-plano não podem ser obtidas simultaneamente. As medidas de PFM no plano são realizadas de maneira diferente das medidas de força lateral do AFM. Enquanto nas medidas de força lateral, a microhaste necessita movimentar-se lateralmente, no caso das medidas de PFM no plano, são as deformações na amostra, geradas pelo efeito piezoelétrico, que torcem a microhaste e dão uma resposta lateral no fotodetector.

Figura 3.8 – Esquema de (a) microscopia de piezoresposta e (b) efeito da aplicação de uma voltagem ac em domínios com diferentes polarizações.



Fonte: adaptada de Xue (37) e Khaenamkaew (38).

² Uma consideração mais precisa da relação entre a resposta piezoelétrica e a direção da polarização, deve levar em conta a orientação relativa entre a superfície analisada e as direções cristalográficas, considerando os coeficientes piezoelétricos da amostra. Uma discussão detalhada deste efeito de orientação nas medidas de PFM pode ser encontrada em nossa dissertação de mestrado (26) ou na referência (163). Para os fins desta tese esta discussão foi omitida.

3.2.1 Visualização da polarização e estruturas de domínios

Consideremos um sistema de referência laboratorial, no qual o eixo Z é definido como o eixo perpendicular ao plano da amostra a ser analisada, e os eixos X e Y como duas direções perpendiculares entre si, localizadas no plano da superfície da amostra (Figura 3.9 (a)). Ao aplicar uma diferença de potencial entre um eletrodo na parte inferior da amostra e a ponteira, as deformações piezoelétricas do material interagem com a ponteira, gerando três tipos de deformação na microhaste. A primeira é a deflexão gerada por deformações na direção Z, a qual é captada como um sinal vertical no fotodetector (Figura 3.10 (a)). O segundo tipo é a torção gerada por deformações no plano, na direção perpendicular ao eixo longitudinal da microhaste, a qual é captada como um sinal lateral no fotodetector (Figura 3.10 (b)). O terceiro tipo de deformação ocorre também no plano, na direção paralela ao eixo longitudinal da microhaste (Figura 3.10 (c)). Esta deformação, chamada de *buckling*, encurva a microhaste, dando origem também a uma variação do sinal vertical do fotodetector.

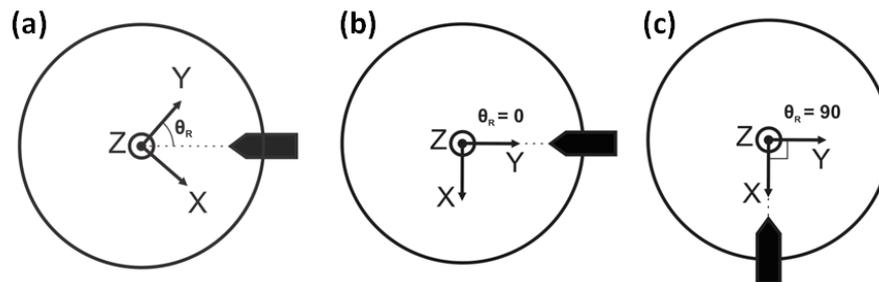
Escolhendo a direção X como a direção perpendicular ao eixo longitudinal da microhaste e Y como a direção paralela ao eixo longitudinal da microhaste, ou seja, adotando $\theta_R = 0$ (Figura 3.9 (b)), nominamos a resposta vertical no fotodetector como PRZ_0 e a resposta lateral como PRX. Realizando uma rotação de 90° da amostra (equivalente a uma rotação de -90° do sistema), temos a resposta vertical obtida no fotodetector como PRZ_{90} e a lateral obtida no fotodetector como PRY (Figura 3.9 (c)). Quando o efeito de *buckling* é pequeno comparado com a deflexão, podemos aproximar $PRZ_0 \approx PRZ_{90} \approx PRZ$. Assim, com as três componentes, é possível construir um mapa tridimensional da piezoresposta na amostra.

No AFM, a tarefa de girar a amostra 90° e retornar a mesma posição não é trivial, pois, consiste em posicionar uma ponteira de aproximadamente 20 nm de diâmetro em uma região da ordem de 10-100 μm^2 (curso aproximado do scanner do AFM) e, dentro desta região encontrar a sub-região investigada (em geral, 1-10 μm^2). Por esta razão, são poucos os trabalhos que seguem este protocolo.

Com apenas uma componente vertical e uma horizontal da piezoresposta na maioria das vezes é possível identificar diferentes paredes de domínios. Por exemplo, paredes de 180° e 90° em ferroelétricos tetragonais costumam ter características visuais diferentes. Além disso, como discutimos na seção 3.1.2, pelos ângulos relativos entre as paredes (ferroelásticas) é possível também identificar diferentes tipos de paredes. Com essas informações, podemos dizer que a estrutura de domínios pode ser parcialmente obtida, porém, possivelmente com certas ambiguidades.

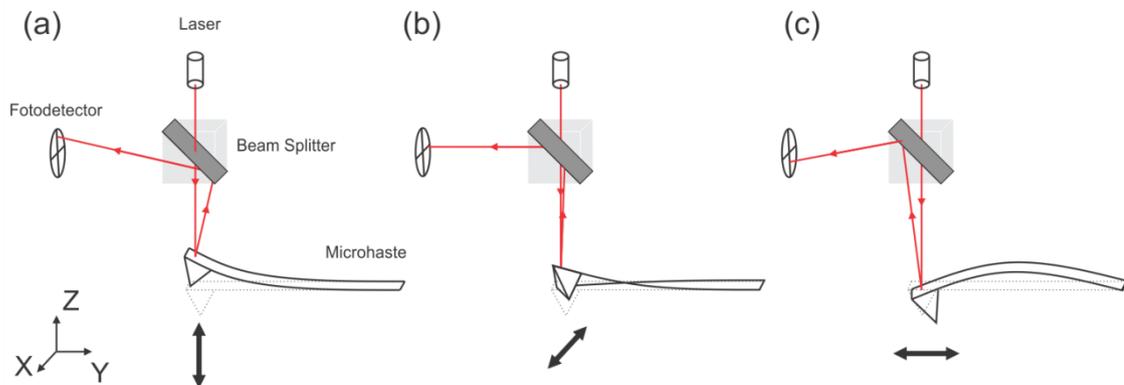
Quando o objetivo da investigação, porém, é resolver completamente a estrutura de domínios, ou seja, não somente identificar os tipos de paredes, mas também revelar a direção da polarização (ao menos qualitativamente) em cada domínio, com algumas exceções, em geral faz-se necessário obter as quatro componentes da piezoresposta, isto é, PRZ_0 , PRZ_{90} , PRX e PRY .

Figura 3.9 – Sistema de referência laboratorial.



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 3.10 – Tipos de deformações geradas na microhaste: (a) deflexão, (b) torção e (c) “buckling”. (a) e (c) dão origem a uma resposta vertical no fotodetector e (b) dá origem a uma resposta lateral no fotodetector



Fonte: elaborada pelo autor.

O efeito de *buckling* traz uma contribuição da piezoresposta detectada pelo fotodetector vertical que pode mascarar a verdadeira piezoresposta fora-do-plano e, muitas vezes, até dominar completamente o sinal vertical. Identificar se $PRZ_0 \approx PRZ_{90}$ é um passo importante na revelação da estrutura de domínios. As referências (39–42) trazem um estudo mais detalhado sobre o efeito de *buckling*. Em nossa dissertação de mestrado abordamos também o tema mais detalhadamente (26). Nos resultados desta tese temos um exemplo de como o efeito de *buckling* pode dominar na contribuição vertical da piezoresposta (seção 7.1).

Quanto às exceções que mencionamos, em que se consegue revelar completamente a estrutura de domínios apenas com uma componente vertical e uma componente horizontal, em geral nos referimos a situações em que se conhece exatamente a orientação cristalográfica da superfície, a orientação cristalográfica em relação à ponteira do AFM e, também, a contribuição do *buckling* na piezoresposta vertical para aquela dada posição. Na maioria das vezes tais critérios correspondem a amostras monocristalinas (monocristais e filmes epitaxiais).

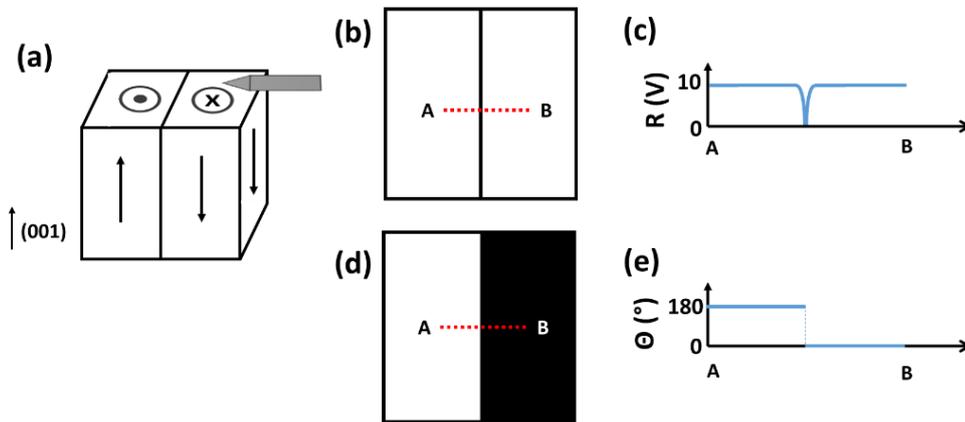
3.2.2 Sinais utilizados na PFM

Num amplificador *lock-in*, o sinal obtido é filtrado e comparado com um sinal de referência (no caso da PFM, o sinal aplicado na ponteira pelo gerador de sinais). Num *lock-in* de duas fases, duas saídas são obtidas, uma saída em fase, $X = A \cos(\theta)$, e uma saída defasada em 90° , $Y = A \sin(\theta)$. A partir destes sinais, podem ser calculados também os sinais de amplitude, $R = \sqrt{X^2 + Y^2} = A$, e de fase, $\theta = \arctan\left(\frac{Y}{X}\right)$.

Na PFM, a representação mais comumente utilizada é a de amplitude e fase. O sinal de PFM esperado, nesta representação, para dois domínios ferroelétricos separados por uma parede de 180° é apresentado na Figura 3.11. A amplitude é constante nos dois domínios e zero na região da parede, enquanto a fase inverte 180° ao passar de um domínio para outro. Um dos problemas observados nesta representação é que o padrão de sinal da Figura 3.11, na prática nem sempre é observado. Isto acontece porque os sistemas de AFM apresentam um sinal de *background* inerente, relacionado com o complexo sistema mecânico da cabeça do AFM, resultando num complexo espectro de frequência que é somado ao sinal da amostra.

O efeito deste *background* pode ser visualizado pela Figura 3.12. Na Figura 3.12 (a) observamos o sinal puro da piezoresposta, na representação (X,Y), obtido em dois domínios antiparalelos, com piezoresposta $+\mathbf{d}$ e $-\mathbf{d}$. Podemos observar claramente que ambos os sinais apresentam a mesma amplitude e diferença de fase de 180° . Quando acrescentamos o sinal de *background* do sistema (vetor \mathbf{B} na Figura 3.12 (b)) observamos que a soma dos sinais $+\mathbf{d}$ e $-\mathbf{d}$ com o vetor \mathbf{B} dá uma resposta resultante nos dois domínios que nem tem a mesma amplitude e nem apresenta variação de 180° na fase (Figura 3.12 (b)). Como o sinal do *background* inerente ao sistema varia com a frequência, para cada frequência medida pode-se obter valores de amplitude e variação de fase diferentes.

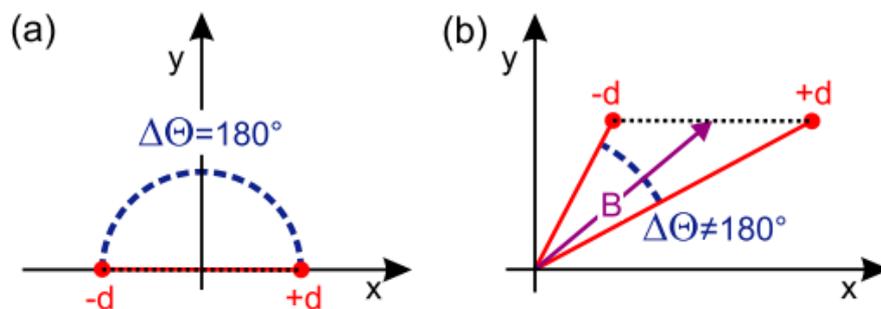
Figura 3.11 – Piezoresposta obtida na superfície (001) de um ferroelétrico tetragonal contendo dois domínios antiparalelos do tipo c separados por uma parede de 180° . (a) esquema mostrando a superfície analisada, a direção da polarização nos domínios e a microhaste do AFM. Simulação da (b) imagem e (c) perfil entre os pontos A e B do sinal de amplitude (R) e (d) imagem e (e) perfil entre os pontos A e B do sinal de fase (θ) obtidos para a configuração de domínios esquematizada em (a).



Fonte: Elaborado pelo autor.

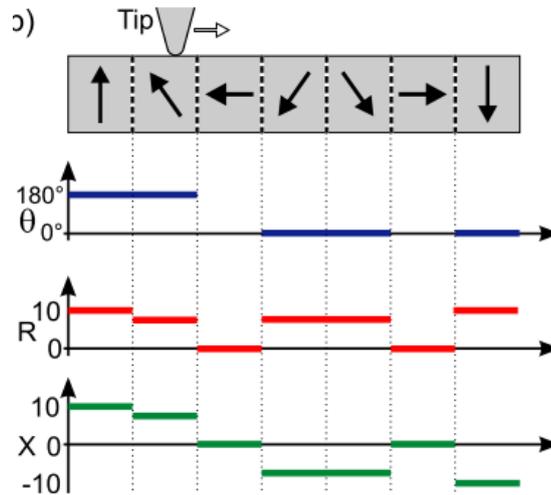
Uma maneira simples de evitar este problema é utilizando o sinal $X = A \cos(\theta)$. Uma vez que todo o sinal de PFM deve estar em fase ou 180° fora de fase com o sinal de referência, o sinal $Y = A \sin(\theta)$ contém apenas informações inerentes ao *background* ou outros atrasos eletrônicos devido ao sistema. Toda a informação da piezoresposta está contida no sinal X. A Figura 3.13 esquematiza os sinais de fase, amplitude e $X = A \cos(\theta)$, da piezoresposta forado-plano, para diferentes configurações de domínios ferroelétricos. Podemos ver que a resposta obtida em X combina as informações de R e θ .

Figura 3.12 – Representação x/y do sinal obtido em dois domínios com polarização antiparalela +d e -d. Os eixos x e y correspondem às saídas $X = A \cos(\theta)$ e $Y = A \sin(\theta)$. (a) mostra uma situação sem *background* e (b) uma situação com *background*. $\Delta\theta$ é a variação de fase de um domínio para outro.



Fonte: Adaptado de (41)

Figura 3.13- Sinais de fase (azul), amplitude (vermelho) e $X = A \cos(\theta)$ (verde) da piezoresposta fora-do-plano obtida para domínios com diferentes orientações da polarização.



Fonte: Adaptado de (41).

3.2.3 Microscopia de Piezoresposta Ressonante

A microhaste utilizada nas medidas de PFM tem uma frequência de ressonância fundamental, dependente de suas dimensões, que em geral varia de 10 – 100 kHz. A Tabela 4.1 (em Materiais e Métodos) apresenta os parâmetros de algumas ponteiros utilizadas neste trabalho. Quando em contato com a amostra, a frequência do conjunto microhaste-ponteira-amostra aumenta aproximadamente 3 – 5 vezes, dependendo da dureza da amostra (41). Na microscopia de piezoresposta convencional, o sinal elétrico oscilante é aplicado em frequências muito abaixo da ressonância da frequência do conjunto³.

Uma das dificuldades encontradas na PFM é que em materiais com coeficientes piezelétricos baixos, é necessária a aplicação de voltagens elevadas para se obter uma resposta suficientemente discernível. Muitas vezes, essas voltagens geram campos elétricos superiores ao campo coercitivo do material, gerando modificações na estrutura de domínios. A utilização de frequências próximas à ressonância mecânica do conjunto microhaste-ponteira-amostra tem sido uma alternativa para essas medidas, uma vez que nestas frequências a interação mecânica na microhaste é amplificada, aumentando o sinal de piezoresposta e diminuindo o ruído.

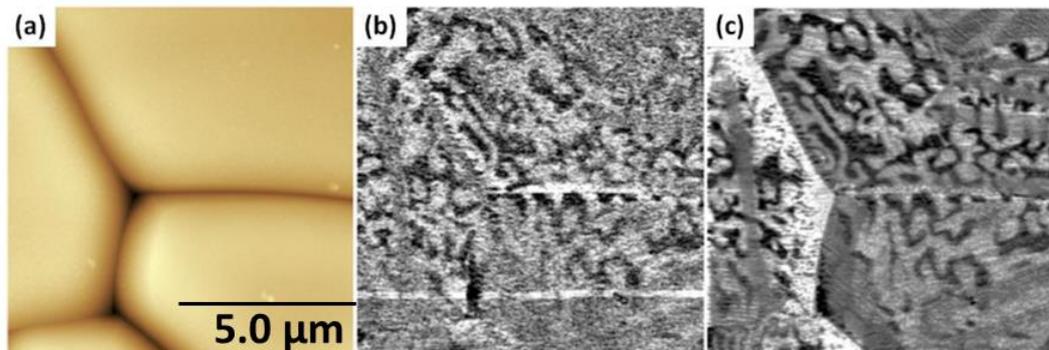
O principal ponto de atenção para a PFM ressonante é que a frequência de ressonância do conjunto varia dependendo da interação da ponteira com a superfície da amostra e, estas variações resultam em uma influência (*crosstalk*) da topografia no sinal de piezoresposta. Deste

³ Há um compromisso para a frequência escolhido que leva em conta por um lado a ressonância do sistema e por outro os parâmetros de integração do lock-in. Uma discussão detalhada sobre o assunto pode ser encontrada na referência (41).

modo, a rugosidade da amostra, e outras imperfeições na superfície, como contornos de grão e riscos de polimento podem gerar artefatos que levem a uma interpretação incorreta das imagens de PFM.

A Figura 3.14 apresenta duas medidas de piezoresposta realizadas em uma cerâmica ferroelétrica, em frequências longe da ressonância (Figura 3.14 (b)) e próxima da ressonância (Figura 3.14 (c)). O aumento de sinal de piezoresposta em relação ao ruído para a medida em frequência próxima da ressonância é evidente. Podemos verificar também o *crosstalk* entre a topografia e piezoresposta pela mancha branca na região próxima ao contorno de grão.

Figura 3.14 – Medidas de piezoresposta em uma cerâmica de $(\text{Pb}_{0,79}\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$: (a) topografia e (b)-(c) medidas de piezoresposta vertical em frequência (b) longe da ressonância (35 kHz) e (c) próxima da ressonância (366 kHz).



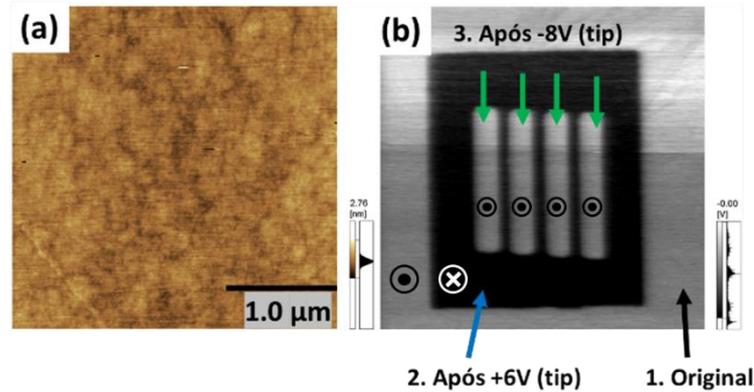
Fonte: Elaborada pelo autor (26).

3.2.4 Chaveamento local de domínios ferroelétricos e piezohisterese local

Uma vantagem da microscopia de piezoresposta, tanto em questão acadêmica como para aplicações é a possibilidade de aplicar uma diferença de potencial dc local, entre a ponteira e o eletrodo inferior da amostra. Aplicando uma diferença de potencial que produza um campo elétrico superior ao campo coercitivo, é possível reorientar os domínios ferroelétricos (Figura 3.15). Aliado à precisão nanométrica de varredura (a técnica de PFM permite varrer regiões de até 1 nm) é possível chavear regiões com dimensão de poucos nanômetros. Esse procedimento em PFM é conhecido como nanolitografia ferroelétrica.

Devido à dimensão nanométrica da ponteira, o campo elétrico é altamente concentrado e com voltagens relativamente baixas é possível reorientar a polarização de materiais, tanto filmes finos, como *bulk*. Devido a dependência do campo elétrico com a espessura de uma amostra é bastante complexa. Por essa razão, comumente representa-se o valor da voltagem aplicada ao invés do campo elétrico aplicado. No caso de chaveamento dos domínios utiliza-se o termo voltagem coercitiva ao invés de campo coercitivo.

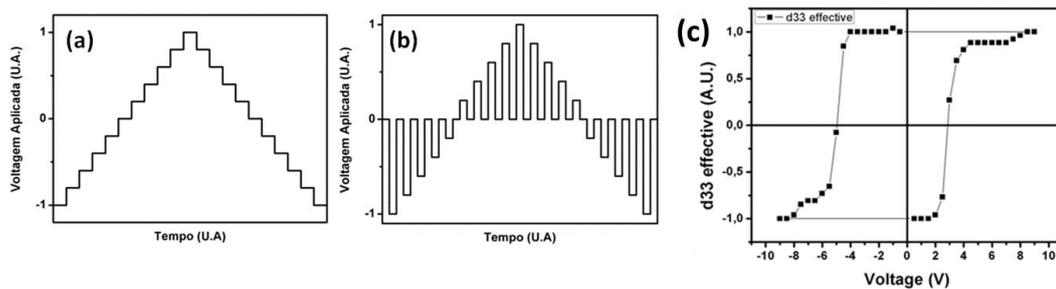
Figura 3.15 – Nanolitografia ferroelétrica em um filme fino tetragoal epitaxial de $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$: Imagens de (a) topografia e (b) pieoresposta vertical após a nanolitografia. 1. é a estrutura original do filme com polarização para cima, 2. é um quadrado com polarização para baixo criado a partir da aplicação de +6 V na ponteira e 3. são faixas com polarização para cima criadas após a criação do quadrado a partir da aplicação de -8 V na ponteira.



Fonte: elaborada pelo autor.

A resposta piezoelétrica vertical é dada pelo coeficiente piezoelétrico d_{33} efetivo, que por sua vez é dependente da direção de polarização. Aplicando pulsos de voltagem dc e medindo a resposta piezoelétrica, é possível extrair uma curva de piezohisterese local (Figura 3.16 (c)). Este procedimento pode ser realizado de duas maneiras. A primeira, medindo a piezoresposta simultaneamente à aplicação da voltagem (Figura 3.16 (a)). Nesta o sinal obtido corresponde a uma condição de saturação da polarização para a voltagem aplicada. A segunda é dada aplicando pulsos de voltagem e medindo a piezoresposta com o potencial desligado (Figura 3.16 (b)). Nesta o sinal obtido corresponde a uma condição de polarização remanescente para a voltagem aplicada, por isso, muitas vezes o sinal de piezoresposta nesse caso é chamado de coeficiente d_{33} remanescente.

Figura 3.16 – Esquema de aplicação de voltagem nas medidas de piezohisterese: (a) medidas de coeficiente na saturação, nas quais a medida de piezoresposta é realizada simultaneamente a aplicação da voltagem e (b) medidas de coeficiente remanescente, nas quais as medidas são realizadas após a retirada da voltagem. Piezohisterese local de um filme de PbTiO_3 utilizando o protocolo (b) de piezohisterese.



Fonte: elaborada pelo autor.

3.3 Condutividade elétrica em paredes de domínios ferroelétricos

As recentes descobertas de novas funcionalidades em paredes de domínios, diferentes da matriz que as contém, têm gerado um novo conceito em ciência e tecnologia: a ideia de que as paredes são o próprio dispositivo (20; 43). Este novo conceito, antes de uma ciência distante, já emerge como uma realidade muito próxima de aplicações no mundo real, por conta de outro conceito já há muito investigado pela comunidade científica: a engenharia de domínios e paredes de domínios ferroelétricos (43; 44).

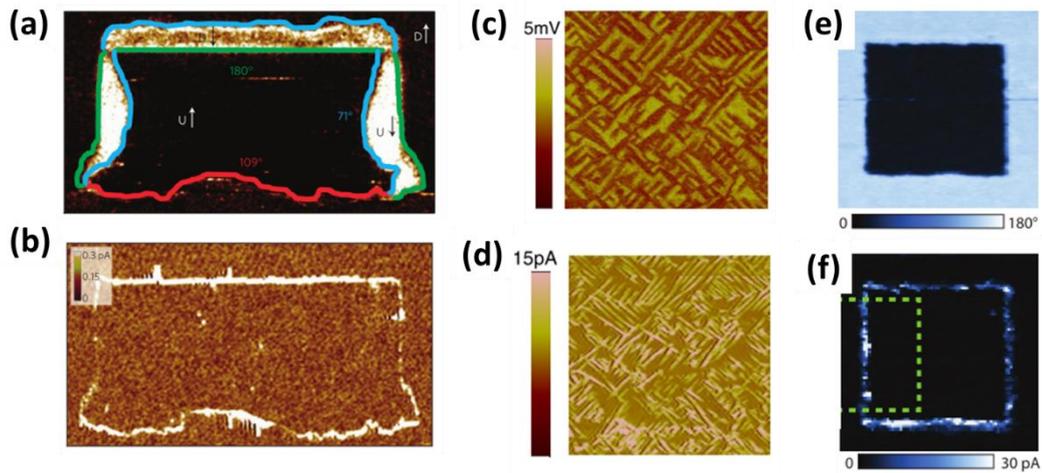
Dentre tais fenômenos de interface, a condutividade elétrica em paredes de domínios ferroelétricos, cujos domínios são isolantes, desde a primeira observação clara feita por Seidel et al. em filmes epitaxiais de BiFeO_3 (19) em 2009 (Figura 3.17 (a) e (b)), tem sido o maior alvo de investigação por uma crescente gama de grupos de pesquisa pelo mundo. A razão deste crescimento exponencial está, dentre outras variáveis, associada à facilidade que a microscopia de piezoresposta (PFM) trouxe à visualização e manipulação de domínios e paredes de domínios (17; 45; 46).

As primeiras observações realizadas indicavam uma certa relação do fenômeno com características próprias do BiFeO_3 (BFO), como uma transição semirígida da polarização ao passar de um domínio para outro e, principalmente, o baixo *bandgap* do BFO em relação a outros ferroelétricos. As análises realizadas mostravam que o aumento na condutividade estava ligado a mudanças estruturais nas paredes de domínios, as quais davam origem a um degrau no potencial eletrostático e a uma redução do *bandgap* na parede. Surpreendentemente, no primeiro trabalho publicado, os resultados mostravam que apenas as paredes de 109° e 180° conduziam corrente enquanto as de 71° , não (19). Logo, porém, outros grupos reportaram observações de condutividade em paredes de domínio de 71° no BFO (Figura 3.17 (c) e (d)) (47) e também em paredes de 180° do clássico ferroelétrico titanato zirconato de chumbo ($\text{Pb}(\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, PZT) (Figura 3.17 (e) e (f)) (48), indicando que o fenômeno poderia ser bem mais abrangente.

Em termos práticos, os valores de corrente observados nas paredes de domínios nestes materiais são relativamente baixos, da ordem de poucos pA. Uma maneira de aumentar a condutividade foi preparar amostras com maior concentração de vacâncias de oxigênio. Estes defeitos tendem a migrar para as paredes de domínios, fornecendo elétrons e aumentando a condutividade. Variando a pressão de O_2 utilizada no crescimento de filmes finos de BFO dopado com La, Seidel et al. (49) obtiveram um aumento de 1 ordem de grandeza na condutividade das paredes de domínios enquanto os domínios se mantiveram isolantes. Mais

recentemente, foi demonstrado que a condutividade pode ser ativada/desativada a partir de tratamentos térmicos em vácuo e em atmosfera ambiente (50).

Figura 3.17 – Exemplos de resultados mostrando condutividade em paredes de domínios: Imagens de (a), (c) e (e) PFM e (b), (d) e (f) c-AFM mostrando aumento da corrente em (a) e (b) paredes de 109° e 180° em filmes de BiFeO_3 , (c) e (d) paredes de 71° de filmes de BiFeO_3 e (e) e (f) paredes de 180° de filmes de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$



Fonte: Adaptado das referências (19; 47; 48)

Os resultados descritos acima demonstravam que uma condição necessária para a condutividade em paredes de domínios é que as paredes fossem carregadas, ou seja, que a polarização tivesse um desvio, ainda que pequeno, da sua condição de eletroneutralidade. Todas as paredes estudadas nesses trabalhos podem ser consideradas *nominalmente neutras*, mas na prática, são *fracamente carregadas*. Paredes de domínios *fortemente carregadas* são a princípio energeticamente desfavoráveis. Se o material ferroelétrico é um isolante ideal, uma configuração de paredes de 180° *head-to-head* (H-H), ou *tail-to-tail* (T-T) (isto é, configurações em que o vetor polarização dos domínios adjacentes são antiparalelos e perpendiculares à parede), geraria um campo elétrico tão intenso que suprimiria completamente a ferroeletricidade. Cálculos teóricos mostraram que estas configurações poderiam ser estabilizadas a partir de uma grande compensação de cargas livres, formando um gás de elétrons na região da parede (51). Eliseev et al. (52) mostraram que as paredes de 180° inclinadas apresentariam condutividade estável, que poderia ser, na configuração “*head-to-head*” (HH), até 3 ordens de grandeza, superior a condutividade nos domínios.

Seguindo esta hipótese, Sluka et al. (53) realizaram a estabilização de domínios de 90° fortemente carregados em monocristais de BaTiO_3 , utilizando uma técnica de polarização frustrada (54). Nesta técnica, o campo elétrico é aplicado em uma direção cristalográfica que

favorece igualmente mais de uma direção de polarização. Deste modo, alguns domínios se estabilizam formando paredes nas condições de “*head-to-head*” e “*tail-to-tail*”, que são fortemente carregadas. Neste experimento, a compensação destas paredes fortemente carregadas aconteceu por elétrons e buracos, formando um estado metálico nas paredes de domínios, com condutividade até 10^9 vezes maior do que a matriz ferroelétrica.

Em filmes finos, Vasudevan et al. (55) e Crassous et al. (56) utilizaram a ponteira do AFM para estabilizar configurações H-H e T-T em filmes finos de BiFeO_3 , obtendo valores de corrente da ordem de nA nas paredes de domínios. Crassous et al. relacionaram a estabilização das paredes fortemente carregadas com a injeção de elétrons da ponteira metálica do AFM para a superfície da amostra, compensando as cargas ligadas da divergência da polarização (56). Finalmente, em filmes finos de PZT, Stolichnov et al. (57) utilizando o *strain* epitaxial na interface filme/substrato, obtiveram paredes de domínios fortemente inclinadas da sua posição de eletroneutralidade, que também apresentaram comportamento metálico.

3.3.1 Mecanismos de condutividade elétrica em paredes de domínios

3.3.1.1 Degrau no potencial eletrostático

Como discutimos na seção 3.1, uma parede de domínio é eletricamente neutra quando a componente da polarização perpendicular à parede é nula ou contínua ao passar de um domínio para outro. Quando esta condição é violada, cargas ligadas são formadas na parede e, associado a elas surge um degrau no potencial eletrostático na região da parede.

O aparecimento de um degrau no potencial eletrostático devido à descontinuidade da polarização é uma das possíveis explicações para o aumento da condutividade em paredes de domínios ferroelétricas uma vez que os portadores de carga presentes no material são acumulados na região da parede para neutralizar as cargas ligadas formadas.

Nas primeiras observações de condutividade em paredes de domínio, Seidel et al. (19) reportaram aumento de condutividade em filmes finos de BiFeO_3 apenas em paredes de domínios de 109° e 180° , enquanto em paredes de 71° não foi observado aumento da condutividade. Cálculos por DFT resultaram em um degrau de 0,15 eV no potencial eletrostático em paredes de 109° e a análise de imagens de microscopia de transmissão mostraram uma variação da componente da polarização perpendicular à parede. Nas paredes de 180° foi observado um degrau de 0,18 eV. No BFO a inversão da polarização ao passar por uma parede de 180° acontece por meio de duas mudanças, de 71° e 109° seguidas (58; 59), e

por isso nessa parede também haveria uma variação da componente normal da polarização, gerando um degrau no potencial eletrostático. Finalmente, na parede de 71° foi obtido um degrau de apenas 0,02 eV, corroborando com o resultado obtido (19; 58) (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 – Estrutura eletrônica em paredes de domínios ferroelétricos em filmes finos de BiFeO₃.

Tipo de Parede (°)	Degrau no potencial eletrostático (eV)	Redução no <i>bandgap</i> (eV)
71	0,02	0,05
109	0,15	0,10
180	0,18	0,20

Fonte: Seidel et al. (19)

Paredes formadas naturalmente em ferroelétricos podem ser na verdade fracamente carregadas, sob certas condições. Primeiramente, pequenos desvios dos ângulos nominais são comumente observados em paredes ferroelétricas-ferroelásticas. Em materiais tetragonais, por exemplo, as diferenças entre os parâmetros de rede c e a geram uma restrição geométrica para a configuração das paredes. O ângulo real entre as paredes pode ser encontrado pela expressão $\alpha = 90^\circ - 2 \tan^{-1}\left(\frac{a}{c}\right)$, em que 90° ocorre unicamente quando $c = a$, ou seja, em uma simetria cúbica (25; 35). O desvio do valor de 90° quebra a eletroneutralidade das paredes tornando elas carregadas. Segundo, a transição de um domínio para outro pode acontecer por uma rotação semirrígida da polarização, de modo a também gerar certas discontinuidades nas paredes. Este é o caso, por exemplo, do BiFeO₃ (20). Por fim, mesmo as paredes puramente ferroelétricas (180°) podem conter certas discontinuidades, dependendo das condições eletrostáticas, como a interface entre o ferroelétrico e o eletrodo/substrato e os defeitos presentes no material (13; 15). Este último mecanismo é a explicação dada por Guyonnet et al. (48) para a condutividade em paredes de domínios de 180° em filmes finos epitaxiais de PZT produzidas por nanolitografia ferroelétrica.

3.3.1.2 Redução do band-gap nas paredes de domínios

Bandgaps, isto é, a diferença de energia entre os estados disponíveis no máximo da banda de valência e no mínimo da banda de condução, em materiais ferroelétricos costumam ser da ordem de 3-4 eV, sendo estes considerados materiais isolantes, ou semicondutores de *gap* elevado. O *bandgap* das perovskitas óxidas geralmente é determinado pelos estados d do cátion B no mínimo da banda de condução e pelos estados $2p$ do oxigênio no máximo da banda

de valência. A grande diferença da eletronegatividade entre os cátions B convencionais (ex: Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+}) e o oxigênio é a origem dos altos *bandgaps*. No caso do BFO, o *bandgap* é relativamente menor (2,2 eV para o bulk e 2,7 eV para filmes finos) devido ao preenchimento parcial dos orbitais d pelos íons de Fe^{3+} (60).

O tamanho do bandgap pode ser alterado a partir de mudanças estruturais no material. No BFO, por exemplo, uma fase cúbica paraelétrica apresenta largura de *band-gap* muito menor do que a fase ferroelétrica romboédrica, relacionada com o ângulo de ligação Fe-O-Fe de 180° na estrutura cúbica que maximiza a hibridização dos orbitais Fe 3d e O 2p (61). Esta redução do *bandgap*, associada a mudanças estruturais é, também, uma possível explicação para o aumento da condutividade em paredes de domínios ferroelétricos. Também nos primeiros trabalhos com o BiFeO_3 , foi observada uma deformação dos ângulos de Fe-O-Fe nas paredes de domínios ferroelétricos, gerando uma redução do *bandgap* de 0,20 eV, 0,15 eV e 0,05 eV para as paredes de domínios de 180° , 109° e 71° respectivamente, corroborando com os resultados experimentais obtidos (Tabela 3.3).

3.3.1.3 Vacâncias de oxigênio

Na formação dos domínios, defeitos tendem a migrar para as paredes de modo a diminuir os campos de despolarização e compensar as cargas ligadas existentes devido à divergência da polarização, tornando possível a estabilização destas paredes carregadas. Neste sentido, alguns autores discutem que as vacâncias de oxigênio têm um papel fundamental nas propriedades de transporte (47; 48; 62; 63), uma vez que tendem a se acumular nas paredes de domínio (64; 65), provendo elétrons para a condução.

Este tipo de condução de paredes de domínios pode ser considerada uma condução extrínseca, ou seja, ela ocorre não pelas propriedades intrínsecas das paredes de domínios, mas pelo fato de, sendo as paredes carregadas, estas se tornam regiões com maior acúmulo de defeitos, e por isso são regiões mais condutivas. Stolichnov et al. (66), por exemplo, verificaram que mesmo quando a parede se movia de lugar com o chaveamento ferroelétrico, a região condutiva se mantém na posição inicial das paredes de domínios, devido ao fato de os defeitos não se moverem tão rapidamente quanto às paredes. Naturalmente, este movimento dos defeitos é dependente de sua mobilidade no material a uma dada temperatura e da força eletromotriz a qual eles são submetidos, ou seja, de quão carregadas as paredes são. Outro parâmetro importante para a condutividade neste caso é a quantidade de defeitos. De fato, Gaponenko et al. (50) demonstraram a possibilidade de ativar/desativar a condutividade nas paredes a partir de tratamentos para aumentar/diminuir a quantidade de vacâncias de oxigênio na amostra.

Farokhipoor e Noheda (47) mostraram que a contribuição das vacâncias na condutividade das paredes acontece de duas formas diferentes. No regime de baixa voltagem, o papel das vacâncias é o de ceder elétrons para a condução termicamente ativada nas paredes, enquanto no regime de alta voltagem, a condução se dá limitada pela emissão Schottky de elétrons da ponteira metálica (*tip*) e as vacâncias atuam diminuindo a barreira Schottky mais na parede do que no domínio.

3.3.1.4 Formação de um estado metálico

Em paredes de domínios fortemente carregadas, quando a divergência da polarização é muito alta, é possível que um estado metálico seja formado nas paredes de domínios. Neste caso, a redução do bandgap é relativamente mais alta do que em paredes fracamente carregadas, de modo que a banda de condução sobrepõe os subníveis das vacâncias. Dependendo de quão carregada a parede é e do nível de defeitos (se baixo) para compensar as cargas ligadas, a redução do bandgap pode ser tal de modo a sobrepor as bandas de valência e de condução e formar um gás de elétrons na parede (51–53).

3.4 Engenharia de domínios e paredes de domínios ferroelétricos e ferroelásticos

Conforme discutido na seção 3.1, durante uma transição de fase, um ferroelétrico se divide em regiões de mesma polarização, chamadas de domínios ferroelétricos, separadas por interfaces chamadas de paredes de domínios. As paredes de domínios puramente ferroelétricas separam regiões com polarização antiparalelas (180°), e surgem como uma forma de minimizar principalmente a energia elétrica do sistema, enquanto as paredes de domínios ferroelásticas ($\neq 180^\circ$) surgem como uma forma de minimizar principalmente a energia elástica do sistema.

Cerâmicas e filmes ferroelétricos policristalinos têm uma energia elástica associada à microestrutura com grãos. Além do *strain* gerado no complexo processo de formação dos grãos em alta temperatura, nestes materiais há o *strain* devido à mudança de simetria na transição para-ferroelétrica. Neste caso, como os grãos são formados em altas temperaturas (seja na sinterização de cerâmicas ou na cristalização de filmes), durante o resfriamento, ao sofrer a transição de fase os grãos deveriam se deformar acompanhando a deformação das celas unitárias. Como cada grão está cercado por grãos adjacentes, ele fica impedido de se deformar livremente e é submetido a uma tensão mecânica (*stress*), seja de compressão ou de tração, gerando uma deformação (*strain*). Finalmente, o travamento (*clamping*) devido ao substrato tem outro papel importante no *strain* gerado em filmes finos policristalinos. Para o caso de filmes finos crescidos epitaxialmente, sem a formação de grãos (ou com todos os grãos orientados na mesma direção), a principal fonte de energia elástica é o *strain* gerado pela interação entre o substrato e o filme (67). O *strain* total é uma composição de:

1. *Strain* epitaxial devido à diferença entre os parâmetros de rede do filme e do substrato durante o crescimento. Pode ser expresso como $\Delta a/a = (a_s - a_f)/a_s$, em que a_s é o parâmetro de rede do substrato e a_f o parâmetro de rede do filme. Quando $\Delta a/a > 0$ a tensão é de tração, e de compressão quando $\Delta a/a < 0$. Sob condições de *strain* epitaxial, além das paredes de domínios, o filme pode, como uma forma de relaxar, formar outros tipos de defeitos como, por exemplo, discordâncias.
2. *Strain* térmico ocorre durante o processo de resfriamento devido a diferenças nos coeficientes de expansão térmica do filme e do substrato
3. *Strain* de transição de fase ocorre quando o ferroelétrico na temperatura de Curie transiciona, por exemplo, de uma fase cúbica para uma de menor simetria, como tetragonal, romboédrica ou ortorrômbica, alterando seus parâmetros de rede, enquanto o substrato permanece sem transicionar.

O entendimento e o controle de parâmetros elétricos e mecânicos pode ser utilizado para a manipulação dos domínios e paredes de domínios em materiais ferroelétricos. Abaixo, apresentamos uma revisão bibliográfica a respeito de avanços obtidos no campo de

manipulação de domínios e paredes, a engenharia de domínios, com foco principal em filmes finos policristalinos e epitaxiais.

3.4.1 Filmes finos policristalinos

Importantes trabalhos em domínios ferroelétricos/ferroelásticos em cerâmicas datam de décadas atrás. Arlt demonstrou uma dependência do tamanho de domínio (d) com o tamanho de grão (g), em cerâmicas tetragonais, do tipo $d \propto g^{1/2}$ e uma mudança de padrões de domínios ferroelásticos com o tamanho do grão, partindo de uma configuração tridimensional complexa de domínios em grãos microscópicos até monodomínios em grãos nanométricos (4; 12). De Vries demonstrou a formação de domínios ferroelétricos em forma de “marcas d’água”, coexistindo com os domínios ferroelásticos, aumentando a complexidade da estrutura de domínios (68).

Em filmes finos policristalinos é observada uma dependência das propriedades ferro, piezo e dielétricas em função da espessura dos filmes. Ao mesmo tempo, uma dependência do tamanho de grão com a espessura também é observada, de modo que as propriedades ferro, piezo e dielétrica poderiam estar relacionadas com a estrutura de domínios em grãos com diferentes tamanhos ao invés de estarem diretamente relacionadas a algum efeito puramente de espessura.

Em 1996, Ren et al. (5) tentaram elucidar essa relação, investigando a estrutura de domínios em um filme com diferentes tamanhos de grão e mesma espessura. Nesse trabalho, um filme fino de PbTiO_3 com 100 nm de espessura foi depositado sobre substrato de NaCl. O substrato foi posteriormente dissolvido em água, gerando um filme suspenso. O filme obtido era policristalino e sem nenhuma orientação preferencial. Utilizando o feixe de elétrons do microscópio de transmissão (TEM) puderam aquecer localmente diferentes regiões do filme com diferentes intensidades de energia do feixe, gerando no mesmo filme grãos com dimensões laterais de 60 – 1000 nm (Figura 3.18 (a)) e ao mesmo tempo mantendo a espessura de 100 nm. Os resultados mostraram uma drástica mudança na estrutura de domínios dos diferentes grãos, passando de uma estrutura complexa tipo “espinha de peixe” (ou tipo “zebra”) para os filmes com diâmetro de ~1000 nm (Figura 3.18 (b)), a uma estrutura com domínios em forma de listras em grãos com ~150 nm (Figura 3.18 (c)) e chegando por fim a grãos monodomínios em ~60 nm (Figura 3.18 (d)). Uma estrutura de domínios semelhante foi observada por Kighelman et al. (6) em um filme de PbTiO_3 depositado sobre substrato de Pt/TiO₂/SiO₂/Si com grãos entre

100 e 500 nm. Os grãos menores que 300 nm formaram um único conjunto de paredes de 90° enquanto em grãos acima de 500 nm conjuntos de domínios de 90° perpendiculares puderam ser observados.

Roelofs et al. (69) investigaram o limite de ferroeletricidade para filmes de PbTiO_3 com tamanho de grão nanométrico utilizando a microscopia de piezoresposta. Os resultados também mostraram uma transição de grãos polidomínio para monodomínios com a diminuição do tamanho de grão. Grãos maiores do que 50 nm apresentaram uma configuração de listras, semelhante às obtidas por Ren et al. (5) e Kighelman et al. (6). Entre 40 e 50 nm os grãos apresentaram ainda uma configuração polidomínio, porém com apenas dois domínios diferentes. Abaixo de 40 nm os grãos apresentaram uma configuração de monodomínio. Por fim, abaixo de 20 nm não foi observada polarização nos grãos, possivelmente indicando uma transição de um estado ferroelétrico para um estado paraelétrico.

Figura 3.18 – Dependência da estrutura de domínios com o tamanho de grão em um filme de PbTiO_3 com grãos variando de 1000 a 60 nm. Imagem de microscopia de transmissão (a) dos grãos com diversos tamanhos obtidos no mesmo filme e da estrutura de domínios de grãos com (b) ~1000 nm, (c) ~150 nm e (d) 60 nm.



Fonte: Adaptado de Ren et al. (5)

Um aspecto importante dos filmes finos é que, mesmo em uma estrutura policristalina, com a formação de diversos grãos, é possível controlar a orientação preferencial desses grãos a partir do substrato, gerando uma texturização dos filmes. A orientação preferencial dos filmes influencia as propriedades ferro, piezo e dielétricas devido à orientação relativa dos domínios em relação ao campo elétrico aplicado (3; 6). Esta influência acontece porque, ao aplicar campo

elétrico entre o eletrodo superior e inferior em um filme fino, o movimento de paredes de domínios em grãos com diferentes orientações contribui de forma diferente para essas propriedades, devido às possíveis orientações que a polarização pode assumir naquela direção. Além disso, a energia mecânica na interface filme/substrato é diferente dependendo da orientação cristalográfica do filme em relação a orientação do substrato, influenciando na formação e conseqüentemente nas propriedades dos diferentes domínios e paredes de domínios. A partir da orientação preferencial de filmes finos policristalinos é possível obter também configurações diferentes de domínios.

3.4.2 Filmes finos epitaxiais

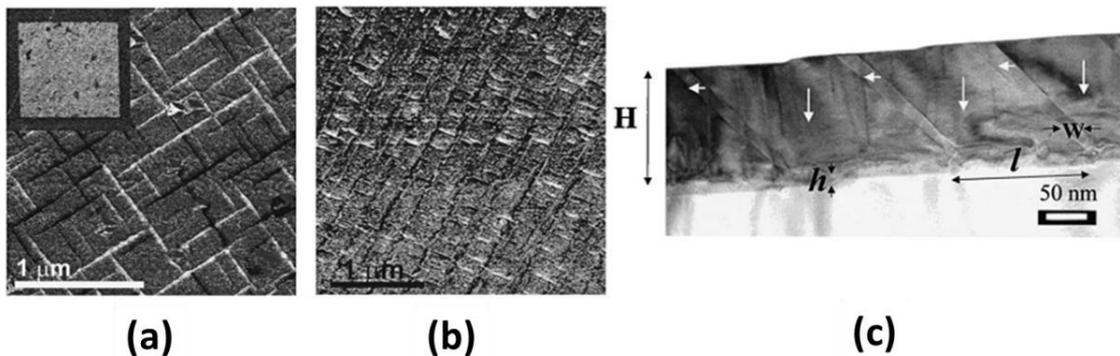
Em 1999, Nagarajan et al. (34) realizaram uma investigação sistemática da relação do *strain* gerado pelo crescimento epitaxial na formação de paredes ferroelásticas. Para isso, cresceram por deposição por laser pulsado (PLD, da sigla em inglês) filmes tetragonais de $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) com diferentes espessuras sobre substratos de LaAlO_3 (001). Os resultados mostraram que os filmes com menor espessura (em torno de 60 - 100 nm) estavam sob forte tensão compressiva e apresentaram predominantemente domínios do tipo *c*, enquanto os filmes mais espessos (em torno de 300 – 400 nm) estavam completamente relaxados e apresentavam uma simetria quádrupla dos domínios do tipo *a* com uma estrutura polidomínios *c/a/c/a*. Tal resultado correlacionou o efeito da espessura nas configurações de domínios com o *strain* epitaxial e mostrou a possibilidade de se controlar a população de domínios do tipo *a* e do tipo *c*, em função do *strain* gerado no filme.

No trabalho de Nagarajan et al., mesmo obtendo controle sobre a concentração de domínios do tipo *c* e do tipo *a*, a orientação e a posição das paredes não puderam ser controladas. Esse tipo de controle foi abordado pelo mesmo grupo em um trabalho de 2001 utilizando substratos com diferentes ângulos de desvio de corte (*miscut*)⁴ (70). Nesse trabalho os filmes de PZT foram crescidos em substratos de SrTiO_3 (STO) na direção [001], os quais, devido ao desvio de corte, apresentaram estrutura de terraços e degraus. Foi observada a formação de domínios do tipo *a* paralelos aos degraus e cuja nucleação acontecia nas bordas dos degraus (Figura 3.19 (c)). Deste modo foi possível obter domínios tipo *a* com espaçamento e direção determinados pelos degraus do substrato (Figura 3.19 (b)). Por outro lado, ainda muitos domínios

⁴ Os ângulos de desvio de corte são parâmetros utilizados para cortes em direções ligeiramente diferentes das direções cristalográficas principais. Estes tipos de corte geram degraus ao longo do filme, cujo tamanho dos terraços e altura dos degraus estão ligados ao ângulo de corte (ver Apêndice 11.1.2).

perpendiculares menores e também foram formados nos filmes, não sendo possível controlar nestes nem o espaçamento e nem a direção.

Figura 3.19 – Estrutura de domínios obtidas em filmes finos tetragonais de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ crescidos sobre substrato de SrTiO_3 no corte (001) com (a) 0° de ângulo vicinal e (b) 3° de corte vicinal na direção (010). (c) Seção transversal do mesmo filme em (b) mostrando a nucleação dos domínios do tipo *a* nos degraus do substrato.

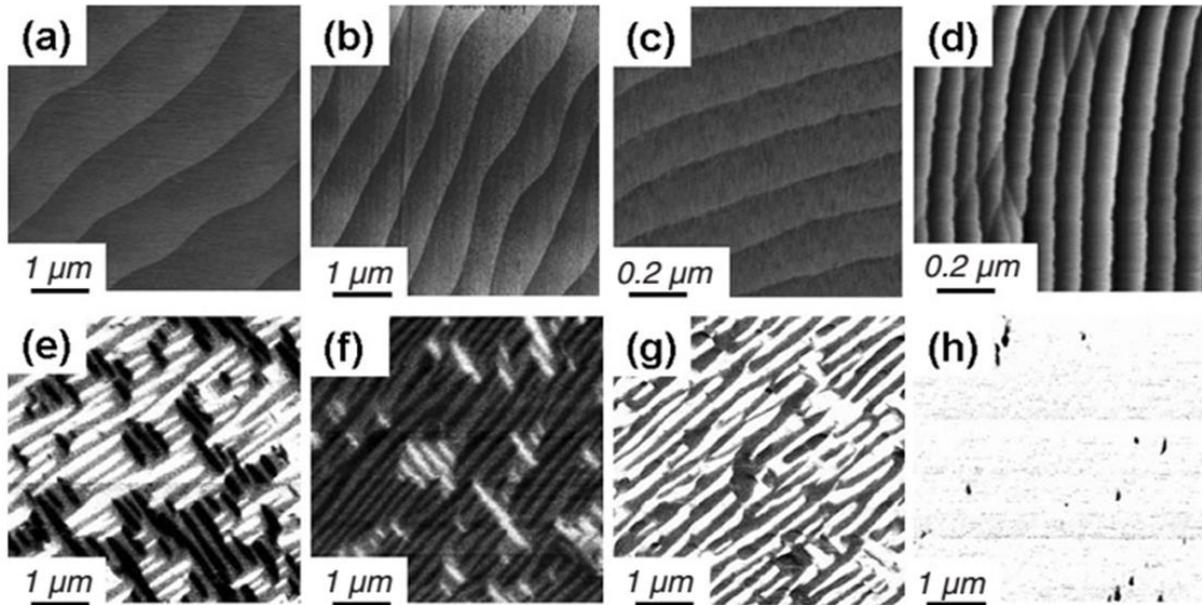


Fonte: Adaptado de Nagarajan et al. (70)

Em 2006 Chu et al. (71; 72) utilizaram substratos de DyScO_3 (DSO) para crescer filmes de BiFeO_3 (BFO). O DSO apresenta uma pequena anisotropia, com os parâmetros de rede a_1 e a_2 da cela pseudocúbica ligeiramente diferentes. Esta pequena diferença favorece a orientação das paredes de domínios em uma determinada direção. Com isto, esperava-se que, combinando as características do substrato com os diferentes ângulos de corte, os filmes apresentassem diferentes orientações das paredes ferroelásticas. De fato, os resultados mostraram a obtenção de diferentes estruturas de domínios, desde estruturas de domínios mistas (frações iguais de domínios orientados paralelamente e perpendicularmente aos terraços) (Figura 3.20 (e) e (f)), apenas domínios orientados paralelamente aos terraços (Figura 3.20 (g)) e também filmes monodomínio (Figura 3.20 (h)).

Ainda em 2006, Vrejoiu et al. cresceram pela primeira vez filmes de PZT completamente monodomínio, sem a formação de paredes de ferroelásticas e sem outros defeitos lineares (73). Eles demonstraram que a escolha adequada do substrato, pode controlar deterministicamente a estrutura de domínios em filmes epitaxiais pelo strain gerado pelo descasamento dos parâmetros de rede do substrato e do filme. Por outro lado, a preparação adequada da superfície do substrato e o modo de crescimento dos filmes também é fundamental na configuração final, uma vez que defeitos como discordâncias, existentes na interface filme-substrato são pontos de nucleação de domínios ferroelásticos. O resultado obtido por Vrejoiu et al. foi o crescimento de filmes com espessuras menores que 10 nm até espessuras maiores que 100 nm livres de defeitos lineares.

Figura 3.20 – Imagens de AFM da superfície de substratos de SrTiO₃ com diferentes ângulos de corte vicinal [(a) $\alpha = 0^\circ$ e $\beta = 0^\circ$, (b) $\alpha = 0.5^\circ$ e $\beta = 0^\circ$, (c) $\alpha = 1^\circ$ e $\beta = 0^\circ$, e (d) $\alpha = 3^\circ$ e $\beta = 45^\circ$], e as correspondentes imagens de piezoresposta no plano de filmes finos romboédricos de BiFeO₃ [(e) $\alpha = 0^\circ$ e $\beta = 0^\circ$, (f) $\alpha = 0.5^\circ$ e $\beta = 0^\circ$, (g) $\alpha = 1^\circ$ e $\beta = 0^\circ$, e (h) $\alpha = 3^\circ$ e $\beta = 45^\circ$]



Fonte: Adaptado de Chu et al. (72)

Os resultados descritos acima demonstram a possibilidade de obter diferentes estruturas de domínios em filmes epitaxiais, a partir da escolha (considerando os parâmetros de rede) e preparação (ângulo de corte e preparação da superfície) dos substratos utilizados para o crescimento dos filmes. Pelo crescimento epitaxial, filmes finos mono e polidomínios podem ser crescidos, e a concentração, a orientação e o espaçamento das paredes ferroelásticas podem ser controlados.

3.4.3 Aplicação de campo elétrico local por microscopia de força atômica

Outra abordagem para o controle de paredes de domínios ferroelétricos/ferroelásticos é a aplicação local de voltagem utilizando a microscopia de força atômica (AFM). Na AFM, a aplicação de voltagens relativamente baixas em uma ponteira metálica dá origem a campos locais muito intensos na superfície do material, devido às dimensões nanométricas da ponteira (aproximadamente 20 nm) (41). Inicialmente, o controle de domínios e paredes de domínios se restringiu ao chaveamento de 180°, no qual a inversão da polarização ocorre sem alteração da orientação dos eixos espaciais da cela unitária. Com o chaveamento por PFM e a criação/destruição/modificação de paredes de 180°, foram estudados, além de outros, limites de

dimensões de domínios ferroelétricos (74) alcançando dimensões de poucos nanômetros (75) e a criação de diferentes padrões de domínios (76). Todos esses estudos envolveram a criação de paredes de 180° nominalmente neutras, isto é, paredes em que não há uma descontinuidade da polarização e, portanto, não apresentam cargas ligadas ($\nabla \cdot \mathbf{P} = 0$).

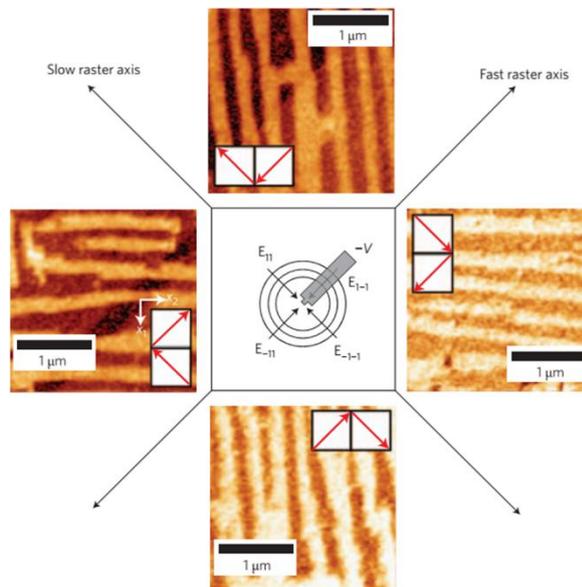
As paredes de domínios puramente ferroelétricas (180°), por sua vez, apresentam distorções estruturais muito menores quando comparadas com paredes ferroelásticas (77). De fato, observações de condutividade elevada em paredes de domínios ferroelétricas (nominalmente neutras) de 180° foram menos frequentes do que em paredes ferroelásticas. Deste modo, o controle sobre paredes ferroelásticas ($\neq 180^\circ$) se mostra de fundamental importância para a utilização em dispositivos nanoeletrônicos à base do efeito de condutividade em paredes de domínios ferroelétricos.

3.4.3.1 Manipulação e criação de paredes ferroelásticas ($\neq 180^\circ$) nominalmente neutras

O conceito fundamental na manipulação de domínios e paredes de domínios por AFM envolve a quebra de simetria de caminhos equivalentes de reorientação da polarização. Um filme romboédrico como o BFO orientado na direção [001], por exemplo, apresenta quatro estados de polarização igualmente prováveis de serem estabilizados pela aplicação de um campo elétrico. Desse modo, nem a geometria de capacitores planares, nem a geometria radialmente invariante da ponteira do AFM (em repouso) poderia quebrar a simetria desses estados de polarização. O movimento lateral da ponteira, porém, durante a varredura no AFM dá origem a um campo elétrico planar resultante que pode quebrar a simetria dos estados de polarização e induzir um estado preferencial, realizando a reorientação de domínios ferroelásticos.

Utilizando este conceito, Balke et al. (78) demonstraram o controle determinístico de paredes de domínios ferroelásticos em filmes de BFO. Num experimento convencional de polarização local por PFM, a voltagem é aplicada na ponteira durante o traço (ida) e o retraço (volta) da ponteira na direção de varredura rápida, gerando com isso, segundo os autores, múltiplas variantes de domínios. No experimento proposto no trabalho de Balke et al., a aplicação da voltagem ocorreu apenas no traço ou apenas no retraço, mantendo no outro caso a ponteira a zero de voltagem. Deste modo, aplicando voltagem suficiente para a reorientação e controlando a direção da varredura rápida e lenta, puderam estabilizar configurações de domínios bem ordenadas (Figura 3.21).

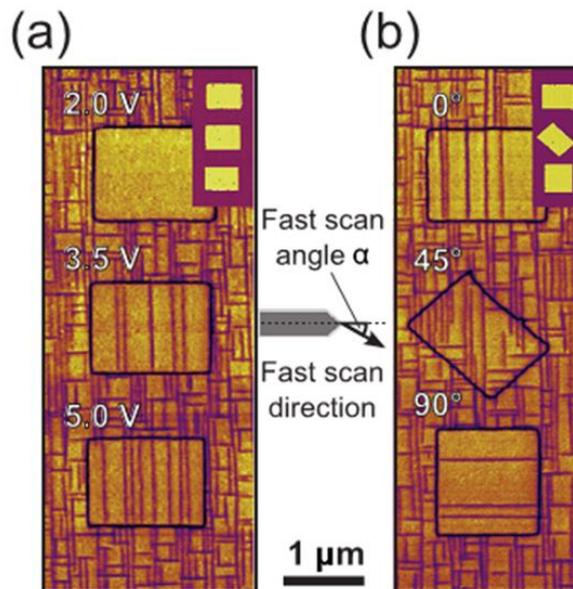
Figura 3.21 – Padrões de domínios ferroelásticos obtidos em filmes finos de BiFeO_3 a partir da aplicação de campo elétrico utilizando o AFM.



Fonte: Adaptado de Balke et al. (78)

Para o caso de sistemas mais simples, como os ferroelétricos tetragonais, Feigl et al. (79), demonstraram uma forma de apagar e recriar, a partir de diferentes voltagens e diferentes direções de varreduras, domínios do tipo a . Neste caso, a aplicação de campo elétrico pela ponteira favorece os domínios do tipo c em detrimento dos domínios do tipo a . De acordo com os autores, quando ocorre a aplicação de campo de modo a reorientar uma região do filme, formando uma parede de 180° , essa parede atua como uma barreira para a propagação dos domínios do tipo a , formando uma região somente como domínios do tipo c (2,0 V na Figura 3.22 (a)). Para voltagens mais elevadas, o *strain* gerado devido à contração e expansão das regiões com domínios diferentes durante o chaveamento das de 180° faz com que os domínios do tipo a possam superar a “barreira” formada pela parede de 180° e adentrar a região chaveada (3,5 V e 5,0 V na Figura 3.22 (a)). Porém, quando a varredura ocorre paralela a um tipo de domínio a , este não tem energia suficiente para superar a barreira da parede de 180° . Com isso, dependendo da direção de varredura e da voltagem aplicada, é possível obter regiões com nenhum domínio do tipo a , domínios do tipo a em uma das duas possíveis direções perpendiculares, ou os dois tipos de domínios do tipo a (Figura 3.22 (b)).

Figura 3.22 – Configurações de domínios obtidos em filmes finos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ da partir da aplicação de campo elétrico utilizando o AFM para (a) mesma direção de varredura e diferentes voltagens e (b) mesma voltagem e diferentes direções de varreduras.



Fonte: Adaptado de Feigl et al. (79)

Os resultados obtidos nos trabalhos das referências (78), (80) e (79) demonstraram a possibilidade do controle da posição, orientação e a criação/destruição de domínios (e paredes) utilizando a ponteira. É importante destacar que esse controle não muda as propriedades intrínsecas das paredes. Neste caso, poderíamos considerar os diferentes domínios e as paredes como “peças” que podem ser movidas, retiradas e recolocadas, porém, as propriedades destas “peças” continuam as mesmas. Por exemplo, a condutividade observada nas paredes de domínios por Balke et al. (78) e Feigl et al. (79) nas posições originais e nas novas posições das paredes foi a mesma, apenas o que foi controlado, neste caso, foi a posição do elemento mais condutivo (parede) na matriz não condutiva (domínio). Balke et al. por outro lado demonstraram que a partir do controle da posição e orientação das paredes, certas configurações diferentes, como junções de paredes em configuração similares a vórtices apresentaram condutividade elevada em relação à obtida nos domínios e nas paredes (81). Neste caso, a junção das paredes pode aumentar o número de portadores na região aumentando a condutividade.

3.4.3.2 Criação de paredes de domínios fortemente carregadas

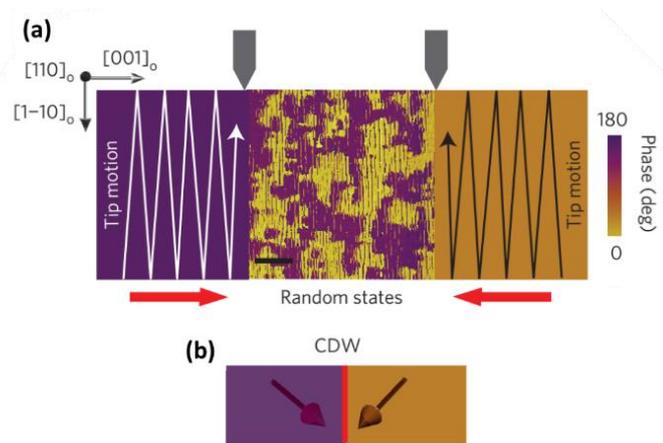
Os trabalhos discutidos acima demonstram o controle de paredes de domínios ferroelásticas ($\neq 180^\circ$) utilizando a ponteira do AFM. Nos trabalhos de Balke et al. (78) e Feigl et al. (79) as paredes de domínios podem ser consideradas nominalmente neutras, cuja configuração dos vetores de polarização passando pela parede é cabeça-na-cauda (*head-to-tail*) e, a condutividade tem origem nos desvios das paredes de sua posição eletricamente neutra (71° e 109° para o BFO romboédrico (78) e 90° para o PZT tetragonal (79)). Por outro lado, a formação e a estabilização de paredes fortemente carregadas nas configuração cabeça-cabeça (*head-to-head*) e cauda-cauda (*tail-to-tail*), é uma outra importante rota para a aplicação de condutividade em paredes de domínios em dispositivos nanoeletrônicos. Como discutido na seção 3.3, estes tipos de parede apresentam valores mais altos de condutividade quando comparados com paredes nominalmente neutras.

Vasudevan et al. (55) demonstraram a criação de uma configuração de domínios em forma de anel, na qual paredes de domínios de 180° nas configurações “*head-to-head*” e “*tail-to-tail*” foram estabilizadas em filmes finos de BFO crescidos sobre SRO/DSO. A configuração original de domínios dos filmes consistiu em domínios de 71° com diferentes orientações da polarização na direção do plano e orientação uniforme na direção fora do plano com vetor da polarização apontando para o substrato. Uma primeira polarização de regiões quadradas de alguns micrometros, com uma voltagem negativa aplicada na ponteira, não alterou a configuração de domínios, mas teve o efeito de dobrar o tamanho dos domínios (de 200 nm para 400 nm). Depois de selecionar uma região com algumas centenas de nanômetros dentro de um único domínio, a ponteira foi varrida com uma voltagem positiva aplicada, seguindo um trajeto em forma de uma circunferência. A estabilização desse anel deu origem a regiões com um contínuo de ângulos nas paredes em diferentes regiões, formando desde paredes neutras, até paredes com a configuração “*head-to-head*” e “*tail-to-tail*”. As medidas de mapas de corrente demonstraram que quanto mais carregadas às paredes, maior a condutividade das paredes.

Crassous et al. (56) realizaram a estabilização de paredes de domínios ferroelétricas “*head-to-head*” e “*tail-to-tail*” retas com comprimento de alguns micrometros em filmes finos de BFO sobre substratos de SRO/DSO. Diferentemente dos filmes de Vasudevan et al. (55), nas espessuras dos filmes de BFO e SRO utilizadas, apenas quatro das oito possíveis direções de polarização se estabilizam, duas apontando na direção do substrato e duas apontando para fora do substrato. Combinando a direção de varredura da ponteira com a aplicação de campo elétrico é possível criar regiões amplas com um único domínio, de modo que varrendo duas

regiões adjacentes em direções diferentes, dois domínios são formados com paredes nas configurações “*head-to-head*” (Figura 3.23).

Figura 3.23 – (a) Controle do chaveamento das estruturas de domínios orientadas aleatoriamente (centro) para as duas configurações mono-domínio representadas pelas cores violeta e amarelo e (b) parede de domínio carregada formada na junção dos domínios com diferentes polarizações.

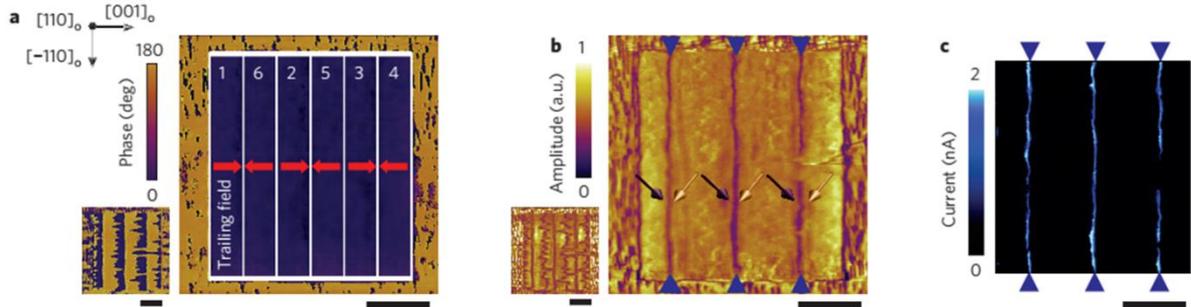


Fonte: Adaptado de Crassous et al. (56)

A estabilização destas paredes é possível devido à injeção de elétrons da ponteira durante a aplicação de campo elétrico que compensa as cargas ligadas existentes na parede. As paredes nas configurações “*tail-to-tail*”, que apresentam cargas ligadas de sinal oposto ao das paredes “*head-to-head*” não foram estabilizadas por elétrons e formaram um padrão em forma de ziguezague após a aplicação de campo elétrico (Figura 3.24 (a) e (b)). As paredes de domínios estabilizadas na configuração “*head-to-head*” apresentaram altos valores de corrente (Figura 3.24 (c)) e uma condutividade do tipo metálica.

É importante mencionar que os resultados obtidos por Vasudevan et al. (55) e Crassous et al. (56) são baseados em algumas condições. Primeiro, os filmes são crescidos numa orientação oblíqua (romboédrica orientada na direção [001]) que apresenta diferentes estados de polarização igualmente prováveis de se estabilizar com o campo elétrico fora-do-plano. Estes domínios têm diferentes componentes de polarização no plano, e, suas orientações fora-do-plano e no plano podem ser controladas, respectivamente, pela polaridade do campo elétrico e pela direção do movimento lateral na ponteira. Deste modo, a estabilização destes tipos de paredes fortemente carregadas utilizando a ponteira do AFM não é possível em um filme tetragonal orientado na direção [001], que apresenta um único estado de polarização estável na direção fora-do-plano, mas é possível em um filme tetragonal orientado na (111), que apresenta três estados de polarização igualmente prováveis (ver seção 3.1.2).

Figura 3.24 – Imagens de (a) fase de piezoresposta fora do plano (imagem maior) e no plano (imagem menor) de seis regiões orientadas utilizando a ponteira do AFM, (b) amplitude de piezoresposta fora do plano (imagem maior) e no plano (imagem menor) mostrando as paredes formadas após a aplicação de campo e (c) mapa de corrente da mesma região aplicando + 2,5V.



Fonte: Adaptado de Crassous et al. (56)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

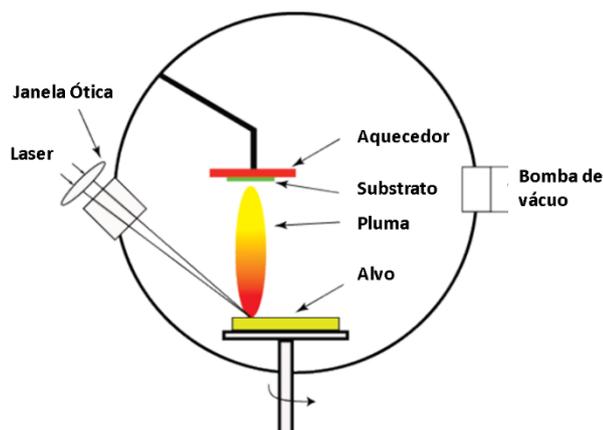
4.1 Técnicas de síntese e caracterização de filmes finos

4.1.1 Deposição por laser pulsado

A deposição por laser pulsado (PLD) é uma técnica de deposição física de filmes finos. A técnica consiste na utilização de um laser focado irradiando em pulsos de nanosegundos contra um alvo dentro de uma câmara de deposição. Em geral utiliza-se um laser excímero focado, no regime ultravioleta (por exemplo: KrF 248 nm, ArF 193 nm ou XeCl 308 nm). A incidência do laser sobre o alvo gera uma pluma de plasma removendo material pelo processo de ablação, o qual é depositado sobre um substrato. Por essa razão, essa técnica pode ser também chamada de ablação por laser pulsado (PLA). Um diagrama esquemático da técnica é apresentado na Figura 4.1.

Tipicamente durante a deposição o substrato é mantido a temperaturas elevadas de modo a promover a cristalização durante a deposição. Para isso, após um processo de evacuação ($\sim 10^{-8}$ Torr), um gás reativo é introduzido na câmara (O_2 para o caso de óxidos). Na PLD é possível controlar os parâmetros do laser como duração do pulso, energia e frequência (taxa de repetição), além de pressão de O_2 , distância alvo-substrato e temperatura do substrato.

Figura 4.1- Diagrama esquemático da técnica de deposição por laser pulsado.



Fonte: Adaptado de Mtebwa (82).

A deposição de filmes finos por PLD foi realizada no *Ceramics Laboratory* da *École polytechnique fédérale de Lausanne* (EPFL), em Lausanne, Suíça. O equipamento utilizado foi um PLD com laser de excímero KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$). O sistema permite a utilização de até 5 alvos independentes (porém, não simultaneamente) e o substrato pode ser aquecido a

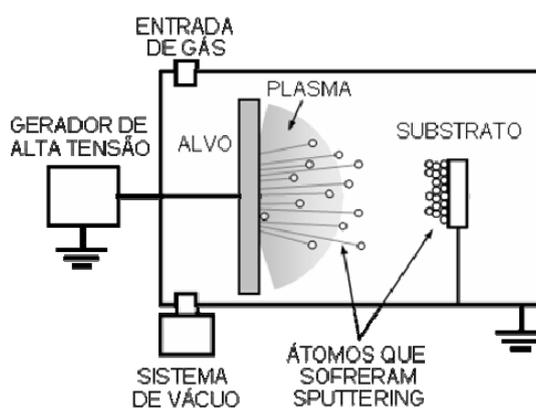
temperaturas de até 1000 °C. Maiores detalhes sobre a técnica podem ser obtidos em algumas teses do grupo (82–84).

4.1.2 Deposição por sputtering em rádio frequência

A técnica de sputtering em rádio frequência é uma técnica de deposição física de filmes finos. Esta consiste na utilização de um plasma de íons incidindo contra um alvo para a remoção de material. Após a evacuação ($10^{-6} - 10^{-8}$ Torr) um gás nobre⁵ utilizado para o processo de sputtering é injetado na câmara. Uma diferença de potencial ac em radiofrequência (tipicamente 13,56 MHz) é aplicada entre o alvo (colado em um suporte metálico) e o substrato (preso em um suporte metálico aterrado). A diferença de potencial acelera elétrons que colidem com os átomos do gás injetado na câmara, gerando íons. Estes íons são acelerados na direção do alvo e ao colidir removem átomos e moléculas que são depositados sobre o substrato. É possível também injetar na câmara, juntamente com gás para o sputtering, gases reativos, como por exemplo, O₂. Um diagrama esquemático da técnica é apresentado na Figura 4.2.

Na deposição por rf sputtering é possível controlar parâmetros como a potência da fonte de tensão, a razão entre os gases Ar/O₂ e a pressão na câmara (Ar+O₂), além da distância alvo-substrato e temperatura do substrato.

Figura 4.2 – Diagrama esquemático da técnica de deposição por sputtering em radiofrequência.



Fonte: Adaptado de Bastos (23).

Filmes finos foram depositados por sputtering em rádio frequência (rf sputtering) utilizando um equipamento modelo Hummer XII com uma geometria planar em que o substrato

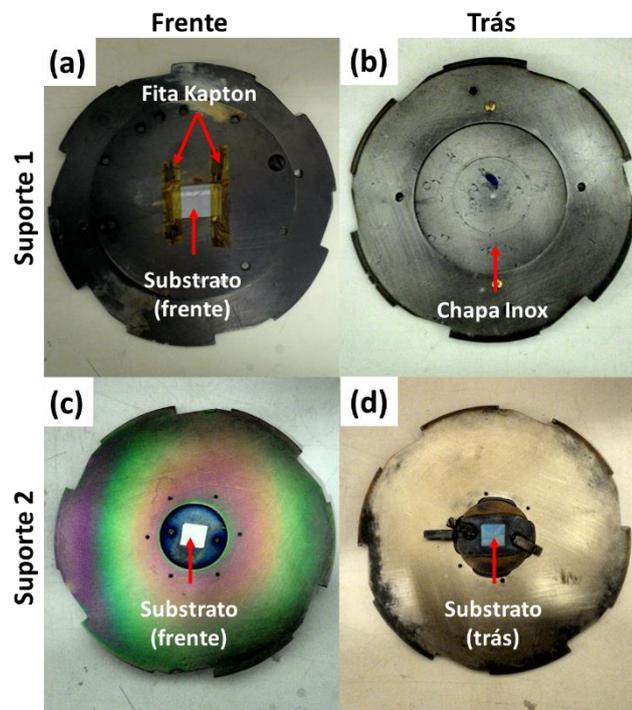
⁵ Por causa do preço, geralmente o gás utilizado é o Ar, embora gases como Kr e Xe, por exemplo, também possam ser utilizados.

fica posicionado na lateral do equipamento, preso em um porta amostra metálico (ver esquema na Figura 4.2).

Para atingir a pressão de base, o sputtering utiliza uma bomba mecânica para obtenção de vácuo primário (10^{-2} Torr) e uma bomba turbo para ultra alto vácuo (10^{-6} Torr). A pressão de base é medida utilizando um medidor de vácuo de filamento de tungstênio. A deposição dos filmes pode ser realizada em atmosfera pura de Ar ou com mistura de gases de Ar e O_2 . A pressão de deposição é medida utilizando um medidor de vácuo do tipo *Convectron*.

Dois porta-amostras foram utilizados neste trabalho. Ambos consistem em uma chapa de aço inox com 9 cm de diâmetro, com frisos para afixar dentro da câmara. No primeiro suporte (porta-amostra 1), a chapa é inteiriça e os substratos podem ser afixados utilizando fita Kapton ou colados com tinta prata (Figura 4.3 (a) e (b)). No segundo suporte (porta-amostra 2) a chapa tem um furo quadrado no centro, de modo que o substrato é posicionado com a parte da frente e de trás aparentes (Figura 4.3 (c) e (d)).

Figura 4.3 – Suportes de substratos utilizados para deposição de filmes finos. Imagens de (a) frente e (b) trás do suporte fechado (porta-amostra 1) e (c) frente e (d) trás do suporte aberto (porta-amostra 2).

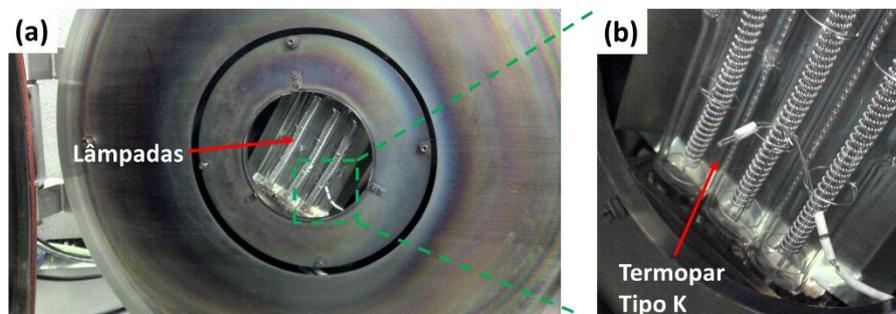


Fonte: Elaborada pelo autor

O sistema de aquecimento dos substratos consiste em três lâmpadas infravermelho localizadas na porta da câmara de deposição, atrás de onde o porta-amostra com os substratos são afixados (Figura 4.4 (a)). Um sistema eletrônico (*SPS Series Power Supply* da *Thermionics*

Northwest Inc.) controla a potência, utilizando um termopar tipo K para controle (Figura 4.4 (b)), encostado na parte de trás do porta-amostra (porta amostra 1) ou na parte de trás do substrato (porta-amostra 2). O aquecimento no substrato acontece por meio da irradiação da parte de trás do substrato e posterior condução pelo substrato até a parte da frente, de modo que a temperatura nas duas faces não é a mesma. Para conhecer a temperatura real do substrato, um segundo termopar (tipo K) foi posicionado encostado na frente do substrato. Como este termopar não pode permanecer na frente do substrato durante a deposição, a calibração das temperaturas foi realizada. Uma descrição completa do procedimento utilizado para calibração das temperaturas é apresentada no Apêndice 11.2.1.

Figura 4.4 – (a) sistema de aquecimento do rf sputtering localizado na porta da câmara de deposição, atrás de onde são afixados os substratos. (b) destaque mostrando o termopar de controle.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O rf sputtering utilizado possui dois canhões para alvos de até 2” que podem ser ligados simultaneamente e independentemente. Neste trabalho foram utilizados como alvos cerâmicos materiais óxidos já sintetizados com a estequiometria desejada para os filmes. As composições utilizadas foram: $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ (PZT 20-80) e $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,60}\text{Ti}_{0,40})\text{O}_3$ (PZT 60-40) previamente sinterizados no grupo. O PZT60-40 foi utilizado apenas na etapa de ajuste composicional e estrutural.

Antes de iniciar propriamente a deposição do filme nos substratos, uma deposição é feita em uma tampa metálica (*shutter*) que fica na frente dos canhões. Este processo chamado de *pré-sputtering* tem a função de eliminar a camada superficial do alvo, e estabilizar a taxa de deposição dos átomos, antes de depositar sobre os substratos.

Neste trabalho, os filmes finos foram depositados sobre substratos de silício platinizado Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si. Para análise composicional os filmes também foram depositados em substratos de Si(100) e Al₂O₃(10-10) (Corte M).

4.1.3 Caracterização composicional

Para a caracterização composicional dos filmes depositados por sputtering em rádio frequência foi utilizada a técnica de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX). O equipamento utilizado foi um EDX da Shimadzu, modelo 800HS, sensível a faixa dos elementos químicos desde o Na ao U. Pelas suas especificações, o equipamento pode ser utilizado para medidas em corpos volumétricos (bulk), pó, filmes finos e líquidos.

A espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX) é uma técnica utilizada para a caracterização da composição química dos materiais. A técnica é baseada na interação entre raios-X e os átomos da amostra, gerando excitação de elétrons e coletando os fótons emitidos (fluorescência) pela amostra. O número e a energia dos fótons caracterizam qualitativamente e quantitativamente os elementos químicos presentes na amostra. Além da fluorescência, outros espalhamentos podem ocorrer no processo, os quais em geral geram um background na medida.

Em filmes finos, a contagem de fótons é drasticamente reduzida devido ao menor volume de amostra analisado. Neste caso, o efeito de outros espalhamentos pode influenciar na interpretação correta da medida. Neste trabalho uma investigação metodológica da técnica foi realizada para filmes finos e descrita no Apêndice 11.2.2.

4.1.4 Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural dos filmes finos foi realizada por difratometria de raios-X na geometria $\Theta - 2\Theta$. O difratômetro utilizado foi um Shimadzu modelo XRD 6100. Os parâmetros utilizados foram, principalmente, varredura de 20° a 60° com passo de $0,02^\circ$ e taxa de $0,25^\circ/\text{min}$.

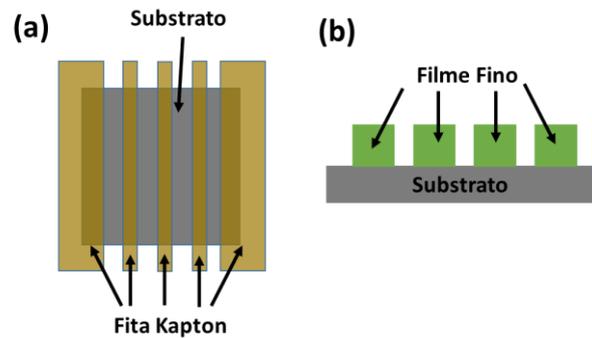
O difratômetro utilizado não é adaptado para filmes finos. Para análises mais precisas, algumas amostras foram enviadas para o Grupo de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos (USP - São Carlos). O difratômetro utilizado nestas medidas utiliza uma geometria própria para filmes finos, em que a incidência dos raios-X é feita a um ângulo fixo e a poucos graus da superfície da amostra, enquanto o detector varre a amostra. O equipamento utilizado foi uma unidade de raios-X da marca Rigaku Rotaflex, modelo RU200B, câmara Multipurpose, no sistema filmes finos. Os parâmetros utilizados foram varredura de 20° a 60° com passo de $0,02^\circ$ e ângulo de incidência de 2° . O modo de medida foi *step scan* com tempo de aquisição de 10 segundos por ponto. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

A análise estrutural também foi auxiliada por medidas de microscopia de piezoresposta (PFM), utilizando um AFM da Shimadzu (SPM 9600). Por ser capaz de distinguir regiões com e sem resposta piezoelétrica, esta análise apontava para as fases que estavam sendo formadas.

4.1.5 Determinação da Espessura e Caracterização Microestrutural

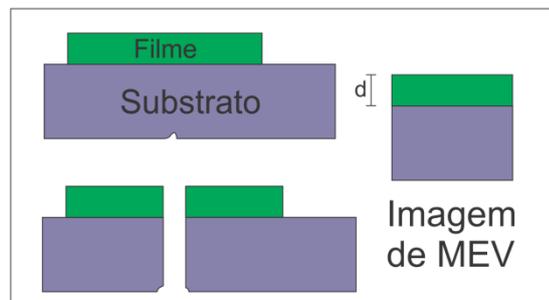
A espessura dos filmes foi estimada por dois métodos. O primeiro consistiu em depositar os filmes em um substrato coberto com faixas de fita Kapton, de modo a formar degraus dos filmes (Figura 4.5) e, medir a altura dos degraus utilizando um perfilômetro SurfTest da Mitutoyo com mesa niveladora. O segundo método consistiu em quebrar os filmes ao meio e visualizar sua seção transversal por microscopia eletrônica de varredura (MEV) conforme esquematizado na Figura 4.6. O MEV utilizado foi o FEI Magellan 400 L.

Figura 4.5 – Esquema de (a) montagem do substrato com as fitas para a formação de degraus na deposição e (b) filme fino após a deposição e após a retirada das fitas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.6 – Esquema de medidas de espessura em filmes finos por visualização da seção transversal utilizando a microscopia eletrônica de varredura.



Fonte: elaborada pelo autor.

A caracterização microestrutural por microscopia de força atômica foi realizada utilizando um microscópio de força atômica (AFM) da Shimadzu, modelo SPM 9600 no modo não-contato, capturando as imagens de topografia e da componente $\text{Cos}(\phi)$ da imagem de fase. No modo não-contato a ponteira opera vibrando perto da frequência de ressonância e o sinal obtido no fotodetector é comparado com o sinal de vibração da ponteira. A imagem de fase captura o atraso na fase, que está relacionado com diferentes propriedades da superfície. Além disso, o sinal de fase é mais sensível a variações na topografia, de modo que os detalhes em nanoescala se tornam mais visíveis. A ponteira utilizada para as medidas de topografia foi a PPP-NCHR da NANOSENSORS cujas características são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Parâmetros das ponteiras utilizadas nas medidas de AFM, PFM e c-AFM.

Ponteira	Constante de mola (N/m)	Frequência de Ressonância (kHz)
PPP-NCHR	10 - 130	204 - 497
PPP-EFM	1,8 - 3,2	69 - 83
PPP-Cont-Pt	0,13 - 0,22	13 - 15
CDT-CONTR	0,1 - 1,7	11 - 29

Fonte: elaborada pelo autor com especificações fornecidas nos produtos.

4.1.6 Caracterização da estrutura de domínios ferroelétricos e propriedades locais de domínios e paredes de domínios

As medidas de microscopia de força atômica (AFM), microscopia de piezoresposta (PFM) e microscopia de força atômica condutiva (c-AFM), foram realizadas utilizando um microscópio de força atômica da Shimadzu, modelo SPM 9600 com gerador de sinal e lock-in internos, câmera ambiental com sistema de vácuo e atmosfera de gases e um módulo de temperatura com aquecimento até 300 °C e resfriamento até -80 °C. As pontas de prova utilizadas para as medidas de PFM e c-AFM foram ponteiras de silício com cobertura metálica de PtIr₅ (PPP-EFM e PPP-Cont-Pt da NANOSENSORS) e ponteiras de diamante condutivo (CDT-CONTR da NANOSENSORS), cujas características são apresentadas na Tabela 4.1. As medidas de topografia foram obtidas simultaneamente com as medidas PFM e c-AFM.

As frequências de medida utilizados na microscopia de piezoresposta foram determinadas empiricamente a partir da melhor resolução obtida nas imagens, i.e., da maior

resposta do sinal de PFM. Para medidas fora da ressonância a frequência utilizada foi de 35 kHz, e para as medidas na ressonância, aproximadamente 70 – 90 kHz e 300 – 350 kHz, para as ponteiros PPP-Cont-Pt e PPP-EFM, respectivamente. As voltagens ac de prova aplicadas foram escolhidas levando em consideração a espessura das amostras, de forma a manter a voltagem sempre abaixo da voltagem coercitiva. Essa análise de certa forma é apenas qualitativa, devido à inhomogeneidade do campo elétrico gerado na ponteira. Em geral os valores se mantiveram entre 1 – 3 V_{pk} . O critério final foi o de utilizar sempre a menor voltagem que proporcionasse uma resposta discernível sem modificar a estrutura de domínios.

As voltagens aplicadas para o estudo de chaveamento (litografia ferroelétrica) e de piezohisterese foram aplicadas utilizando o próprio sistema do AFM, que possibilita aplicar uma tensão bias de ± 10 V na ponteira e ± 10 V no porta amostra, ou seja uma diferença de potencial na amostra de até 20 V. Quando necessária uma maior voltagem, foi utilizado um eletrômetro Keithley 617 que possui uma fonte de até ± 100 V.

As medidas de c-AFM foram obtidas, aplicando-se uma diferença de potencial entre o porta amostra e a ponteira, através do sistema do próprio AFM e medindo os valores de corrente das regiões varridas pela ponteira ou utilizando uma combinação do AFM com um eletrômetro (Keithley 617) externo. Uma descrição detalhada do sistema de medida utilizado é dada na seção 4.1.6.2

As medidas de I-V e I-t locais foram realizadas aplicando uma diferença de potencial utilizando o sistema de BIAS de uma ponte de impedância Agilent 4284A (± 40 V_{DC}) e realizando a leitura da corrente utilizando um eletrômetro Keithley 617. A interface com o computador foi realizada utilizando cabos GPIB e o software VEE7. Para as medidas, a ponteira foi posicionada na região desejada varrendo uma linha de 1 nm de comprimento.

4.1.6.1 Análise das Imagens de Piezoresposta

Nas análises realizadas neste trabalho por microscopia de piezoresposta, foram gravadas as imagens contendo os sinais de amplitude (R), fase (θ) e $X = A \cos(\theta)$. O principal sinal considerado e exibido em todos os resultados foi o $X = A \cos(\theta)$. Como discutido na seção 3.2.2, o sinal X contém toda a informação do efeito piezoeletrico. Em algumas imagens, os sinais de R e θ também foram exibidos especificamente nesses casos, por auxiliarem na visualização e análise dos resultados. As imagens de piezoresposta em que não há indicação específica sobre o sinal gravado, correspondem às imagens do sinal $X = A \cos(\theta)$.

A microhaste do AFM não possui a mesma sensibilidade para medidas fora do plano e no plano, ou seja, a menos que uma calibração prévia seja realizada, as intensidades de piezoresposta vertical e horizontal não podem ser comparadas quantitativamente. É possível, porém, comparar as duas respostas no plano, uma vez que ambas são feitas nas mesmas condições da microhaste. Uma aproximação que também pode ser feita, e que pode ajudar na interpretação dos resultados, é a normalização da intensidade de piezoresposta em cada imagem, pelo maior e menor sinal apresentados. Esta aproximação considera que os máximos valores de piezoresposta de uma imagem, tanto positivos como negativos, correspondem aos domínios com a maior componente da polarização na direção de medida, por exemplo, o máximo valor de piezoresposta fora do plano, correspondente ao domínio mais próximo de um domínio do tipo *c*.

Ao analisar as imagens de piezoresposta, algumas considerações teóricas e práticas podem ser levadas em conta para o entendimento da estrutura de domínios e paredes de domínios.

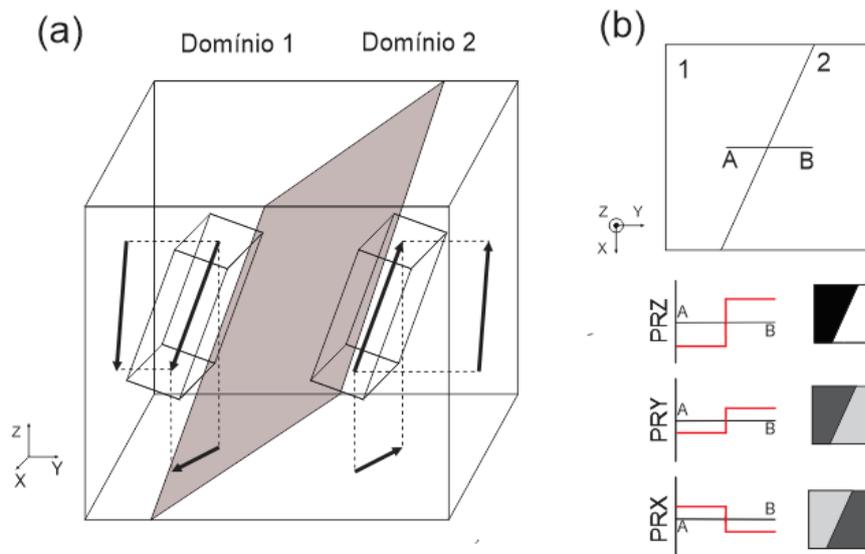
A primeira consideração se remete às propriedades cristalográficas dos materiais investigados. Quando investigamos monocristais ou filmes finos epitaxiais, estes apresentam a mesma orientação cristalográfica em toda a amostra. Por exemplo, ao investigar um filme fino ferroelétrico tetragonal orientado na direção [001], sabemos previamente que as únicas direções da polarização possíveis são as da família $\langle 100 \rangle$. Deste modo, na PFM, os domínios do tipo *c* irão apresentar unicamente piezoresposta vertical, enquanto os domínios do tipo *a* irão apresentar unicamente piezoresposta na direção horizontal. Levando em consideração os efeitos de *buckling*, que podem causar ambiguidade no sinal vertical quando a polarização dos domínios está orientada paralela a direção longitudinal da microhaste (ver discussão na seção 3.2.1), é possível resolver sem grandes dificuldades a estrutura de domínios destas classes de materiais.

No caso de materiais como cerâmicas e filmes finos policristalinos, a direção da polarização em relação a superfície analisada não é necessariamente uma direção cristalográfica bem definida e nem é a mesma no material todo. Esta aleatoriedade torna a investigação nestes tipos de materiais bem mais complicada do que em materiais monocristalinos. De um modo geral, a polarização em um domínio orientado aleatoriamente terá componentes nas três dimensões, gerando contribuições nas três direções de piezoresposta. Para resolver a estrutura de domínios nestes materiais, algumas “regras” podem ser aplicadas. Estas relacionam aspectos da cristalografia destes materiais e da contribuição da polarização aos sinais observados. Estas “regras” também são válidas para materiais monocristalinos.

A Figura 4.7 apresenta dois domínios ferroelétricos separados por uma parede de 180° , orientados aleatoriamente em relação à superfície analisada. Todas as componentes da piezoresposta apresentam uma inversão ao atravessar a parede de domínios. Esse é um aspecto experimental importante: nas paredes de 180° , independente da orientação, a relação $PR(A) = -PR(B)$ é sempre obrigatória para a piezoresposta nas três direções. Para o caso de uma parede de domínios em que a relação $PR(A) = -PR(B)$ não seja válida, argumentos de simetria já poderiam ser suficientes para concluir que a parede visualizada é de 90° em um material tetragonal, ou de 71° ou 109° em uma material romboédrico, por exemplo.

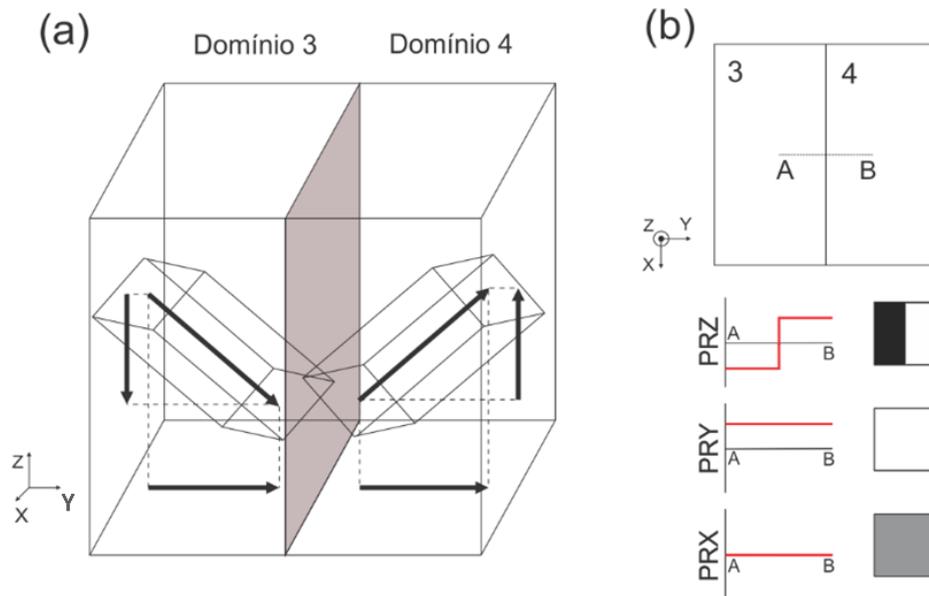
É possível, porém, observar elementos nas imagens e no perfil de PFM que também indiquem que a parede observada é de 90° . Suponha dois domínios separados por uma parede de 90° , conforme esquematizado na Figura 4.8. O perfil de piezoresposta que observaríamos nesse caso consistiria em uma inversão da resposta em PRZ, enquanto o sinal de PRY se manteria constante. Outro exemplo, em que é possível identificar uma parede de 90° é o de um domínio com uma alta resposta PRZ, e nenhuma (ou quase nenhuma) resposta no plano (PRX, PRY), adjacente a um domínio com alta resposta no plano e nenhuma (ou quase nenhuma) resposta vertical.

Figura 4.7 – (a) Esquema de visualização de paredes de 180° orientadas aleatoriamente em relação ao sistema de referência do laboratório (a parede é representada pelo retângulo cinza) e (b) são as imagens de piezoresposta vertical e horizontais obtidas para a superfície perpendicular ao eixo Z.



Fonte: elaborada pelo autor.

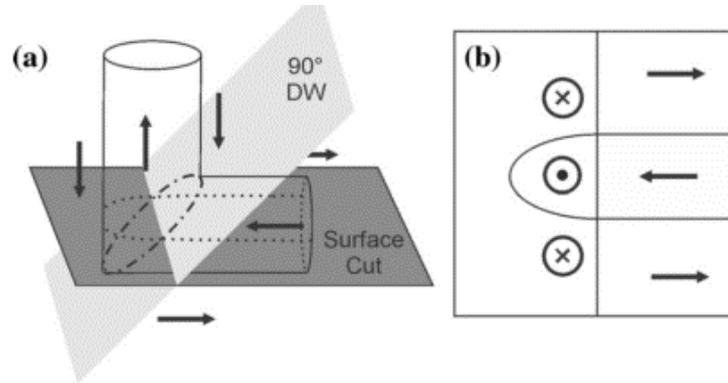
Figura 4.8 – (a) Esquema de visualização de paredes de 90° orientadas aleatoriamente em relação ao sistema de referência do laboratório (a parede é representada pelo retângulo cinza) e (b) são as imagens de piezoresposta vertical e horizontais obtidas para a superfície perpendicular ao eixo Z.



Fonte: elaborada pelo autor.

Um aspecto muito importante a se considerar para a resolução da estrutura de domínios é o formato dos domínios e das paredes de domínios. Por considerações eletrostáticas e mecânicas, as paredes de domínios de 90° eletricamente neutras, em ferroelétricos tetragonais, devem ser planos retos. O mesmo vale para outros tipos de paredes que não de 180° , como por exemplo de 71° e 109° em romboédricos. Por outro lado, as paredes de 180° , dependendo da direção com que são observadas, podem ser retas ou curvadas. A Figura 4.9 exemplifica esta regra. Supondo uma estrutura de domínios contendo uma combinação de paredes de 180° e 90° , que podem ser observadas na superfície analisada por PFM indicada pelo corte em cinza escuro. No padrão observado pela piezoresposta, enquanto a parede de 90° aparece como uma linha reta, a parede de 180° aparece curvada, quando separando os domínios com polarização forado-plano e, reta, quando separando os domínios com polarização no-plano. As paredes de 180° eletricamente neutras, são paralelas à direção de polarização dos domínios e, portanto, não apresentam restrição (eletrostática) quanto à forma, apenas nesta direção. Isto é o mesmo que dizer que os domínios (separados por paredes de 180°) tem um formato cilíndrico e que a base deste cilindro pode ter qualquer formato irregular (não necessariamente um círculo).

Figura 4.9 – Observando domínios com polarização fora-do-plano e no-plano. (a) representação esquemática de uma estrutura de domínios com paredes de 180° e 90°, na qual as flechas representam o vetor polarização. Em cinza claro está representado o plano da parede de domínios de 90° e em cinza escuro o plano da superfície analisada cuja imagem de piezoresposta é esquematizada em (b).

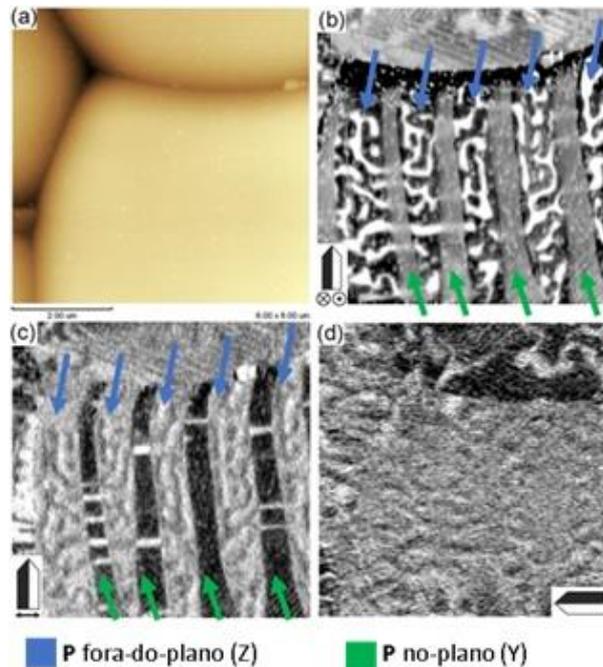


Fonte: elaborada pelo autor (24).

Este exemplo de estrutura foi observado em nossos trabalhos com uma cerâmica de $(\text{Pb}_{0,79}\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$ (Figura 4.10). Aqui podemos observar faixas que apresentam maior resposta piezoelétrica na direção fora-do-plano (indicadas pelas setas azuis) e faixas que apresentam maior resposta piezoelétrica na direção no-plano (indicada pelas setas verdes). Estas faixas são separadas por paredes de 90° e podemos observar que são linhas retas (a menos da curvatura própria do grão). As paredes de 180°, por outro lado, que dentro de cada faixa separam as regiões claras e escuras, quando separando domínios com polarização na direção fora do plano apresentam um formato irregular (Figura 4.10 (b)) e, quando separando domínios com polarização na direção no-plano, apresentam formato de linhas retas (Figura 4.10 (c)). O fato de a piezoresposta ser praticamente nula na direção perpendicular às paredes de domínios de 180° (Figura 4.10 (d)) atesta que as paredes de domínios de 180° são paralelas à direção de polarização.

Nas imagens observadas na Figura 4.10, independentemente da direção da polarização, as paredes de 180° sempre apresentaram uma inversão na piezoresposta em todas as direções, corroborando com a regra $\text{PR}(\text{A}) = -\text{PR}(\text{B})$ apresentada mais acima.

Figura 4.10 – (a) Topografia e imagens de piezoresposta (b) PRZ, (c) PRY e (d) PRX, para uma cerâmica transparente de $(\text{Pb}_{0,79},\text{La}_{0,21})\text{TiO}_3$, exibindo paredes de domínios de 180° em domínios mais orientados em Z e domínios mais orientados no plano XY.



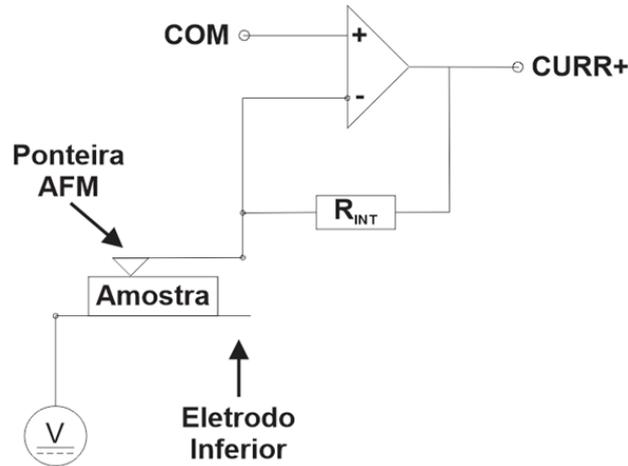
Fonte: elaborada pelo autor. Adaptada de (24; 26).

4.1.6.2 Análise da resolução de medidas de corrente elétrica utilizando o AFM

Para a investigação de condutividade em domínios e paredes de domínios ferroelétricos, faz-se necessário a utilização de uma técnica capaz de medir valores de corrente elétrica da ordem de μA . Para testar a sensibilidade da técnica, escolhemos um filme fino de PZT 20-80 com eletrodos inferior e superior de Pt e comparamos os resultados de medidas I-V obtidos utilizando o AFM com os resultados em uma montagem convencional utilizando um eletrômetro (modelo Keithley 617).

Duas montagens para medida de corrente com o AFM foram analisadas. A primeira montagem, consistiu em utilizar o *tip holder* próprio do modo c-AFM de fabricação da Shimadzu. Dentro deste *tip holder*, a ponteira metálica está conectada em série com um resistor R_{INT} de $100 \text{ M}\Omega$. Um amplificador operacional, configurado como conversor corrente-tensão, monitora a corrente, conforme o diagrama apresentado na Figura 4.11. A voltagem é aplicada no eletrodo inferior da amostra. Neste modo, o sinal obtido na saída do modo corrente (CURR+) é uma voltagem, enviada para a unidade central do AFM e convertida pelo software para corrente. O fator de conversão é de 1×10^8 . Para analisar esta configuração, introduzimos o eletrômetro, na saída CURR+ do AFM operando no modo para medidas de voltagem.

Figura 4.11 – Diagrama de blocos do *tip holder* próprio do modo c-AFM (Shimadzu). A ponteira está em série com um resistor R_{INT} de 100 M Ω e conectada a um amplificador operacional, configurado como conversor corrente-tensão. A voltagem é aplicada no eletrodo inferior. O sinal obtido na saída CURR+ do AFM é em Volts e a taxa de conversão para corrente é 1×10^8 .



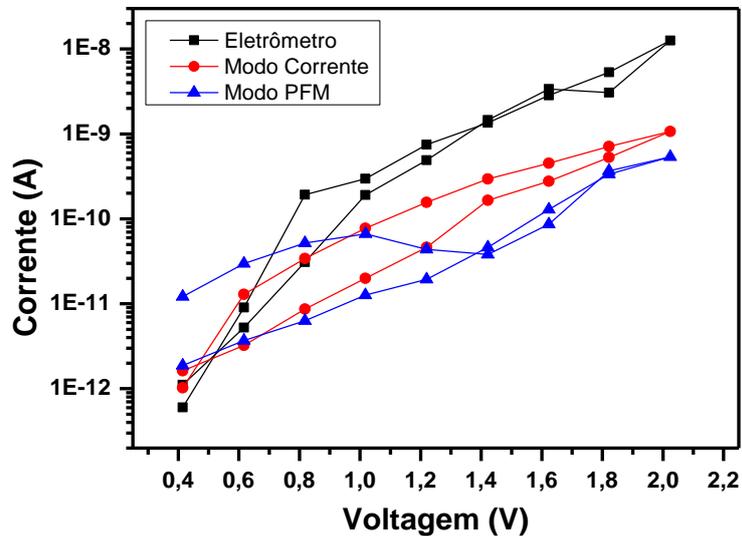
Fonte: Elaborada pelo autor

A segunda montagem do AFM consistiu em utilizar o *tip holder* próprio do modo elétrico (o mesmo utilizado para as medidas de PFM). Neste caso, a voltagem é aplicada no eletrodo inferior da amostra e a corrente que passa pela amostra segue da ponteira até a saída do modo PFM onde o eletrômetro é introduzido. Neste caso, o sinal obtido é de corrente. A vantagem principal desta montagem é que não é necessária a troca da ponteira para realizar medidas de piezoresposta, o que evita as dificuldades de posicionar uma nova ponteira sobre a mesma região para comparar a estrutura de domínios com o sinal de corrente, além de ser possível observar alterações na estrutura de domínios após os testes de corrente.

Para os testes de resolução, a ponteira do AFM foi posicionada sobre um eletrodo do filme de PZT e colocada para varrer uma região de poucos nanômetros (quase-estático). A Figura 4.12 apresenta os resultados obtidos para a medida convencional utilizando apenas o eletrômetro e as configurações do AFM com o eletrômetro utilizando o *tip holder* do modo corrente e do modo elétrico. A medida do modo corrente obtida em Volts foi dividida por 1×10^8 .

Quantitativamente a corrente medida pela técnica convencional é muito superior à medida pelas montagens do AFM, o que pode estar relacionado, com o desgaste da ponteira, uma vez que o filme metálico que cobre a ponteira tem espessura de poucos nanômetros ou com a formação de um filme de água e outros materiais orgânicos adsorvidos na ponteira ou na amostra, uma vez que as medidas foram realizadas sem nenhum tratamento especial e em atmosfera ambiente.

Figura 4.12 – Comparação entre medidas de I-V em um eletrodo de um filme fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ utilizando uma técnica convencional e duas configurações com o AFM e um eletrômetro. A medida feita utilizando o modo corrente foi calculada utilizando o resistor de referência ($100\text{ M}\Omega$) e à medida utilizando o modo PFM foi subtraído o offset (187 pA).

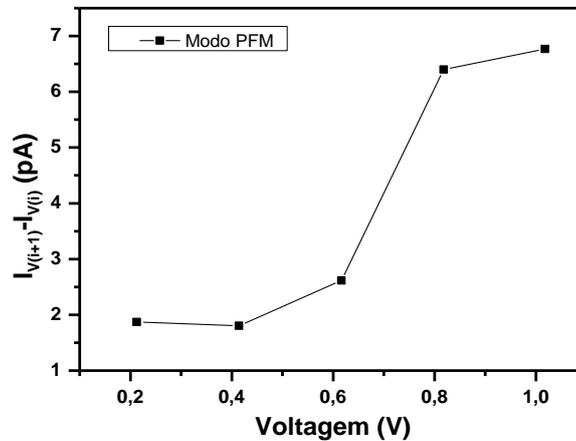


Fonte: Elaborada pelo autor

A medida realizada no modo PFM apresentou um offset da ordem de 100 pA . Na Figura 4.12, para comparação, foi subtraído às curvas, o valor de corrente referente à aplicação de $0,2\text{ V}$, isto é, em torno de 1 pA para a medida apenas com o eletrômetro e para o modo corrente, e em torno de 187 pA para o modo PFM. Este offset observado é um parâmetro instrumental e pode estar relacionado com correntes de fuga introduzidos no caminho percorrido da ponteira até a saída do modo PFM e depende da escala de medida utilizada no eletrômetro.

Embora para as medidas no modo PFM o valor de offset seja relativamente alto, podemos observar pela Figura 4.13 que ainda assim é possível medir variações de pA , que seria a ordem das variações observadas entre correntes em domínios e parede de domínio. Estes resultados comprovam a sensibilidade da nossa técnica para medidas de condutividade em paredes de domínios ferroelétricos.

Figura 4.13 – Cálculo da diferença entre a corrente obtida para dois valores de voltagem subsequentes aplicados em uma medida I-V utilizando a configuração do modo PFM em um eletrodo de um filme fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$. $V(i+1)$ corresponde ao valor de voltagem $V(i)$ mais o passo utilizado no experimento (0,2 V).



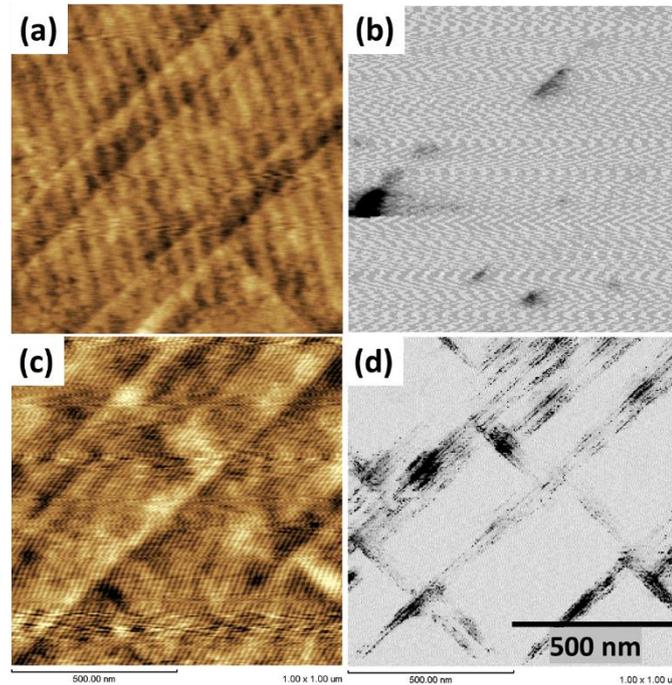
Fonte: Elaborada pelo autor

4.1.6.3 Otimização das condições de medida de corrente elétrica em paredes de domínios ferroelétricos.

Durante a investigação da condutividade elétrica em domínios e paredes de domínios, foram realizados alguns testes para a obtenção de imagens de c-AFM com melhor qualidade. Parâmetros, como velocidade de medida, força aplicada entre ponteira e amostra, escala do eletrômetro e atmosfera da medida (ar ou vácuo), foram investigados. Para estes testes foi utilizada a amostra de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$ epitaxial.

Primeiramente, utilizando o *tip holder* da Shimadzu próprio para medidas do modo de corrente, analisamos as medidas realizadas em diferentes condições atmosféricas, isto é, ar e vácuo. As Figuras 4.14 (a) e (b) apresentam os mapas de topografia e corrente obtidos em ar e as Figuras 4.14 (c) e (d) apresentam os mapas de topografia e corrente obtidos em vácuo. Ambas as medidas foram realizadas com os outros parâmetros sob a mesma condição. A melhora de resolução obtida nas medidas de corrente realizadas em vácuo é evidente. Este resultado se deve principalmente à remoção (parcial) de água e outros materiais orgânicos da ponteira e da superfície dos filmes na condição de vácuo. Outros autores também reportaram medidas mais precisas de c-AFM em vácuo para diversos tipos de materiais (85; 86). Considerando o resultado observado na Figura 4.14 todas as outras análises foram realizadas apenas em atmosfera de vácuo.

Figura 4.14 – Imagens de (a) e (c) topografia e (b) de (d) mapas e corrente obtidas em medidas de condutividade local em filmes finos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$ realizadas em (a) e (b) atmosfera ambiente e (c) e (d) vácuo.

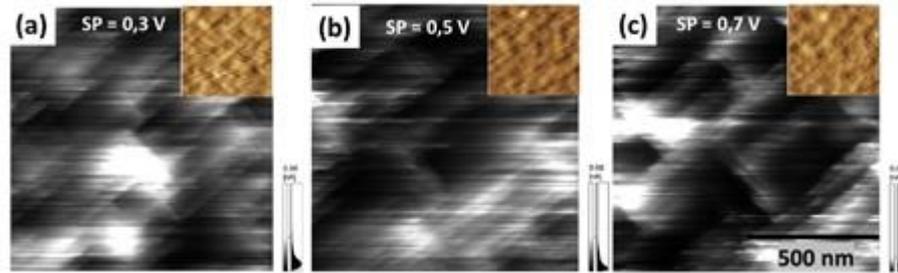


Fonte: Elaborada pelo autor.

Utilizando o *tip holder* do modo de medidas elétricas (PFM), foram investigados os parâmetros: força aplicada entre ponteira e amostrada, velocidade de medida e escala do eletrômetro. Neste modo, a corrente é medida utilizando o eletrômetro conectado à saída CL BIAS, e o sinal medido é reinjetado no AFM pela entrada auxiliar. A Figura 4.15 apresenta medidas consecutivas de uma mesma região alterando a força entre a ponteira e a amostra. No intervalo de 0,3 V a 0,7 V de *setpoint* no fotodetector, nenhuma diferença significativa foi observada para esta amostra. A amostra utilizada tem rugosidade muito baixa ($R_a < 0,3$ nm), este parâmetro pode ter influência mais significativa em amostras mais rugosas, devido a uma possível mudança da área de contato entre a ponteira e a amostra durante a medida (85).

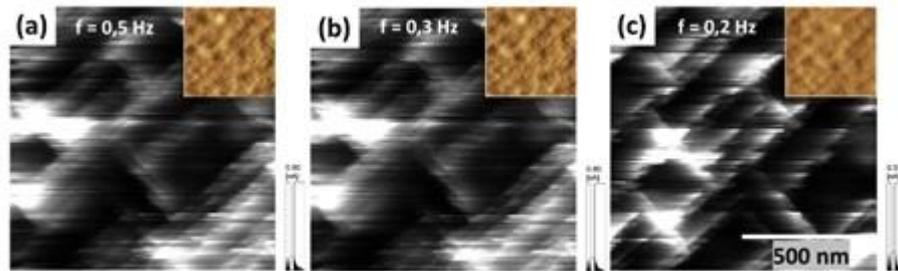
A Figura 4.16 apresenta três medidas consecutivas utilizando diferentes velocidades de medidas. Podemos observar que as medidas mais lentas apresentaram maior detalhe no mapa de corrente. Considerando uma resolução de 256 x 256 linhas, uma medida a 0,5 Hz leva em torno de 8,5 min enquanto uma medida a 0,2 Hz leva mais de 20 min para ser realizada.

Figura 4.15 – Imagens de mapas de corrente obtidas em medidas de condutividade local em filmes finos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$ aplicando três valores de força entre a ponteira e a amostra. *Setpoint* de (a) 0,3 V, (b) 0,5 V e (c) 0,7 V. Em cada imagem o *inset* apresenta a imagem de topografia da região medida.



Fonte: Elaborada pelo autor.

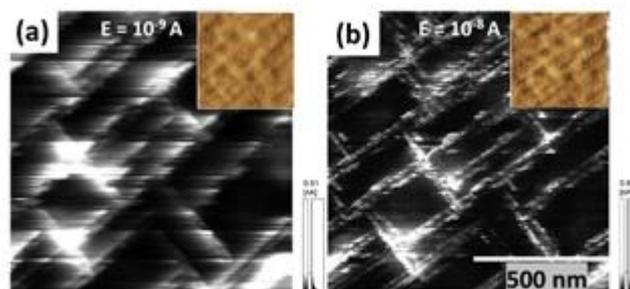
Figura 4.16 - Imagens de mapas de corrente obtidas em medidas de condutividade local em filmes finos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$ em três velocidades diferentes. O parâmetro de medida é a frequência com que a ponteira realiza o traço e o retraço de uma linha: (a) 0,5 Hz, (b) 0,3 Hz e (c) 0,1 Hz. Em cada imagem o *inset* apresenta a imagem de topografia da região medida.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Finalmente, a Figura 4.17 apresenta as medidas consecutivas utilizando diferentes escalas no eletrômetro. A alteração do parâmetro de escala de 10^{-9} A para 10^{-8} A foi sem dúvida o parâmetro mais significativo. As medidas obtidas com uma escala muito sensível apresentam um tipo de artefato que corresponde a um decaimento lento da corrente no eletrômetro, levando à formação de uma cauda no mapa de corrente obtido no AFM. Por esta razão também as medidas com menores velocidades de medida apresentaram melhor resolução (Figura 4.16). A análise das imagens de traço e retraço mostra que a cauda segue a direção de varredura da ponteira. A escala de 10^{-8} A foi encontrada como ideal para as medidas, tendo sensibilidade para diferenciar valores de corrente de alguns pA sem apresentar o artefato observado em escalas mais sensíveis. Com esta escala, as imagens de traço e retraço se sobrepõem corretamente.

Figura 4.17 - Imagens de mapas de corrente obtidas em medidas de condutividade local em filmes finos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$ utilizando duas escalas diferentes no eletrômetro. Escalas de (a) 10^{-9} A e (b) 10^{-8} A. Em cada imagem o *inset* apresenta a imagem de topografia da região medida.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O parâmetro de escala do eletrômetro mostrou-se o mais importante para as medidas de corrente elétrica utilizando o *tip holder* do modo elétrico. Com este valor de escala, medidas mais rápidas (0,5 – 0,7 Hz) apresentaram boa resolução e puderam ser utilizadas. Este resultado demonstrou a viabilidade de usar este *tip holder* para as medidas de corrente elétrica, se valendo da vantagem de poder realizar medidas de piezoresposta sem necessitar trocar o suporte e a ponteira.

4.1.6.4 Protocolo para a investigação de condutividade em paredes de domínios

O protocolo utilizado para a investigação da condutividade em domínios e paredes de domínios, consistiu em realizar medidas alternadas de mapas de piezoresposta e mapas de corrente elétrica, de modo a verificar a estrutura de domínios, antes e após a aplicação do campo elétrico utilizado para as medidas de corrente. A investigação das estruturas originais deve ser realizada com valores de campo elétrico que não gerem modificação desta estrutura. As possibilidades de manipulação das estruturas de domínios com aplicação de campo elétrico na ponteira pode ser realizada medindo a corrente, aplicando valores de voltagem acima da voltagem coercitiva, ou reorientando a estrutura e medindo a condutividade da nova estrutura criada com voltagens abaixo da coercitiva. As medidas de corrente por tensão e corrente por tempo foram realizadas com a ponteira operando em condição quase-estática (varredura de uma linha com 1 nm de comprimento) sobre diferentes domínios e paredes de domínios. Todas as medidas foram realizadas em vácuo, por terem apresentados os melhores resultados de resolução espacial.

4.2 Síntese de filmes finos epitaxiais de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ por técnica de deposição por laser pulsado

Na síntese de filmes finos por deposição por laser pulsado os filmes são depositados com o substrato em altas temperaturas, de modo que a cristalização dos filmes finos acontece durante a deposição (*in situ*). Durante o crescimento dos filmes, o descasamento entre os parâmetros de rede do substrato e dos filmes $f = \frac{a_S - a_F}{a_F}$, em que a_S é o parâmetro de rede do substrato e a_F o parâmetro de rede do filme, é um importante parâmetro para a obtenção de um crescimento coerente. O *strain* gerado no filme crescido pode resultar na formação de defeitos como discordâncias, além de influenciar na estrutura de domínios final dos filmes.

O material depositado por PLD neste trabalho, o $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ (PZT10-90), tem à temperatura ambiente, parâmetros de rede da cela tetragonal $a = 3,914 \text{ \AA}$ e $c = 4,138 \text{ \AA}$, e na temperatura de deposição, parâmetro de rede da cela cúbica $a = 4,009 \text{ \AA}$ (44).

4.2.1 Preparação dos substratos

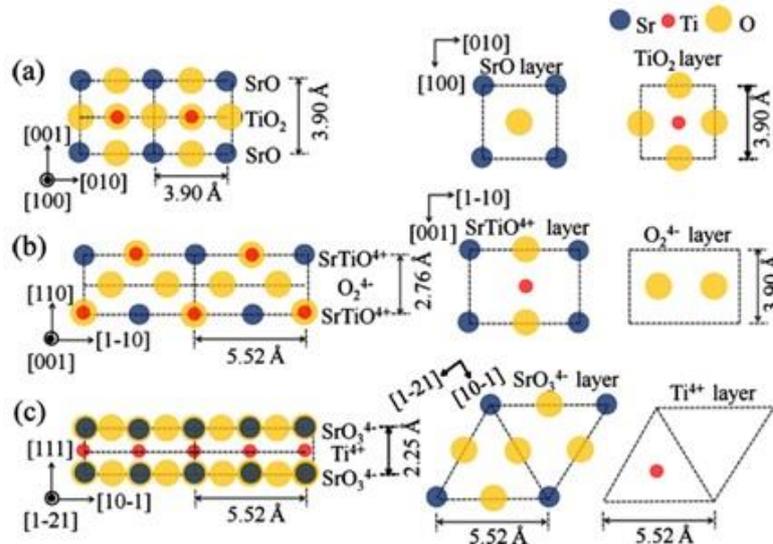
Para a deposição dos filmes finos de PZT10-90 utilizando a técnica de deposição por laser pulsado, foram utilizados substratos óxidos monocristalinos de SrTiO_3 (STO) e DyScO_3 (DSO), da empresa CrysTec GmbH (Alemanha), com dimensões de $5 \times 5 \times 0,5 \text{ mm}^3$ e baixo ângulo de *misct* ($\theta < 0,1^\circ$). Na preparação dos substratos foram utilizados métodos já desenvolvidos à base de tratamentos químicos e térmicos para a obtenção de uma superfície com terminação atômica (87–90). A preparação correta da superfície de substratos óxidos tem importantes implicações no filme final obtido. No Apêndice 11.1.2 apresentamos uma revisão sobre este assunto. As características e o procedimento adotados para a preparação de cada substrato são descritos a seguir. O PZT10-90 também foi depositado em substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. As características deste substrato estão descritas na seção 4.3.1.

4.2.1.1 Titanato de Estrôncio (SrTiO_3)

O STO possui uma estrutura cúbica com parâmetro de rede $a = 3,905 \text{ \AA}$. Neste estudo foram utilizados substratos com superfícies orientadas na direção [100] que consiste em camadas neutras de SrO e TiO_2 alternadas (Figura 4.18).

Utilizando os tratamentos químicos e térmicos adequados, é possível obter superfícies planas em nível atômico, com terminação de TiO_2 para a orientação [100].

Figura 4.18 – Estrutura atômica do SrTiO_3 nas direções (a) [100], (b) [110] e (c) [111].



Fonte: Adaptado de (90).

Para a preparação dos substratos de STO foi utilizado o seguinte procedimento:

1. Limpeza com papel de limpar lentes e álcool isopropílico
2. Limpeza em água deionizada no ultrassom por 30 min
3. Mergulho em béquer com ácido fluorídrico por 15 s seguido por
4. Mergulho seguido em três béqueres com água deionizada e um béquer com álcool isopropílico
5. Repete 1
6. Aquecimento a 925 °C por 1 hora
7. Repete 1

4.2.1.2 Escandato de Disprósio (DyScO_3)

O DSO possui uma estrutura ortorrômbica com $a = 5,54 \text{ \AA}$, $b = 5,71 \text{ \AA}$ e $c = 7,89 \text{ \AA}$. O corte utilizado foi o (110) que propicia parâmetros de rede na superfície $a_{PC1} = 3,9505 \text{ \AA}$ e $a_{PC2} = 3,9468 \text{ \AA}$. Para a preparação dos substratos de DSO foi utilizado o seguinte procedimento:

1. Limpeza com papel de limpar lentes e álcool isopropílico
2. Aquecimento a 1000 °C por 5,5 horas
3. Repete 1
4. Mergulho em béquer com ácido fluorídrico por 15 s seguido por
5. Mergulho seguido em três béqueres com água deionizada e um béquer com álcool isopropílico
6. Repete 1
7. Mergulho em béquer com 12Mol NaOH por 60 min seguido por
8. Mergulho em béquer com 1Mol NaOH por 30 min seguido por
9. Mergulho seguido em três béqueres com água deionizada e um béquer com álcool isopropílico
10. Repete 1

4.2.2 Parâmetros utilizados na deposição por laser pulsado

Os filmes finos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ foram preparados no *Ceramics Laboratory* da *École polytechnique fédérale de Lausanne* (EPFL), em Lausanne, Suíça, utilizando um equipamento de PLD com laser de excímero KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$) em atmosfera pura de O_2 . O alvo utilizado foi uma cerâmica de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ com 10 % de excesso de PbO . Anteriormente à deposição do filme foi depositado uma camada de SrRuO_3 , utilizado como eletrodo inferior. Os parâmetros de deposição utilizados são dados pela Tabela 4.2. Após a deposição a pressão de O_2 foi elevada a 750 mTorr (1 mBar) e os filmes foram resfriados nessa pressão à taxa de $10^\circ/\text{min}$ até a temperatura ambiente.

Tabela 4.2 – Parâmetros de deposição utilizados na deposição por laser pulsado para o eletrodo de SrRuO_3 e o filme de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ sobre substrato de SrTiO_3 e DyScO_3 .

Parâmetros	SrRuO_3	PZT (STO)	PZT (DSO)
Temperatura	625 °C	565 °C	575 °C
Pressão	112,5 mTorr (0,15 mBar)	187,5 mTorr (0,25 mBar)	187,5 mTorr (0,25 mBar)
Taxa de crescimento	1 nm/min	2 nm/min	2 nm/min
Frequência de pulso	5 Hz	3 Hz	3 Hz
Fluência	1J/cm ²	1J/cm ²	1J/cm ²
Distância alvo-substrato	65 mm	50 mm	50 mm

Fonte: Elaborada pelo autor

4.3 Síntese de filmes finos de $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ policristalinos por rf sputtering em substrato de $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}(111)$

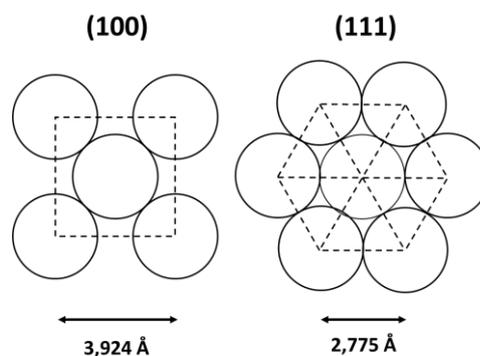
Para a síntese de filmes finos de $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ por rf sputtering, diferentemente dos filmes crescidos por PLD, os filmes foram depositados com o substrato a temperatura ambiente (ou relativamente baixa, $\sim 150^\circ\text{C}$), e cristalizados posteriormente utilizando tratamentos térmicos rápidos. O substrato utilizado para as deposições foi o $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Um estudo detalhado da otimização composicional, estrutural e microestrutural foi realizado. Nesta seção, será apresentado um resumo dos principais resultados que culminaram na metodologia escolhida para a síntese de filmes finos por rf sputtering. Durante este estudo uma revisão bibliográfica sobre a síntese do PZT por rf sputtering também foi realizada. Um resumo desta revisão se encontra no Apêndice 11.1.3.

4.3.1 Análise do Substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$

O substrato utilizado neste estudo, $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ da empresa MTI Inc., consiste em uma base de Si monocristalino, uma camada de SiO_2 oxidada termicamente (300 nm), uma camada de adesão de TiO_2 (20 nm) e finalmente uma camada de Pt orientada na direção (111). A camada de Pt atua como o eletrodo inferior. Estes tipos de substratos chamados de silício platinizado utilizam uma camada fina de TiO_2 ou Ti entre o SiO_2 e a Pt pelo fato da platina não ter uma boa aderência com o silício.

A platina é um metal com estrutura cristalina cúbica de face centrada (fcc, da sigla em inglês) que tem semelhança com a estrutura perovskita. Os parâmetros de rede na face (100) e (111) são $3,924 \text{ \AA}$ e $2,775 \text{ \AA}$ respectivamente (Figura 4.19).

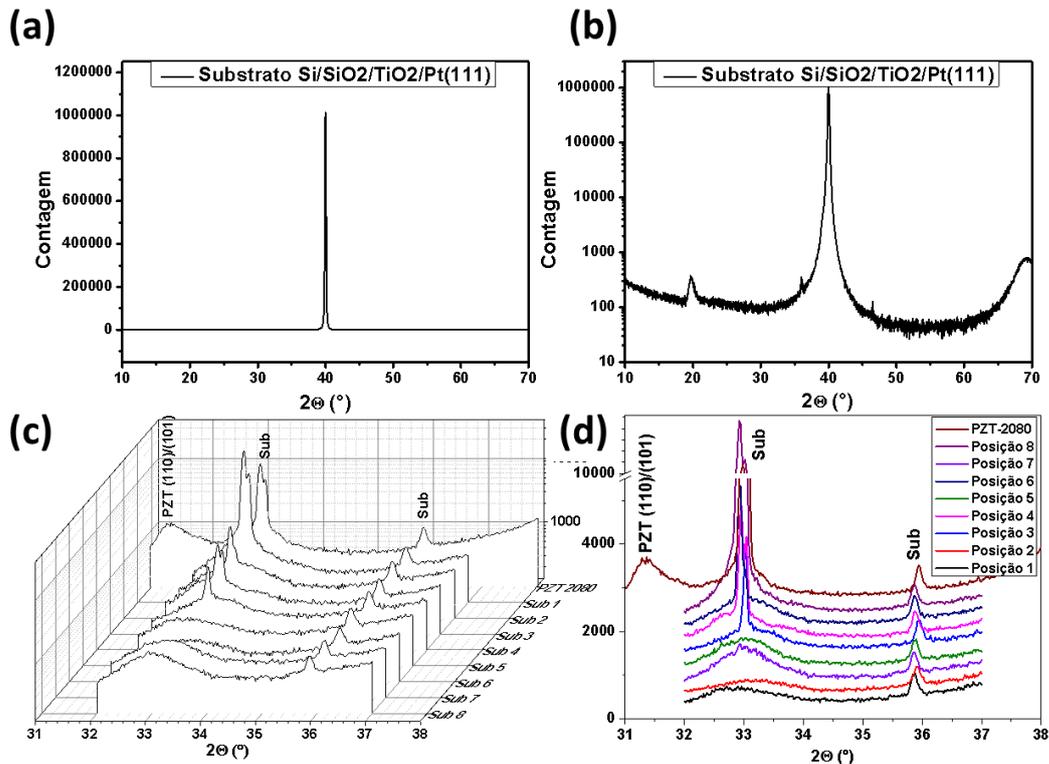
Figura 4.19 – Estrutura cristalina da Pt (cúbico de face centrada) observada pelas faces (100) e (111).



Fonte: Elaborado pelo autor, baseado em (91).

Em primeira análise, o difratograma de raios-X de um substrato de Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si, na geometria $\Theta/2\Theta$ convencional, apresenta essencialmente a reflexão (111) referente a Pt orientada (Figura 4.20 (a)). Porém é importante atentar para picos menores, cuja intensidade tem a mesma ordem das reflexões dos filmes de PZT policristalinos (Figura 4.20 (b)). Como podemos observar na Figura 4.20 (b), o difratograma de raios-X do substrato de Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si apresenta picos em torno de 19,6°, 36° e 46,5°. Além destes, um pico em torno de 33° aparece dependendo da orientação relativa entre o detector e o substrato na hora da medida (Figura 4.20 (c) e (d)).

Figura 4.20 – Difratogramas de raios-X do substrato de Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si apresentados em escala (a) linear e (b) logarítmica. (c) e (d) Difratogramas entre ângulos 2 θ de 32° e 37° para o mesmo substrato posicionado de diferentes maneiras no difratômetro, rodando a amostra.



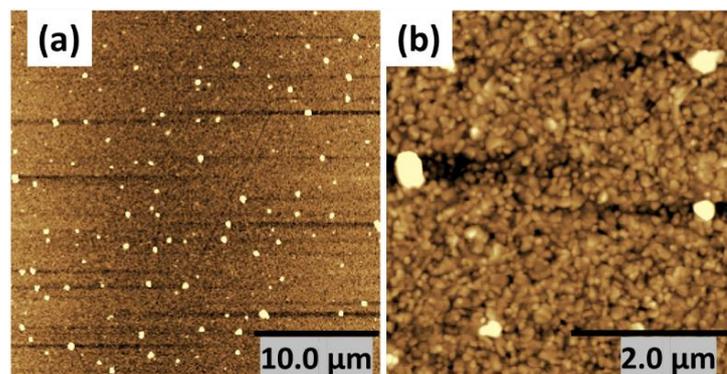
Fonte: Elaborada pelo autor.

Na superfície do substrato de Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si, podemos observar a presença de partículas com formato arredondado e dimensão de dezenas a algumas centenas de nanômetros (Figura 4.21). Embora nas imagens de AFM apresentadas pela empresa não seja mostrado estas partículas, estas foram observadas por nossas medidas de AFM imediatamente após a abertura da embalagem. Como mostraremos, essas partículas não foram removidas pelos processos de

limpeza utilizados neste trabalho, e nem com o vácuo e o aquecimento do processo de sputtering.

A superfície do substrato apresenta uma microestrutura granular. A rugosidade RMS (R_q) é de aproximadamente 2 nm segundo o fabricante. Em nosso trabalho, resultados similares (R_a e $R_q < 2$ nm) foram obtidos apenas em regiões livres das partículas maiores. Em uma imagem $4 \times 4 \mu\text{m}$, por exemplo, abrangendo cinco partículas maiores, obtemos $R_a = 2,2$ nm e $R_q = 5,2$ nm (Tabela 4.3). Os valores de rugosidade do substrato de Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si, obtidos por imagens de AFM de diferentes dimensões (Figura 4.22) também são apresentados na Tabela 4.3. É importante frisar que estas partículas maiores não interferem nas medidas locais, uma vez que podemos investigar regiões menores em que elas não estão presentes. Além disso, mesmo as medidas elétricas macroscópicas também apresentaram bons resultados.

Figura 4.21 – Micrografia obtidas por AFM da superfície do substrato de Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si



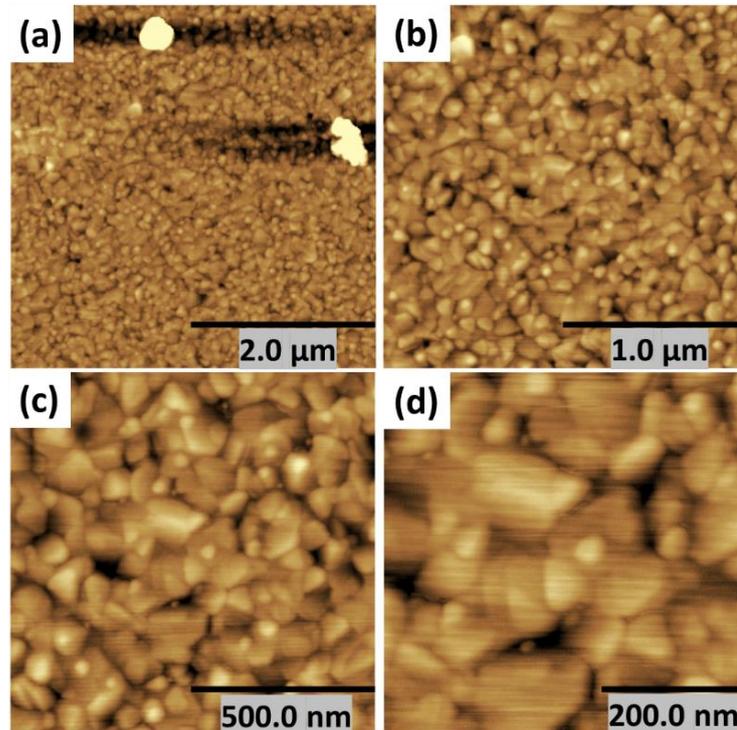
Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4.3 – Valores de rugosidade obtidos para o substrato de Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si em imagens com diferentes dimensões. R_a : rugosidade aritmética; R_q : rugosidade RMS; R_p : altura do pico mais alto; R_v : profundidade do vale mais profundo; R_z : diferença de altura entre o pico mais alto e o vale mais profundo ($R_z = R_p + R_v$); R_{zjis} : média da diferença entre os 5 picos mais altos e os 5 vales mais profundos

	R_a (nm)	R_q (nm)	R_p (nm)	R_v (nm)	R_z (nm)	R_{zjis} (nm)
Pt (4x4) um	2,2	5,2	82,8	13,4	96,2	47,1
Pt (2x2) um	1,4	1,8	8,6	7,9	16,4	7,7
Pt (1x1) um	1,4	1,7	6,6	7,7	14,3	6,7
Pt (0.5x0.5) um	1,2	1,5	5,4	6,6	12,0	5,7

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.22 – Micrografias obtidas por AFM utilizadas para as medidas de rugosidade da superfície do substrato de Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si.



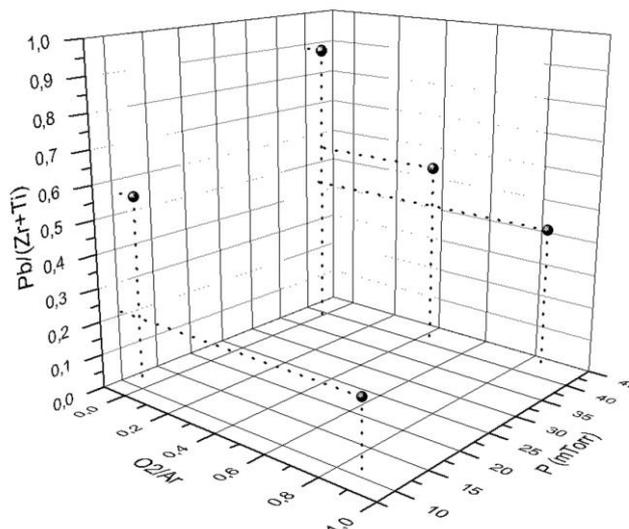
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3.2 Otimização das condições de deposição e cristalização de filmes finos de Pb(Zr_{0,20}Ti_{0,80})O₃.

A primeira etapa da obtenção de filmes finos de Pb(Zr,Ti)O₃ monofásicos, consistiu na deposição de filmes com as proporções atômicas desejadas. A técnica utilizada para esta análise foi a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX). Para o ajuste composicional do sistema PZT não é possível utilizar substratos de Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si, devido à presença de uma camada com Ti no substrato, que gera uma contagem superestimada destes íons na análise do filme.

A Figura 4.23 apresenta a variação da relação Pb/(Zr+Ti) obtida por EDX nos filmes de Pb(Zr_{0,60}Ti_{0,40})O₃ (PZT60-40) depositados à temperatura ambiente, em função da pressão de deposição e da relação entre os gases O₂/Ar. Para este ensaio a potência foi fixada em 40W. Como podemos notar, a condição de 39 mTorr e atmosfera pura de Ar é a que mais aproxima a razão Pb/(Zr+Ti) de 1. O valor de pressão de 39 mTorr é próximo do limite máximo de operação do nosso equipamento, o que nos indica não ser possível obter uma concentração maior de íons de Pb no filme depositado com este alvo.

Figura 4.23 – Variação da relação $Pb/(Zr+Ti)$ em função da pressão de deposição e relação de gases O_2/Ar .



Fonte: Elaborada pelo autor

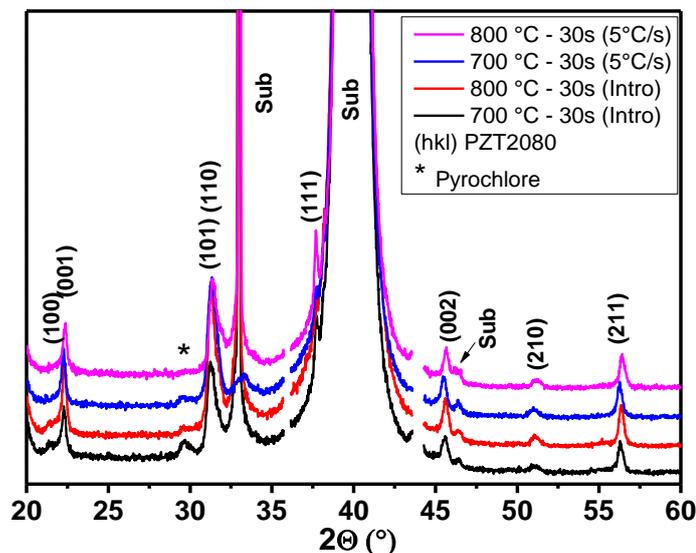
Após a investigação das condições de deposição com o PZT60-40 (Figura 4.23), filmes finos de PZT20-80 foram depositados à temperatura ambiente nas seguintes condições: 60 W de potência, pressão de deposição de 40 mTorr e atmosfera pura de Ar. Com a potência de 60 W, a taxa de deposição foi maior e foram obtidas as mesmas concentrações iônicas obtidas com 40 W. Os filmes de PZT20-80 nestas condições apresentaram, dentro do limite da técnica de EDX, as concentrações iônicas desejadas, isto é, $(Pb/(Ti+Zr) \sim 1$ e $Ti/Zr \sim 4)$.

Os filmes foram cristalizados em forno convencional e de aquecimento rápido. Pelos resultados das caracterizações estruturais e composicionais após a cristalização, foi escolhida a rota de cristalização por aquecimento rápido com o tempo de patamar fixado em 30 s. Com este tempo de patamar não foi observada a volatilização de PbO das amostras.

No tratamento térmico rápido, duas formas de aquecimento foram utilizadas, a primeira introduzindo e retirando a amostra do forno previamente aquecido e, a segunda, aumentando controladamente a temperatura, com a amostra já posicionada dentro do forno. Pela primeira forma de aquecimento, a amostra atinge quase que instantaneamente a temperatura de cristalização enquanto, para a segunda, as taxas de aquecimento utilizadas foram de 1 – 5 °C/s.

A Figura 4.24 apresenta os resultados dos difratogramas de raios x obtidos para as amostras cristalizadas a 700 °C e 800 °C em forno RTA pelo método de introdução e por aquecimento controlado com taxa de 5 °C/s. Pelos resultados obtidos, observamos que com a utilização de aquecimento controlado filmes finos de PZT20-80 podem ser formados a 800 °C sem a presença de fases espúrias.

Figura 4.24 – Difratogramas de raios-X para os filmes de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositados por rf sputtering por 60 min e cristalizados em forno de aquecimento rápido por 30 s em diferentes temperaturas e taxas de aquecimento.

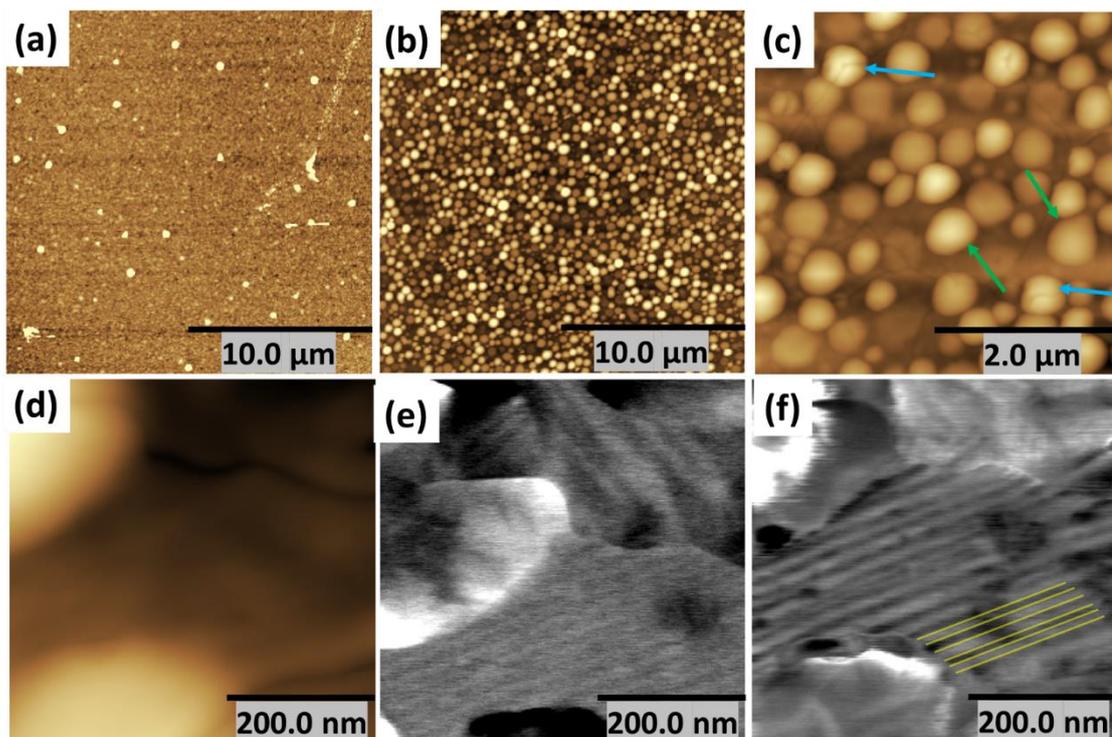


Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando a microestrutura das amostras cristalizadas em diversas condições observamos a formação de protuberâncias ou “bolhas”, com altura dimensões de centenas de nanômetros, deixando a superfície dos filmes com uma rugosidade muito alta ($R_a > 10$ nm). A Figura 4.25 apresenta os resultados de AFM de uma amostra representativa em que foram formadas as protuberâncias. Podemos observar pelas Figuras 4.25 (c) e (d) que estas protuberâncias não correspondem ao crescimento de grãos, uma vez que aparecem dentro dos grãos e até mesmo nas regiões dos contornos, ocupando a região de mais de um grão. Além disso, são formadas em regiões tanto da fase principal com estrutura perovskita quanto de fases secundárias (em filmes com mais de uma fase). Podemos descartar também a degradação do recobrimento de Pt, uma vez que em uma amostra cristalizada, a região do substrato em que não foi depositado filme se mantém com as mesmas características originais (Figura 4.25 (a)).

Um aspecto importante é que, mesmo com a formação destas protuberâncias, o filme de PZT obtido é ferroelétrico e podemos observar nas Figuras 4.25 (e) e (f) uma clara estrutura de domínios de 90° por microscopia de piezoresposta. Algumas das paredes foram destacadas por linhas amarelas na Figura 4.25 (f).

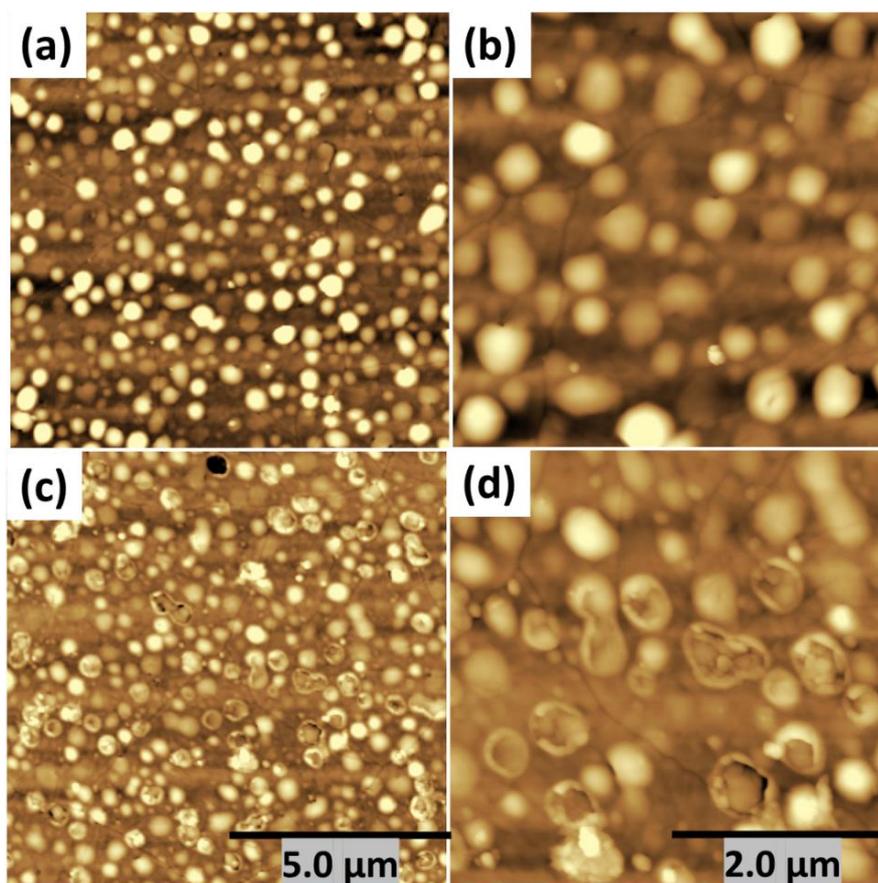
Figura 4.25 – Formação de protuberâncias ou bolhas nos filmes finos de $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ depositados por rf sputtering à temperatura ambiente e cristalizados em forno de aquecimento rápido. (a) Topografia de uma região do substrato da amostra cristalizada (região sem deposição do filme). (b) e (c) Topografia de uma região da amostra cristalizada mostrando a formação das bolhas. (d) Topografia e piezoresposta (e) horizontal e (f) vertical de uma região do filme entre as bolhas. Em (c) as setas verdes indicam bolhas formadas dentro de um grão e as setas azuis indicam bolhas formadas na região do contorno de grão. Em (f) as linhas amarelas destacam algumas paredes de domínios de 90° .



Fonte: Elaborada pelo autor.

As protuberâncias formadas nestes filmes cristalizados são um detrimento para a microestrutura dos filmes, não somente por aumentar a rugosidade, mas principalmente porque estas são frágeis. A Figura 4.26 apresenta as imagens de AFM de um filme de PZT com a formação de protuberâncias, antes (Figura 4.26 (a) e (b)) e depois (Figura 4.26 (c) e (d)) de limpeza com a utilização de hastes flexíveis com ponta de algodão (“cotonete”) e acetona. Podemos observar que as bolhas se quebram após o uso das hastes flexíveis para limpeza. Isso inviabiliza completamente a deposição de eletrodos e aplicações com os filmes nesta condição. De fato, após a deposição de eletrodos nestes filmes, observamos que os eletrodos superior e inferior estavam em curto circuito. É importante frisar, que mesmo com o estudo das propriedades macroscópicas sendo inviabilizadas, ainda é possível nessas amostras realizar estudos locais por técnicas de AFM, PFM e c-AFM, uma vez que é possível posicionar a ponteira em regiões em que não há presença das bolhas.

Figura 4.26 – Micrografias obtidas por AFM de um filme de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ contendo bolhas. Regiões da amostra visualizadas em duas magnificações (a) e (b) antes e (c) e (d) após limpeza utilizando uma haste flexível e acetona. Em (c) e (d) podemos observar que as bolhas se quebraram.



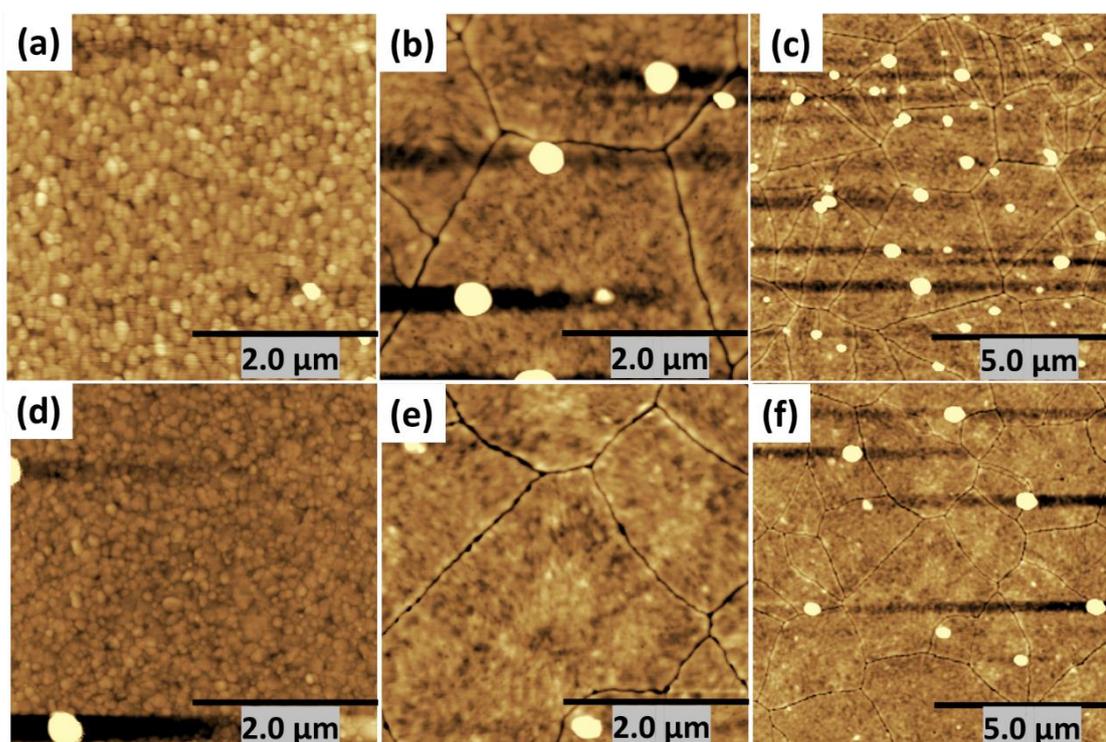
Fonte: Elaborada pelo autor.

Após uma extensa investigação em busca de uma solução para sanar este problema microestrutural, foi observado que as bolhas eram causadas pela evaporação de material orgânico adsorvido entre o substrato e o filme durante a cristalização. Mesmo com diversos tratamentos de limpeza dos substratos, uma camada de água e de outros materiais orgânicos permanecia adsorvida no substrato, de modo que o filme fino era depositado em cima dessa camada. Durante a cristalização esse material era evaporado empurrando os filmes finos e danificando a microestrutura.

Duas formas foram obtidas para contornar esse problema e obter a formação de filmes finos com boas propriedades microestruturais. A primeira, após a deposição, realizou-se um processo de cristalização em duas etapas, consistindo primeiramente em um aquecimento lento até uma temperatura moderada ($\sim 300 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$), de modo que antes de o processo de cristalização e a formação dos grãos maiores ocorrer, o material orgânico pudesse ser evaporado

por entre os grãos pequenos. Esse tipo de procedimento é similar ao utilizado na deposição de filmes finos por rotas químicas como sol-gel ou Pechini. A segunda possibilidade seria a de aquecer os substratos já dentro do sputtering a uma temperatura relativamente alta durante o processo de vácuo, de modo a remover a camada orgânica do substrato.

Figura 4.27 – Micrografias obtidas por AFM dos filmes finos sintetizados sem a formação de bolhas por dois métodos: (a)-(c) pré aquecimento lento a 350 °C por 30 min antes da cristalização e (d)-(f) aquecimento do substrato dentro do sputtering. (a) superfície do filme após o tratamento de 350 °C, (b) e (c) duas ampliações da superfície do filme cristalizado. (d) superfície do filme após a deposição, (e) e (f) duas ampliações da superfície do filme cristalizado.



Fonte: Elaborada pelo autor.

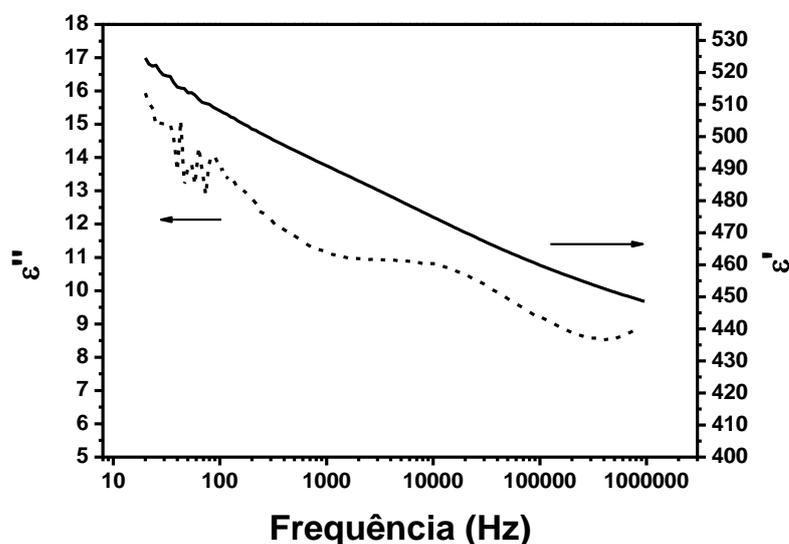
Com ambos os processos foram obtidos filmes finos sem as bolhas (Figura 4.27). As amostras cristalizadas a 800 °C por 30 s apresentaram grãos com dimensões micrométricas e formas geométricas bem definidas. A formação destes grãos também pode ser observada nas amostras com bolhas. A diferença de rugosidade entre um filme com e sem a formação das bolhas é muito grande. Os filmes com bolhas apresentam valores de rugosidade aritmética (R_a) e RMS (R_q) maiores que 10 nm, enquanto os filmes sem as bolhas apresentam valores de R_a e R_q menores que 2 nm, que é da mesma ordem dos valores observados no substrato.

As partículas arredondadas observadas na superfície do substrato (seção 4.3.1) também foram observadas na superfície dos filmes finos submetidos a estes tratamentos. Estas

não são eliminadas nem pelos processos de limpeza, nem pelo processo de vácuo no sputtering, com ou sem aquecimento. A investigação das propriedades elétricas e ferroelétricas por AFM, PFM e c-AFM foi realizada buscando principalmente regiões sem a presença destas partículas. A presença destas partículas embora tenha dificultado a análise por AFM, uma vez que as diferenças de alturas bruscas por vezes danificavam a ponteira, não impossibilitaram as investigações. Além disso, nestes filmes, eletrodos puderam ser depositados e as propriedades macroscópicas dielétrica e ferroelétrica puderam ser medidas (Figuras 4.28 e 4.29).

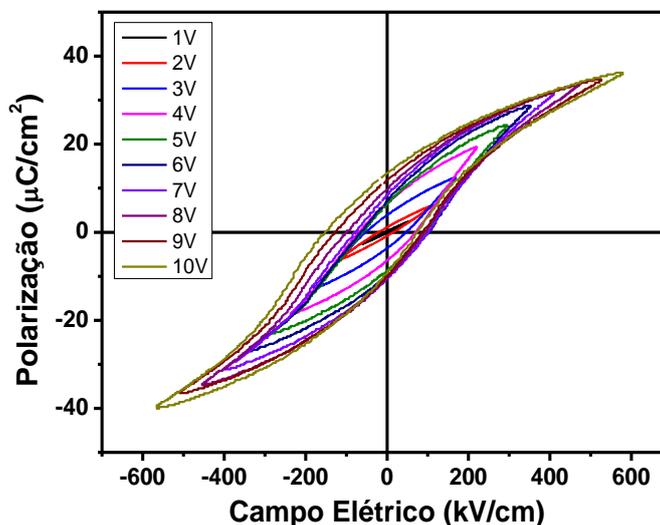
Kim et al. (92) em filmes de PZT20-80 policristalinos também crescidos em silício platinizado reportam valores de permissividade dielétrica semelhantes aos obtidos neste trabalho. Por outro lado, a histerese ferroelétrica por Kim et al. é mais “quadrada” com valores de polarização remanente um pouco maiores do que o obtido neste trabalho.

Figura 4.28 – Partes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da frequência para um filme fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositados a 150 °C por rf sputtering em substrato de Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si com aproximadamente 250 nm de espessura e cristalizado a 800 °C por 30 s com taxa de aquecimento de 5 °/s. O eletrodo superior utilizado foi de Pt.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.29 – Curvas de histerese ferroelétrica (PxE) a 10 kHz para diferentes voltagens RMS máximas aplicadas em um filme fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositados a 150 °C por rf sputtering em substrato de Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si com aproximadamente 250 nm de espessura sobre substrato do Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si e cristalizado a 800 °C por 30 s com taxa de aquecimento de 5 °/s. O eletrodo superior utilizado foi de Pt.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Após essa investigação, definimos uma rota de preparação dos filmes finos de PZT em substratos de Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si que foi utilizada nesta tese. As condições estão resumidas na Tabela 4.4. Após cortados, os substratos foram limpos em banho assistido por ultrassom, em um béquer com álcool isopropílico por 30 min. Após a limpeza, os filmes foram secados com gás N₂, fixados no porta-amostra e subsequentemente introduzidos na câmara do sputtering. Dentro do sputtering a câmara foi evacuada por aproximadamente 1 h a uma pressão inicial da ordem de 10⁻⁶ Torr. Após esse tempo o substrato foi aquecido dentro da câmara a uma taxa de 10 °C/min até temperatura de 300 °C na superfície, mantendo um patamar nesta temperatura de 30 min. Em seguida o substrato foi resfriado a mesma taxa a uma temperatura de 150 °C, na qual a deposição foi realizada em atmosfera pura de Ar (fluxo). Em cada deposição, primeiramente a superfície do alvo foi gasta por 30 min em um processo chamado pré-sputtering, que consiste em uma deposição sobre uma tampa metálica (*shutter*), utilizando os mesmos parâmetros de deposição do filme. Em seguida, a tampa foi aberta, sem desligar o canhão, iniciando a deposição sobre o substrato. Após o término da deposição o filme foi resfriado até a temperatura ambiente ainda sobre fluxo de Ar e finalmente a câmara aberta introduzindo N₂ para quebrar o vácuo.

Tabela 4.4 – Rota de preparação dos filmes finos por rf sputtering utilizada nesta tese.

Limpeza substrato	
Limpeza	Banho em Álcool Isopropílico assistido por ultrassom por 30 min
Limpeza	Secagem em N ₂
Limpeza substrato (sputtering)	
Pressão de base	~10 ⁻⁶ Torr
Pré-aquecimento	300 °C por 30 min (em vácuo)
Parâmetros de deposição	
Temperatura de deposição	150 °C
Pré-sputtering	30 min
Pressão de deposição	40 mTorr
Atmosfera	Ar (fluxo)
Potência	60 W

Fonte: Elaborada pelo autor

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO: FILMES FINOS POLICRISTALINOS DE $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ CRESCIDOS SOBRE SUBSTRATO DE $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ POR RF SPUTTERING

5.1 Síntese de filmes finos policristalinos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ por rf sputtering em substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$

Na seção 4.3 descrevemos o percurso trilhado até a obtenção de filmes finos ferroelétricos com boas propriedades estruturais e microestruturais. A obtenção de filmes finos com baixa rugosidade é fundamental para a utilização em diversas aplicações incluindo as que se utilizam das propriedades de paredes de domínios. Neste trabalho, obtivemos uma condição de deposição por rf sputtering em que filmes com a rugosidade da ordem da rugosidade do substrato puderam ser obtidos.

Para a investigação e aplicações baseadas em condutividade de paredes de domínios é necessário, também, que a parede de domínio esteja ligada por dois eletrodos. Em possíveis aplicações esta condição pode ser obtida por meio da utilização de um eletrodo inferior e um eletrodo superior (53), em que a corrente se transmite pela amostra, ou, utilizando eletrodos planares, em que a corrente pode ser conduzida pela superfície (19).

Em se tratando de pesquisa utilizando a técnica de c-AFM, geralmente se utiliza um eletrodo inferior, enquanto o eletrodo superior é a própria ponteira metálica do AFM. Neste caso, para haver contato entre as paredes de domínios e os eletrodos, é uma condição fundamental haver apenas um grão entre a superfície e o eletrodo inferior.

Para satisfazer esta condição, neste trabalho buscamos produzir filmes monofásicos e com baixa espessura. Filmes monofásicos garantem que não haja uma fase secundária na superfície ou entre a fase principal e o eletrodo inferior. Estas duas condições prejudicariam a condução elétrica, embora a existência de fases secundárias entre grãos não seja, a princípio, um fator crítico. Filmes com baixa espessura são uma condição mais propícia para a formação de um único grão na espessura. Os resultados desta seção mostram que todas essas condições (baixa rugosidade, única fase e baixa espessura com microestrutura colunar) foram obtidas nos filmes crescidos por rf sputtering.

Quando este conjunto de condições é atingido, pode-se afirmar que uma condição de epitaxia local é atingida, isto é, quando a ponteira nanométrica do AFM é posicionada no interior de um grão de um filme policristalino com as condições descritas acima, localmente o que se enxerga é uma condição similar à de um filme epitaxial.

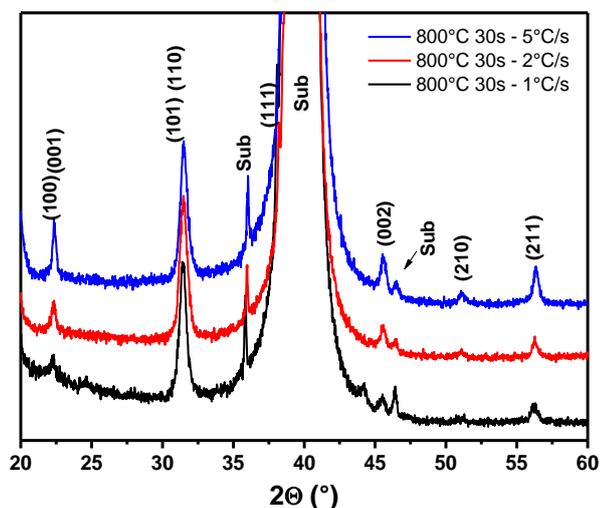
Como discutido na seção 3.4.1, existe uma relação entre a estrutura de domínios e o tamanho de grão em filmes finos policristalinos (5). No PZT é reportado que a formação da fase perovskita se dá pela transformação a partir de uma fase pirocloro por meio de um processo de nucleação e crescimento tridimensional (93–96). O núcleo tende a formar-se na interface filme/substrato e seu crescimento é limitado pela superfície do filme e pelos núcleos adjacentes que também se encontram em processo de crescimento (93; 97; 98).

Considerando este mecanismo de formação do PZT, podemos esperar um nível de controle do tamanho de grão a partir da espessura dos filmes e do número de núcleos formados. Buscamos abordar estas questões depositando filmes com diferentes espessuras e variando as condições de cristalização. Nesta seção, apresentamos os resultados das propriedades estruturais e microestruturais dos filmes de PZT20-80 crescidos por rf sputtering. Demonstramos um controle do tamanho final do grão a partir de alguns parâmetros de síntese e discutimos também um efeito de mudança da orientação cristalográfica em função da espessura, que dá indícios de uma forma de controle estrutural dos filmes.

5.1.1 Propriedades Estruturais

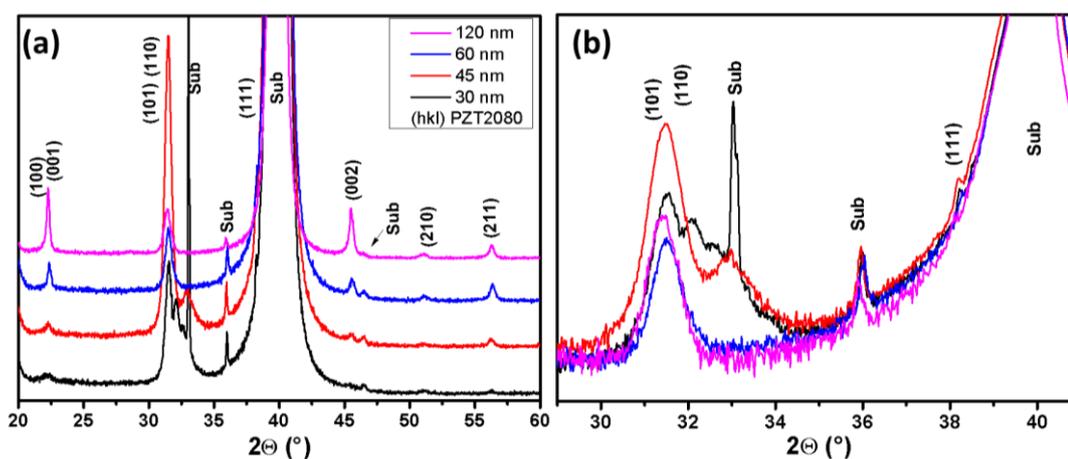
A Figura 5.1 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos para os filmes com espessura estimada de 60 nm, cristalizados por tratamento térmico rápido (RTA) a 800°C por 30 s com taxas de aquecimento de 1, 2 e 5 °C/s. Em todas as taxas utilizadas foram obtidos filmes com fase majoritária perovskita, sendo que apenas com a taxa de 1 °C/s podem ser observados alguns pequenos picos de fases espúrias. A Figura 5.2 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos para filmes depositados com espessura de aproximadamente 30, 45, 60 e 120 nm e cristalizados a 800°C por 30 s com taxa de aquecimento de 5 °C/s. Podemos observar para todos os filmes apenas a formação da fase perovskita.

Figura 5.1 - Difratoformas de raios-X dos filmes de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositados por rf sputtering com 60 nm de espessura aproximada e cristalizados em forno de aquecimento rápido a 800 °C por 30 s em diferentes taxas de aquecimento.



Fonte: Elaborada pelo autor.

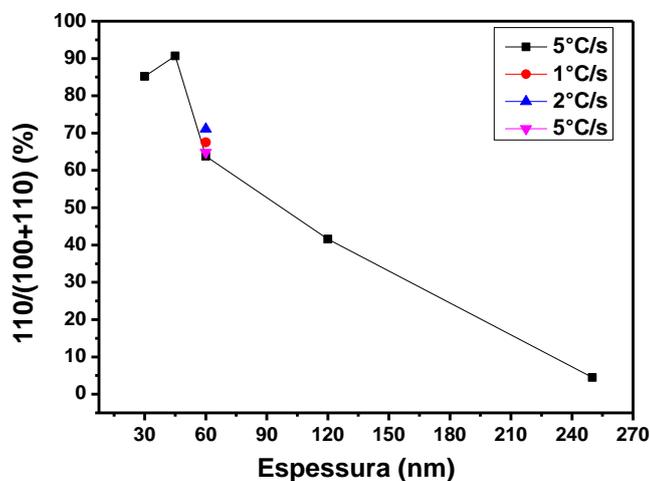
Figura 5.2 - Difratoformas de raios-X dos filmes de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositados por rf sputtering com diferentes espessuras e cristalizados em forno de aquecimento rápido a 800 °C por 30 s com taxa de aquecimento de 5 °C/s. (a) difratograma completo (20° - 60°) em escala linear e (b) região de 29° - 41° em escala logarítmica.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Pelos difratogramas obtidos observamos uma variação das intensidades dos picos dos planos $\{100\}$ e $\{110\}$ com a espessura (Figura 5.2 (a)), enquanto nenhuma variação é observada para as diferentes taxas de aquecimento da cristalização (Figura 5.1). Pela Figura 5.3 podemos observar que, com aumento da espessura, o filme passa de uma orientação preferencial na direção $[110]$ para a direção $[100]$ e a razão entre esses picos apresenta uma dependência quase linear com a espessura.

Figura 5.3 – Razão entre a intensidade dos picos relativos aos planos {110} e {100} em função da espessura e taxa de cristalização dos filmes depositados por rf sputtering. Neste gráfico acrescentamos os dados referentes a amostra com 250 nm que foi depositada com outros parâmetros no sputtering (pressão 10 mTorr, potência 80 W).



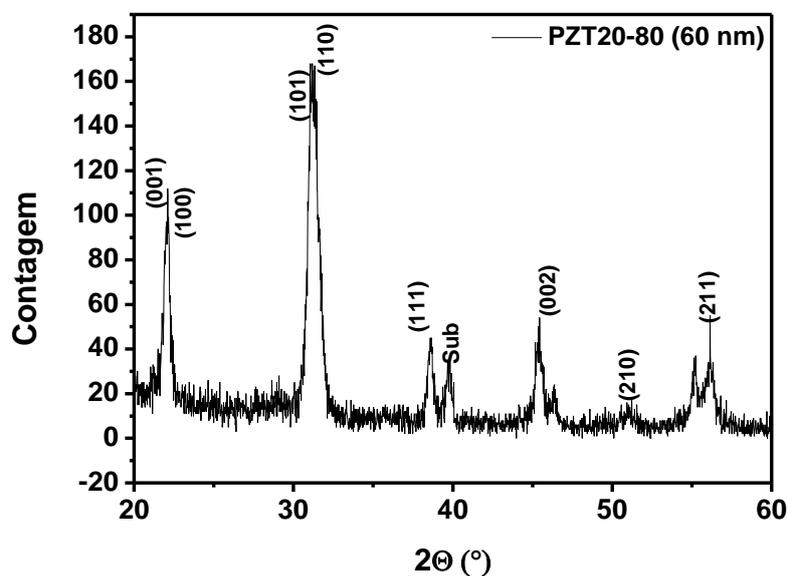
Fonte: Elaborada pelo autor.

O gráfico apresentado na Figura 5.3 foi obtido a partir de difratogramas nos quais a geometria convencional $\Theta/2\Theta$ (sem incidência em ângulo rasante) foi utilizada. A região do difratograma que apresenta o pico relativo ao plano (111) do PZT20-80 apresenta também o pico do plano (111) da Pt. Tal pico tem uma intensidade muito maior do que a dos picos do PZT (razão $\sim 1000:1$), o que torna difícil a observação exata da intensidade do pico (111) do PZT. Por esta razão a orientação preferencial obtida na Figura 5.3 foi baseada apenas nos picos relativo aos planos {100} e {110}.

Na amostra com espessura aproximada de 60 nm foi realizado um difratograma com incidência em ângulo rasante (Figura 5.4), no qual podemos observar claramente o pico relativo ao plano (111) do PZT separado do pico relativo ao plano (111) da Pt. Pelo difratograma, a porcentagem $\frac{I_{(110)}}{I_{(100)}+I_{(110)}}$ obtida foi de 60%. Por outro lado, considerando também a contagem do pico relativo ao plano (111), obtemos um valor de $\frac{I_{(110)}}{I_{(100)}+I_{(110)}+I_{(111)}} = 52\%$. Ambos os valores são próximos do valor obtido por DRX sem incidência em ângulo rasante na Figura 5.3 (64%).

Observando o pico relativo ao plano (111) do PZT para as amostras crescidas com diferentes espessuras (Figura 5.2 (b)), não verificamos notável diferença em intensidade nos difratogramas da amostra com espessura de 60 nm e das amostras com outras espessuras. Por esta razão, acreditamos que, qualitativamente, a relação obtida na Figura 5.3 para a orientação preferencial tenha certa validade, embora medidas de DRX com incidência em ângulo rasante para as amostras com outras espessuras sejam necessárias para tirar quaisquer dúvidas.

Figura 5.4 - Difratoograma de raios-X em ângulo rasante do filme de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositados por rf sputtering com 60 nm de espessura aproximada e cristalizado em forno de aquecimento rápido a 800 °C por 30 s com taxa de 5°C/s.



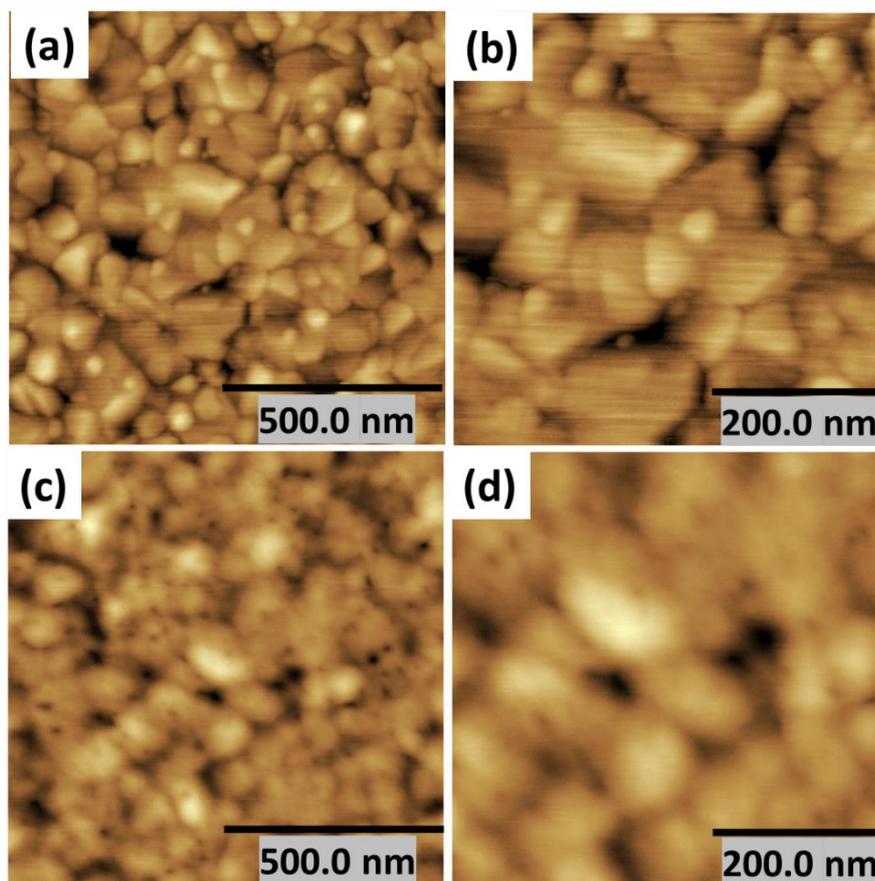
Fonte: Elaborada pelo autor.

5.1.2 Propriedades Microestruturais

5.1.2.1 Rugosidade

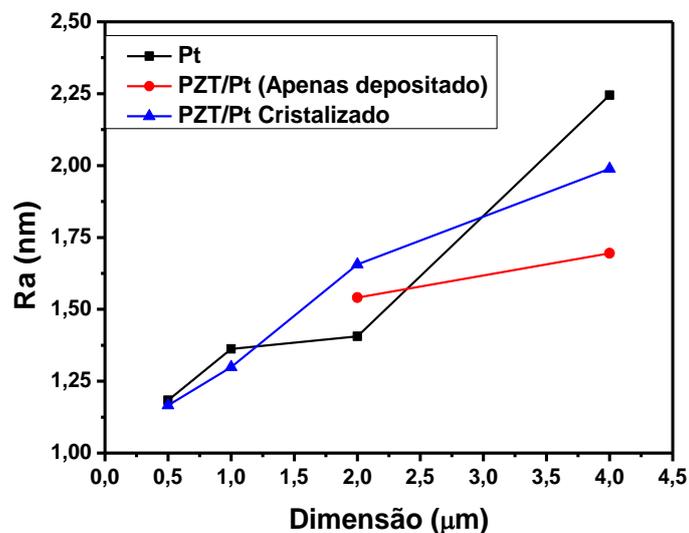
A Figura 5.5 apresenta as imagens de AFM do substrato de Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si e de um filme de PZT com 60 nm de espessura aproximada, cristalizado a 800 °C por 30 s com taxa de aquecimento de 5°C/s. As duas imagens do filme de PZT (Figura 5.5 (c) e (d)) correspondem a uma região dentro de um grão. Como podemos observar na Figura 5.6 e na Tabela 5.1, os valores de rugosidade obtidos para o filme apenas depositado e para o filme cristalizado são da ordem dos valores de rugosidade do substrato. Os valores mais elevados de rugosidade obtidos nos filmes para as medidas realizadas em dimensões maiores refletem os contornos de grãos dos filmes, além das partículas já existentes no substrato que não são eliminadas nos processos de limpeza.

Figura 5.5 – Micrografias de AFM da superfície de (a) e (b) substrato de Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si e (c) e (d) filme de Pb(Zr_{0,20}Ti_{0,80})O₃ depositado por 60 min e cristalizado a 800 °C por 30 s.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 5.6 – Valores de rugosidade aritmética Ra em função das dimensões de medida no AFM para o substrato de Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si, filme de Pb(Zr_{0,20}Ti_{0,80})O₃ apenas depositado e filme de Pb(Zr_{0,20}Ti_{0,80})O₃ cristalizado.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 5.1 – Valores de rugosidade obtidos para o substrato de Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si (Pt), filme de Pb(Zr_{0,20}Ti_{0,80})O₃ apenas depositado (PZT S.C.) e filme de Pb(Zr_{0,20}Ti_{0,80})O₃ cristalizado (PZT), em imagens com diferentes dimensões. Ra: rugosidade aritmética; Rq: rugosidade RMS; Rp: altura do pico mais alto; Rv: profundidade do vale mais profundo; Rz: diferença de altura entre o pico mais alto e o vale mais profundo (Rz = Rp+Rv); Rzjis: média da diferença entre os 5 picos mais altos e os 5 vales mais profundos.

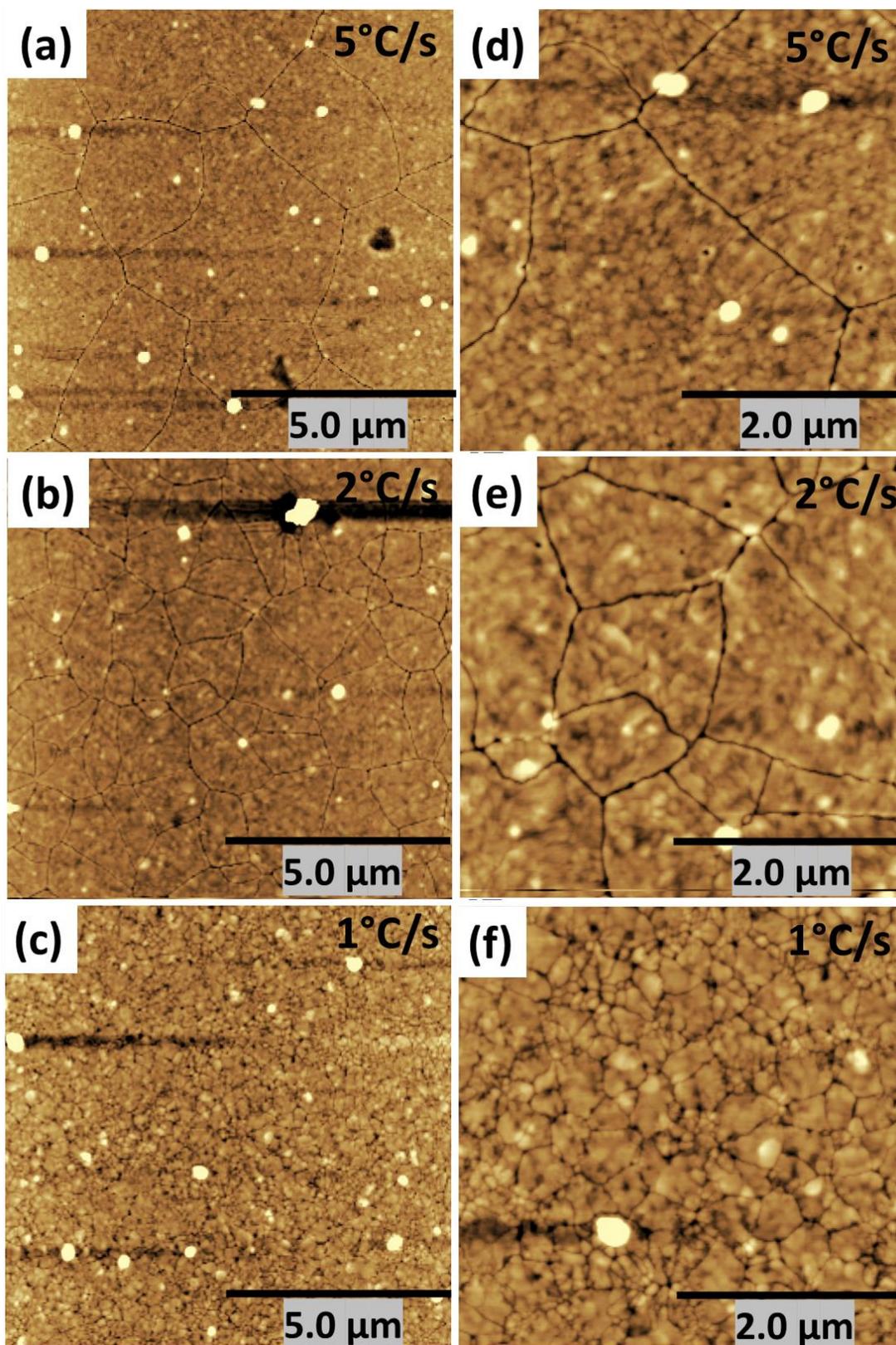
	Ra (nm)	Rq (nm)	Rp (nm)	Rv (nm)	Rz (nm)	Rzjis (nm)
Pt (4x4) um	2,2	5,2	82,8	13,4	96,2	47,1
Pt (2x2) um	1,4	1,8	8,6	7,9	16,4	7,7
Pt (1x1) um	1,4	1,7	6,6	7,7	14,3	6,7
Pt (0.5x0.5) um	1,2	1,5	5,4	6,6	12,0	5,7
PZT S.C. (4x4) um	1,7	2,5	28,4	12,1	40,5	18,5
PZT S.C. (2x2) um	1,5	2,0	11,9	10,3	22,3	10,1
PZT (4x4) um	2,0	3,4	53,6	16,7	70,3	32,1
PZT (2x2) um	1,7	2,5	37,8	13,1	50,9	24,2
PZT (1x1) um	1,3	1,7	7,2	5,7	12,8	6,2
PZT (0.5x0.5) um	1,2	1,5	5,8	5,9	11,7	5,7

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.1.2.2 Influência da taxa de aquecimento

A Figura 5.7 apresenta as imagens de AFM obtidas para os filmes finos depositados com espessura aproximada de 60 nm e cristalizados com diferentes taxas de aquecimento. Podemos observar tamanhos de grão maiores para filmes cristalizados com maiores taxas de aquecimento. Podemos observar ainda, no filme cristalizado a 1 °C/s, grãos menores (aproximadamente 50 – 100 nm) e formato esférico, ao redor dos grãos maiores (aproximadamente 300 – 500 nm) com formato mais geométrico. Estes grãos menores provavelmente correspondem à fase espúria observada nos difratogramas.

Figura 5.7 – Micrografias de AFM da superfície, em duas escalas de medida, de filmes finos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositados por rf sputtering com 60 nm de espessura estimada e cristalizados em forno de aquecimento rápido a 800 °C por 30 s em diferentes taxas de aquecimento: (a) e (d) 5 °C/s, (b) e (e) 2 °C/s, (c) e (f) 1 °C/s.

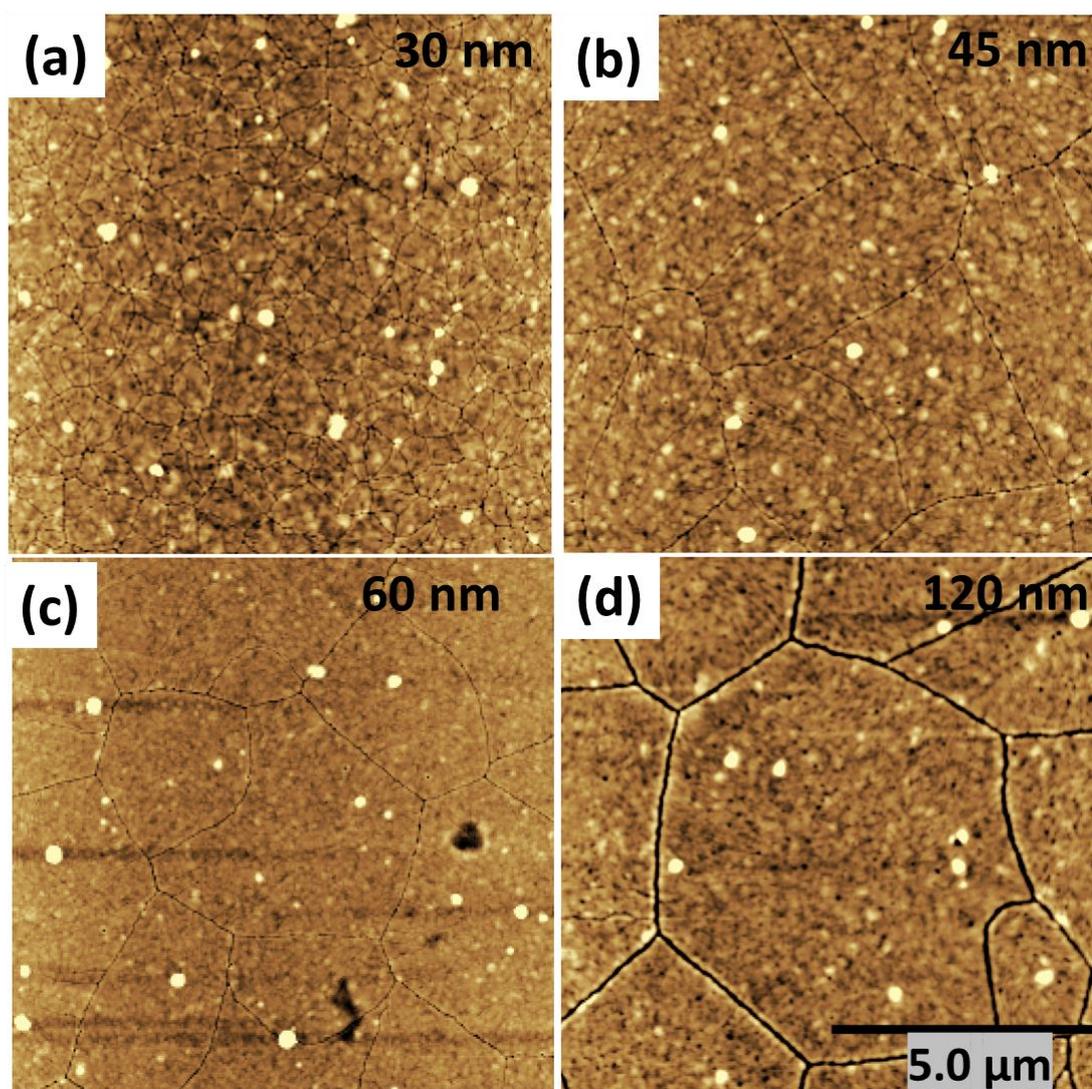


Fonte: Elaborada pelo autor.

5.1.2.3 Influência da espessura

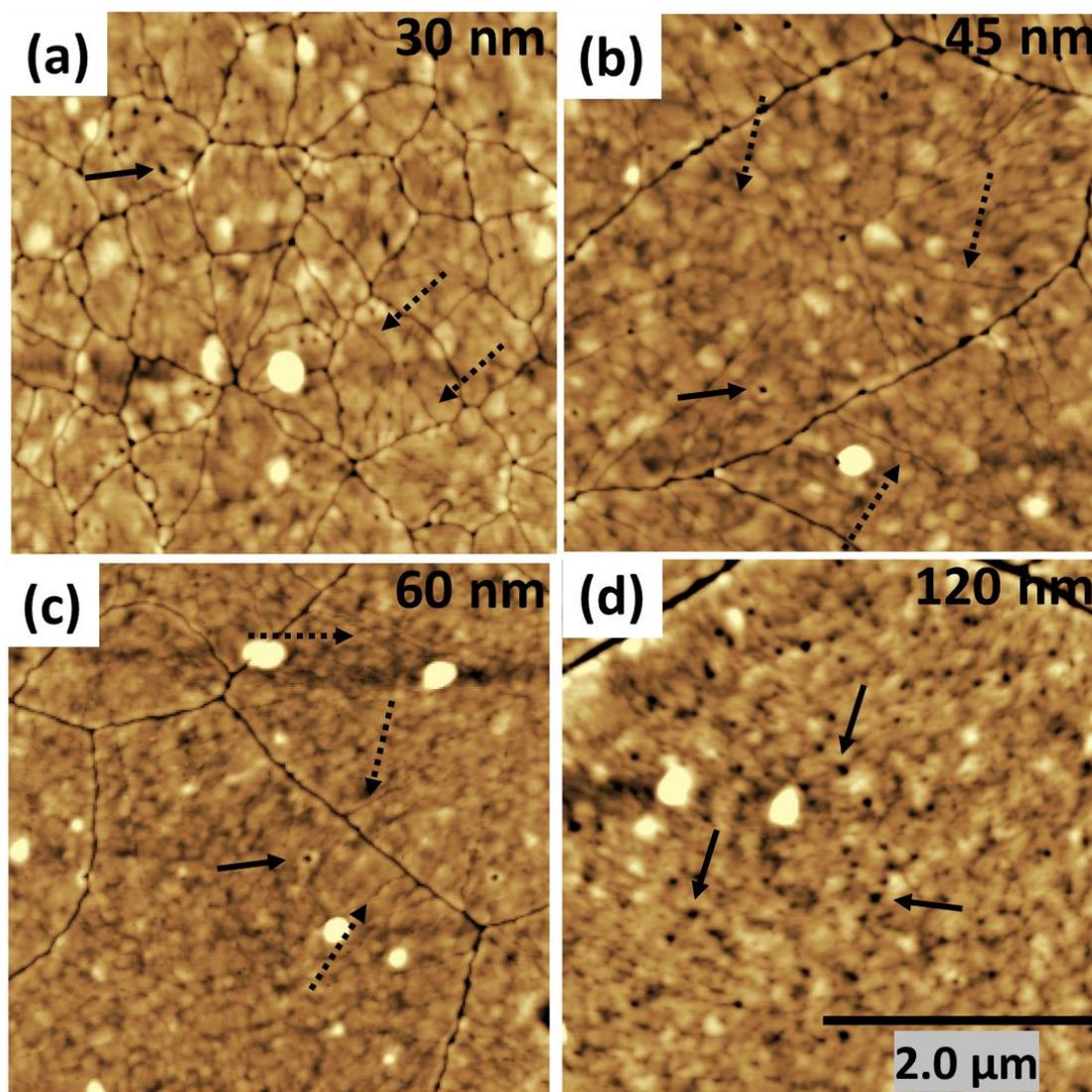
As Figuras 5.8 e 5.9 apresentam as imagens de AFM obtidas para os filmes depositados com diferentes espessuras e cristalizados a 800 °C por 30 s com taxa de aquecimento de 5 °C/s. Podemos observar pelas imagens que os filmes mais espessos apresentam tamanho de grão maior do que os filmes mais finos. Em uma primeira análise visual, os grãos observados nos filmes com 30 nm de espessura aproximada apresentam diâmetro médio em torno de 200 - 500 nm, enquanto os grãos observados nos filmes com 120 nm de espessura aproximada tem diâmetro médio de 5 µm.

Figura 5.8 - Micrografias de AFM da superfície de filmes finos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositados por rf sputtering com diferentes espessuras (indicadas no canto superior direito) e cristalizados em forno de aquecimento rápido a 800 °C por 30 s com taxa de aquecimento de 5 °C/s.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 5.9 - Micrografias de AFM da superfície de filmes finos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositados por rf sputtering com diferentes espessuras (indicadas no canto superior direito) e cristalizados em forno de aquecimento rápido a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 s com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C/s}$. As setas tracejadas indicam as linhas que partem da região central do grão até o contorno e as setas contínuas indicam alguns poros nanométricos observados nos grãos.



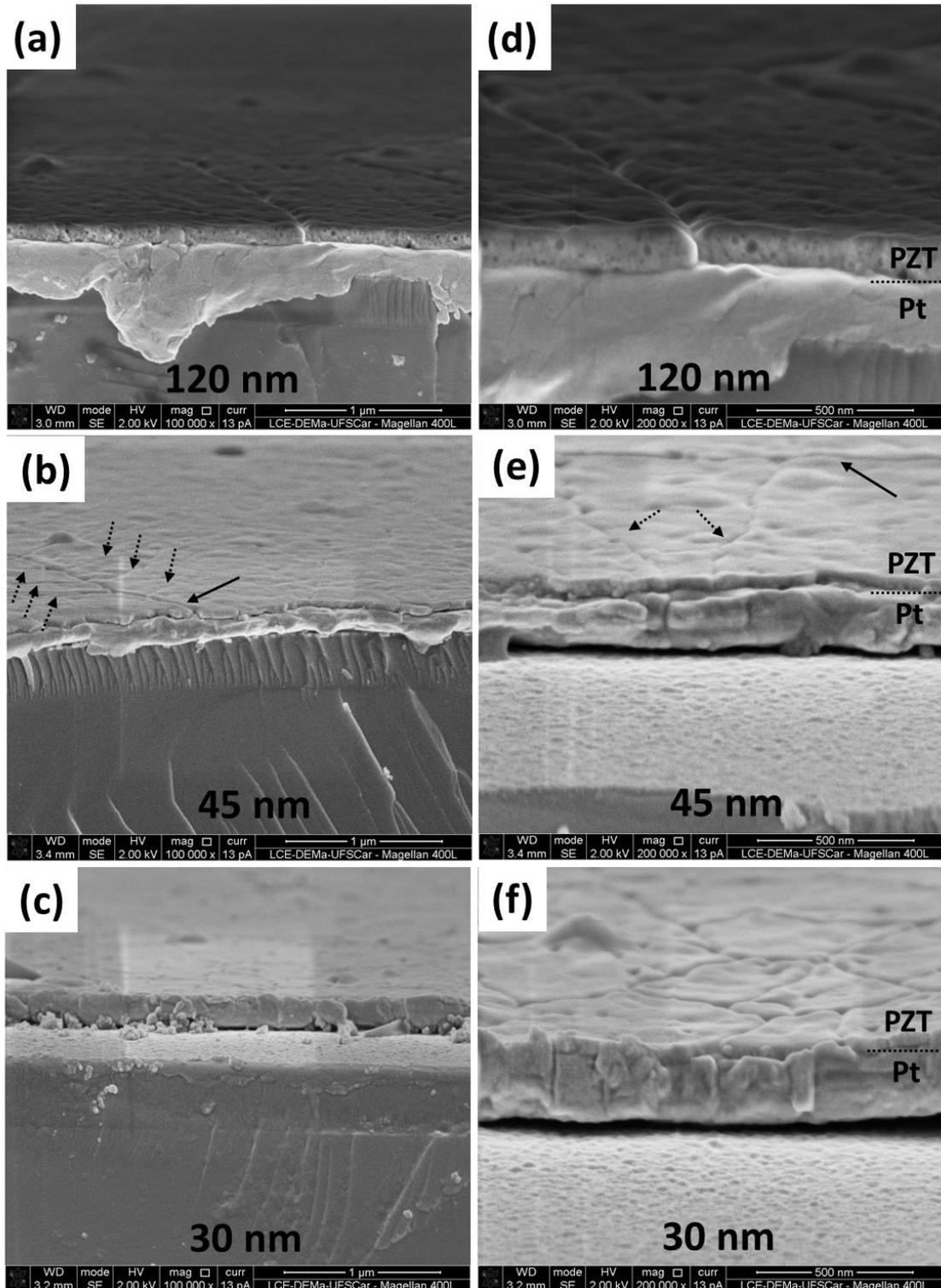
Fonte: Elaborada pelo autor.

Um aspecto da microestrutura observado nas amostras com espessura estimada em 45 e 60 nm é que os grãos apresentam linhas que partem de uma região do grão próxima ao centro até o contorno de grão (ver setas pontilhadas na Figura 5.9). Tal aspecto pode ser observado em alguns grãos do filme com espessura de 30 nm, mas não foi observado nos filmes com 120 nm. Observamos ainda alguns poros de tamanho nanométrico distribuídos nos grãos, principalmente no filme com 120 nm de espessura (ver setas contínuas na Figura 5.9).

A Figura 5.10 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal dos filmes de PZT20-80 com 30, 45 e 120 nm de espessura. Em todos eles podemos observar o crescimento colunar com formação de um único grão entre a superfície e o eletrodo interior. Podemos observar também que os contornos de grãos são bem definidos e os tamanhos de grão observados corroboram com as imagens obtidas por de AFM.

No filme crescido com 45 nm de espessura (Figura 5.10 (b) e (e)) é possível observar as mesmas linhas observadas por AFM, que partem da região central do grão até o contorno de grão. É possível diferenciá-las dos contornos de grão por sua espessura/profundidade. No filme com 120 nm (Figura 5.10 (a) e (d)) observamos poros nanométricos dentro dos grãos, que não são observados nos filmes com 30 e 45 nm. Comparando com as imagens de AFM vemos que a quantidade de poros observada na superfície é muito maior nos filmes de 120 nm de espessura do que nos filmes com espessuras menores, corroborando com as imagens de MEV.

Figura 5.10 - Micrografias de MEV da seção transversal, em duas escalas de medida, de filmes finos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositados por rf sputtering com diferentes espessuras e cristalizados em forno de aquecimento rápido a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 s com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C/s}$. Nas imagens (d), (e) e (f), as linhas pontilhadas indicam qualitativamente a interface entre o PZT e a Pt. Nas imagens (b) e (f) as setas pontilhadas indicam as linhas que partem da região central do grão até o contorno e as setas contínuas indicam os contornos de grão.



Fonte: elaborada pelo autor

5.1.3 Análise e Discussão dos Resultados

5.1.3.1 Formação da Microestrutura do PZT

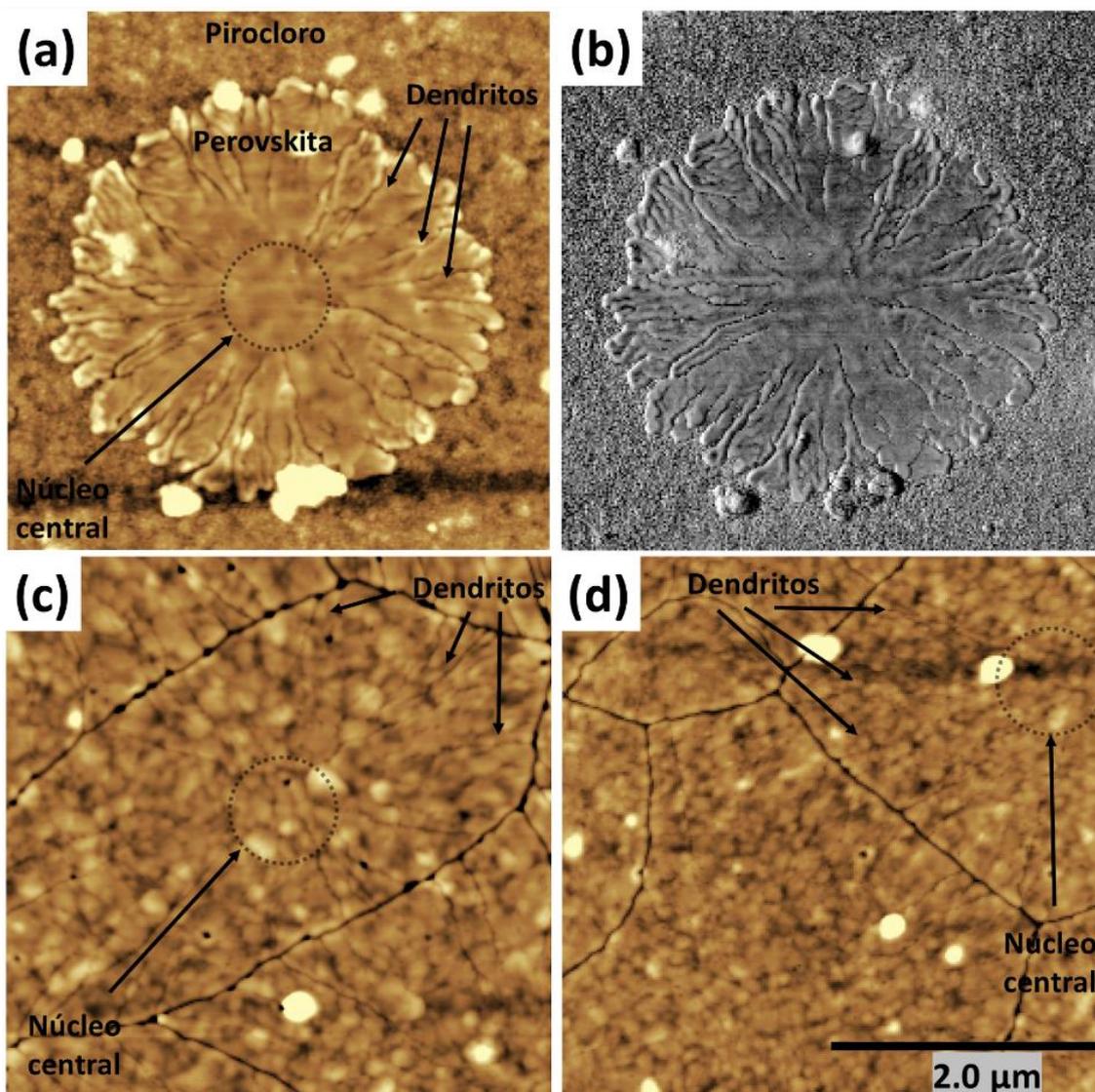
A partir da análise da rugosidade dos filmes apenas depositados e após a cristalização, podemos observar que durante a deposição, o filme tem um crescimento camada a camada e por isso a rugosidade dos filmes é da ordem da rugosidade do substrato.

Filmes finos óxidos, assim que depositados por sputtering à temperatura ambiente (ou relativamente baixas), em geral apresentam uma estrutura amorfa. Na obtenção do $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, durante o processo de cristalização, ocorre a transformação da estrutura amorfa em uma fase pirocloro, caracterizada por grãos nanométricos, seguida da transformação para a fase perovskita (95). A fase pirocloro mais comumente observada é a $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$, na qual os íons de Zr podem substituir os íons de Ti resultando na fase $\text{Pb}_2(\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_x)_2\text{O}_6$. O processo de transformação da fase com estrutura pirocloro para a fase com estrutura perovskita ocorre por nucleação e crescimento (93; 94). A formação de um núcleo da fase perovskita é energeticamente mais favorável na interface filme/substrato, onde se encontra maior concentração de defeitos (93; 97; 98). Em seguida ocorre o crescimento tridimensional dos núcleos, isto é, de modo simultâneo o filme cresce em espessura até atingir a superfície do filme e radialmente até atingir outro núcleo, também em processo de crescimento. O encontro destes núcleos em crescimento dá origem aos contornos de grãos. Deste modo, os fatores limitantes para o crescimento desses núcleos são a espessura total do filme e a quantidade (o espaçamento) dos (entre os) núcleos existentes.

Para investigar o processo de nucleação e crescimento dos grãos de PZT, um filme cuja transformação da fase pirocloro para a fase perovskita não ocorreu completamente foi investigado por AFM. As Figuras 5.11 e 5.12 apresentam as imagens de AFM obtidas.

Na Figura 5.11 podemos observar um núcleo de perovskita formado e, ao redor dele, grãos nanométricos da fase com estrutura pirocloro. Podemos observar que a região mais central do núcleo (em torno de 750 nm de diâmetro) é uniforme, enquanto a região mais externa apresenta uma formação dendrítica. Estes dendritos formados explicam as linhas observadas nos filmes com 45 e 60 nm de espessura (Figura 5.11 (c) e (d)). Os filmes com 30 nm de espessura tem tamanho de grão similar à região central dos núcleos, o que poderia explicar o fato de alguns grãos apresentarem as linhas e outros não.

Figura 5.11 – Micrografias de AFM no modo fase exibindo a formação da fase perovskita de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$. Imagens de (a) topografia e (b) fase de uma região exibindo um núcleo da fase perovskita em uma matriz da fase pirocloro e imagens de topografia de um filme com espessura estimada em (c) 45 nm e (d) 60 nm exibindo as mesmas características encontradas no núcleo observado em (a) e (b). Nas figuras foram destacados o núcleo central e os dendritos formados.



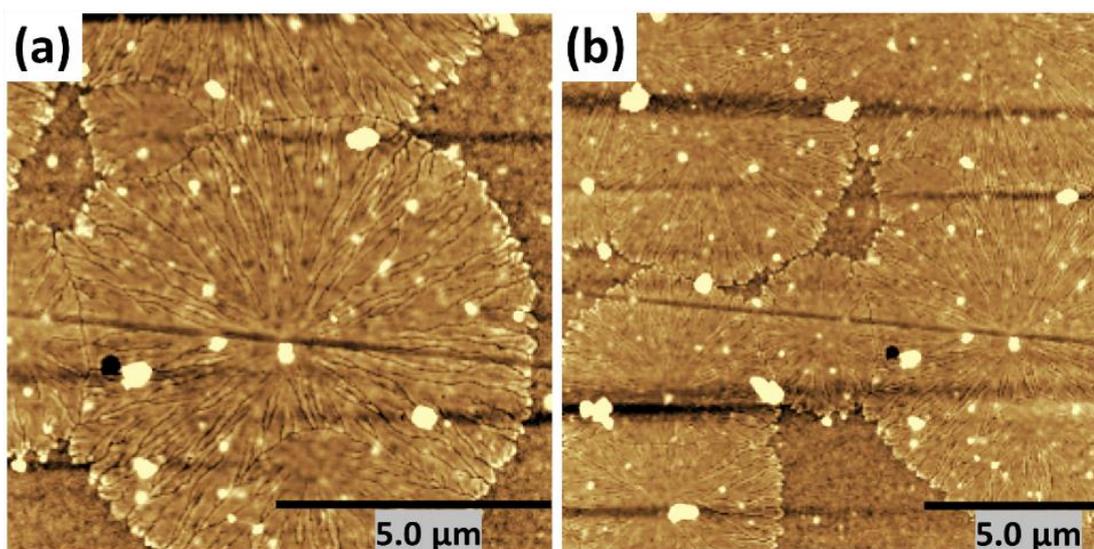
Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 5.12 observamos uma região com diversos núcleos. O crescimento de cada um deles é limitado pelos núcleos vizinhos. Cada núcleo vai dar origem a um grão no filme final e o encontro de diversos núcleos dá origem aos contornos de grão. Alguns núcleos menores, que provavelmente surgiram mais tardiamente, dão origem aos grãos menores.

Pelas Figuras 5.11 e 5.12 podemos observar que, após a nucleação, o filme aparenta atingir rapidamente a espessura e, o crescimento passa do modo tridimensional para o modo bidimensional (direção radial), a partir da transformação da fase pirocloro em perovskita nas

interfaces. Kwok et al. (99) observaram o mesmo tipo de crescimento (limitado pela interface) em filmes finos de PZT 55/45 (350 nm de espessura) depositados por sputtering. Como as fases pirocloro e perovskita tem a mesma composição no caso de PZTs, a transformação é polimórfica e a mudança estrutural ocorre nas interfaces sem necessidade de difusões longas.

Figura 5.12 – Micrografias de AFM em duas ampliações mostrando a junção de núcleos da fase perovskita de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Pelos resultados obtidos nas Figuras 5.7 – 5.9, podemos observar que tanto a taxa de aquecimento durante a cristalização, como a espessura do filme, afetam o tamanho final dos grãos. Considerando a taxa de cristalização, os filmes cristalizados a taxas de aquecimento maiores apresentaram tamanho de grão maior do que os cristalizados a taxas menores. Uma possível explicação para este efeito é que com taxas mais rápidas de aquecimento, microscopicamente o filme aquece de maneira não homogênea, de modo que uma quantidade menor de núcleos é formada. Como a energia de ativação para o crescimento dos núcleos é muito menor que a de nucleação (Kwok et al. obtiveram valores da energia de ativação do crescimento do filme quatro vezes menor do que a de nucleação (99)), estes crescem rapidamente antes de outros núcleos surgirem. Por outro lado, com taxas de aquecimento menores, mais núcleos são formados simultaneamente, de modo que o espaço para cada núcleo crescer individualmente também é menor, formando assim grãos menores.

Outros autores investigaram o efeito da taxa de aquecimento na estrutura e microestrutura dos filmes de PZT. Han et al. (93) obtiveram um resultado diferente em filmes finos crescidos por sol-gel. Os filmes cristalizados a taxas maiores (35 °C/s) formaram mais rápida e uniformemente os núcleos do que os filmes cristalizados a taxas menores (25 °C/s). Este resultado, porém, foi atribuído ao fato de que, com taxas de aquecimento maiores, o filme atinge instantaneamente a temperatura de cristalização, evitando a perda de energia pela aniquilação de certos defeitos presentes em grande quantidade em filmes depositados por sol-gel. Deste modo, a energia de ativação para a nucleação seria menor em filmes cristalizados utilizando taxas de aquecimentos maiores. Além disso, as temperaturas utilizadas para a cristalização foram menores (até 600 °C) e os tempos maiores (em torno de 15 min para obter a transformação total). Ou seja, embora as taxas de aquecimento sejam maiores do que as de nosso trabalho, elas são utilizadas para alcançar temperaturas em que o filme está iniciando a transformação de fase, e cujo crescimento dos núcleos é mais lento, de modo que há tempo para a temperatura homogeneizar e outros núcleos serem formados antes de haver o crescimento excessivo dos núcleos já formados. Em nossos resultados, a transformação pirocloro – perovskita já começa a acontecer em 600 °C, porém em 800 °C a formação completa da fase perovskita é alcançada muito mais rapidamente.

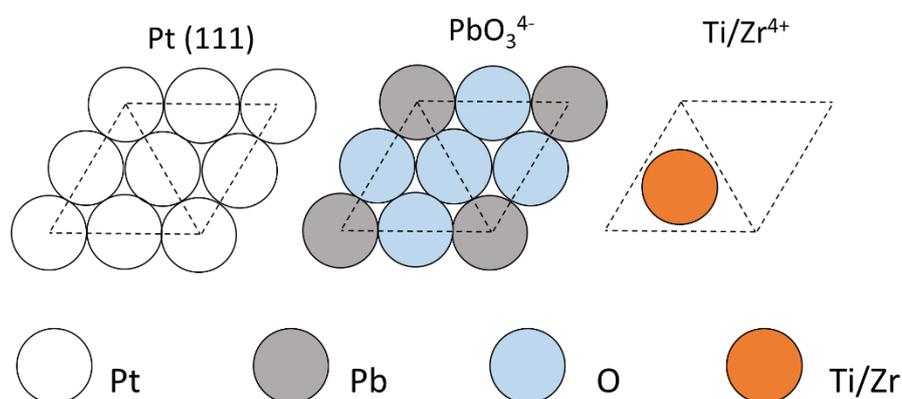
A microestrutura observada é colunar (Figura 5.10), o que sustenta a hipótese de nucleação na interface filme/substrato seguido do crescimento tridimensional. Nos filmes mais espessos foram observados grande quantidade de poros nanométricos, enquanto nos filmes mais finos estes quase não são observados. Alguns autores discutem que a transformação pirocloro-perovskita ocorre com alteração do volume, o que pode dar origem a poros na microestrutura final do filme (94; 100). Por outro lado, a formação de poros pode ser ainda reflexo de material orgânico adsorvido no substrato que não conseguiu ser eliminado pelo aquecimento e que ficou aprisionado no interior do filme.

5.1.3.2 Orientação preferencial do PZT

Os resultados descritos nesta seção mostraram que os filmes finos crescidos por rf sputtering em substratos de Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si apresentaram uma orientação preferencial passando da direção [110] para a direção [100] com o aumento da espessura. Embora não tenha sido possível quantificar a porcentagem de grãos orientados na direção [111], é possível afirmar que os filmes não tiveram um crescimento epitaxial ou preferencialmente orientado (texturizado) nesta direção.

O PZT tem uma estrutura cristalina do tipo perovskita, que é semelhante a estrutura cúbica de face centrada da Pt (ver discussão da Figura 4.19). Uma forma de representar a estrutura da Pt (111) é apresentada na Figura 5.13 (a). Nota-se que a estrutura é muito semelhante a estrutura perovskita do PZT Figura 5.13 (b) e (c). Os parâmetros de rede c e a do PZT20-80 bulk são 4,135 Å e 3,935 Å, respectivamente (referência (101)). Com estes valores obtemos parâmetros de rede $a_{101} = a_{011} = 5,848$ Å e $a_{110} = 5,565$ Å. Comparando com o parâmetro $2a_{110} = 5,55$ Å da Pt, o descasamento entre o PZT20-80 e a Pt na direção [111] é de 5,1% e 0,3%, valores comparáveis com de filmes e substratos cujo crescimento é epitaxial ou orientado.

Figura 5.13 – Esquema da estrutura cristalina da face (111) da Pt metálica e do PZT.



Fonte: Elaborada pelo autor

A orientação preferencial do PZT em substratos de silício platinizado é uma questão ainda em aberto. A orientação preferencial na direção [111] geralmente é explicada na literatura pelos seguintes mecanismos: (1) casamento direto dos parâmetros de rede do PZT com a Pt; (2) casamento intermediado por uma fase Pt_xPb (referência (102)). Nossos resultados indicam que estes mecanismos não são dominantes em nossos filmes. Um terceiro mecanismo para a orientação na direção [111] seria o casamento intermediado por uma camada de TiO_2 . Alguns autores afirmam que uma camada semente de TiO_x depositada sobre a platina facilita o crescimento orientado, devido ao melhor casamento entre os parâmetros de rede do PZT com a Pt mediado pela camada de óxido de titânio (referência (103)).

Substratos de silício platinizado costumam utilizar camadas de adesão de Ti metálico ou de TiO_2 . Observa-se que o Ti metálico tem a tendência de se difundir entre os grãos de Pt durante a cristalização (ou pirólise em rotas químicas), dependendo da temperatura, e oxidar na superfície, favorecendo o casamento filme/substrato. O mesmo não acontece quando a camada

de adesão é de TiO_2 , pelo fato do TiO_2 ser mais estável. Por essa razão alguns autores afirmam que o PZT cresce orientado em $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$, mas não em $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (67; 104). Os resultados obtidos pela referência (104) em $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, por exemplo, são semelhantes aos nossos, isto é, mistura de orientação [100] e [110] para filmes mais finos e, orientação preferencial na direção [100] para filmes mais espessos.

O crescimento orientado na direção [100], por outro lado, geralmente é explicado pela menor energia interfacial do plano (100) do PZT ou pela formação de uma camada de PbO orientada na direção [100] entre o PZT e a Pt (referência (102)).

Considerando a transição gradual da orientação [110] para [100] com o aumento da espessura observada em nossos resultados podemos supor o cenário em que em um mesmo filme, grãos diferentes têm diferentes orientações cristalográficas, porém, com a orientação constante ao longo do grão, ou o cenário em que a orientação cristalográfica em um determinado filme varie ao longo da espessura.

O primeiro cenário parece ser menos provável se considerarmos a análise estrutural juntamente com a microestrutural. Pelas imagens de AFM e MEV, vemos que os filmes com 30 e 45 nm de espessura, que tem praticamente a mesma orientação (Figura 5.3), tem tamanhos e características de grãos muito diferentes (Figuras 5.8 e 5.9). Por outro lado, os filmes com 45, 60 e 120 nm têm grãos com características morfológicas mais similares (embora com tamanhos diferentes), porém a orientação preferencial é bastante diferente.

Considerando o segundo caso, os filmes poderiam estar influenciados pelo substrato e relaxarem com o aumento da espessura, por meio de uma transição abrupta, por exemplo, formando defeitos planares como discordâncias. Neste caso, até uma espessura limite o filme estaria orientado na direção [110] devido à influência do substrato e após esta espessura, sem a influência do substrato, a orientação seria na direção [100], que é a que tem menor energia interfacial. A espessura limite, a princípio, deve ser a mesma independente da espessura final do filme, então a diferença entre os filmes seria justamente o volume orientado na direção [100] em relação ao volume sempre fixo orientado na direção [110].

Os resultados mostram que os filmes mais finos são mais orientados na direção [110]. Esta maior orientação é possivelmente causada por uma maior influência do substrato nestes filmes, embora nós não consigamos explicar como seria a influência do substrato para gerar esta direção de orientação preferencial.

Considerando a soma dos resultados obtidos, os filmes finos sintetizados com menor espessura (30 e 45 nm) apresentam as características necessárias para a exploração da condutividade em paredes de domínios, isto é, são monofásicos, tem baixa espessura e

microestrutura colunar, com um único grão do eletrodo inferior até a superfície. Os filmes mais espessos (120 nm) também apresentam estas características, porém tem grande quantidade de poros na superfície e no interior do grão. Além disso, os filmes mais espessos possivelmente apresentam uma transição da orientação [110] para a orientação [100] ao longo da espessura que pode ser mediada por defeitos planares como discordâncias, que influenciariam nas medidas elétricas.

Considerando estes resultados e a grande diferença entre os tamanhos de grãos entre os filmes com espessura de 30 nm (~200 – 500 nm) e com espessura de 45 nm (~2 - 5 μm), estes dois filmes crescidos por rf sputtering foram escolhidos para a caracterização da estrutura de domínios e investigação da condutividade em domínios e paredes de domínios.

5.2 Estrutura de domínios de filmes finos policristalinos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ crescidos sobre substratos de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ por rf sputtering: manipulação via controle microestrutural

Uma abordagem explorada neste trabalho para a manipulação de domínios e paredes de domínios ferroelétricos, visando a obtenção e otimização de condutividade em paredes de domínios, foi a síntese de filmes com diferentes microestruturas, isto é, diferentes tamanhos de grão e espessura. Para isso, como discutido na seção anterior, foi utilizada a síntese do $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ (PZT20-80) por rf sputtering sobre substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e pós-cristalização em forno de aquecimento rápido.

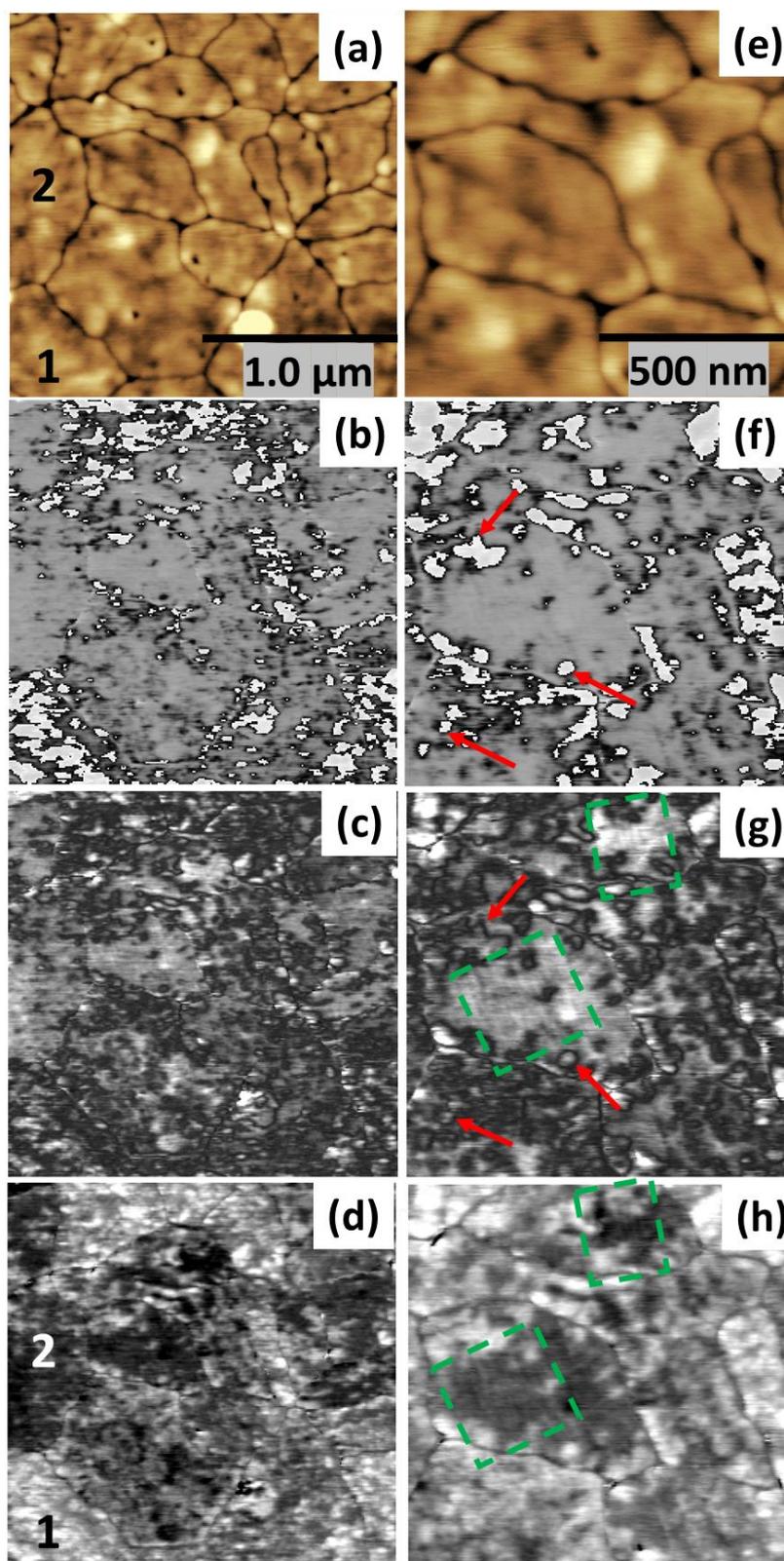
Como discutido na seção 3.4.1, em filmes policristalinos, o tamanho de grão é o principal fator que afeta as estruturas de domínios. Os resultados da seção 5.1 demonstraram a obtenção de filmes finos com tamanho de grão variando de centenas de nanômetros até alguns micrômetros a partir da deposição de filmes com diferentes espessuras e da pós-cristalização utilizando diferentes taxas de aquecimento.

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos na caracterização da estrutura de domínios de filmes com diferentes microestruturas utilizando a microscopia de piezoresposta. Os resultados desta seção foram focados nos filmes mais finos (30 nm e 45 nm de espessura), que foram os filmes escolhidos para a investigação da condutividade em domínios e paredes de domínios por c-AFM. Estas duas amostras contém um único grão em toda a espessura sem presença significativa de poros, o que possibilita a formação de paredes de domínios que atravessem o grão, da superfície até o eletrodo inferior. Estas condições são importantes para isolar a contribuição da condutividade das paredes de domínios de outras contribuições como, por exemplo, do contorno de grão. Além disso, de acordo com os resultados da seção 5.1, notamos uma grande diferença no tamanho e formato dos grãos entre estes filmes.

5.2.1 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ com 30 nm de espessura.

A Figura 5.14 apresenta as imagens de topografia e piezoresposta vertical para a amostra de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositada com espessura aproximada de 30 nm. Podemos observar uma estrutura de domínios muito complexa, com grãos com diferentes orientações, como por exemplo, o grão 1 e grão 2, destacados na Figura 5.14 (a) e (d), que mostram na imagem de piezoresposta um contraste mais claro e mais escuro, respectivamente.

Figura 5.14 – Imagens de AFM e piezoresposta vertical, com diferentes ampliações, mostrando a estrutura de domínios original do filme fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositado com 30 nm. Imagens de (a) e (e) topografia, (b) e (f) fase, (c) e (g) amplitude e (d) e (h) sinal $X = A \cos(\theta)$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

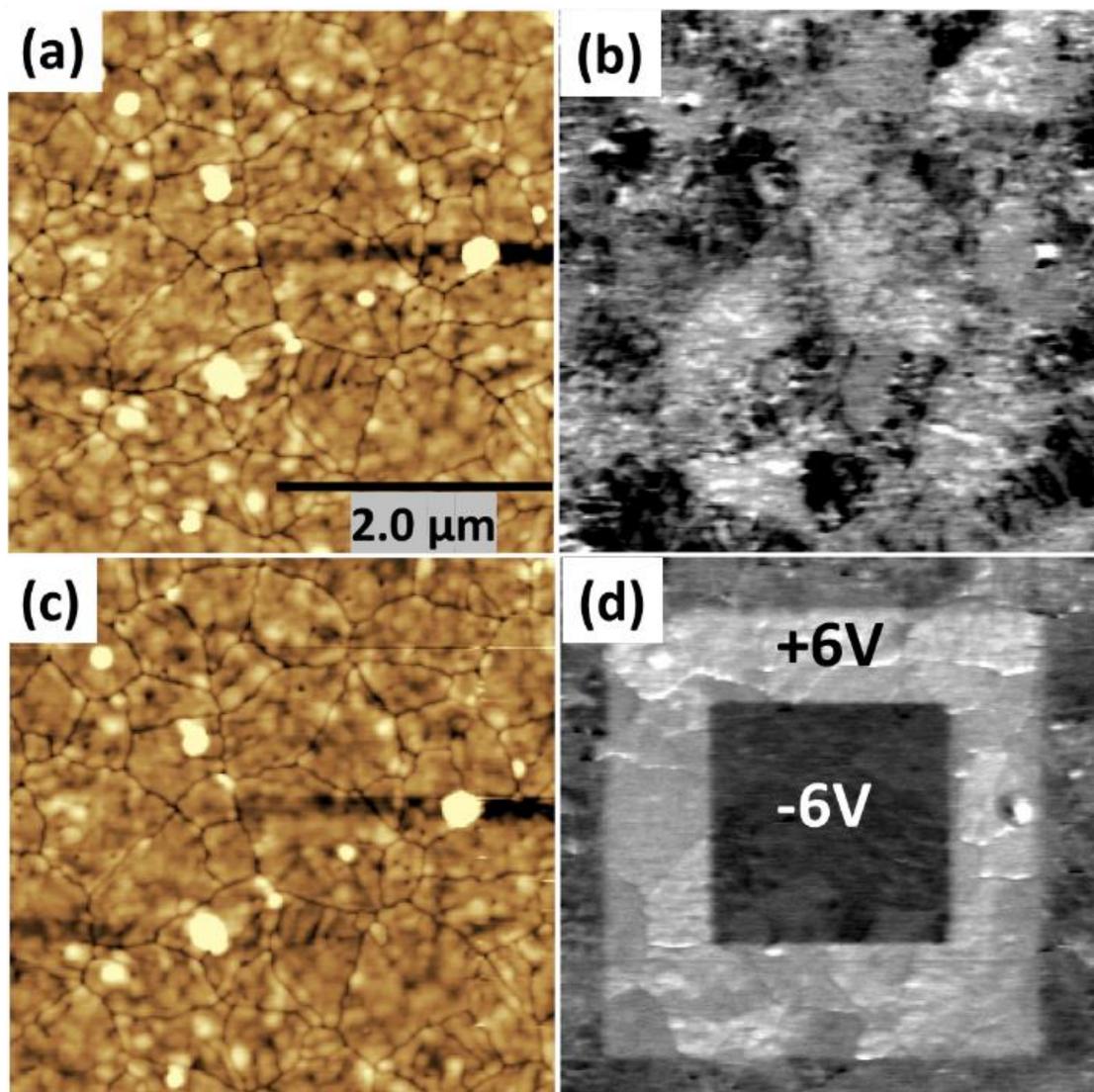
Dentro de cada grão, podemos observar uma grande quantidade de domínios com dimensões da ordem de algumas dezenas de nanômetros, separados por paredes de 180° . Nestas imagens, estes domínios podem ser mais claramente observados por um grande contraste na imagem de fase (Figura 5.14 (f)) e pela diminuição da amplitude nas paredes de domínios de 180° (Figura 5.14 (g)). Alguns domínios antiparalelos foram destacados com as setas vermelhas na Figura 5.14. Finalmente, algumas paredes de domínio de 90° também podem ser identificadas em alguns grãos, pelas linhas observadas na imagem de amplitude (Figura 5.14 (g)) e da componente $X = A \cos(\theta)$ da piezoresposta (Figura 5.14 (h)).

5.2.1.1 Reorientação da polarização por campo elétrico localizado

A Figura 5.15 apresenta as imagens de topografia e piezoresposta vertical de outra região (mais ampla) da amostra de 30 nm. Aqui se pode ver mais claramente que os grãos apresentam direções de polarização diferentes. Após a aplicação de ± 6 V, observamos a mudança de contraste na imagem de piezoresposta (Figura 5.15 (d)) associada à reorientação dos domínios ferroelétricos.

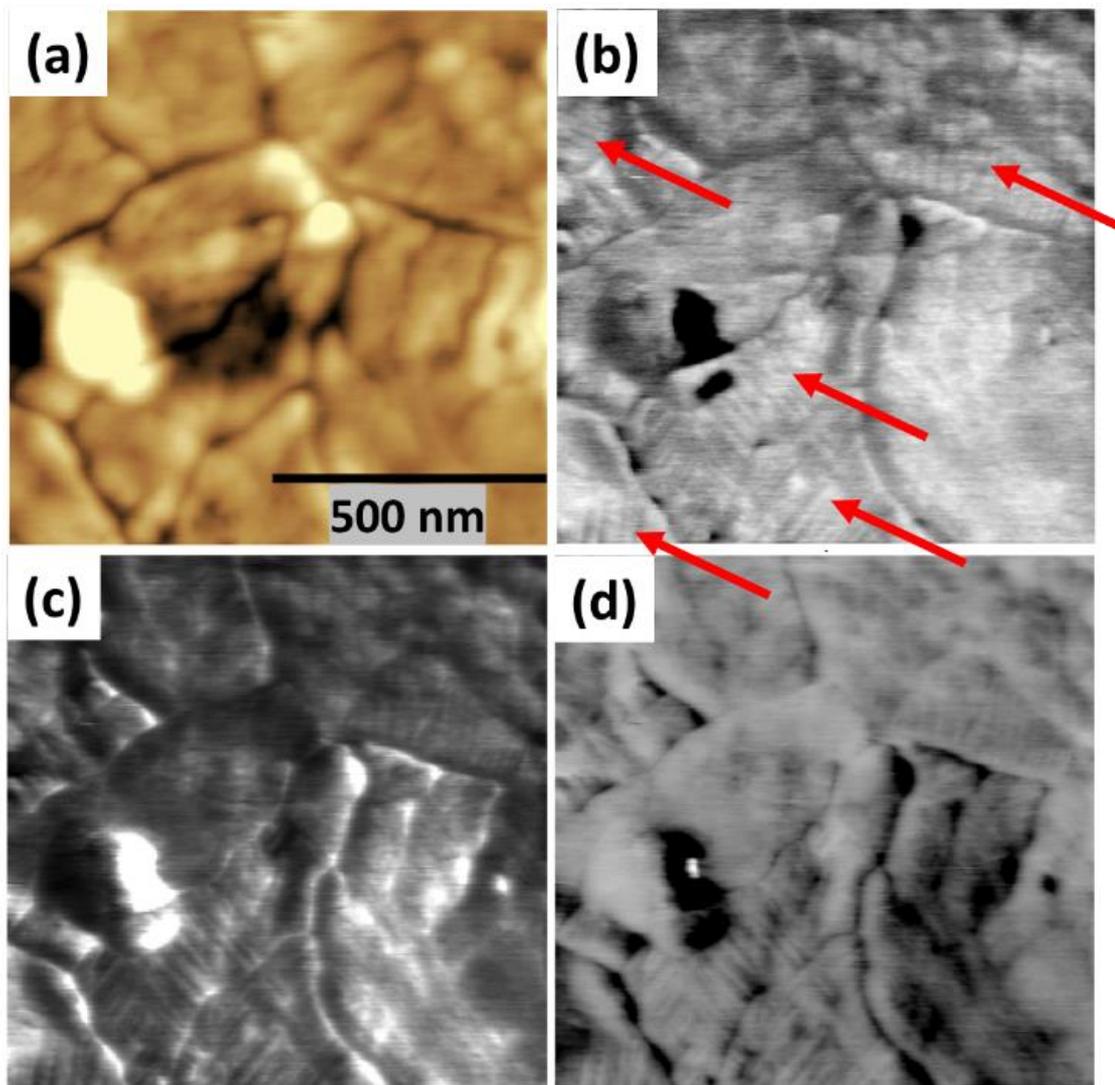
As imagens de piezoresposta da Figura 5.15 foram realizadas com dimensões de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$. Com estas distâncias os detalhes da estrutura de domínios, como as paredes de 180° e de 90° ficam pouco visíveis, sendo possível apenas uma perspectiva mais geral de cada grão. Para analisar a estrutura de domínios após o chaveamento ferroelétrico, imagens da mesma região com uma ampliação maior foram realizadas. A Figura 5.16 apresenta as imagens de piezoresposta de uma região que foi varrida com -6 V aplicada na ponteira antes da medida de piezoresposta. É possível ver claramente paredes de domínios de 90° em praticamente todos os grãos da imagem. Alguns dos conjuntos de paredes de 90° foram destacados na imagem de fase (Figura 5.16 (b)) e são também visíveis nas imagens de amplitude e $X = A \cos(\theta)$.

Figura 5.15 – Imagens de (a) e (c) topografia e (b) e (d) piezoresposta vertical mostrando a (b) estrutura de domínios original do filmes fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositado com 30 nm e (d) após aplicação de $\pm 6\text{V}$ na ponteira.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 5.16 -Imagens de (a) AFM e (b) – (d) piezoresposta vertical mostrando a estrutura de domínios após aplicação de -6V na ponta do filmes fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositado com espessura estimada em 30 nm. Imagens de (a) topografia, (b) fase, (c) amplitude e (d) sinal $X = A \cos(\theta)$. As setas vermelhas destacam conjuntos de paredes de domínios de 90° em diferentes grãos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

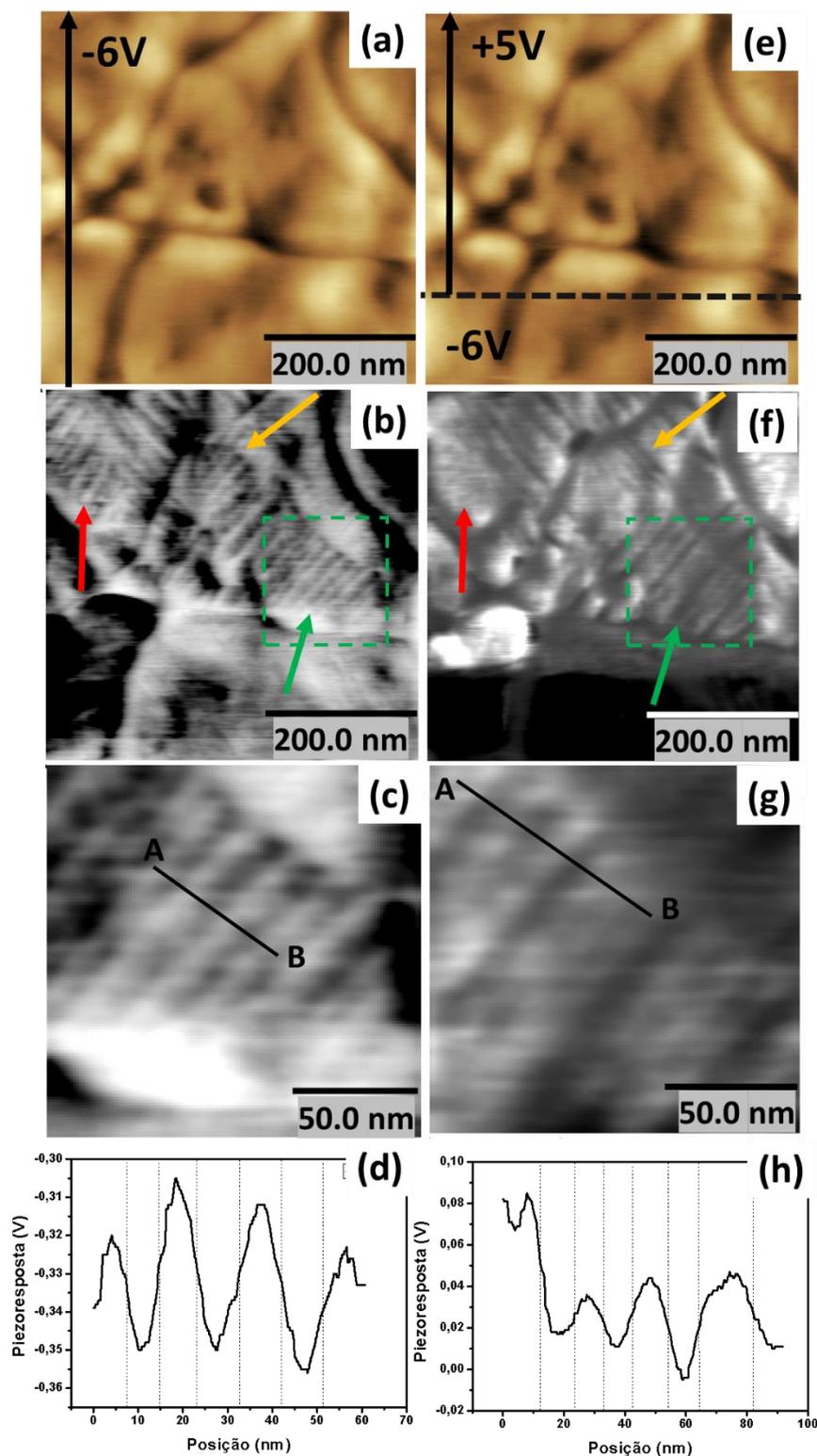
Comparando a estrutura de domínios observada na Figura 5.14 com a estrutura de domínios da Figura 5.16, podemos observar que, após a aplicação de -6 V, todos os domínios separados por paredes de 180° foram reorientados na mesma direção e as paredes de domínios de 90° ficaram mais evidentes. Duas hipóteses podem ser levantadas para a maior evidência das paredes de 90° após a polarização. Primeiramente, pode ser apenas uma questão de imagem, relacionada com uma dificuldade maior para observar as paredes de 90° quando coexistentes com os nano-domínios separados por paredes de 180° . A mesma dificuldade foi encontrada para observar as paredes de 90° na amostra de PZT10-90/SRO/DSO, cujos resultados são

apresentados na seção 6.1.2. Por outro lado, estas paredes podem ter surgido apenas após a aplicação de campo elétrico, tendo relação com uma redução da energia eletromecânica na amostra.

A Figura 5.17 (a)–(d) apresenta as imagens de topografia e piezoresposta vertical com uma ampliação maior da região em que foi aplicado -6 V na ponteira, mostrando a estrutura de domínios. Na Figura 5.17 (b) foram destacados alguns conjuntos de paredes de domínios de 90° pelas setas vermelha, amarela e verde. A grande densidade de paredes de domínios de 90° nos grãos fica evidente nesta imagem. Como podemos observar pela Figura 5.17 (d), os domínios destacados apresentam largura menor do que 10 nm. Após a aplicação de +5 V em uma região parcial da imagem, observamos a reversão da componente de polarização vertical, evidenciada pelo contraste entre as regiões onde foram aplicados -6 V e +5 V e a alteração da configuração de paredes de domínios de 90° (Figura 5.17 (e)-(h)). Comparando a orientações das paredes visualizadas na Figura 5.17, verificamos entre elas diferenças de ângulo aproximadamente 75° no grão indicado pela seta vermelha e, de aproximadamente 90° no grão indicado pelas setas verde e amarelo. Estas diferenças indicam que a orientação destes grãos se aproxima mais da direção [110] e [001] respectivamente.

Os três conjuntos de paredes de domínios de 90° que foram destacados na Figura 5.17 (b) apresentaram um comportamento diferente após a aplicação de -5V. Na região destacada pela seta vermelha, após a reorientação dos domínios, uma resposta piezoelétrica homogênea fora-do-plano é obtida, indicando a formação de um estado monodomínio ou a formação de paredes de domínio *a/a* com variação da direção de polarização apenas na direção do plano. Na região destacada pela seta amarela, as paredes de domínio mudaram a orientação, girando em 90° . Finalmente, na região destacada pela seta verde, as paredes de domínios permaneceram orientadas na mesma direção, porém com a polarização invertida em 180° .

Figura 5.17 - Imagens de AFM e piezoresposta vertical mostrando a estrutura de domínios do filmes fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositado com 30 nm após aplicação de: (a)-(d) -6V na ponta e (e)-(h) +5 V na ponta. (a) e (e) topografia, (b) e (f) imagem de piezoresposta $X = A \cos(D)$, (c) e (g) ampliação das regiões destacadas com o quadrado verde em (b) e (f). (d) e (h) perfil de piezoresposta traçado entre os pontos A e B em (c) e (g).



Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2.2 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ com 45 nm de espessura.

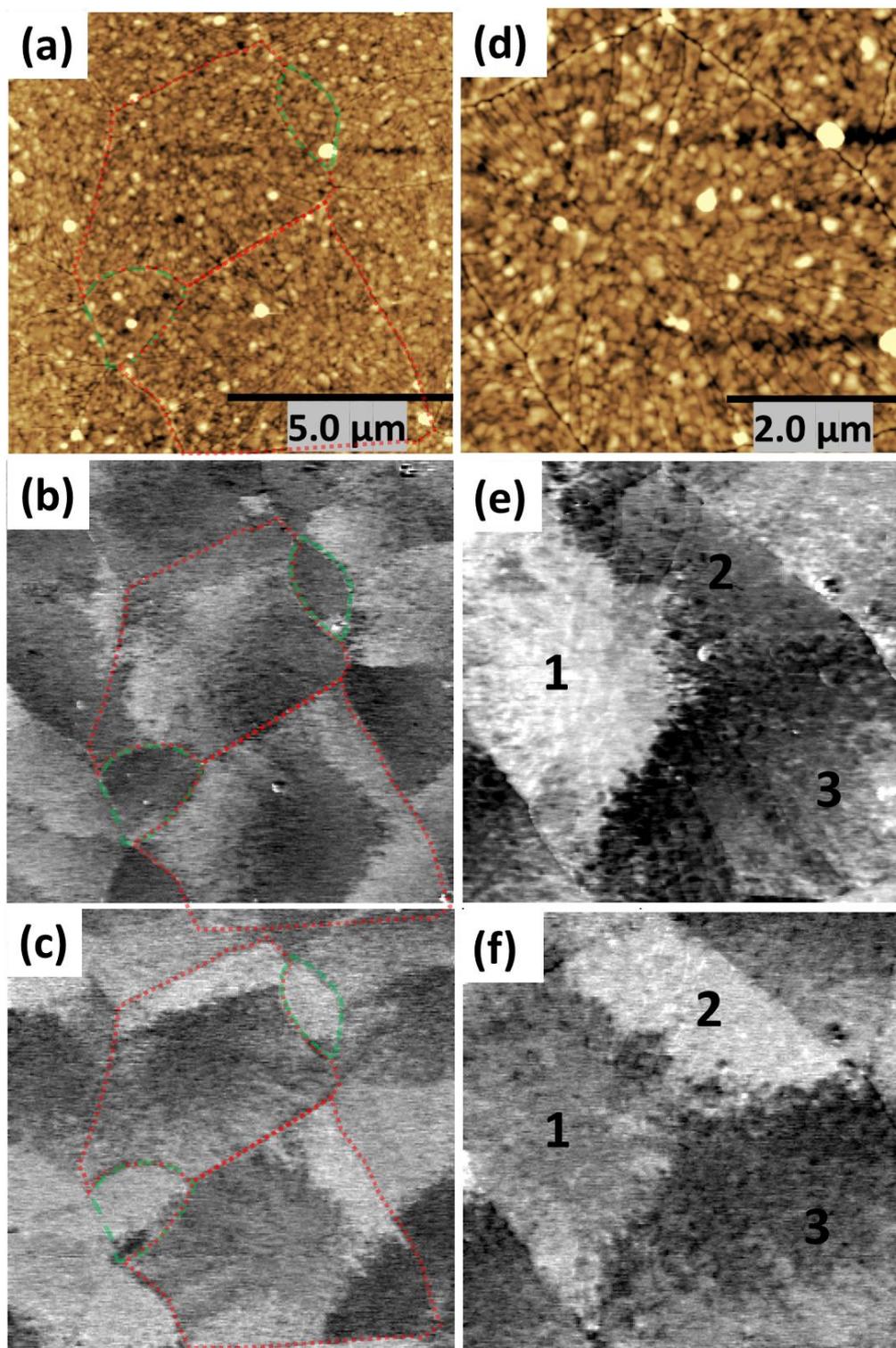
A Figura 5.18 apresenta as imagens de topografia e piezoresposta vertical e horizontal de duas regiões do filme de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositado com 45 nm de espessura aproximada. Estas imagens foram realizadas com dimensões relativamente grandes ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$ e $5 \times 5 \mu\text{m}^2$) para observar a diferença de piezoresposta entre os grãos. Por estas imagens observamos que os grãos maiores têm a tendência de formar uma estrutura multidomínios, enquanto os grãos menores apresentam apenas um domínio.

Pela diferença de contraste na Figura 5.18 (e) e (f) podemos identificar três domínios com dimensões micrométricas dentro do grão destacado na Figura 5.18 (d). É interessante observar que a junções das paredes destes três domínios se encontra próximo da posição onde aparentemente o núcleo central do grão de perovskita foi formado (conforme discutido na seção 5.1.3.).

Da mesma forma que no filme com 30 nm de espessura, na escala de observação da Figura 5.18 não é possível verificar com detalhes a estrutura de domínios. A Figura 5.19 apresenta medidas realizadas em uma região mais ampliada do filme de PZT20-80 com 45 nm de espessura. Por estas medidas, observamos que dentro dos domínios maiores se encontram também conjuntos de domínios separados por paredes de 90° em forma de listras (Figura 5.19 (e) e (f)). Estes domínios têm largura em torno de 10 - 15 nm, similar à largura dos domínios observada no PZT20-80 com 30 nm de espessura, porém com comprimento maior, possivelmente relacionado também com o maior tamanho de grão.

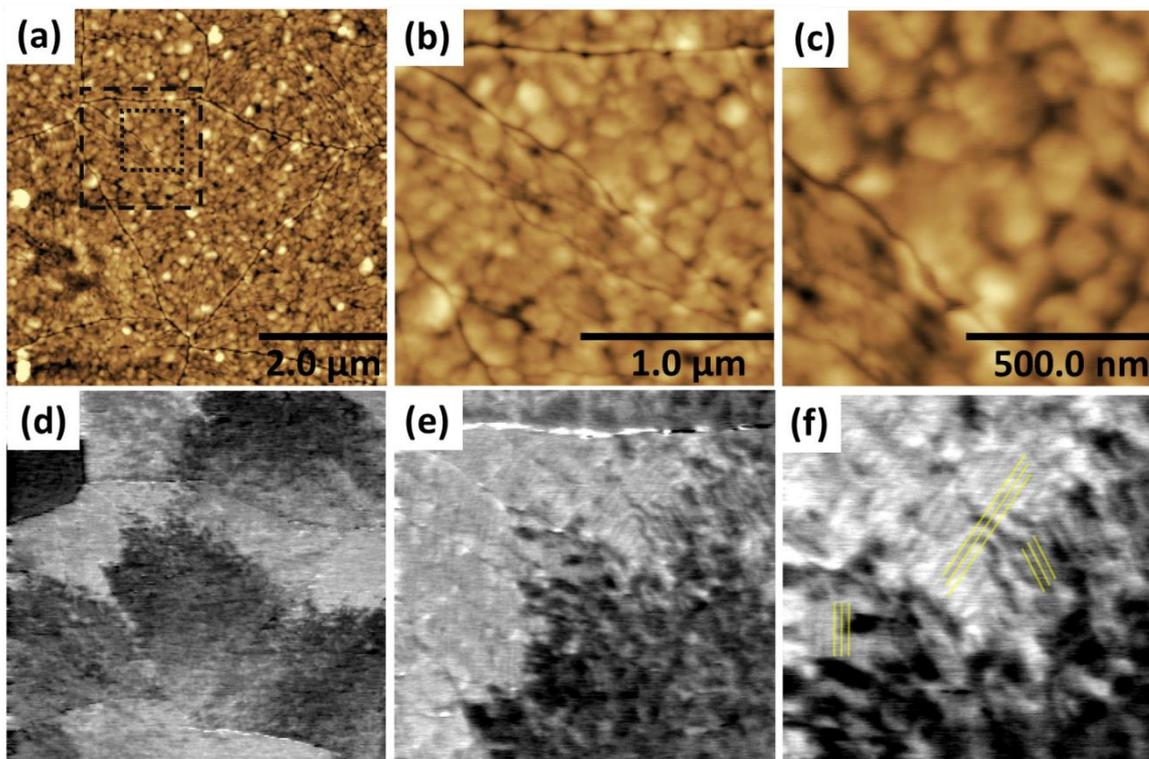
Para facilitar a visualização, algumas paredes de 90° foram destacadas na Figura 5.19 (f). Comparando os ângulos entre duas orientações das paredes de domínios, encontramos um valor aproximado de 68° , compatível com a orientação na direção [110].

Figura 5.18 - Imagens de AFM e piezoresposta mostrando a estrutura de domínios original de duas regiões do filme fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ com 45 nm de espessura aproximada. (a) e (d) topografia, (b) e (e) piezoresposta vertical, (c) e (f) piezoresposta horizontal. Em (a)-(c) as linhas pontilhadas vermelhas demarcam os contornos de dois grãos maiores e as linhas tracejadas verdes dois grãos menores. Em (d)-(f) os número 1-3 indicam três diferentes domínios identificados no grão.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 5.19 - Imagens de (a)-(c) AFM e (d)-(f) piezoresposta horizontal mostrando a estrutura de domínios original do filme fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ com 45 nm de espessura aproximada. As imagens em (b) e (e) correspondem a região demarcada pelo quadrado maior na imagem (a) e as imagens (c) e (f) ao quadrado menor. Em (f) algumas paredes de domínios de 90° são indicadas pelas linhas amarelas.

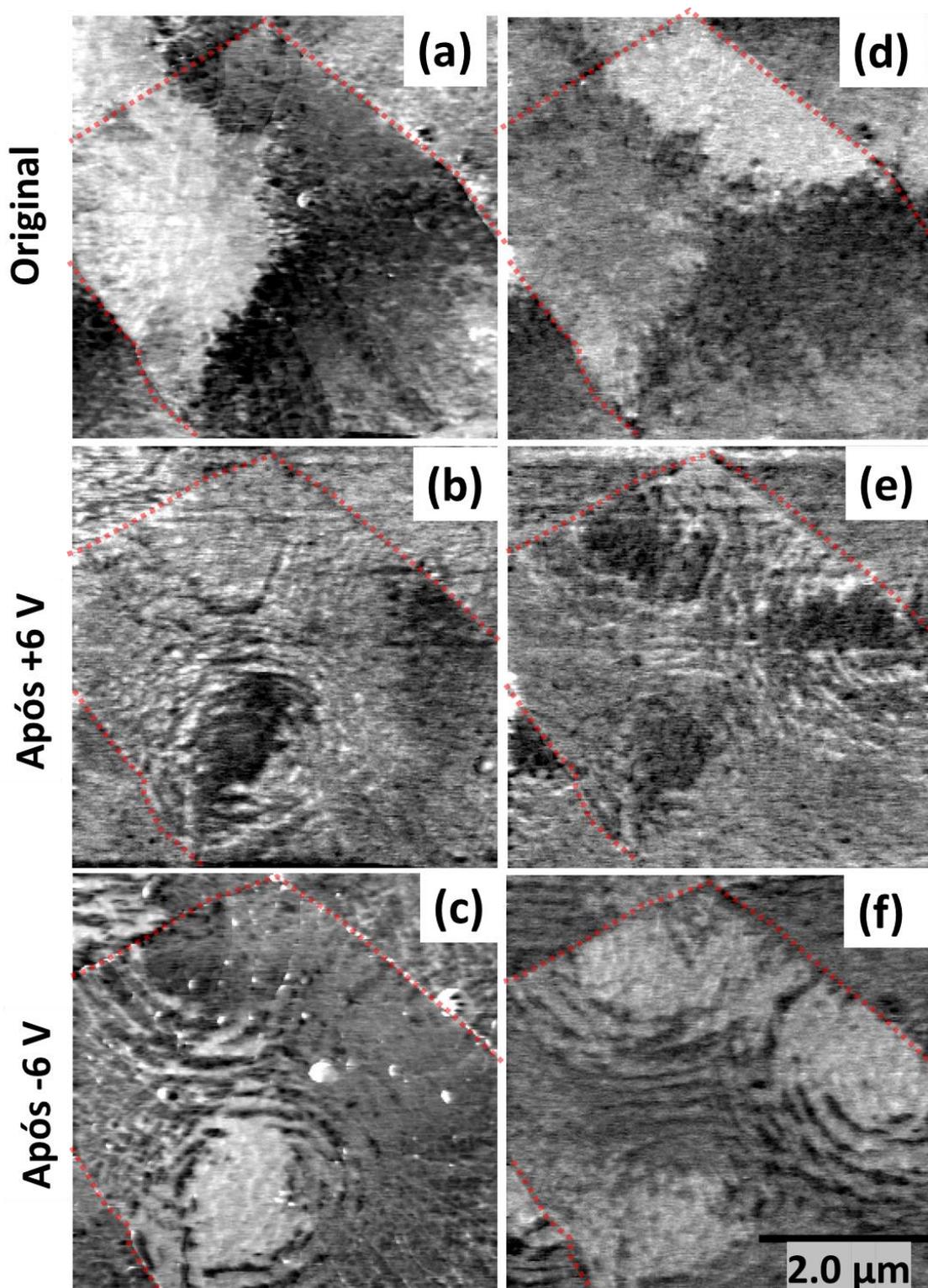


Fonte: Elaborada pelo autor

5.2.2.1 Reorientação da polarização por campo elétrico localizado

A Figura 5.20 apresenta a estrutura de domínios do filme de PZT20-80 com 45 nm após varreduras com aplicação de ± 6 V. Podemos observar pelas imagens de piezoresposta a formação de uma estrutura de domínios complexa, muito diferente do observado nos filmes com 30 nm de espessura. Algumas características que podemos destacar desta nova estrutura é que ela apresenta domínios com uma simetria radial, compostos por um núcleo com a polarização mais homogênea e listras curvadas formando espécie de anéis concêntricos ao núcleo, com domínios menores. Dada a forma curvada e a inversão do sinal de piezoresposta, estes “anéis” observados na estrutura são possivelmente separados por paredes de 180° .

Figura 5.20 - Imagens de piezoresposta (a)-(c) vertical e (d)-(f) horizontal mostrando a estrutura de domínios (a) e (d) original e após a aplicação de (b) e (e) + 6V e (c) e (f) - 6V do filmes fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositado com 45 nm de espessura. As linhas pontilhadas em vermelho indicam o contorno de grão.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para ganhar mais entendimento sobre esta complexa estrutura, uma região do filme contendo diversos grãos foi submetida a um procedimento de reorientação aplicando -6 V na ponteira. A Figura 5.21 apresenta as imagens de piezoresposta vertical e horizontal antes e após da aplicação de campo elétrico.

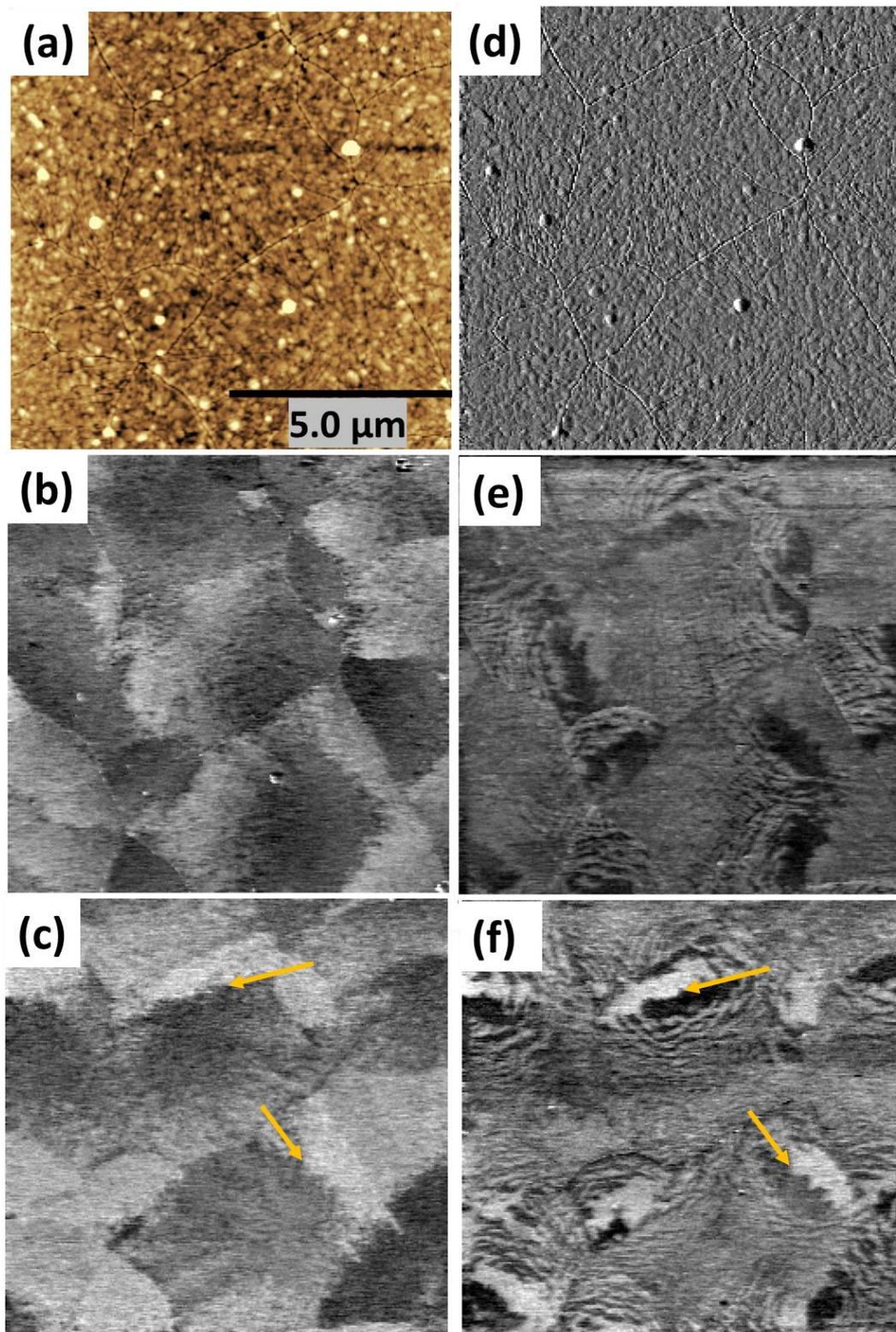
Após a aplicação de -6 V, a mesma estrutura de domínios radial é formada. Nesta região, podemos observar que o núcleo das estruturas é composto por dois domínios com polarização diferente. A parede de domínios dentro do núcleo central de cada estrutura se encontra no mesmo lugar da parede que dividia os domínios antes da aplicação de campo elétrico. A Figura 5.22 apresenta com mais detalhes um destes núcleos.

Os resultados obtidos para as estruturas de domínios do PZT20-80 com 45 nm de espessura são intrigantes. Nós não temos conhecimento de trabalhos na literatura com estruturas de domínios semelhantes às encontradas.

Em filmes finos, domínios em formas de listras separados por paredes de 180° são estabilizadas como uma forma de diminuir a energia associada a cargas não compensadas, por exemplo em filmes finos crescidos sobre substratos óxidos sem eletrodo (105). Como as paredes também têm uma energia associada à sua formação, quando as cargas ligadas são compensadas (pela utilização de um eletrodo, por exemplo), a tendência é que o filme forme quantidade menor de (ou até nenhuma) paredes de 180° . Desde que sejam paralelas à polarização, as paredes de 180° podem apresentar qualquer formato sem quebrar a eletroneutralidade.

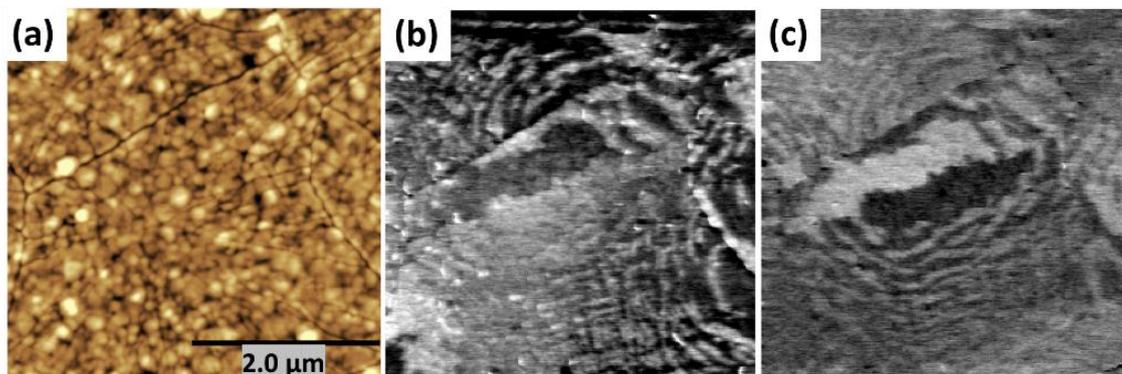
Nossos filmes foram crescidos sobre eletrodos de Pt(111) e não apresentaram na estrutura original domínios em formas de listras. Estas foram apenas observados após a varredura aplicando campo elétrico. Podemos especular que a aplicação de campo gera uma configuração com domínios e/ou paredes de domínios carregados que se reconfigura formando paredes de 180° , porém o mecanismo exato desta formação não conseguimos explicar apenas com esses resultados.

Figura 5.21 - Imagens de AFM e piezoresposta mostrando a estrutura de domínios (b) e (c) original e (e) e (f) após aplicação de -6 V na ponteira, do filmes fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositado com 45 nm. (a) topografia, (d) deflexão, (b) e (e) piezoresposta vertical e (c) e (f) piezoresposta horizontal. Em (c) e (f) as flechas amarelas indicam paredes de domínios que se mantiveram após a aplicação de campo.



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 5.22 - Imagens de AFM e piezoresposta em uma ampliação maior mostrando a estrutura de domínios do filmes fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ depositado com 45 nm após aplicação de -6 V na ponteira. (a) topografia, (b) piezoresposta vertical e (c) piezoresposta horizontal.



Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2.3 Análise e Discussão dos Resultados

Podemos comparar os resultados obtidos nos filmes com 30 nm e 45 nm de espessura, a partir das análises realizadas em duas escalas de observação. Na primeira, com as medidas realizadas em dimensões maiores (alguns micrômetros), podemos observar as diferentes orientações médias da polarização que cada grão assume. Na segunda escala, com dimensões menores, podemos observar dentro de um grão os detalhes da estrutura de domínios em nanoescala.

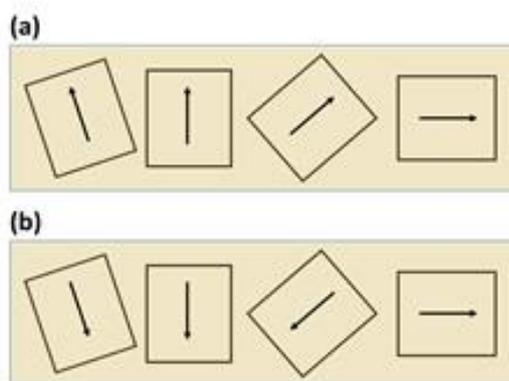
Pelos resultados obtidos nas Figuras 5.14 e 5.15, observamos que o tamanho de grão relativamente menor obtido nos filmes com 30 nm favorece a formação de uma única orientação dos domínios para todo o grão. Da mesma forma, os grãos relativamente menores da amostra com 45 nm também apresentaram uma única orientação para todo o grão, enquanto os grãos maiores apresentaram mais de uma região com diferente orientação (Figuras 5.18 - 5.20).

Observando com detalhes a estrutura de domínios original dos filmes depositados com 30 nm, podemos ver a presença de nanodomínios, separados por paredes de 180° distribuídos por todo o grão e, algumas regiões com a presença de agrupamentos de domínios separados por paredes de 90° (Figura 5.14). Pela análise dos ângulos das paredes de domínios (conforme discutido na seção 3.1.2) observamos grãos com diferentes tipos de paredes de domínios formando ângulos de aproximadamente 75° , que se aproxima mais da orientação [110] e grãos formando ângulos de aproximadamente 90° , que se aproxima mais da orientação [100]. Nos filmes com 45 nm os mesmos agrupamentos de domínios separados por paredes de 90° são

observados. O ângulo medido entre elas foi de aproximadamente 68° , próximo do valor esperado para filmes orientados na direção [110].

Após a aplicação de campo elétrico, na amostra com 30 nm de espessura, (Figura 5.15), ocorre a reorientação dos domínios separados por paredes de 180° . As regiões onde foram aplicados +V e -V apresentam diferentes contrastes na piezoresposta. Analisando cada região onde foi aplicado +V ou -V, separadamente, observamos que há também uma diferença de contraste entre os diferentes grãos. Isto é devido às diferentes possíveis orientações cristalográficas de cada grão na amostra. Como o filme não é totalmente epitaxial, mas preferencialmente orientado, em cada grão, as componentes da polarização fora-do-plano e no-plano podem ser diferentes, gerando assim diferentes sinais máximos de piezoresposta vertical e horizontal (Figura 5.23 (a)). Após a aplicação de campo elétrico, um chaveamento de 180° acontece na amostra, e ela assume, na média, a mesma orientação da polarização, porém, as orientações cristalográficas de cada grão, a princípio são mantidas, de modo que os sinais máximos de piezoresposta vertical e horizontal continuam diferentes para diferentes regiões (Figura 5.23 (b)).

Figura 5.23 – Esquema mostrando diferentes orientações da polarização em diferentes grãos. A figura (b) apresenta a polarização dos grãos após o chaveamento de 180° da polarização dos grãos da figura (a).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Dentro de cada grão chaveado, observamos a reorientação completa dos nanodomínios separados por paredes de 180° e o aparecimento de uma estrutura de domínios com grande densidade de paredes de 90° (Figuras 5.16 e 5.17). As paredes de 90° já estão presentes na estrutura original, embora possam estar em menor quantidade e, aparecerem em maior quantidade após o processo de chaveamento. Durante a aplicação de campo elétrico a orientação cristalográfica é parcialmente alterada, gerando tensões mecânicas (*stress*) na amostra. A

formação de novas paredes de domínios é uma forma de reduzir a energia eletro-mecânica do sistema após o processo de chaveamento.

A amostra com 45 nm de espessura apresenta um comportamento diferente com a aplicação de campo elétrico. A nova estrutura de domínios formada após a aplicação de campo elétrico consiste em uma complexa estrutura com simetria radial. Esta estrutura é composta por um núcleo central que aparece dentro do grão, na mesma região onde havia uma parede de domínios na estrutura original. Ao redor deste núcleo, diversos domínios menores, separados por paredes de 180° formam uma estrutura anelar. A formação de domínios em formas de listras separados por paredes de 180° é uma forma de minimizar a energia associada a cargas não compensadas e dá indício da formação de domínios e/ou paredes de domínios carregados com a aplicação de campo.

A estrutura com simetria radial pode ter relação com a forma do crescimento do PZT, também radial. As tensões mecânicas devido ao tipo de crescimento, ao encontro entre diversos núcleos em expansão e à transição de fase para-ferroelétrica devem ter características muito complexas, influenciando, pelo acoplamento eletromecânico, a polarização nestes filmes. O modo de crescimento pode também favorecer a formação de defeitos que atuam como centros de travamento (*pinning*) das paredes de domínios, influenciando na configuração final dos domínios.

Em resumo, as duas amostras investigadas apresentam estrutura de domínios e resposta à aplicação de campos elétricos muito interessantes. O comportamento observado na amostra com 30 nm, isto é, chaveamento relativamente homogêneo da polarização e formação de novas estruturas de paredes de 90° , foi reportado em muitos outros sistemas ferroelétricos e é um comportamento esperado. Nós observamos comportamento semelhante em cerâmicas de $(\text{Pb},\text{La})\text{TiO}_3$ (24) e filmes finos de PbTiO_3 (27). Em contrapartida, a densidade de paredes de domínios de 90° obtida nestes filmes é bastante alta. Os domínios observados na Figura 5.17 apresentam largura menor que 10 nm. Quanto à amostra com 45 nm de espessura, o comportamento observado durante o chaveamento dos domínios é bastante intrigante, e não temos conhecimento de observações semelhantes deste tipo de estrutura de domínios na literatura. Acreditamos que esta resposta possa ter relação com o modo de crescimento radial do filme, dando origem a defeitos e tensões mecânicas complexas distribuídas ao longo do grão.

5.3 Condutividade local em filmes finos policristalinos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ crescidos sobre substratos de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ por rf sputtering

Os resultados da seção 5.1 demonstraram um controle microestrutural dos filmes de PZT crescidos por rf sputtering a partir de parâmetros como a espessura e a taxa de aquecimento na pós cristalização. Filmes finos monofásicos, com baixa rugosidade e microestrutura colunar foram obtidos com espessuras aproximadas entre 30 e 120 nm, dependendo do tempo de deposição no sputtering. Dentre estes, os filmes com 30 e 45 nm de espessura foram escolhidos para a investigação da condutividade elétrica em domínios e paredes de domínios, por apresentarem baixa quantidade de poros tanto na superfície como no interior dos grãos.

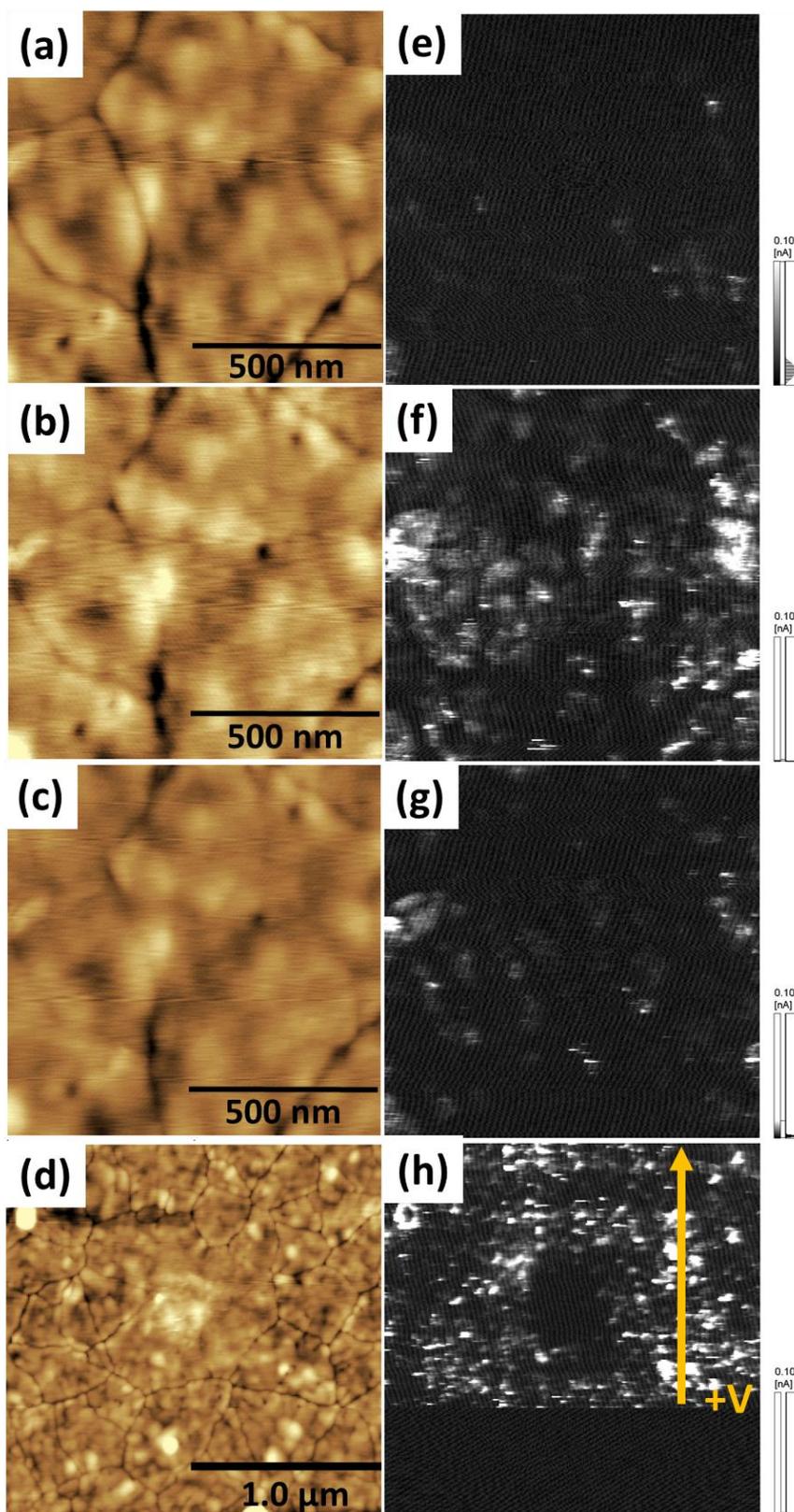
O tamanho de grão dos filmes com 30 e 45 nm foi de aproximadamente 200 – 500 nm e 2 – 5 μm respectivamente, o que implicou em diferenças substanciais na estrutura de domínios. Os filmes com 30 nm apresentaram grãos, na sua maioria, com uma única direção média de polarização, enquanto os grãos maiores no filme com 45 nm apresentaram regiões com diferentes orientações. Em nanoescala, ambas as amostras apresentaram uma estrutura de domínios com abundância de paredes de 90° , com largura dos domínios de aproximadamente 10 nm.

A complexidade das estruturas de domínios originais e geradas a partir da aplicação de campo elétrico abrem possibilidades para explorar nestes filmes o fenômeno da condutividade em paredes de domínios. Nesta seção, apresentamos os resultados das caracterizações elétricas locais realizadas nos filmes de PZT20-80 crescidos por rf sputtering em substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$.

5.3.1 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ com 30 nm de espessura

A Figura 5.24 apresenta medidas de c-AFM em uma região do filme de PZT20-80 com 30 nm de espessura crescido por rf sputtering. Este resultado é representativo dos resultados obtidos nas amostras crescidas por rf sputtering. Até +5 V aplicados no eletrodo inferior nenhum sinal de corrente é observado. Observamos que a amostra começa a conduzir em alguns pontos com a aplicação de +6 V no eletrodo inferior (Figura 5.24 (a) e (e)).

Figura 5.24 - Medidas de (a)-(d) topografia e (e)-(h) c-AFM no filme de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3/\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ depositado por sputtering com 30 nm de espessura. Os mapas de c-AFM foram obtidos aplicando (e) +6 V, (f) e (g) duas medidas consecutivas aplicando +7 V e (h) uma medida em menor ampliação aplicando +7 V.



Fonte: Elaborado pelo autor.

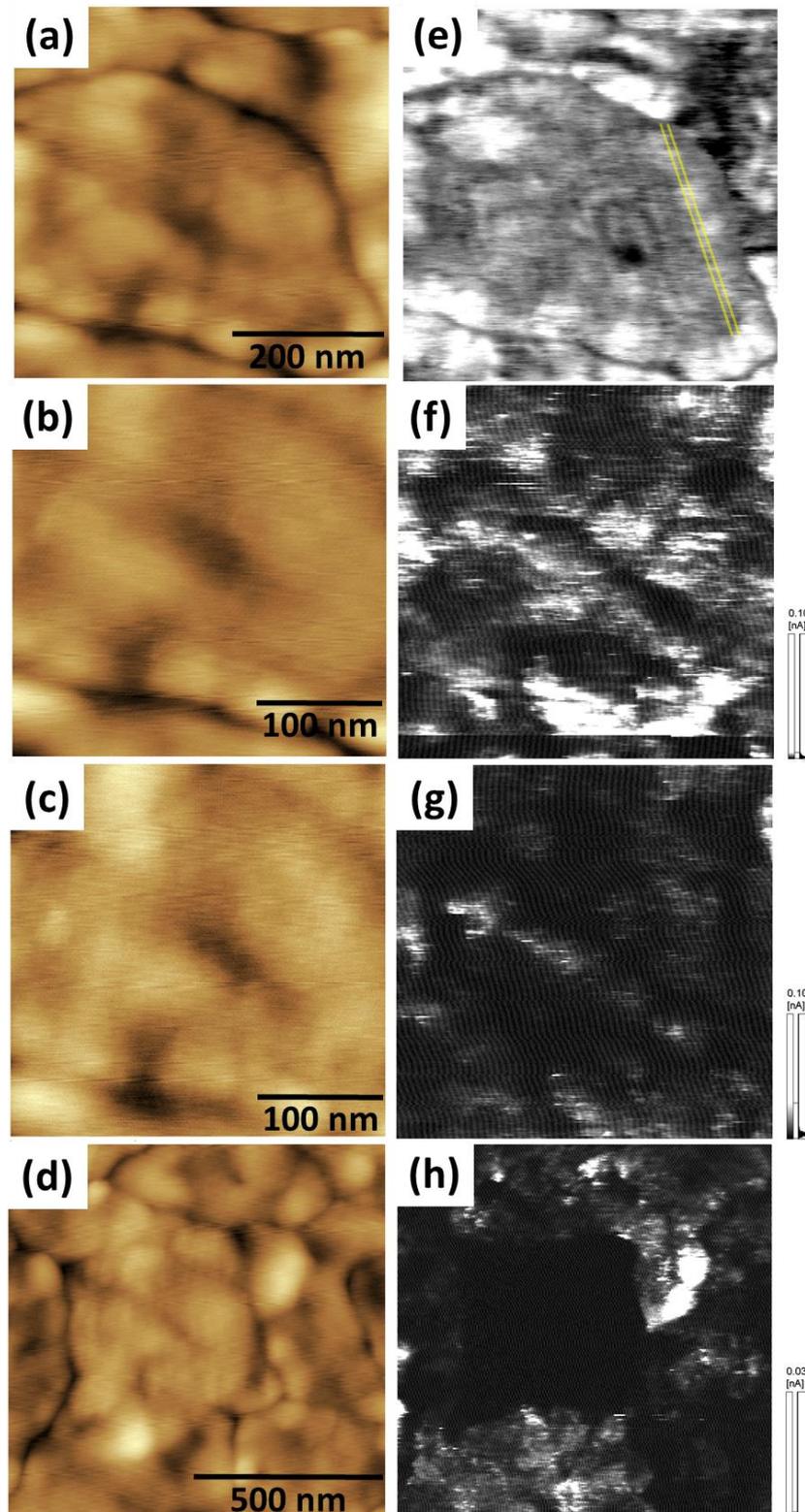
Com a aplicação de +7 V vemos que vários pontos em quase toda a região investigada passam a conduzir (Figura 5.24 (b) e (f)). Os sinais de corrente observados não têm uma clara associação com domínios ou paredes de domínios. Também não observamos nenhuma diferenciação entre os sinais de corrente obtidos no interior dos grãos, nos contornos de grãos ou nos poros nanométricos. A condutividade neste caso parece ser mais homogeneamente distribuída.

Na segunda medida consecutiva com +7 V o sinal de corrente já é muito reduzido (Figura 5.24 (c) e (g)). Ao observarmos a evolução da topografia após cada imagem, vemos que a aplicação de voltagem vai danificando a superfície. Pelas Figuras 5.24 (a), (b) e (c), observamos que após cada medida aplicando voltagem a imagem de topografia vai ficando mais borrada e os contornos menos definidos. Com uma nova medida em uma região maior (Figura 5.24 (d) e (h)), observamos na topografia apenas um borrão na região investigada anteriormente e, pelo mapa de c-AFM, que essa região não é mais condutiva. A imagem de topografia (Figura 5.24 (d)) mostra uma boa definição dos contornos na região onde não foi aplicado voltagem anteriormente, de modo que podemos descartar a possibilidade da ponteira haver se danificado durante as medidas.

A mesma análise por c-AFM foi realizada em outra região do filme de PZT20-80 com 30 nm de espessura. Nesta, uma região mais ampliada (300 x 300 nm²) foi investigada. Pela imagem de piezoresposta é possível identificar no grão um conjunto de paredes de domínios de 90° em forma de listras (Figura 5.25 (a) e (e)). Para facilitar na visualização duas linhas paralelas às paredes foram desenhadas na Figura 5.25 (e).

Após a aplicação de +7V no eletrodo inferior observamos que praticamente todo o grão passa a conduzir, e não é possível associar os sinais de corrente com a estrutura de domínios observada (Figura 5.25 (b) e (f)). Novamente em uma medida consecutiva observamos a diminuição da corrente medida e a danificação da região investigada (Figura 5.25 (c) e (g)). Uma nova medida em uma região mais ampla mostra que a região deixou de ser condutiva e que a superfície está danificada (Figura 5.25 (d) e (h)).

Figura 5.25 - Medidas de (a)-(d) topografia, (e) piezoresposta da região em (a) e (f)-(h) c-AFM no filme de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3/\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ depositado por sputtering com 30 nm de espessura. Os mapas de c-AFM foram obtidos com (f) e (g) duas medidas consecutivas aplicando +7V e (h) uma medida em menor ampliação aplicando +7 V.



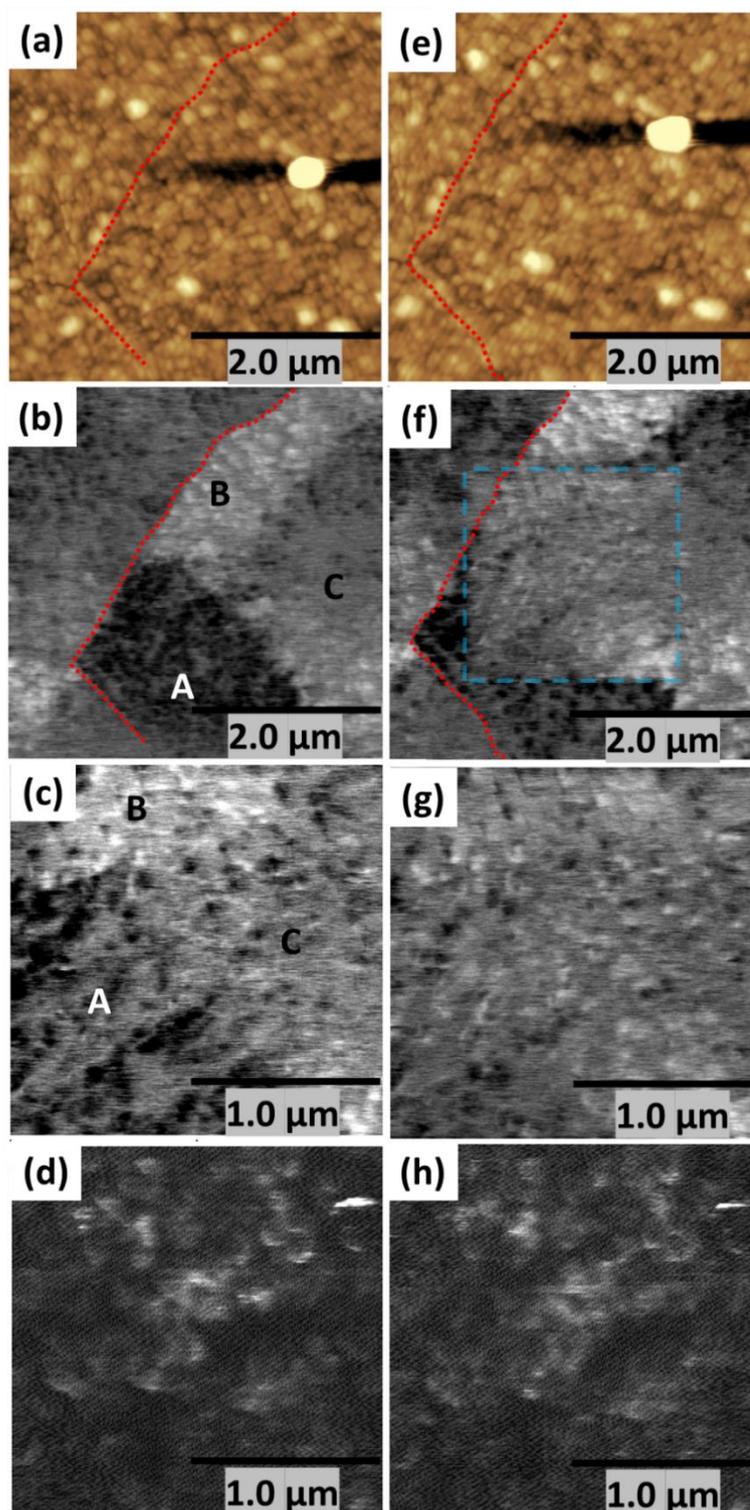
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.2 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ com 45 nm de espessura

O comportamento observado pelas medidas de c-AFM nos filmes de PZT20-80 com 45 nm é similar ao obtido no filme com 30 nm. As diversas estruturas de domínios foram investigadas em várias escalas de medidas e em nenhuma medida obtivemos sinais de corrente que tivessem relação com os domínios ou as paredes de domínios.

Um resultado representativo da amostra com 45 nm é apresentado na Figura 5.26. As imagens da Figura 5.26 (b) e (c) apresentam a estrutura de domínios original onde três regiões com diferentes direções de polarização (indicadas pelas letras A, B e C) são observadas. Uma medida de c-AFM aplicando +7 V (Figura 5.26 (d)) foi realizada na região apresentada na Figura 5.26 (c). Após a medida, observamos que a estrutura de domínios foi alterada, formando uma estrutura de domínios com simetria radial (Figura 5.26 (f) e (g)), conforme observado e discutido na seção 5.2.2. Com uma nova medida de c-AFM aplicando +7 V no eletrodo inferior, observamos um mapa de corrente muito similar ao observado na primeira medida, embora a estrutura de domínios seja completamente diferente. Este resultado demonstra que os mapas de corrente obtidos nos filmes de PZT com 45 nm são independentes da estrutura de domínios.

Figura 5.26 – Medidas de (a) e (e) topografia, (b) e (f) piezoresposta horizontal, (c) e (g) piezoresposta horizontal em uma ampliação maior e (d) e (h) c-AFM das respectivas regiões em (c) e (g). As medidas em (e)-(h) foram realizadas após todas as medidas em (a)-(d). Em (a), (b), (e) e (f) o contorno de grão é delimitado pela linha pontilhada. Em (b) três domínios são indicados pelas letras A-C e em (f) a região onde a primeira medida de c-AFM (d) foi realizada é indicada pela linha tracejada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.3 Análise e discussão dos resultados

Pela análise dos resultados obtidos por c-AFM nos filmes de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ crescidos por rf sputtering com 30 e 45 nm de espessura, não observamos correspondência entre os sinais de corrente nas medidas de c-AFM e à estrutura de domínios observada. Os filmes finos com 30 e com 45 nm de espessura apresentaram estruturas de domínios diversas, formadas por paredes de 180° e de 90° . As paredes de 90° são estáveis frente a aplicação dos valores de voltagem relativamente altos, assim como a estrutura de domínios com simetria radial observada após chaveamento no filme com 45 nm de espessura. Em nenhum tipo de parede, porém, observamos aumento de condutividade em relação aos domínios.

A inexistência de uma correlação entre a corrente medida por c-AFM e a estrutura de domínios observada por PFM fica bastante evidente na Figura 5.26, na qual vemos que duas estruturas de domínios distintas (antes e após a aplicação de campo) apresentam mapas de corrente muito similares. Por outro lado, também não foi observada correlação dos sinais de corrente com os elementos topográficos, como os contornos de grão, os dendritos ou os poros. Os mapas de corrente mostram uma condução de certo modo distribuída homogeneamente pela amostra.

Podemos levantar duas hipóteses para explicar estes resultados. Por um lado, podemos considerar que as paredes de domínios exploradas não são mais condutivas do que os domínios e, por outro lado, podemos considerar que embora as paredes sejam mais condutivas, de algum modo a corrente que passaria por ela não pode ser medida nestes filmes.

Os resultados da seção 5.2 mostraram uma complexidade nas estruturas de domínios dos filmes de PZT20-80 sintetizados por rf sputtering, com diversos arranjos de paredes de 180° e 90° , que puderam ser identificados e explorados pelas medidas condutivas. Embora, até onde conhecemos, nenhum resultado de condutividade em paredes de 90° tenha sido reportado no PZT20-80, existem trabalhos reportando em paredes de 90° no PZT10-90 (106). O fator de tetragonalidade destas composições é próximo, gerando nas paredes de ambos os filmes, desvios da posição de eletroneutralidade (conforme discutido na seção 3.3.1). Deste modo, espera-se que as paredes destas duas composições sejam mais condutivas do que os domínios. Além disso, também em paredes de 180° no PZT20-80 (48) foi observado condutividade superior aos domínios associada também a desvios nas paredes, gerados pela interação com defeitos. Deste modo, quanto a primeira hipótese, parece-nos improvável que nenhum dos tipos de paredes de domínios exploradas nestas amostras seja mais condutivo do que os domínios.

Quanto a segunda hipótese, como discutido na seção 5.1, os filmes sintetizados por rf sputtering neste trabalho têm baixa espessura e microestrutura colunar, com um único grão do eletrodo inferior até a superfície. Com isto, esperamos nestes filmes, estar em uma condição de epitaxia local, ou seja, embora os grãos possam ter orientações diferentes, o interior de um grão, para às escalas de medidas do AFM, pode ser considerado como uma região com uma única direção cristalográfica, de modo que as características da região investigada possam ser comparáveis a de filmes epitaxiais. O principal interesse é que uma dada parede de domínios atravesse toda a espessura do grão, da superfície até o eletrodo inferior. A existência de uma estrutura multi-domínios ao longo da espessura, parece improvável, principalmente nos filmes mais finos. Além disso, no limite da técnica utilizada, os filmes finos são monofásicos, descartando também a possibilidade de uma camada de fase espúria na superfície ou entre o filme e o eletrodo inferior. Em resumo, o processamento dos filmes finos foi realizado visando justamente a obtenção de condições adequadas para as medidas de corrente elétrica em paredes de domínios.

Por outro lado, quando consideramos os resultados apresentados na literatura, verificamos que em filmes finos, a condutividade em paredes e domínios foi observada quase que unicamente em filmes epitaxiais crescidos sobre eletrodos óxidos. Os resultados reportados que conhecemos são em paredes de 180° , 109° e 71° no BiFeO_3 e $(\text{Bi,L a})\text{FeO}_3$ (19; 47; 49; 56; 63; 66; 81; 107) e paredes de 180° e 90° no PZT em composições tetragonais (44; 48; 50; 57; 108). Tais filmes foram crescidos epitaxialmente por cristalização *in-situ* utilizando PLD, MBE ou rf sputtering em substratos de SrTiO_3 e DyScO_3 . Quanto ao eletrodo inferior utilizado, todos esses trabalhos utilizam o SrRuO_3 . Uma exceção a esse padrão é o trabalho de Kim et al. em que condutividade em paredes de domínios de 180° de filmes finos de TbMnO_3 crescidos epitaxialmente sobre $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3(0001)$ foi observada (109).

Os resultados obtidos nesta seção levantam o questionamento de se o crescimento epitaxial e/ou utilização de eletrodos óxidos são condições necessárias para que se possa medir (e, portanto, utilizar em um dispositivo) corrente elétrica em paredes de domínios no PZT, ainda que estas sejam intrinsecamente mais condutivas do que os domínios. A necessidade destas condições poderia estar relacionada, por um lado, com a qualidade da interface entre o filme e o eletrodo inferior e, por outro lado, com as propriedades elétricas de tal interface, como, por exemplo, diferentes alturas de barreira Schottky para diferentes eletrodos. Mesmo considerando o resultado obtido por Kim et al. com eletrodo de Pt, essa hipótese ainda deve ser levantada uma vez que o TbMnO_3 tem um *bandgap* muito menor (1,4 eV de acordo com (109)) do que o PZT (~3,5 eV). Além disso, diferentemente dos outros resultados encontrados na literatura, os

domínios no filme de TbMnO_3 não são completamente isolantes, e uma direção de domínios é mais condutiva do que a parede de 180° .

Estas questões são (entre outras discussões) abordadas nos dois capítulos seguintes, que reportam os resultados das estruturas de domínios e propriedades elétricas de filmes finos de PZT crescidos por PLD sobre substratos e eletrodos óxidos (SRO/STO e SRO/DSO) e sobre substrato de Pt(111)/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (mesmo utilizado nos filmes sintetizados por rf sputtering). Ao fim destes dois capítulos esta discussão é retomada com base nos novos elementos adquiridos pela investigação dos filmes crescidos em diferentes condições.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO: FILMES FINOS EPITAXIAIS DE $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ CRESCIDOS SOBRE SUBSTRATOS ÓXIDOS POR DEPOSIÇÃO POR LASER PULSADO

6.1 Estrutura de domínios de filmes finos epitaxiais de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ crescidos sobre substratos/eletrodos óxidos por deposição por laser pulsado: manipulação via *strain*

Outra abordagem utilizada neste trabalho para a manipulação de domínios e paredes de domínios ferroelétricos, visando a obtenção e otimização de condutividade em paredes de domínios, foi a manipulação via *strain* epitaxial entre filme e substrato. Para isso, foi utilizada a síntese do $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ (PZT10-90) por deposição em laser pulsado em dois substratos com características diferentes.

Em filmes finos policristalinos o descasamento epitaxial também gera *strain* no filme, porém outras contribuições, como o *strain* devido ao travamento entre grãos acabam influenciando mais a estrutura de domínios final. No caso de filmes crescidos epitaxialmente sem a formação de grãos, estas contribuições não existem e a formação de domínios ferroelásticos ocorre de forma a reduzir o *strain* associado principalmente ao descasamento entre os parâmetros de rede.

À temperatura ambiente o PZT10-90 *bulk* tem simetria tetragonal com parâmetros de rede $a = 0,3914$ nm e $c = 0,4138$ nm. Substratos óxidos com estrutura perovskita e parâmetros de rede próximos ao do PZT10-90 foram utilizados para obter um crescimento epitaxial. Os substratos utilizados foram o SrTiO_3 (100), cujo parâmetro de rede à temperatura ambiente é $a = 0,3905$ nm, resultando em um descasamento relativamente baixo com o filme para o crescimento na direção [001] e, o DyScO_3 (110), cujos parâmetros de rede à temperatura ambiente são $a_{\text{PC1}} = 0,3951$ nm e $a_{\text{PC2}} = 0,3947$ nm, resultando em um descasamento maior para o crescimento na direção [001]. Como a formação de paredes de domínios de 90° é uma forma de reduzir o *strain* devido ao descasamento dos parâmetros de rede, espera-se com a escolha destes substratos obter diferentes configurações de domínios para o PZT10-90.

Anteriormente ao crescimento do filme, foi crescida uma camada de SrRuO_3 (SRO, parâmetro de rede $a = 0,3928$ nm) nos substratos, utilizada como eletrodo inferior. Camadas finas de SRO crescidas no STO e no DSO em geral são completamente coerentes e mantêm o mesmo parâmetro de rede dos substratos. Os resultados de DRX (não mostrados aqui) demonstram um crescimento epitaxial do PZT10-90 na direção [001] em ambos os substratos.

Nesta seção apresentamos os resultados da caracterização da estrutura de domínios por PFM dos filmes de PZT10-90 crescidos por PLD. Os resultados demonstram a obtenção de

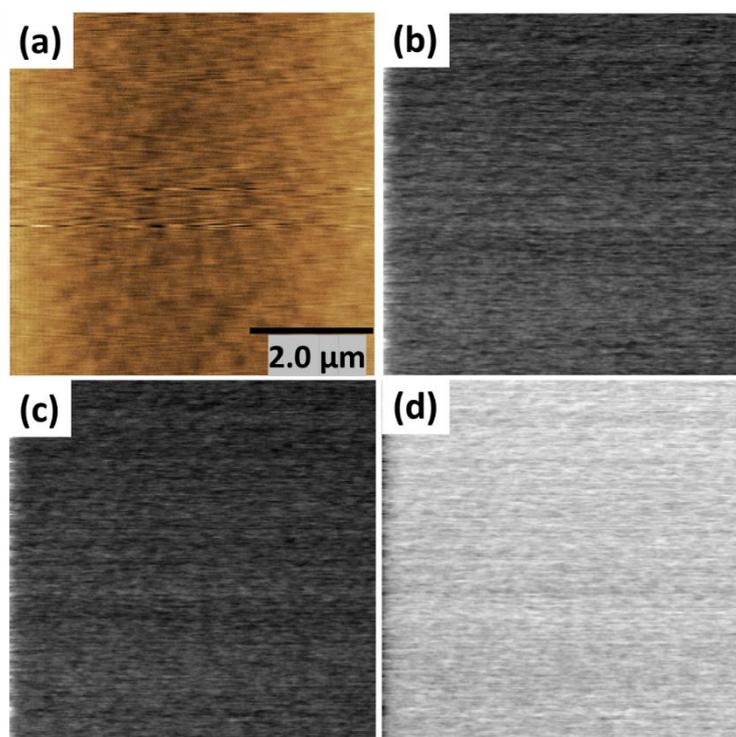
estruturas de domínios muito diferentes a partir do *strain* epitaxial imposto pelo descasamento dos parâmetros de rede dos diferentes substratos.

6.1.1 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$

A Figura 6.1 apresenta as imagens de topografia (a) e piezoresposta (b)-(d) do filme de PZT crescido por deposição por laser pulsado sobre substrato de SRO/STO(100). A microestrutura observada no filme é característica de um crescimento epitaxial camada-a-camada, sem formação de ilhas. Não foi observada a formação de grãos e a rugosidade obtida no filme é $R_a \approx 0,4$ nm, da ordem da rugosidade do substrato ($R_a \approx 0,3$ nm).

A imagem de piezoresposta vertical é uniforme, indicando uma única direção de polarização ao longo do filme, sem formação de paredes de domínios de 180° ou 90° . Na imagem de piezoresposta horizontal não foi observado nenhum sinal de piezoresposta.

Figura 6.1 – Imagens de AFM e piezoresposta vertical mostrando a estrutura de domínios original do filmes fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado com 60 nm sobre substrato de $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$. (a) topografia, (b) imagem de fase, (c) imagem de amplitude e (d) imagem de $X = A \cos(\theta)$.



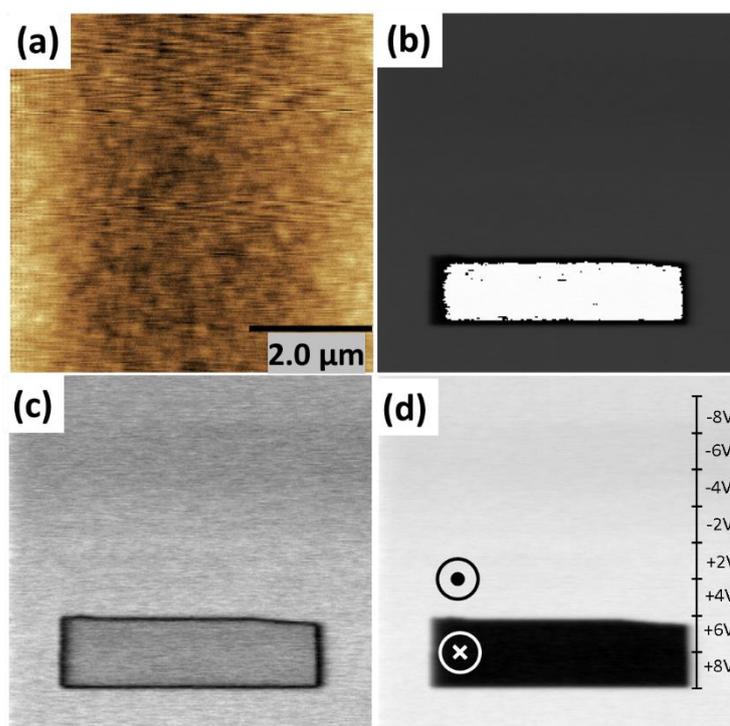
Fonte: Elaborada pelo autor.

6.1.1.1 Reorientação da polarização por campo elétrico localizado

Para comprovar a estrutura de domínios observada, foram aplicadas diferentes voltagens no filme variando de -8V até +8V (Figura 6.2). Após a aplicação de +6V na ponteira, podemos observar a reorientação da polarização e a formação de paredes de domínios de 180° . Como a reorientação ocorreu com a aplicação do campo elétrico de cima para baixo, podemos afirmar que a polarização inicial do filme era de baixo para cima, isto é, saindo da superfície do filme (Figura 6.3).

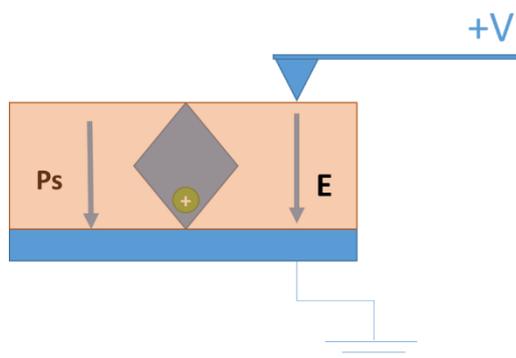
Estes resultados demonstram a possibilidade de criação/destruição localizada de paredes de 180° a partir da aplicação de campo elétrico com a ponteira do AFM. Tais possibilidades foram exploradas e os resultados estão descritos na seção 6.2.1.

Figura 6.2 Imagens de AFM e piezoresposta vertical mostrando a estrutura de domínios do filmes fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado com 60 nm sobre substrato de $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ após aplicação de $\pm 8\text{V}$ conforme esquematizado na figura (d). (a) topografia, (b) imagem de fase, (c) imagem de amplitude e (d) imagem de $A.\cos(D)$.



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 6.3 – Esquema de direção do campo elétrico e polarização após a aplicação de +V na ponteira, superior a voltagem coercitiva.



Fonte: Elaborada pelo autor.

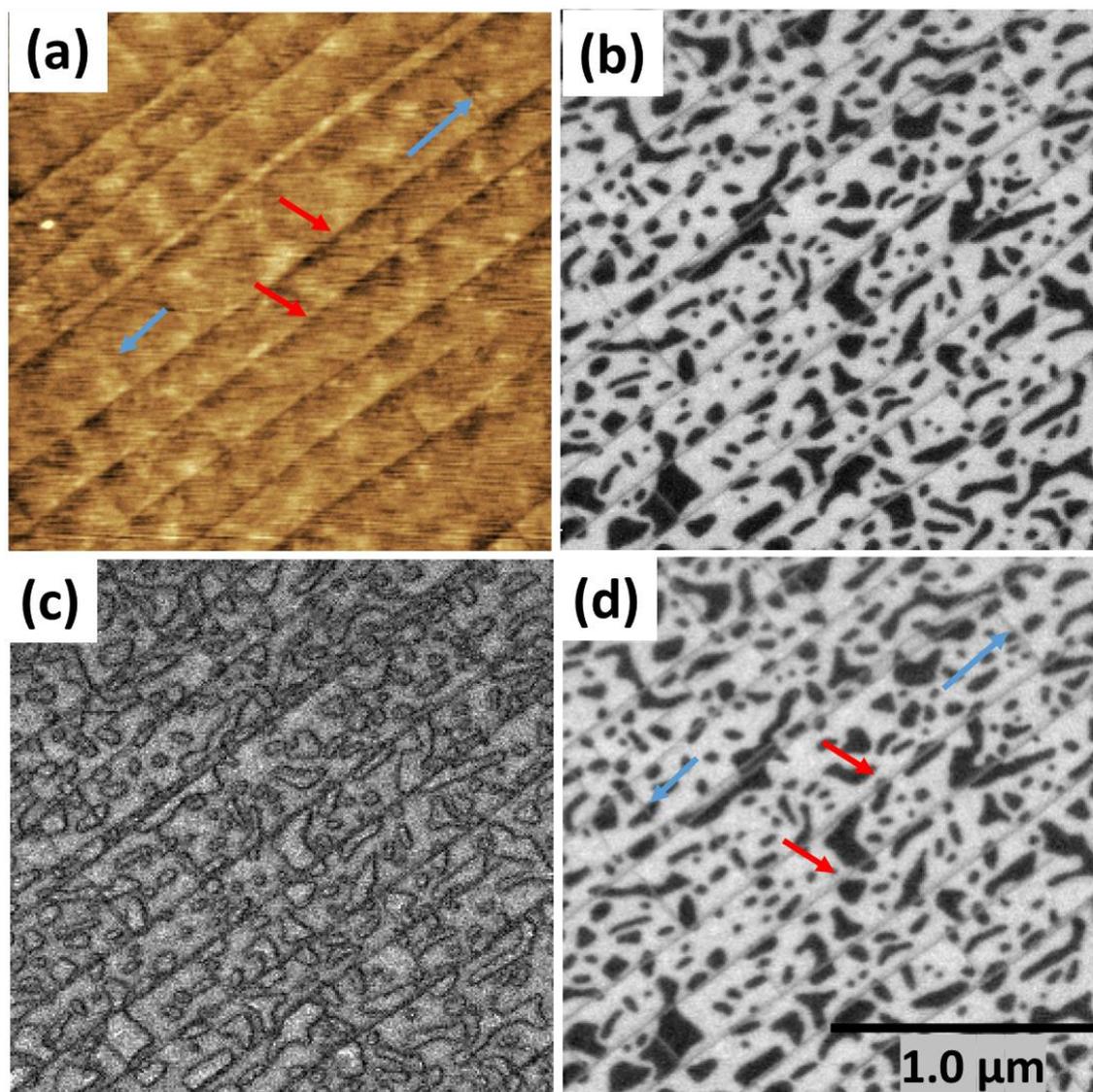
6.1.2 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$

O filme de PZT depositado sobre substrato de SRO/DSO também apresentou um crescimento camada a camada, com rugosidade aritmética (R_a) em torno de 0,3 nm. A estrutura de domínios observada é composta por uma matriz com domínios do tipo c e uma grade de domínios do tipo a com largura de alguns nanômetros como podemos observar na Figura 6.4. Os domínios do tipo c podem ser observados pelas imagens de piezoresposta vertical (Figura 6.4 (d)), como as regiões brancas e pretas (máximo positivo e negativo de piezoresposta), enquanto os domínios do tipo a podem ser identificados como as faixas de cor cinza (piezoresposta nula). Ainda, é possível identificar os domínios do tipo a como as linhas com menor altura na imagem de topografia (Figura 6.4 (a)), devido a diferença de tamanho entre os parâmetros de rede c e a do PZT. Cada linha de largura nanométrica observada na topografia é composta, por um domínio do tipo a e duas paredes de $90^\circ a/c$.

A matriz formada por domínios do tipo c apresenta uma estrutura original de domínios mais complexa do que no filme crescido no STO. Observamos grande concentração de domínios separados por paredes de 180° . Podemos observar ainda, que os domínios do tipo a são formados em direções perpendiculares, sendo mais compridos em uma direção do que em outra, o que reflete a anisotropia dos parâmetros do substrato.

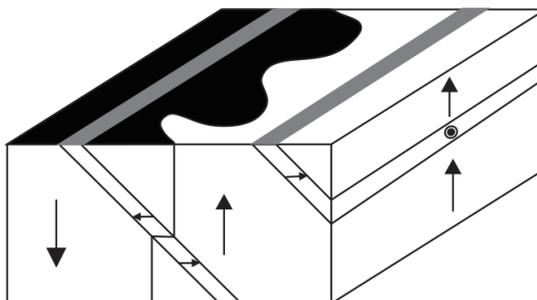
A Figura 6.5 apresenta um esquema exemplificando uma imagem de piezoresposta vertical, como a observada no PZT10-90/SRO/DSO, contendo paredes de 180° e 90° e, uma possível estrutura tridimensional de domínios, correspondente à imagem. Neste esquema apenas uma direção dos domínios do tipo a foi representada, mas a outra direção perpendicular pode ser também facilmente demonstrada.

Figura 6.4 - Imagens de AFM e piezoresposta vertical mostrando a estrutura de domínios do filmes fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado com 60 nm sobre substrato de $\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$. (a) topografia, (b) imagem de fase, (c) imagem de amplitude e (d) imagem de $X = A \cos(\theta)$. As regiões claras e escuras correspondem a domínios do tipo c separados por paredes de 180° . As linhas apontadas pelas setas azuis e vermelhas em (a) e (d) correspondem a domínios do tipo a em duas orientações diferentes.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 6.5 – Esquema da estrutura de domínios do filme de PZT10-90 tetragonal orientado na direção [001]. As cores na superfície representam a imagem obtida por piezoresposta vertical.



Fonte: Elaborada pelo autor.

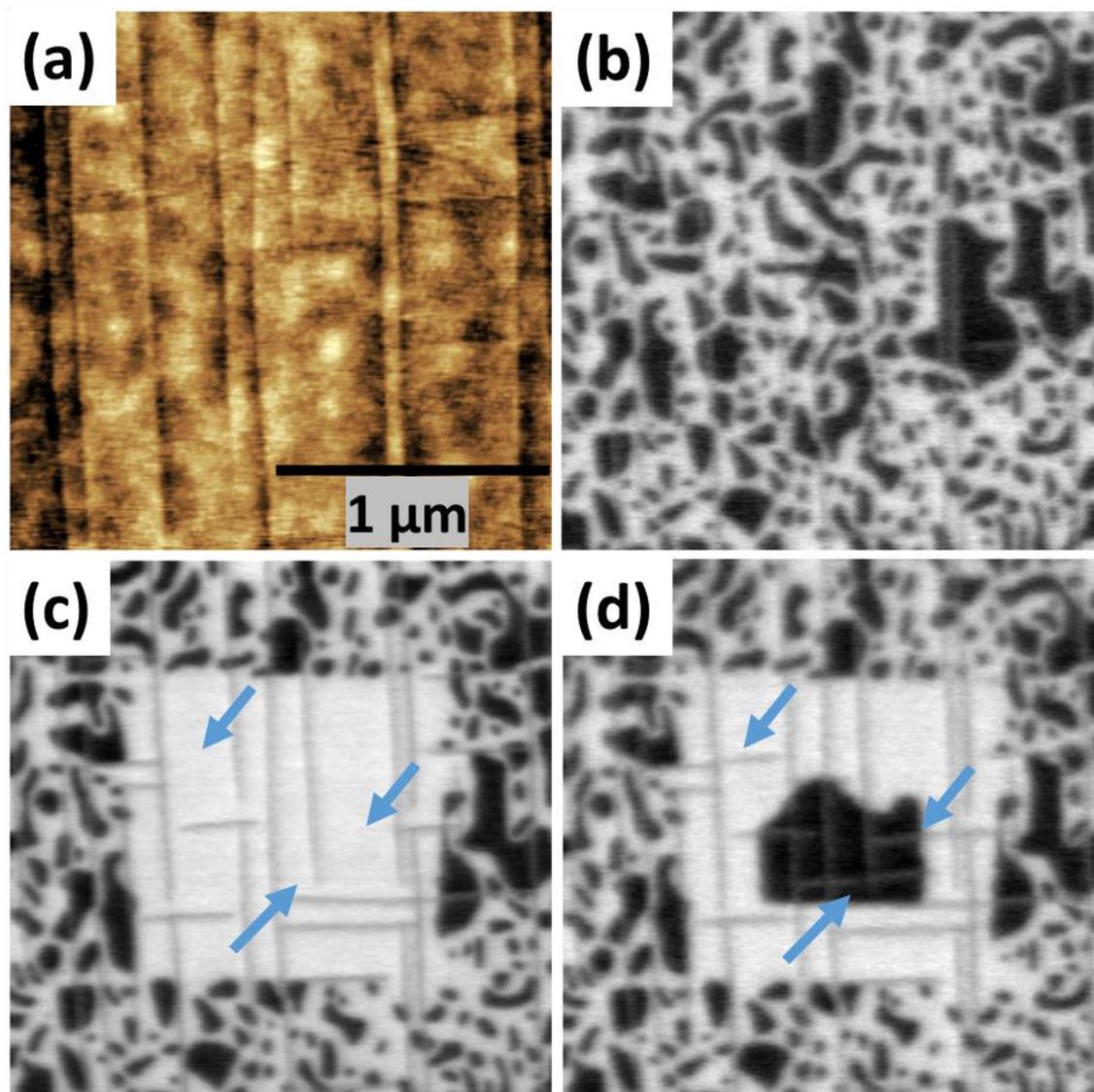
6.1.2.1 Reorientação da polarização por campo elétrico localizado

O efeito da aplicação de campo elétrico local é apresentado na Figura 6.6. Após a varredura de um quadrado de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$, concêntrico à região da Figura 6.6 (b), aplicando $+3\ \text{V}$ na ponteira, observamos o chaveamento completo dos domínios do tipo *c* (Figura 6.6 (c)). Podemos observar que os domínios do tipo *a* permanecem presentes na região de chaveamento, embora a configuração destes tenha sido possivelmente modificada. Com a aplicação de $-3\ \text{V}$ em um quadrado de $0,5\ \mu\text{m} \times 0,5\ \mu\text{m}$ concêntrico às regiões anteriores, podemos observar um novo chaveamento dos domínios (Figura 6.6 (d)). Nesta imagem, torna-se claro o aparecimento de novos domínios do tipo *a* na região submetida a $-3\ \text{V}$ (compare as flechas na Figura 6.6 (c) e Figura 6.6 (d)).

O chaveamento observado na Figura 6.6 (d) para a região em que foi aplicado $-3\ \text{V}$ foi apenas parcial, isto é, parte em que foi aplicado a voltagem não foi chaveada. Este resultado pode ter relação com uma série de efeitos. Primeiramente, a voltagem coercitiva é próxima a $-3\ \text{V}$. Alguma configuração local de defeitos pode ter travado o domínio durante o chaveamento, ou a interação entre a ponteira e a amostra pode ter sido diferente nessa região. Diversas outras medidas foram realizadas em outras regiões e o chaveamento completo foi observado nas duas direções. Para os fins dessa tese essa discussão não foi aprofundada.

O surgimento de novas paredes com aplicação de $-3\ \text{V}$ dá um indício da possibilidade de manipulação das paredes de domínios de 90° no PZT10-90/SRO/DSO. Tal manipulação foi explorada com mais detalhes e os resultados estão descritos na seção 6.2.2.3.

Figura 6.6 - Imagens de AFM e piezoresposta vertical mostrando a estrutura de domínios do filmes fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado com 60 nm sobre substrato de $\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$: (a) topografia, (b)-(d) piezoresposta vertical, mostrando a estrutura (b) original e após aplicação de (c) +3 V em um quadrado de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ e (d) -3V em um quadrado de $500 \times 500 \text{ nm}^2$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

6.1.3 Análise e Discussão dos Resultados

Na síntese dos filmes finos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ por deposição por laser pulsado, os filmes foram depositados com o substrato em uma temperatura alta o suficiente para que a formação da fase desejada e a cristalização do filme ocorresse *in-situ* durante a própria deposição, sem necessidade de tratamento térmico pós deposição. Este tipo de cristalização é diferente da realizada nos filmes finos sintetizados por rf sputtering, os quais foram depositados a temperaturas relativamente baixas e posteriormente cristalizados *ex-situ* em forno de aquecimento rápido.

O crescimento de um filme pode acontecer por diversos mecanismos, que se dividem principalmente em crescimento por ilhas, crescimento camada-a-camada e crescimento misto (camada-a-camada seguido de formação de ilhas). Analisando as imagens de AFM dos filmes de PZT crescidos em substrato de SRO/STO, SRO/DSO, podemos observar um crescimento camada-a-camada com rugosidade da ordem do substrato ($R_a \approx 0,3$ nm).

Os substratos óxidos de STO e DSO são monocristalinos, têm estrutura perovskita com parâmetros de rede da célula pseudocúbica ($a_{\text{STO}} = 0,3905$ nm, $a_{\text{PC1-DSO}} = 0,3951$ nm, $a_{\text{PC2-DSO}} = 0,3947$ nm) próximos aos parâmetros de rede do PZT *bulk* ($a_{\text{PZT}} = 0,3914$ nm, $c_{\text{PZT}} = 0,4138$ nm). Após os tratamentos adequados, a superfície apresenta estrutura de degraus com terminação atômica única de TiO_2 e ScO_2 respectivamente. Devido à quantidade muito baixa de defeitos, e o baixo descasamento entre os parâmetros de rede, a nucleação tende a ser muito mais homogênea favorecendo o crescimento camada-a-camada.

A camada fina de SRO utilizada como eletrodo, em geral é completamente coerente e mantém o mesmo parâmetro de rede destes substratos. Considerando os difratogramas de raios-X (não mostrados aqui), os filmes apresentaram um crescimento epitaxial altamente orientado na direção [001].

À temperatura ambiente, o descasamento entre o PZT e STO é de apenas -0,2% para domínios do tipo *c* e de -5,6% para domínios do tipo *a*⁶. Por outro lado, o descasamento entre o PZT e o DSO é de $f_1 = 0,93\%$ e $f_2 = 0,84\%$ para domínios do tipo *c*, e de $f_1 = -4,5\%$ e $f_2 = -4,6\%$ para domínios do tipo *a*. Já na temperatura de deposição (575 °C, aproximadamente 100 °C acima de T_C), a situação é inversa. Nesta temperatura, o *strain* entre o parâmetro de rede da

⁶ No caso de filmes tetragonais sobre substratos cúbicos, o descasamento para um domínio do tipo *c* é entre o parâmetro de rede *a* do substrato e o parâmetro *a* do filme. O descasamento para um domínio do tipo *a* é entre o parâmetro *a* do substrato e o parâmetro *c* do filme.

cela cúbica do PZT e do STO é relativamente alto, enquanto os parâmetros do PZT e do DSO são bem casados.

As diferentes configurações de domínios observadas para os filmes depositados sobre SRO/STO e sobre SRO/DSO são explicadas pelos diferentes valores de descasamento de parâmetros de rede. Sobre o substrato de STO, o *strain* entre os parâmetros de rede da cela cúbica do PZT e do substrato é relativamente alto na temperatura de deposição. De acordo com a teoria termodinâmica de Pertsev (110), este *strain* aumentaria a temperatura de transição de fase para/ferroelétrica para acima da temperatura de deposição. Deste modo, a energia associada ao *strain* poderia ser reduzida de duas formas, ou formando defeitos como discordâncias e mantendo a fase cúbica paraelétrica, ou estabilizando a fase ferroelétrica já na temperatura de deposição. Uma vez que o descasamento entre o parâmetro de rede a_{STO} do substrato e o parâmetro de rede a_{PZT} da fase tetragonal do PZT é muito menor do que com o da cela cúbica do PZT, a formação da fase tetragonal orientada na direção [001] reduziria drasticamente a energia associada ao *strain* (referência (111)) sem a necessidade de formar defeitos, incluindo paredes de domínios ferroelásticas. De fato, a referência (111) mostrou a estabilização da fase ferroelétrica do titanato de chumbo (PT) no STO, com estrutura monodomínio, em temperaturas até 350 °C acima da T_C do PT *bulk* (490 °C).

Considerando que a expansão térmica do parâmetro a do PZT tetragonal e do STO é muito similar, durante o resfriamento o *strain* tende a manter se baixo. Deste modo, considerando que o filme de PZT foi crescido já na fase tetragonal, não passa por nenhuma transição de fase até a temperatura ambiente, e que, com o resfriamento, o *strain* tende a reduzir-se ainda mais, a estrutura orientada na direção [001], sem paredes de 90° deve ser conservada. A única direção de polarização (monodomínio) está relacionada com a presença apenas do eletrodo inferior e com a síntese em alta pressão de O₂. A polarização para cima é favorecida pela compensação das cargas ligadas negativas pelo eletrodo inferior, enquanto as cargas ligadas positivas são compensadas por íons de O²⁻ e OH⁻ (112).

No caso de PZT crescido sobre DSO, por outro lado, na temperatura de crescimento o descasamento entre o parâmetro de rede a da célula cúbica do PZT com o parâmetro de rede a do substrato é próximo de zero (44; 113) de modo que o PZT cresce na fase cúbica sem a necessidade de formar discordâncias ou de estabilizar a fase ferroelétrica tetragonal. Durante o resfriamento, até a temperatura ambiente o PZT passa por uma transição de fase, da simetria cúbica para a simetria tetragonal. Na temperatura de transição, o *strain* para a formação de domínios do tipo c é bem menor do que para domínios do tipo a de modo que a estrutura formada é majoritariamente de domínios c . Porém, durante o resfriamento o *strain* aumenta o

suficiente para que haja a necessidade da formação de paredes de domínios de 90° como forma de diminuir a energia do sistema.

Considerando um modelo simples de um filme tetragonal (parâmetros de rede a e c) sobre um substrato cúbico (parâmetro de rede a_s), quando $a_s \leq a$, o filme tende a se orientar na direção c , quando $a_s \cong c$, o filme tende a crescer na direção a formando uma estrutura de domínios a_1/a_2 . Na condição de $a < a_s < c$, o filme tende a formar uma estrutura de domínios a/c com a concentração e tamanhos de domínios tendo relação com a tetragonalidade e com a razão entre os parâmetros de rede do filme e do substrato. No caso do PZT10-90/DSO, as relações entre os parâmetros, isto é, alta tetragonalidade e a_s ligeiramente maior do que a , geram uma condição em que tanto a concentração de domínios do tipo a , como o tamanho destes domínios são pequenos (44; 113).

Finalmente, o plano (110) do substrato DSO, é uma rede pseudo-quadrada com parâmetros de rede a_1 e a_2 ligeiramente diferentes. Deste modo, os domínios do tipo a_1 e do tipo a_2 de um filme tetragonal não são mecanicamente equivalentes neste tipo de substrato (ver discussão da seção 3.1.2) e, por isso, estes domínios apresentam diferentes orientações e concentrações.

Em resumo os resultados demonstram que em filmes epitaxiais, a partir do *strain* gerado pelo descasamento dos parâmetros de rede, estruturas de domínios completamente diferentes puderam ser obtidas. Com os substratos utilizados (STO e DSO), foram obtidas filmes de PZT10-90 com configuração monodomínio c e com configuração multi-domínios com domínios do tipo a distribuídos em uma matriz de domínios c .

6.2 Condutividade local em filmes finos epitaxiais de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ crescidos sobre substratos/eletrodos óxidos por deposição por laser pulsado

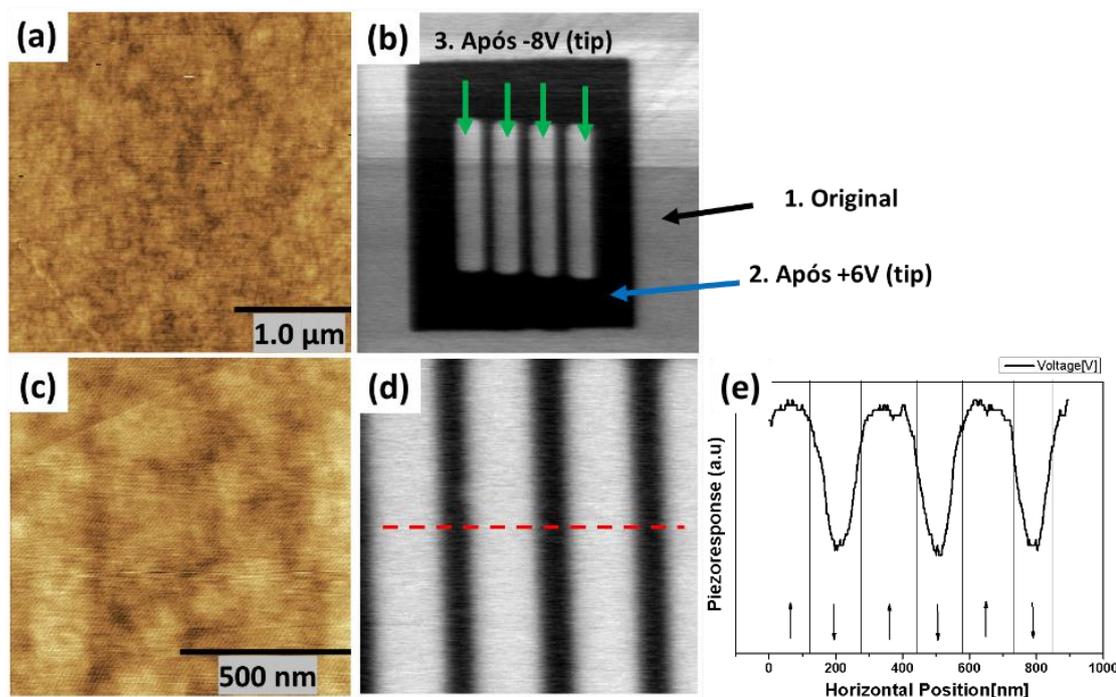
6.2.1 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$

Os resultados da investigação da estrutura de domínios dos filmes finos epitaxiais de PZT10-90/SRO/STO foram apresentados na seção 6.1.1. O filme consiste em um monodomínio com polarização apontando para cima. Não foram encontrados indícios de paredes de 180° e 90° , de modo que as propriedades elétricas da estrutura original de domínios não foram investigadas. Foi mostrado, também, que após a aplicação de +6 V na ponteira é possível reorientar a polarização de maneira homogênea para baixo, criando assim paredes de domínios de 180° .

A Figura 6.7 apresenta os resultados da criação de uma série de paredes de domínios de 180° alinhadas e igualmente separadas. Primeiramente, um domínio quadrado com polarização para baixo foi criado a partir da varredura de uma região de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ aplicando +6 V na ponteira. Em seguida, quatro domínios em forma de faixas com polarização para cima foram criados a partir da aplicação de -8 V na ponteira. Para isso, uma região de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ foi varrida, aplicando voltagem em 100 nm e deixando um espaçamento de 200 nm sem aplicar voltagem Figura 6.7 (b). Pelas Figuras 6.7 (d) e (e) podemos observar que os domínios em forma de faixas apresentam largura um pouco maior do que 100 nm, o que é devido a um efeito de alargamento do campo elétrico na região varrida pela ponteira.

Filmes finos epitaxiais com estrutura de domínios como os do PZT/SRO/STO são de grande interesse tecnológico para aplicações em memórias, nas quais dois estados de polarização estáveis e com dimensões espaciais reduzidas são desejadas. Os resultados da Figura 6.7 demonstram também, nestes filmes, um controle bem definido da formação de paredes de domínios 180° , que podem apresentar aumento da condutividade na região das paredes, possibilitando criar/apagar/recriar trilhas condutivas utilizando campo elétrico. A principal vantagem das paredes de 180° em filmes tetragonais é que estas não têm restrições eletromecânicas quanto ao formato na direção c , de modo que padrões complexos podem ser “desenhados” nos filmes a partir da aplicação de campo elétrico com uma ponta de prova como a do AFM.

Figura 6.7 – Formação de paredes de domínios de 180° em filmes epitaxiais de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$. (a) topografia e (b) piezoresposta vertical de uma região submetida a um processo de nanolitografia ferroelétrica, pela aplicação de +6 V (ponteira) em uma região quadrada de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ seguido da aplicação de -8 V em quatro faixas de $100 \text{ nm} \times 1 \mu\text{m}$ espaçadas de 200 nm. (c) topografia e (d) piezoresposta vertical da região das listras. (e) perfil de piezoresposta do traço vermelho em (d).



Fonte: Elaborada pelo autor.

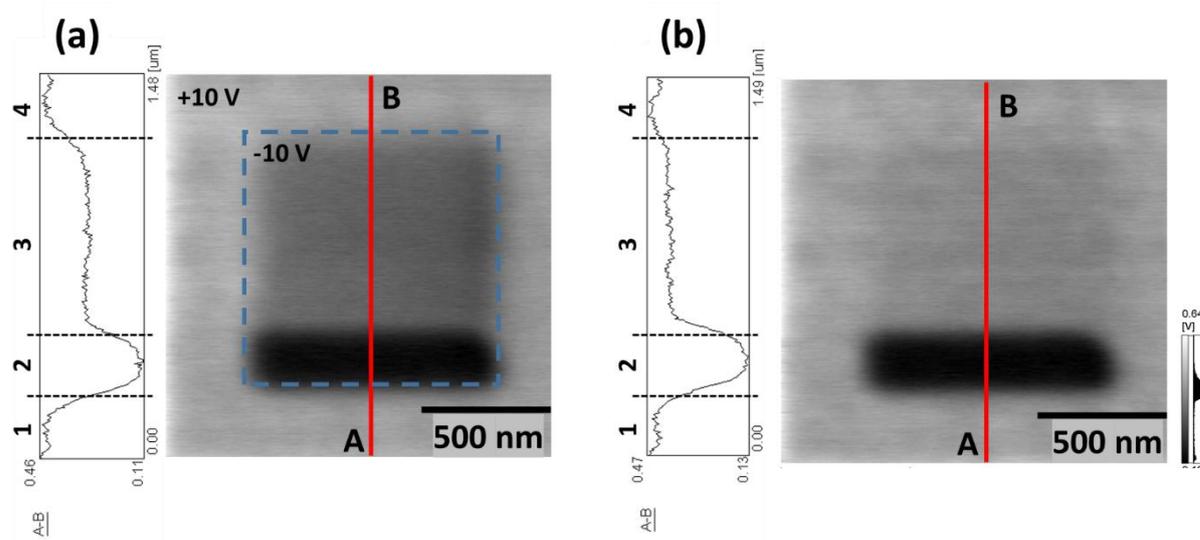
6.2.1.1 Mapas de corrente elétrica obtidos por c-AFM

Para investigar a condutividade em paredes de domínios de 180° em filmes ferroelétricos, foram realizadas medidas de condutividade local em filmes finos epitaxiais de PZT10-90/SRO/STO crescidos por deposição por laser pulsado utilizando a técnica de c-AFM. Após a evacuação da câmara do AFM, por pelo menos 24 h, a uma pressão de aproximadamente 1 mTorr, inicialmente uma região da amostra foi submetida a um procedimento de chaveamento para a criação de paredes de domínios de 180°, conforme o procedimento realizado em atmosfera ambiente. Surpreendentemente, após a aplicação de -10 V no eletrodo inferior, apenas parte da região em que foi aplicada tensão teve a polarização reorientada para baixo.

Podemos observar na Figura 6.8 (a) a formação de três regiões distintas. No perfil de piezoresposta da linha A-B as regiões 1 e 4 correspondem à região submetida a +10 V no eletrodo inferior em que a polarização aponta para cima e a piezoresposta é um máximo positivo. Ambas as regiões (1 e 4) apresentam o mesmo valor de piezoresposta. Por outro lado,

as regiões 2 e 3, onde fora aplicado -10 V, apresentam valores de piezoresposta diferente. A região 2 apresenta um máximo negativo de piezoresposta, enquanto a região 3 apresenta um valor intermediário.

Figura 6.8 – Imagens de piezoresposta vertical de uma região do filme epitaxial de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ após (a) aplicação de +10 V em toda região da imagem, seguido de -10 V na região demarcada pelo quadrado tracejado. (b) Mesma região após aplicação de +4 V na imagem como um todo. O perfil de piezoresposta da linha A-B é apresentado ao lado das imagens de piezoresposta.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O sinal obtido na PFM é uma composição da resposta piezoelétrica da amostra com alguns sinais espúrios, como por exemplo, o sinal de cargas eletrostáticas, que podem ser injetadas na amostra com a aplicação de campo elétrico na ponteira (114). A injeção de cargas na amostra pode gerar artefatos muito similares à resposta ferroelétrica, como o contraste na imagem de PFM e até uma “piezohisterese” típica de ferroelétricos (114). A resposta obtida na Figura 6.8 (a) poderia ser erroneamente interpretada como a formação de domínios com diferentes orientações na região 2 e 3, ou com diferentes magnitudes da polarização. Podemos ver, porém, que após a aplicação de +4 V no eletrodo inferior Figura 6.8 (b), ou seja, voltagem inferior a voltagem coercitiva dessa amostra, a piezoresposta de região 3 aumenta, quase se igualando a piezoresposta da região 1 e 4, enquanto na região 2, a piezoresposta se mantém constante, como se esperaria de um típico comportamento ferroelétrico.

O chaveamento parcial observado na Figura 6.8 foi observado em outras regiões e com a utilização de outras ponteiros e, contrasta com os resultados observados nas medidas em atmosfera ambiente, nos quais o chaveamento é completo. Recentemente, alguns trabalhos têm

discutido a relação das moléculas adsorvidas na superfície de um ferroelétrico com a estabilização da polarização. Íons como O^{2-} e OH^- podem ser os responsáveis por estabilizar a polarização positiva (apontando para cima) em filmes crescidos sobre alta pressão de oxigênio (como no caso do PLD) e, vacâncias de oxigênio na superfície podem compensar a polarização negativa (apontando para baixo) (112). De fato, alguns trabalhos demonstraram a possibilidade de chavear de maneira reversível a polarização do ferroelétrico controlando a pressão atmosférica (50; 112). Nesses casos, os tratamentos foram em temperaturas acima da temperatura ambiente e em ultra-alto-vácuo ($< 10^{-6}$ Torr). De modo diferente, nosso estudo foi realizado em temperatura ambiente e vácuo primário ($\sim 10^{-3}$ Torr) e, além disso, de acordo com esse mecanismo, o processo de evacuação deveria favorecer a direção negativa da polarização, justamente para onde não foi possível chavear completamente a região onde foi aplicado campo elétrico.

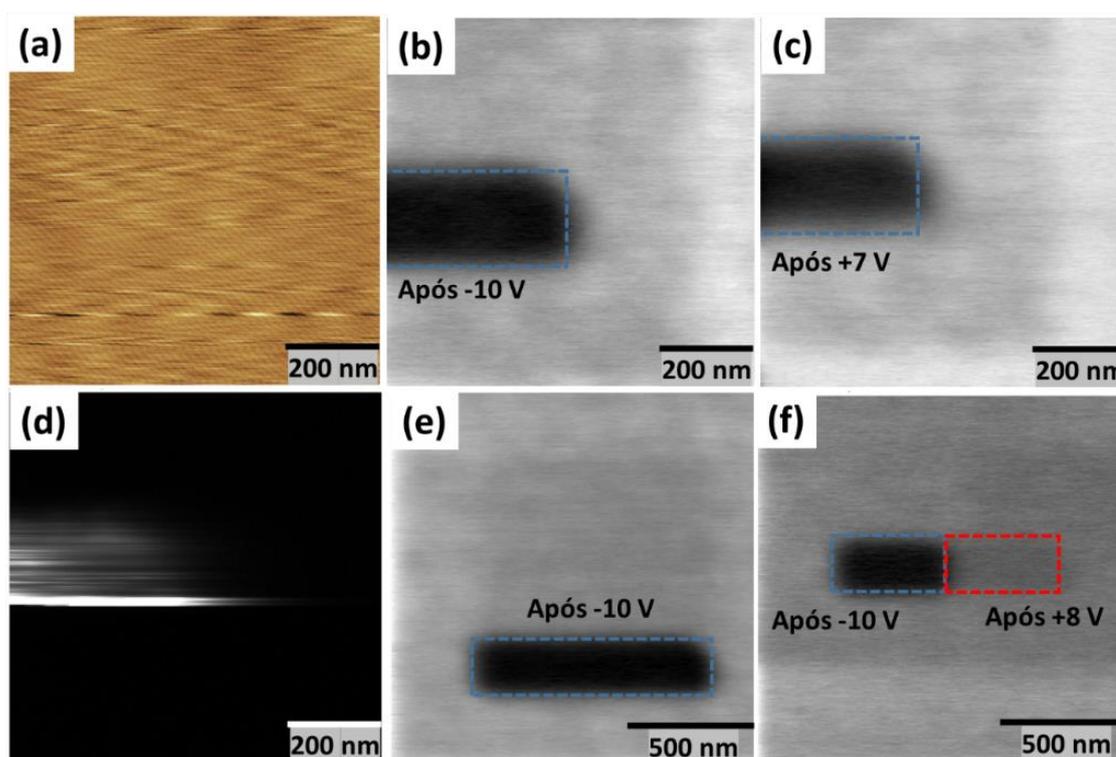
Após a identificação da região chaveada na qual paredes de 180° foram criadas, as medidas de c-AFM foram realizadas. A Figura 6.9 apresenta os mapas de corrente e as imagens de piezoresposta obtidos com a aplicação de diferentes voltagens positivas no eletrodo inferior em parte do domínio criado com -10 V (Figura 6.8). Essa região da amostra foi submetida à aplicação de $+4$ V até $+8$ V enquanto a corrente elétrica era monitorada pela c-AFM. Após cada medida de corrente, uma nova imagem de PFM foi realizada para observar a evolução da estrutura de domínios. Até $+7$ V aplicados, nenhum sinal de corrente foi observado e a estrutura de domínios aparentou ficar inalterada (comparar Figura 6.9 (b) e (c)). Com a aplicação de $+8$ V observamos um claro sinal de corrente na região do domínio com polarização para baixo (Figura 6.9 (d)) e reorientação da polarização do mesmo (Figura 6.9 (f)).

Medidas em diferentes regiões do filme, em vácuo e em atmosfera ambiente e com diferentes ponteiros foram realizadas e o mesmo padrão foi observado sempre, isto é, sinais de corrente em toda a região do domínio, associados à reorientação da polarização, sem uma distinção clara entre a corrente nos domínios e nas paredes de domínios.

O aumento da condutividade em paredes de 180° em filmes semelhantes ao investigado neste trabalho (PZT/SRO/STO tetragonal com espessura de aproximadamente 60 nm) foi observada por outros autores e associada com uma inclinação das paredes de 180° da sua posição eletricamente neutra, possivelmente relacionada com defeitos (48). A voltagem coercitiva observado nessas amostras foi de aproximadamente 2 V, valor muito menor do que o encontrado em nossas amostras (aproximadamente 6 V) e, a condutividade também foi observada com valores de voltagem bem mais baixos e menores do que o campo coercitivo. A amostra estudada no trabalho da referência (48) foi crescida epitaxialmente por rf sputtering.

Algum tempo depois, o mesmo grupo reportou que amostras de PZT crescidas por PLD não mostraram condutividade em paredes de 180° com voltagens menores do que o campo coercitivo (50). A explicação dada é de que, nas paredes de 180° no PZT tetragonal, a condutividade é mediada por defeitos, principalmente vacâncias de oxigênio e, portanto, é necessária uma concentração mínima destas para ativar a condutividade nas paredes. Durante o crescimento por rf sputtering, a pressão de oxigênio é bem mais baixa do que por PLD, o que geraria uma quantidade maior de vacâncias por sputtering, facilitando o transporte elétrico na região das paredes.

Figura 6.9 – Medidas de c-AFM em paredes de 180° no filme epitaxial de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$. Imagens de (a) topografia, (b) e (c) piezoresposta vertical da região onde as medidas foram realizadas, após (b) a criação dos domínios e (c) após medida de c-AFM com +7 V. (d) Mapa de corrente aplicando +8 V. (e) e (f) Imagens de piezoresposta vertical mostrando os domínios antes e após a aplicação de +8 V.



Fonte: Elaborada pelo autor.

No nosso caso, as amostras foram crescidas por PLD em condições similares às da referência (50) e essa pode ser a razão de não ter sido possível observar, com voltagens menores às do campo coercitivo, corrente elétrica nas paredes. Em todas nossas medidas, associado a um sinal de corrente observou-se o chaveamento dos domínios, de modo que o sinal de corrente medido pode ser apenas a corrente de deslocamento relacionada à reorientação da polarização.

6.2.1.2 Medidas locais de corrente elétrica em função do tempo e da tensão

Em nossos resultados, associado a um sinal de corrente foi observado o chaveamento dos domínios. O fato de todo o domínio conduzir indica que o sinal medido tem relação com a corrente de deslocamento da reorientação da polarização. Por outro lado, o sinal medido pode também estar relacionado com condução nas paredes de domínios, e estar mascarado pelo sinal associado ao chaveamento.

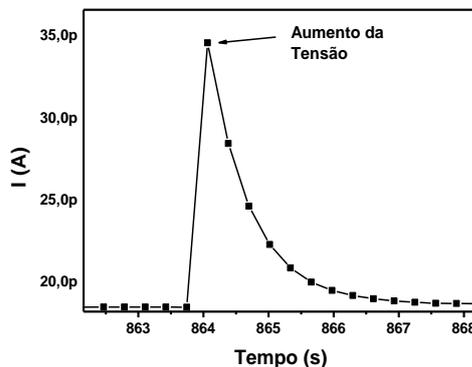
Stollichnov et al. (66) reportaram que em paredes de 109° , nas amostras de BFO estudadas por eles, a condutividade era relacionada com um processo de chaveamento. Para os autores, embora as paredes fossem mais condutivas que os domínios, nenhum sinal de corrente fora observado com voltagens menores do que a voltagem coercitiva, devido à altura da barreira Schottky entre a ponteira e a superfície da amostra, que impedia a injeção de elétrons na amostra. Imediatamente após o chaveamento, as cargas ligadas formadas na superfície devido à descontinuidade da polarização, que ainda não foram compensadas, reduzem a barreira Schottky, permitindo a injeção de elétrons e, ativando a condutividade nas paredes de domínios, enquanto os domínios permanecem isolantes. Com o tempo, a compensação dessas cargas ligadas desativa novamente a condução nessas paredes, enquanto, finalmente, um novo processo de reorientação reativa a condução, sempre unicamente na região das paredes.

Para testar se a corrente medida por c-AFM é apenas a corrente de chaveamento, ou tem contribuição das paredes de domínios, foram realizadas medidas de corrente por tensão e de corrente por tempo (variando a tensão), monitorando a corrente antes, e após a reorientação da polarização.

Com a reorientação local de um domínio nanométrico, espera-se poder medir alguma resposta associada às paredes criadas naquela região. Além disso, o sinal de corrente devido ao transporte nas paredes de domínios deve ser um sinal estável enquanto a corrente associada à reorientação apresente apenas um efeito transiente.

Para essas medidas, primeiramente uma região da amostra foi reorientada, aplicando -10 V no eletrodo inferior e as medidas foram realizadas aplicando voltagem positiva no eletrodo inferior e monitorando a corrente com um eletrômetro conectado na ponteira. Na medida de corrente por tempo, observa-se, ao aumentar o valor da tensão, um pico na corrente seguido de um processo de relaxação que é relacionado com o sistema resistivo-capacitivo de medida, conforme apresentado na Figura 6.10. Da mesma forma observa-se um vale seguido de um processo de relaxação ao reduzir a tensão. Essas características devem levadas em conta na interpretação das medidas de corrente por tensão e por tempo.

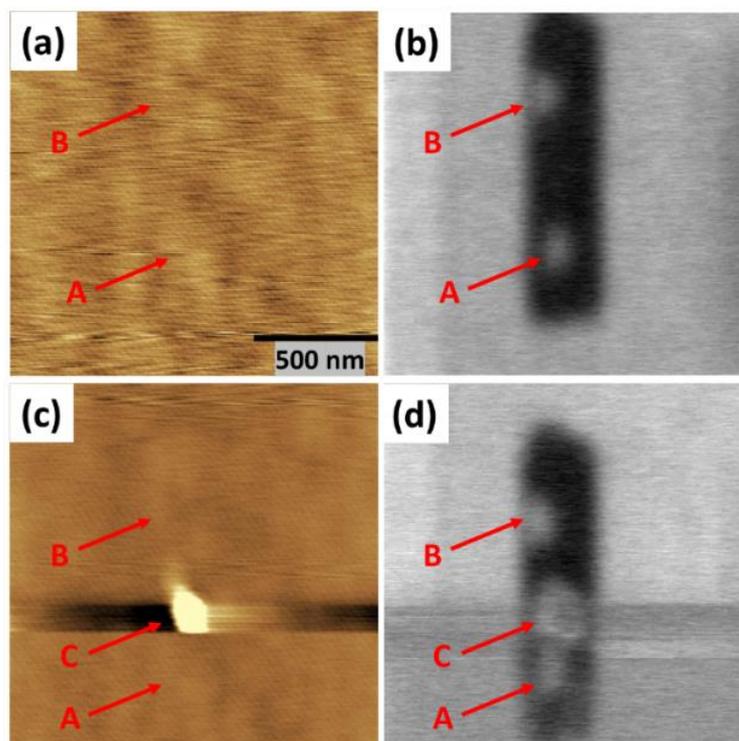
Figura 6.10 – Sinal de corrente devido à resposta do circuito resistivo-capacitivo de medida após aumento de tensão em 1 V durante uma medida de I-V local no filme epitaxial de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 6.11 apresenta as imagens de AFM e PFM da região onde três procedimentos de medidas I-V foram realizados. Inicialmente um domínio com polarização para baixo foi criado aplicando -10 V no eletro inferior (região escura na Figura 6.11 (b) e (d)). Em seguida a ponta foi posicionada em uma das regiões indicadas por A, B e C e o procedimento foi realizado.

Figura 6.11 – Imagens de (a) e (c) topografia e (b) e (d) piezoresposta vertical de uma região do filme epitaxial de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ após três procedimentos de I-V realizados. A imagem (c) e (d) mostram a danificação da superfície após a realização do terceiro procedimento.

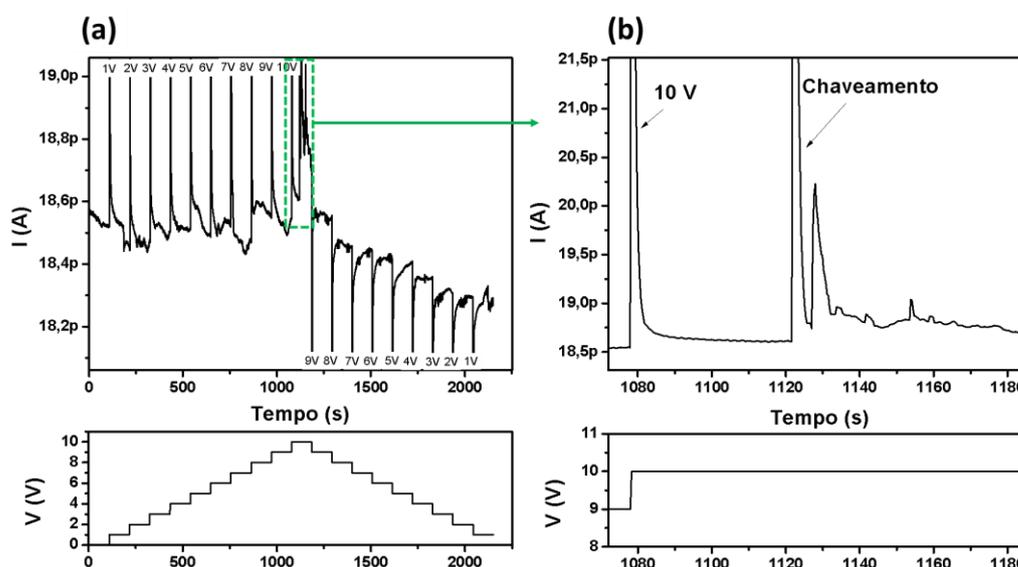


Fonte: Elaborada pelo autor.

O procedimento A consistiu em uma medida de corrente por tensão apenas do ramo positivo mantendo a tensão aplicada no eletrodo inferior por alguns minutos enquanto a corrente era monitorada em função do tempo. Neste procedimento a tensão foi variada de 1 em 1 V até +10 V e, em seguida, até 0 V.

Podemos observar na Figura 6.12, inicialmente um valor de *offset*, inerente ao sistema, de pouco mais de 18 pA. Durante toda a medida, até +10 V, não foram observados valores estáveis de corrente acima de 19 pA. A Figura 6.12 (b) apresenta uma ampliação da região da medida na qual foi aplicado +10 V. Podemos observar, após aproximadamente 40 s da aplicação de +10 V, um segundo pico na corrente, que possivelmente corresponde ao chaveamento da polarização daquela região. Um pico como esse não foi observado em voltagens menores do que 10 V. Após o chaveamento podemos observar um segundo pico menor (que pode indicar um novo chaveamento de uma região menor, aumentando a região polarizada para cima) e um aumento estável na corrente medida de aproximadamente 0,2 pA, que pode estar associado a condutividade nas paredes de domínios.

Figura 6.12 – Procedimento A das medidas de I-V-t, consistindo na leitura da corrente em função do tempo para diferentes valores de voltagem aplicados. (a) Curva completa. (b) Ampliação da região em que se observa o chaveamento.



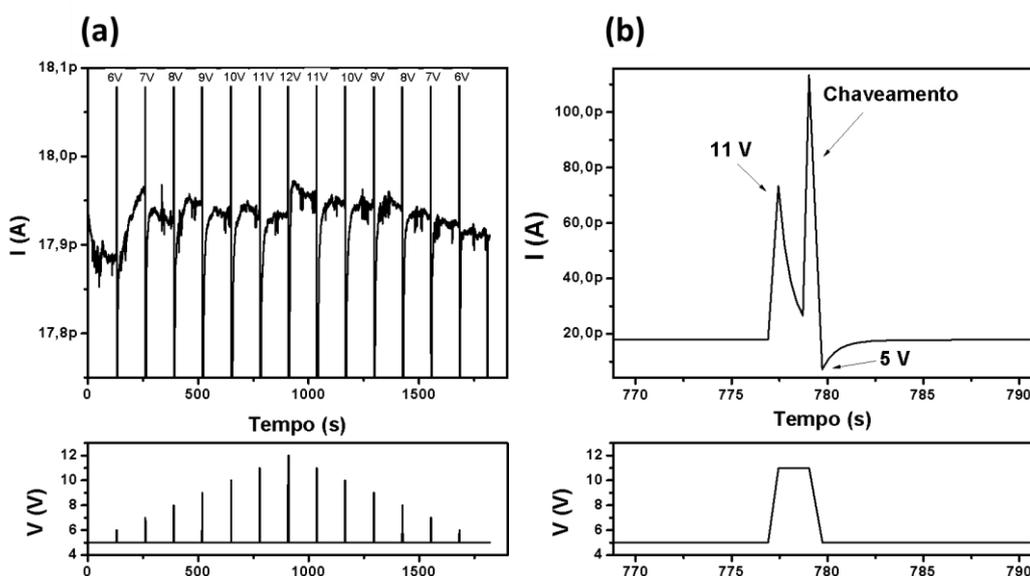
Fonte: Elaborada pelo autor.

O procedimento B consistiu num protocolo de escrita/leitura. Este procedimento foi utilizado com a finalidade de, após o chaveamento e, a criação das paredes de 180° , realizar a medida de corrente sem que houvesse modificação da nova estrutura de domínios criada, evitando assim, contribuições de novos chaveamentos ou aumento da região nucleada. Para

isso, utilizamos +5 V como uma tensão de leitura. Desse modo, durante um passo da medida de corrente por tensão, um valor de tensão maior do que +5 V foi aplicado para escrever o domínio (e criar as paredes) e, em seguida a voltagem foi diminuída para +5 V para realizar a leitura da corrente. Pela Figura 6.13 (a) observamos que utilizando +5 V como voltagem de leitura, nenhum aumento significativo de corrente foi medido para voltagens de escrita de até +12 V. O chaveamento pode ser possivelmente identificado após a aplicação de +11 V (Figura 6.13 (b)).

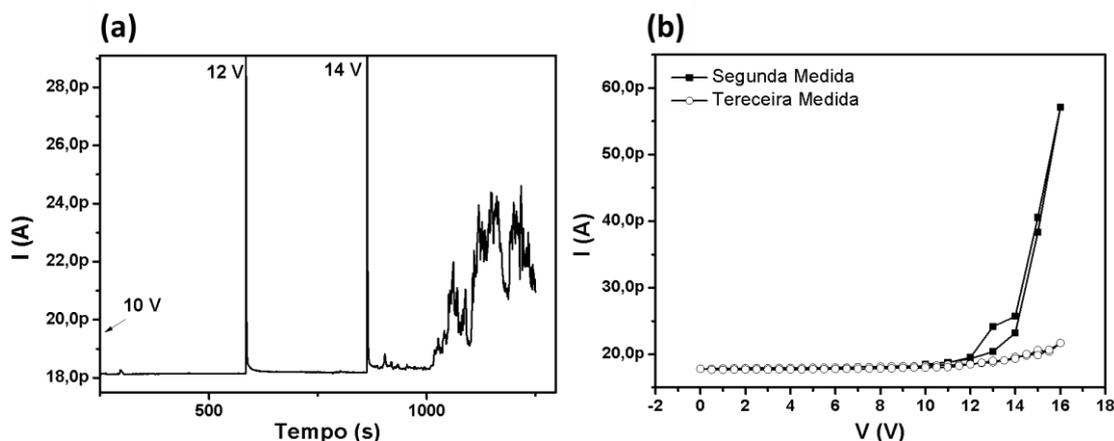
Finalmente, o procedimento C, semelhante ao procedimento A, consistiu em aplicar voltagens relativamente mais altas e medir a corrente com a voltagem aplicada. Podemos observar na Figura 6.14 (a) que após algum tempo aplicando +14 V, a região analisada passa a ser mais condutiva, com variação de corrente de 6 pA, indicando a ativação de um processo condutivo diferente dos observados no procedimento A e B. Duas subsequentes curvas de corrente por tensão mostram um caráter não linear indicando um processo não ôhmico. Da segunda para a terceira medida observamos um decaimento da condutividade.

Figura 6.13 - Procedimento B das medidas de I-V-t, consistindo num protocolo de escrita/leitura. A leitura da corrente foi realizada em função do tempo retornando a voltagem para +5 V imediatamente após a aplicação da voltagem de escrita. (a) Curva completa. (b) Ampliação da região em que se observa o chaveamento.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 6.14 - Procedimento C das medidas de I-V-t, similar ao procedimento A, consistindo na leitura da corrente em função do tempo para diferentes valores de voltagem aplicados, utilizando valores de voltagem relativamente mais altos. (a) Curva completa. (b) Após o procedimento C, medidas de I-V consecutivas foram realizadas na mesma região.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Após as medidas de corrente por tensão, pudemos observar por AFM e PFM, juntamente com a reorientação da polarização, a degradação da superfície na região em que foi realizado o procedimento C, enquanto a superfície das regiões onde foram realizados os procedimentos A e B se manteve sem nenhuma alteração. De acordo com Kalinin et al. (115) alguns processos eletroquímicos podem acontecer na amostra com a aplicação de campo elétrico na ponta do AFM. Estes processos vão desde injeção e ordenamento de vacâncias de oxigênio (que podem ocorrer de maneira reversível ou irreversível), até processos irreversíveis como degradação da superfície, separação de cátions, degradação do eletrodo inferior e quebra dielétrica. O aumento da condutividade observado na Figura 6.14 possivelmente está relacionado com algum processo eletroquímico ocorrendo na junção ponta/superfície, como o ordenamento das vacâncias de oxigênio, criando um canal mais condutivo na região, seguido de uma degradação da superfície e redução da condutividade na região. O ordenamento das vacâncias de oxigênio é a base do efeito de chaveamento da resistividade (*resistive switching*) em diversos óxidos (ferroelétricos e não ferroelétricos) (116). Neste processo, a aplicação de campo elétrico localizado atrai as vacâncias de oxigênio formando um filamento do eletrodo inferior ao superior, que apresenta condutividade mais elevada do que as regiões vizinhas. Tal efeito não tem relação direta com as paredes de domínios.

A partir das análises realizadas nas medidas de corrente por tensão e por tempo, concluímos que o sinal de corrente, observado nas medidas de c-AFM no filme de PZT/SRO/STO, corresponde majoritariamente à reorientação da polarização. Pelas medidas I-

V, observamos, possivelmente associado à condutividade em paredes de domínios de 180° , um aumento estável de 0,2 pA na corrente elétrica após o chaveamento de um nanodomínio.

Paredes de domínios de 180° nominalmente neutras são paredes fracamente carregadas, cuja condutividade é extrínseca, ativada por defeitos, principalmente vacâncias de oxigênio, que migram para as regiões das paredes. Como observado por outros autores, filmes crescidos por PLD sob altas pressões de oxigênio, possuem uma baixa concentração de vacâncias de oxigênio (50). Considerando que as vacâncias podem ter uma baixa mobilidade à temperatura ambiente, repetimos as medidas 10 dias após a criação das paredes de 180° em outra região, porém os resultados obtidos foram similares, isto é, a corrente elétrica medida é predominantemente devida ao chaveamento dos domínios.

6.2.2 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$

Conforme discutido mais detalhadamente na seção 6.1.2, o filme fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ de 60 nm de espessura crescido sobre substrato de SRO/DSO apresenta uma estrutura de domínios composta por uma matriz de domínios do tipo *c* com polarização na direção fora-do-plano apontando para baixo e para cima e, domínios do tipo *a* com a polarização na direção no-plano, que podem ser vistas como linhas nas imagens de topografia e de piezoresposta.

Diferentemente dos filmes de PZT crescidos sobre SRO/STO, os filmes crescidos sobre SRO/DSO apresentam tanto paredes de 180° (c^+/c^-) como paredes de 90° (c/a). Pelo fato de ambos os filmes terem sido crescidos utilizando as mesmas condições no PLD em substratos similares, espera-se pouca diferença na concentração de defeitos entre ambas as amostras. As paredes de 180° no PZT/SRO/DSO também tendem a apresentar condutividade extrínseca por meio de defeitos, de modo que pouca diferença deva ser observada entre a resposta condutiva dessas paredes e das paredes de 180° no PZT/SRO/STO. Por outro lado, as paredes de 90° podem ser mais carregadas, devido ao desvio da posição de eletroneutralidade gerado pela alta tetragonalidade e, por sofrerem maior influência do *strain* epitaxial. Diferentemente das paredes de 180° , as paredes de 90° apresentam restrições cristalográficas para sua formação. As variantes *c/a* das paredes de 90° só podem ser formadas em duas direções perpendiculares como discutido na seção 3.1.2.1.

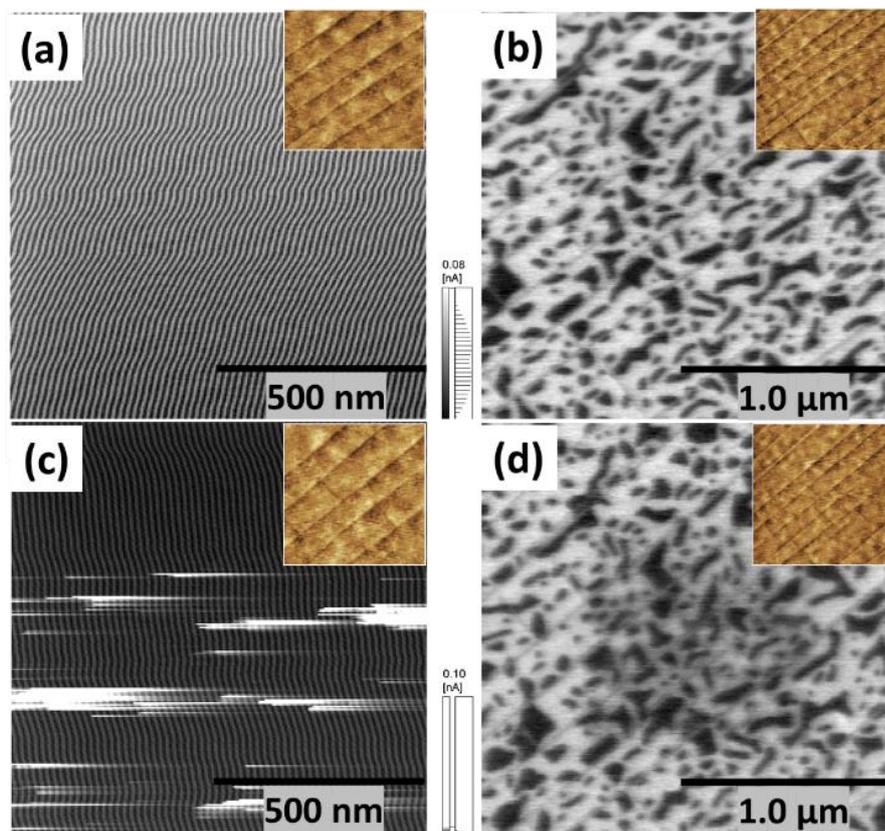
6.2.2.1 Mapas de corrente elétrica obtidos por c-AFM

Para a investigação da condutividade local nestes filmes, inicialmente foram realizadas imagens de corrente elétrica, utilizando a c-AFM, durante a aplicação de +1 a +4 V no eletrodo inferior, em uma região virgem da amostra. Após cada medida de corrente, uma medida de piezoresposta vertical foi realizada em uma região mais ampla, para observar alterações na estrutura de domínios. Com a aplicação de +1 V no eletrodo inferior, nenhum valor de corrente foi observado passando pela ponteira, a imagem apresenta apenas o ruído da medida (Figura 6.15 (a)) e a estrutura de domínios permaneceu inalterada (Figura 6.15 (b)). Após +2V podemos observar algumas regiões inicialmente conduzindo (Figura 6.15 (c)). Estas imagens foram medidas utilizando um valor de escala do eletrômetro superior ao ideal, gerando um artefato que consiste em uma “cauda” nas medidas de corrente, conforme descrito na seção 4.1.6.3. Podemos perceber, porém, que a estrutura de domínios observada, após a medida de corrente (Figura 6.15 (d)), permanece com as mesmas características originais, ou seja, a corrente observada na Figura 6.15 (c) não é devida a corrente de chaveamento dos domínios ferroelétricos. A mancha mais escura na região onde foi aplicado o campo elétrico corresponde à interação eletrostática da ponteira com a amostra devido a um pequeno carregamento da região durante a aplicação de voltagem, similar ao observado na amostra de PZT/SRO/STO (ver discussão da Figura 6.8), e é um artefato que não deve ser confundido com a reorientação da polarização.

Após a aplicação de +3 V no eletrodo inferior, praticamente toda a região medida conduz e as regiões condutivas aparentam ter relação com os domínios do tipo *a* (Figura 6.16 (a)). Com esse valor de voltagem aplicada, a região medida apresenta uma reorientação completa dos domínios do tipo *c* ficando toda a região polarizada para cima (Figura 6.16 (b)). Os domínios do tipo *a* permaneceram com as mesmas características gerais, embora alguns domínios menores possam ter sido destruídos ou formados durante a medida de corrente, conforme observado nos resultados da Figura 6.6 na seção 6.1.2.

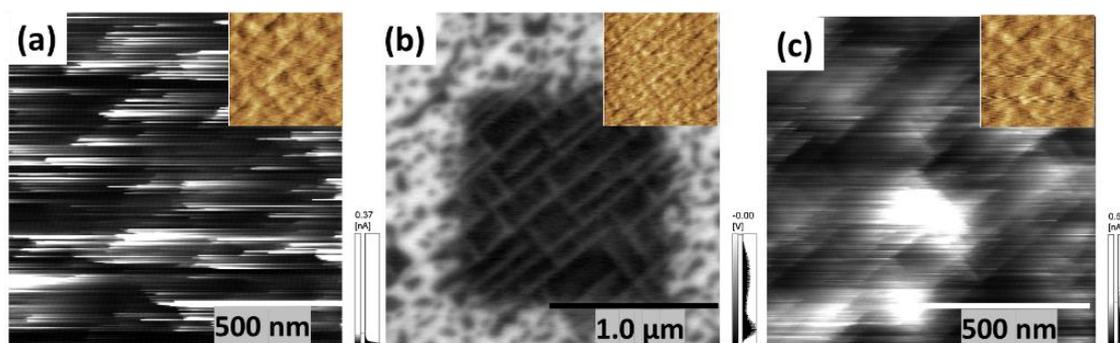
Finalmente, após a reorientação completa, uma nova medida de corrente, aplicando +4 V foi realizada na mesma região, mostrando mais claramente a relação da condutividade com os domínios do tipo *a*. Após diversas medidas de corrente na mesma região da Figura 6.16 (c), as mesmas características gerais de corrente são observadas, indicando que o efeito não é transiente.

Figura 6.15 – Imagens de mapas de corrente aplicando (a) +1 V e (c) +2 V no eletrodo inferior e (b) e (d) imagens de piezoresposta subsequentes às medidas de corrente em (a) e (c) em filmes epitaxiais de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$. As imagens de topografia são apresentadas nos *insets* de cada imagem. As listras periódicas em (a) e (c) correspondem ao ruído da medida.



Fonte: Elaborada pelo autor.

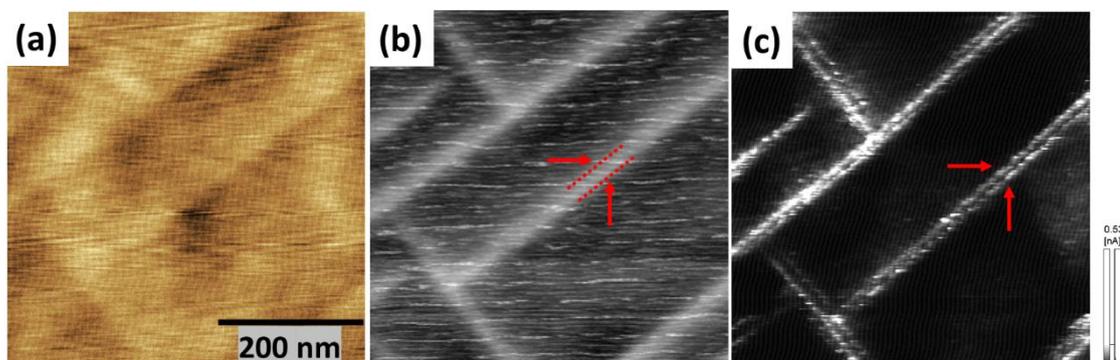
Figura 6.16 - Imagens de mapas de corrente aplicando (a) +3 V e (c) +4 V no eletrodo inferior e (b) imagem de piezoresposta subsequente à medida de corrente em (a) em filmes epitaxiais de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$. As imagens de topografia são apresentadas nos *insets*.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os domínios do tipo *a* tem uma largura relativamente pequena, da ordem de 10 nm. Cada domínio do tipo *a* na matriz de domínios do tipo *c* forma duas paredes de domínios do tipo *a/c* muito próximas uma da outra. Para um melhor entendimento da origem da condutividade nestas amostras, isto é, se são relacionadas com os domínios do tipo *a* ou com as paredes de domínio *a/c*, novas medidas de corrente elétrica com c-AFM foram realizadas em outra região da amostra buscando imagens com uma maior resolução (Figura 6.17). Nestas medidas, primeiramente uma região de 1 μm de lado foi reorientada aplicando +4 V no eletro inferior. Após isso, uma imagem de piezoresposta foi realizada em uma região de 500 x 500 nm², mostrando com detalhes os domínios do tipo *a* dentro da matriz de domínio *c* orientado para cima (Figura 6.17 (b)). Aplicando +4 V no eletrodo inferior e medindo a corrente, podemos ver claramente em cada domínio do tipo *a*, duas linhas condutivas, revelando que apenas as paredes de domínios são condutivas e não todo o domínio *a* (Figura 6.17 (c)).

Figura 6.17 - Imagens de (a) topografia, (b) piezoresposta após aplicação de +4V no eletrodo inferior e (c) mapa de corrente aplicando +4 V no eletrodo inferior exibindo condutividade nas paredes e domínios *a/c* em filmes epitaxiais de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$. Em (b) e (c) as setas e as linha vermelhas indicam a posição das paredes de domínios de 90° do tipo *c/a*.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A mesma análise foi realizada na amostra aplicando voltagens negativas no eletrodo inferior e não foi observado até -4 V condução nem nos domínios, nem nas paredes de domínios. Este resultado também foi observado por outros autores (19; 47; 48), e a causa, pode estar associada a uma assimetria entre as propriedades elétricas da junção eletrodo inferior/amostra e ponteira/amostra. Um ferroelétrico com eletrodos nos dois lados pode ser considerado como um diodo Schottky *back-to-back*, no qual a corrente elétrica é limitada pela junção semiconductor/metal operando no sentido inverso. A geometria da ponteira com poucos nanômetros de diâmetro geraria essa assimetria, diminuído a barreira Schottky pela aplicação

do alto campo elétrico concentrado, de modo que a condução de elétrons na direção ponteira-amostra-eletrodo inferior seria mais fácil do que na direção contrária. Uma discussão mais aprofundada sobre os efeitos de interface na condutividade dos domínios e paredes de domínios é apresentada no capítulo 8.

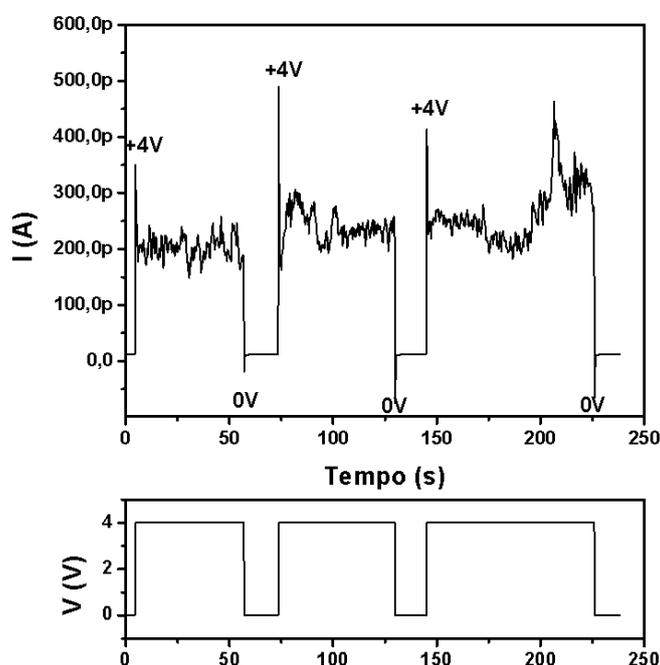
6.2.2.2 Medidas locais de corrente elétrica em função do tempo e da tensão

Para investigar os mecanismos de condução nas paredes de domínios, medidas locais de corrente em função do tempo e em função da voltagem foram realizadas utilizando a c-AFM. As medidas foram realizadas posicionando a ponteira sobre a parede de domínio *c/a*, varrendo uma linha de 1 nm de comprimento. Para comparação, medidas foram realizadas também no domínio, longe o suficiente das paredes.

A Figura 6.18 apresenta uma curva de corrente em função do tempo medida em uma parede de domínio *c/a*. Podemos observar com a aplicação de +4 V primeiramente um pico de corrente que rapidamente assume um valor de corrente estável de aproximadamente 200 pA. O pico de corrente corresponde a soma da corrente estável com a corrente relativa ao circuito RC do sistema de medida (Figura 6.10). Com 0 V a corrente apresenta apenas o *offset* do sistema de medida de aproximadamente 10 pA. Na Figura 6.18 três procedimentos consecutivos de aplicação de +4 V e 0 V são mostrados e a corrente apresenta o mesmo patamar de 200 pA com +4 V. A curva apresentada na Figura 6.18 é representativa. A mesma análise foi realizada em outras regiões e a corrente se mostrou estável por todo o tempo de medida (alguns minutos). Nos domínios (resultados não apresentados aqui) por outro lado, não foi observado diferença significativa da corrente medida, corroborando com as imagens de c-AFM.

A Figura 6.19 apresenta a medida de corrente em uma parede de domínios aplicando voltagens de -4 V até +4 V. Neste ensaio, inicialmente a amostra foi polarizada, varrendo uma região ampla aplicando +4 V no eletrodo inferior. Após isso, uma parede de domínio foi selecionada e o ciclo I-V foi realizado, iniciando em 0 V subindo até +4 V, depois até -4 V e finalmente retornando a 0 V.

Figura 6.18 – Curvas de corrente em função do tempo no filme de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$ para aplicação de pulsos longos de voltagem variando entre 0 V e +4 V.

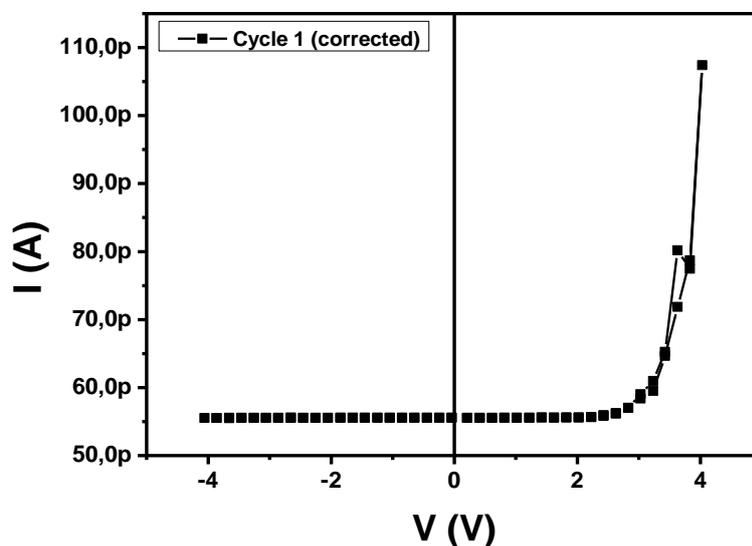


Fonte: Elaborada pelo autor.

É possível observar na Figura 6.19 um comportamento condutivo apenas para o ramo positivo da curva I-V, enquanto nenhuma variação de corrente foi observada para o ramo negativo, mesmo resultado observado por imagens de c-AFM. No ramo positivo, nenhuma variação da corrente é observada até + 2V, corroborando também com o resultado obtido por imagens de c-AFM (Figura 6.15). Finalmente, a relação entre corrente e voltagem não é linear. Estes resultados corroboram com a condução limitada pela interface e as diferentes propriedades das junções filme/eletrodo inferior e filme/eletrodo superior (ponteira).

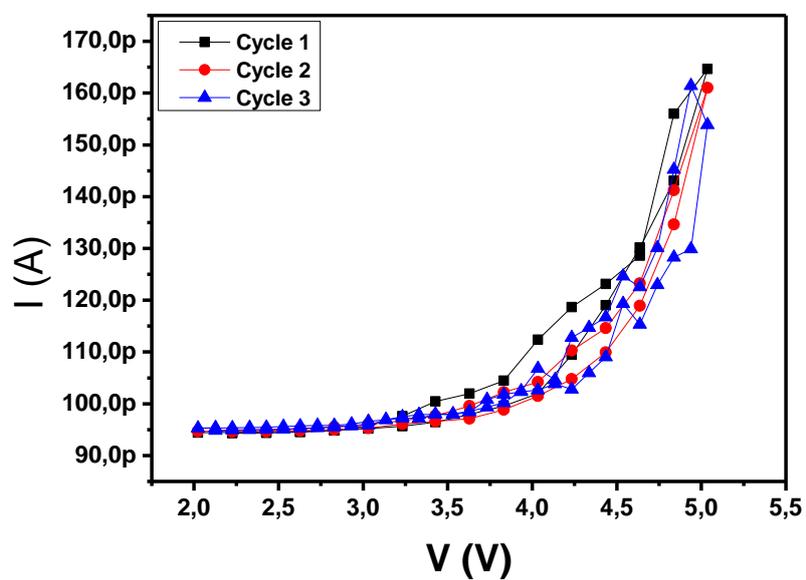
A Figura 6.20 apresenta três ciclos consecutivos de I-V sobre uma parede de domínio. As medidas foram realizadas aplicando apenas voltagens positivas em uma parede de domínio em uma região previamente polarizada. Neste ensaio, as medidas de corrente foram realizadas aplicando voltagens entre +2 e +5 V no eletrodo inferior. Podemos observar que as curvas se sobrepõem, mostrando que o efeito não é transiente e é reproduzível.

Figura 6.19 – Medidas de I-V (ramos negativo e positivo) em uma parede de domínio a/c do filme epitaxial de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$.



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 6.20 – Três Medidas de I-V consecutivas (apenas ramo positivo) em uma parede de domínio a/c do filme epitaxial de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$.



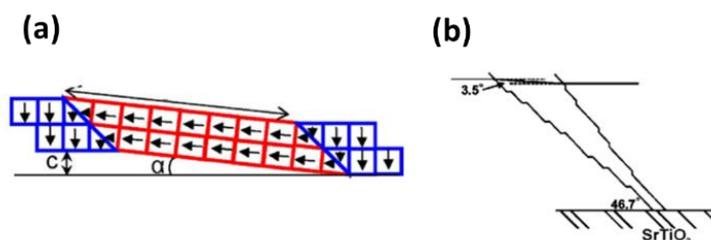
Fonte: Elaborada pelo autor.

Já no começo dos anos 2000, Meyer e Vanderbilt mostraram, por simulação de primeiros princípios, a formação de um degrau no potencial eletrostático em paredes de 90° do PbTiO_3 , ou em outras palavras, que paredes de 90° carregadas se estabilizariam no PbTiO_3 , enquanto as paredes de 180° se estabilizariam eletricamente neutras (77).

De fato, paredes de 90° em materiais tetragonais apresentam um desvio para ângulos menores devido ao fator de tetragonalidade, dado pela expressão $\alpha = 90^\circ - 2 \tan^{-1}(\frac{a}{c})$, o que quebra a eletroneutralidade deste tipo de parede (25; 35) (note que em uma estrutura cúbica o ângulo seria exatamente 90°). O efeito deste ângulo em filmes finos, é que os domínios do tipo a devido a essa inclinação deveriam ser suspensos do substrato (ver Figura 6.21 (a)), porém, devido ao travamento do filme no substrato, os domínios do tipo a apresentam o formato de uma cunha (Figura 6.21 (b)) e as paredes de domínios sofrem um desvio ainda maior, perto da interface (113; 117), aumentando a quantidade de cargas ligadas devido à divergência da polarização.

A expressão acima para o ângulo de desvio (ou rotação) das paredes de domínios é válida tanto para corpos volumétricos (bulk) como para filmes finos, porém, em geral os parâmetros de rede de filmes crescidos coerentemente sofrem a influência do substrato e são diferentes dos valores encontrados em bulk. A escolha do substrato correto pode aumentar ainda mais a tetragonalidade, o ângulo de desvio e a densidade de carga nas paredes.

Figura 6.21 – (a) Configuração geométrica de domínios para paredes de 90° com desvio de ângulos devido a tetragonalidade e (b) devido ao travamento com o substrato.



Fonte: Adaptado de Venkatesan et al. (117)

Considerando um crescimento coerente e sem defeitos como discordâncias, filmes finos formam uma estrutura com uma mistura de domínios do tipo c e do tipo a quando o parâmetro de rede (cúbico) do substrato e do filme tetragonal tem a relação $a < a_s < c$, em que a e c são os parâmetros de rede do filme e a_s do substrato (113). A condição de um filme com alta tetragonalidade, combinada a um parâmetro de rede do substrato um pouco maior do que o parâmetro a do filme (próximo ao limite da formação de paredes a/c) gera a formação de

domínios do tipo *a* pequenos (113) e aumenta o ângulo de rotação das paredes *a/c*, aumentando a condutividade neste tipo de parede.

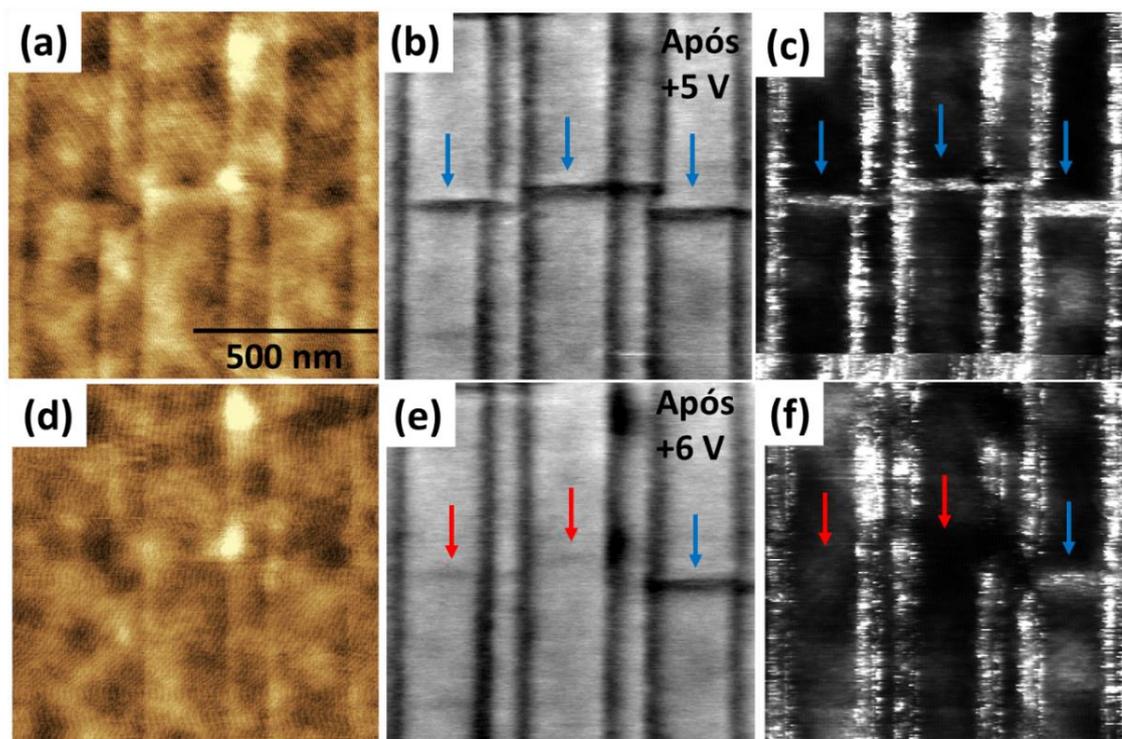
Os diferentes valores de corrente observados nas três medidas de corrente em função do tempo e em função da voltagem (Figuras 6.18 – 6.20) podem ser explicados pela utilização da ponteira como o eletrodo superior. Diferentes ponteiras, ainda que do mesmo modelo, podem ter diferentes áreas de contato com a amostra devido a pequenas diferenças geométricas. Além disso, a corrente elétrica depende também da posição da ponteira em relação à parede, isto é, se traçarmos uma linha perpendicular à parede de domínios, existe uma certa região (maior do que a largura da parede) em que podemos considerar que a ponteira está em “contato” com a parede de domínios, porém mesmo em contato, quanto mais afastada da posição exata da parede, menor a corrente elétrica. Como posicionar a ponteira exatamente na parede não é uma tarefa trivial, esta diferença de posição se torna uma fonte de variação dos valores absolutos medidos. Finalmente, o desgaste natural das ponteiras durante as medidas pode também alterar a superfície de contato ou a resistência elétrica da ponteira.

6.2.2.3 Manipulação de paredes de domínios de 90° com aplicação de campo elétrico localizado.

As Figuras 6.22 e 6.23 apresentam resultados que demonstram a possibilidade de manipulação das propriedades das paredes de domínios nos filmes de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$. Nestes resultados, as medidas de corrente nas paredes de domínios foram realizadas aplicando +5 V no eletrodo inferior. A Figura 6.22 (b) apresenta a piezoresposta vertical após aplicação de +5 V (eletrodo inferior). Foram destacados três domínios do tipo *a* pequenos na imagem (indicados pelas setas azuis). A medida de corrente (Figura 6.22 (c)) mostra as linhas condutivas nas regiões tanto dos domínios maiores como dos domínios menores devido a condução das paredes de domínios *a/c*. A estrutura de domínios após as medidas de corrente, permaneceu a mesma da Figura 6.22 (b).

Após a aplicação de + 6 V no eletrodo inferior, dois domínios menores foram apagados (setas vermelhas), enquanto a estrutura dos domínios maiores permanece a mesma (Figura 6.22 (e)). Uma medida subsequente de corrente aplicando +5 V no eletrodo inferior mostra que a região onde os domínios menores desapareceram não é mais condutiva (Figura 6.22 (f)).

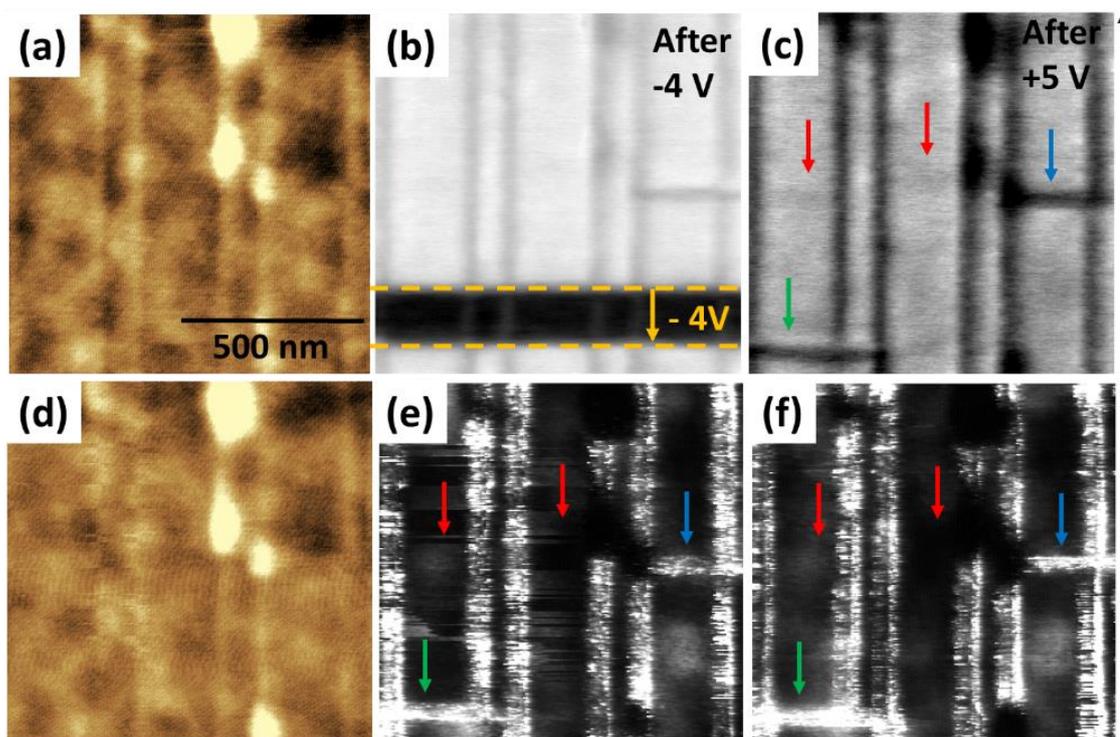
Figura 6.22 – Apagando paredes de domínios condutivas: (a) topografia e (b) piezoresposta vertical mostrando a estrutura de domínios, após uma varredura completa aplicando de +5 V no eletrodo inferior, e (c) mapa de corrente (c-AFM) aplicando +5 V no eletrodo inferior. (d) topografia e (e) piezoresposta vertical mostrando a estrutura de domínios, após uma varredura completa aplicando +6 V no eletrodo inferior, e a destruição de dois domínios do tipo a. (f) é um novo mapa de corrente aplicando +5 V mostrando que as regiões onde as paredes foram apagadas não são mais condutivas. As flechas azuis indicam três domínios menores do tipo *a* e as flechas vermelhas os dois domínios que foram apagados.



Fonte: Elaborada pelo autor

A criação de novas paredes de domínios também foi investigada. Após a aplicação de -4 V (eletrodo inferior) em uma faixa da região investigada (Figura 6.23 (b)) podemos observar o chaveamento da polarização nos domínios do tipo *c* para baixo. Após a aplicação de +5 V no eletrodo inferior os domínios *c* são reorientados novamente para cima e na região onde foi aplicado campo um novo domínio do tipo *a* foi criado (seta verde na Figura 6.23 (c)). Pelas imagens de corrente podemos observar que as novas paredes de domínios *a/c* criadas com esse processo de chaveamento são condutivas e estáveis (Figura 6.23 (e) e (f)).

Figura 6.23 - Criando paredes de domínios condutivas: (a) topografia e (b) piezoresposta vertical mostrando a estrutura de domínios após aplicação de -4 V no eletrodo inferior na faixa delimitada pelos traços em amarelo (c) piezoresposta vertical mostrando a estrutura de domínios após subsequente aplicação de +5 V no eletrodo inferior mostrando a criação de um novo domínio do tipo *a* (seta verde). (d) topografia e (e) e (f) dois mapas de corrente consecutivos aplicando +5 V no eletrodo inferior, mostrando que as novas paredes de domínios são condutivas. O destaque das linhas e da seta amarela indicam a região em que foi aplicado -4 V. A seta verde indica a criação de um novo domínio do tipo *a*.



Fonte: Elaborada pelo autor

6.2.3 Análise e discussão dos resultados

No caso de filmes crescidos epitaxialmente sem a formação de grãos, a formação de domínios ferroelásticos ocorre de forma a reduzir o *strain* associado principalmente ao descasamento entre os parâmetros de rede. Deste modo, a escolha do substrato apropriado levou a obtenção de estruturas de domínios com diferentes características. Os resultados obtidos nesta seção mostraram que as respostas elétricas foram bastante diferentes para as paredes de domínios de 180° e de 90° em filmes finos epitaxiais.

O filme crescido em substrato de SRO/STO apresentou uma estrutura monodomínio, ou seja, sem paredes de domínios. Esta estrutura tem relação com o descasamento entre os parâmetros de rede do substrato e do filme. Na temperatura de deposição o crescimento já na

fase ferroelétrica tetragonal é favorecido como uma forma de reduzir a energia elástica. Durante o resfriamento o *strain* mantém-se relativamente baixo de modo que a estrutura sem paredes de domínios de 90° é conservada.

A partir da aplicação de campo elétrico com a ponteira do AFM, domínios com polarização inversa podem ser criados, possibilitando assim a criação/destruição de paredes de 180° . Esses tipos de paredes em condições normais são eletricamente neutras (77), mas podem apresentar pequenos desvios devido a interação com o substrato ou com defeitos (48).

Considerando que na síntese o filme se forma sem paredes de domínios, espera-se que a distribuição de defeitos seja mais homogênea do que em filmes que se formam com paredes. Como discutido na seção 3.3, quanto mais carregada for uma parede de domínios, maior será o campo elétrico presente nela atraindo defeitos para o seu entorno. Se a parede for fortemente carregada, ela pode inclusive criar um estado metálico. Quando um novo domínio e novas paredes são criadas, os defeitos passam a ser atraídos por esse campo elétrico e a quantidade de defeitos acumulados depende da magnitude do campo elétrico e da quantidade e mobilidade dos defeitos.

Em nossos resultados, os sinais de corrente elétrica observados nas paredes de domínios de 180° do PZT10-90/SRO/STO foram transientes e associados a reorientação da polarização. Apenas um aumento estável de 0,2 pA, que pode estar associado à condutividade pela parede, foi observado pelas medidas de I-V. Tal aumento, porém foi observado apenas após a reorientação da polarização. Com isso, acreditamos que as paredes de 180° formadas no PZT/SRO/STO são paredes ou completamente neutras ou fracamente carregadas, que não têm energia suficiente para atrair defeitos suficientes para ativar a condução. Aliado a isso, podemos incluir a rota de síntese por PLD, que utilizada pressões de oxigênio relativamente altas, reduzindo a quantidade de vacâncias de oxigênio na amostra. Mesmo após mais de 10 dias da criação de uma parede, nenhum aumento mais significativo da condutividade foi observado nas paredes.

O filme crescido em substrato de SRO/DSO apresentou uma estrutura de domínios formada por paredes de 180° e de 90° . Neste substrato o PZT10-90 cresce na fase cúbica paraelétrica e sofre uma transição para a fase tetragonal durante o resfriamento. O *strain* gerado na transição de fase é diminuído pela formação de paredes de 90° do tipo *c/a*.

Em nossos resultados, também não foram observados sinais de corrente associados às paredes de 180° . O filme crescido em SRO/DSO foi sintetizado com os mesmos parâmetros do SRO/STO. Deste modo, também no PZT10-90/SRO/DSO as paredes de 180° podem ser neutras

ou fracamente carregadas e o filme não ter quantidade suficiente de defeitos para ativar a condutividade.

Nas paredes de 90° , por outro lado, observamos um claro sinal de corrente elétrica estável no tempo (200 pA com +4 V aplicados). As paredes de 90° no SRO/DSO apresentam um grande desvio da sua posição de eletroneutralidade devido ao alto fator de tetragonalidade, somado ao *strain* imposto pelo descasamento com o substrato. Esse desvio faz com que essas paredes sejam fortemente carregadas, atraindo defeitos como vacâncias de oxigênio para a região. Os defeitos atraídos para a parede geram níveis intermediários que fornecem portadores aumentando a condução elétrica. Além disso, na região da parede, as celas unitárias têm sua estrutura alterada mecanicamente, o que pode causar, localmente, uma redução do *band-gap*. Dependendo do tamanho da redução do *band-gap*, a banda de condução pode sobrepor os níveis dos defeitos gerando um estado metálico na parede. Uma discussão mais detalhada sobre essa questão é apresentada no capítulo 8.

Possibilidades de manipulação das paredes de domínios pela aplicação de campo elétrico local com a ponteira do AFM, também foram exploradas. No filme de PZT10-90/SRO/STO com estrutura monodomínio, é possível criar e apagar paredes e 180° . Estes tipos de parede não têm restrição quanto à forma na direção *c*, de modo que estruturas complexas podem ser “desenhadas” com estas paredes. Em nossos resultados estas paredes não apresentaram aumento significativo da condutividade, o que pode estar relacionado com uma baixa quantidade de vacâncias de oxigênio nestes filmes. De acordo com Gaponenko et al. (50), tratamentos térmicos em ultra-alto-vácuo ($<10^{-9}$ Torr) podem ser utilizados como forma de ativar a condutividade nestas paredes. Já no filme de PZT10-90/SRO/DSO foi possível apagar/criar domínios do tipo *a* pela aplicação de campo elétrico com diferentes polaridades. Cada domínio do tipo *a* criado possui duas paredes *c/a* que apresentam, imediatamente após a criação, condutividade estável.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO: FILMES FINOS POLICRISTALINOS DE $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ CRESCIDOS SOBRE SUBSTRATO DE $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ POR DEPOSIÇÃO POR LASER PULSADO

7.1 Estrutura de domínios de filmes finos policristalinos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ crescidos sobre substratos de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ por deposição por laser pulsado

No capítulo 5 desta tese, exploramos como via de manipulação das propriedades de paredes de domínios o controle microestrutural, pela síntese de filmes finos de PZT20-80 policristalinos com diferentes tamanhos de grão. Os filmes foram crescidos por rf sputtering em substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, com a deposição em temperaturas relativamente baixas e pós cristalização *ex-situ* por tratamento térmico rápido. Filmes finos com diferentes estruturas de domínios foram obtidos e a resposta elétrica das várias configurações de paredes de 90° e 180° foram exploradas por c-AFM. Os resultados demonstraram que a resposta condutiva local nestes filmes é independente da estrutura de domínios e, levantaram o questionamento sobre a possibilidade de se medir a corrente elétrica passando pelas paredes de domínios em filmes finos policristalinos com eletrodos metálicos (não óxidos).

No capítulo 6, investigamos filmes finos epitaxiais de PZT10-90 crescidos por deposição por laser pulsado (PLD) em substratos e eletrodos óxidos. A deposição foi realizada em temperaturas relativamente altas, com a cristalização ocorrendo *in-situ* durante a deposição. Exploramos com esses filmes a manipulação da estrutura de domínios pelo *strain* epitaxial entre o filme e o substrato, obtendo uma configuração monodomínio *c* no filme crescido sobre SRO/STO e polidomínio no SRO/DSO, com uma matriz de domínio *c* e domínios *a* em forma de listras. Nas paredes de 180° criadas pela aplicação de campo elétrico, apenas um pequeno aumento estável da corrente em comparação com os domínios (0,2 pA com +10 V) foi observado, juntamente com o chaveamento dos domínios. Por outro lado, as paredes de domínios de 90° (*c/a*) no SRO/DSO apresentaram condutividade estável na escala de minutos (200 pA com +4 V) enquanto os domínios permaneceram isolantes.

Neste capítulo investigamos filmes finos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ crescidos por PLD sobre substratos de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. A síntese deste filme nessas condições específicas teve o objetivo de comparar as propriedades elétricas de paredes de domínios, em filmes finos crescidos sobre o mesmo substrato por diferentes rotas (pós cristalização *ex-situ* no rf sputtering e cristalização *in-situ* no PLD) e, filmes finos crescidos pela mesma rota em diferentes eletrodos (óxidos (SRO) e metálicos (Pt)).

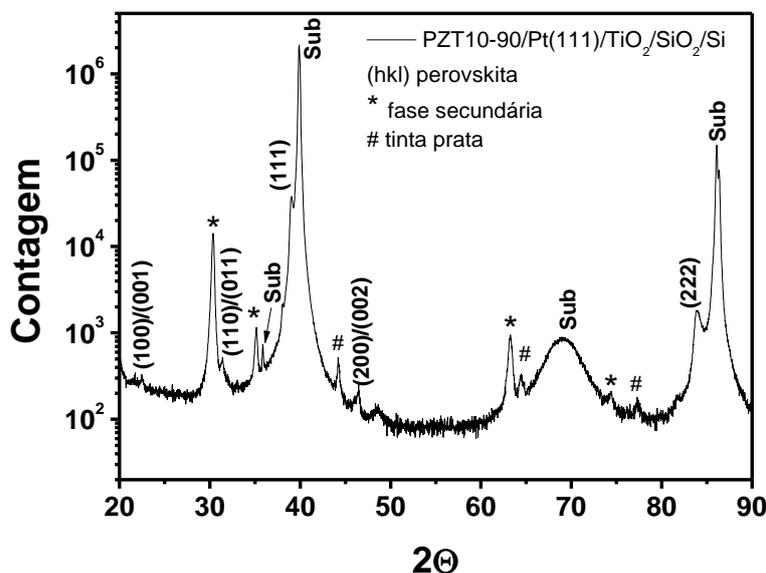
O PZT10-90 sobre Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si foi crescido utilizando os mesmos parâmetros em que o crescimento epitaxial foi obtido no SRO/STO e SRO/DSO. Esperava-se que utilizando o PLD, obtivéssemos um filme epitaxial (ou ao menos texturizado), com boa microestrutura (baixa quantidade de defeitos), dado o crescimento (e cristalização) por camadas que ocorre durante a deposição em altas temperaturas.

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos na caracterização e manipulação da estrutura de domínios do PZT10-90/Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si por PFM. O filme apresentou uma forte orientação na direção [111], resultado do casamento entre os parâmetros de rede do filme e do substrato. Os resultados obtidos demonstraram a formação de domínios com duas dimensões características formando estruturas clássicas de domínios como “espinhas de peixe” (12).

A Figura 7.1 apresenta o difratograma de raios-X obtido para a amostra de Pb(Zr_{0,10}Ti_{0,90})O₃ crescido por técnica de deposição em laser pulsado em substrato de Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si, seguindo as mesmas condições dos filmes crescidos em substratos de SRO/STO e SRO/DSO. Podemos observar pelo difratograma, a formação de duas fases. A fase perovskita de PZT com forte orientação na direção (111) e uma fase secundária. No difratograma também foram observados, além dos picos do substrato, picos referentes à tinta prata usada para colar o substrato no suporte do PLD.

Não foi possível identificar exatamente qual a fase secundária formada. A posição dos quatro picos de reflexão (30,4°, 35,2°, 63,3 e 74,3°) observados indica que essa fase secundária não é a mesma fase pirocloro Pb₂(Zr,Ti)₂O₆ observada nos filmes depositados por sputtering. Algumas possibilidades com esses picos seriam o dióxido de zircônio (ZrO₂) ou o óxido de zircônio e titânio (Zr_{0,50}Ti_{0,50}O₂, ou Zr_{0,33}Ti_{0,67}O₂), cujos ângulos acima correspondem, em ordem crescente, a reflexão dos planos (111), (200), (222) e (400). Uma fase rica em Zr como o ZrO₂ seria mais improvável, dada a composição do alvo (Zr/Ti = 10/90). As fases com Zr e Ti poderiam ser formadas caso houvesse perda de Pb durante a cristalização.

Figura 7.1- Difratoograma de raios-X da amostra de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositada por deposição por laser pulsado em substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ a 575°C .

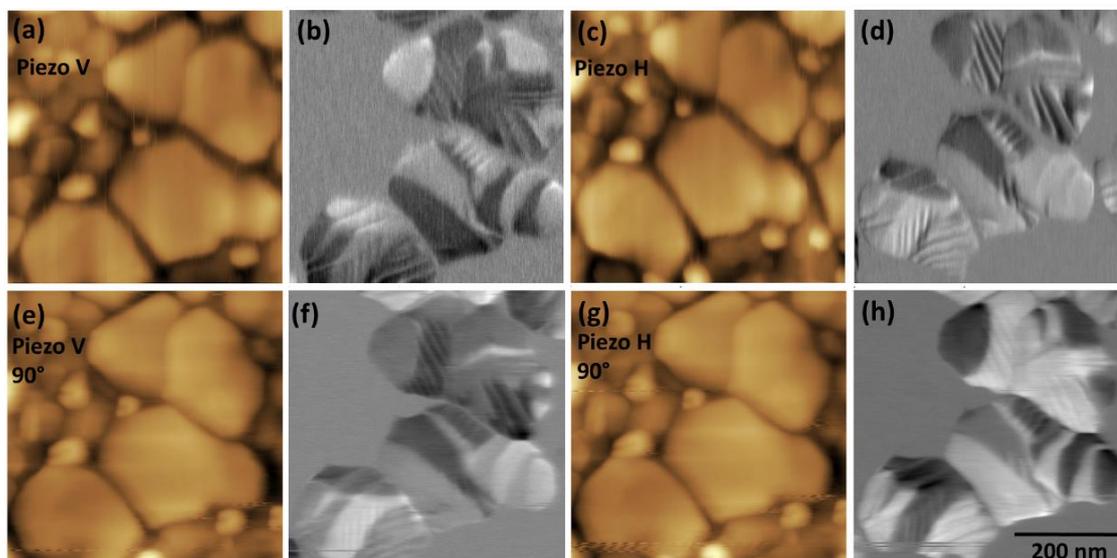


Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 7.2 apresenta as imagens de topografia e piezoresposta dos filmes finos de PZT10-90 em $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Podemos observar a partir das imagens de piezoresposta na direção fora-do-plano e no-plano, a formação de duas fases distintas, uma com grãos maiores e piezoelétrica, identificada pelo contraste nas imagens de piezoresposta e, uma com grãos menores, não piezoelétrica, identificada pela piezoresposta nula (cinza homogêneo) tanto na piezoresposta fora-do-plano como no plano. Este resultado corrobora a identificação das fases obtidas por difratometria de raios-X.

Na Figura 7.2 foi realizado o protocolo para análise tridimensional da piezoresposta. Esse protocolo consiste em obter as imagens de piezoresposta fora-do-plano e no plano de uma região e, em seguida, girar fisicamente a amostra 90° e obter, da mesma região, novas imagens de piezoresposta fora-do-plano e no plano. Com o conjunto destas quatro imagens se obtém, sem ambiguidade, as duas componentes da piezoresposta horizontal e, é possível obter a componente de piezoresposta vertical. Este protocolo é particularmente importante, principalmente quando não se conhece a orientação cristalográfica da região analisada, de modo a não ser possível prever o efeito da resposta de *buckling* na componente vertical da piezoresposta. Quando o efeito de *buckling* é baixo, a piezoresposta vertical de uma região deve ser a mesma independentemente da orientação da amostra.

Figura 7.2 – Imagens de (a), (c), (e) e (g) topografia e piezoresposta (b) e (f) vertical e (d) e (h) horizontal mostrando a estrutura de domínios do filmes fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado com 60 nm sobre substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. As imagens (e)-(h) foram obtidas com a amostra orientada 90° em relação as imagens (a)-(d).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Comparando as duas imagens de piezoresposta vertical obtidas com a amostra orientada a 0° e a 90° (Figura 7.2 (b) e (f)), podemos observar que as imagens apresentam respostas muito distintas, evidenciando a influência do efeito de *buckling* nas imagens. Por outro lado, comparando a imagem de piezoresposta horizontal a 0° (Figura 7.2 (d)) com a imagem de piezoresposta vertical a 90° (Figura 7.2 (f)), vemos que as imagens são praticamente idênticas.

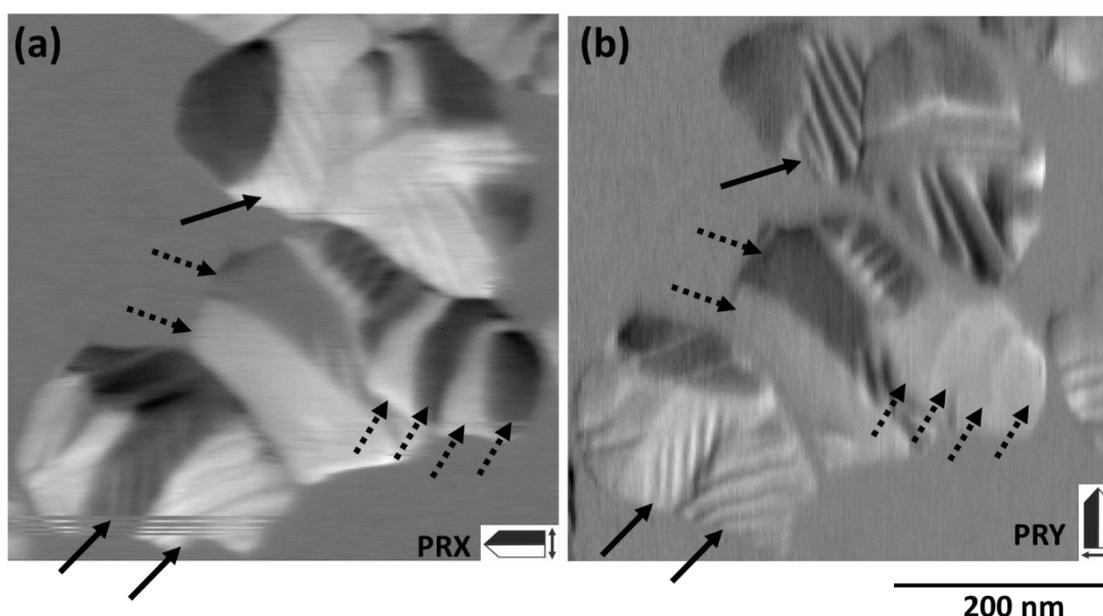
A piezoresposta horizontal é uma medida da componente da polarização perpendicular ao eixo longitudinal da ponteira, enquanto o efeito de *buckling* é um artefato devido a componente da polarização paralela ao eixo longitudinal da ponteira, ou seja, a piezoresposta horizontal que se mede em uma dada orientação é a mesma que rege o efeito de *buckling* em outra orientação 90° relativa a primeira. O fato de se observar imagens idênticas (horizontal a 0° e vertical a 90°), revela que a piezoresposta vertical nesta amostra é dominada pelo efeito de *buckling*. O mesmo se observa no caso da resposta vertical a 0° (Figura 7.2 (b)) com a horizontal a 90° (Figura 7.2 (h)). Neste caso, a fase de uma imagem está deslocada 180° da outra, por isso a inversão das cores, mas a resposta em si é praticamente idêntica.

Devido ao efeito de *buckling*, não foi possível obter a piezoresposta da componente fora-do-plano da polarização. Em razão disso, realizamos nossa análise baseado apenas nas

duas respostas horizontais, que não apresentam artefatos e, portanto, são identificadas sem ambiguidade.

Pela imagem de piezoresposta dos grãos da fase perovskita, é possível observar basicamente dois tipos de domínios. Domínios maiores em formas de faixas, com a largura variando entre 30 - 100 nm (setas pontilhadas na Figura 7.3), e comprimento atravessando o grão e, domínios menores em forma de listras com largura de aproximadamente 10 nm (setas contínuas na Figura 7.3).

Figura 7.3 – Imagens de piezoresposta horizontal em duas orientações perpendiculares. (a) PRX e (b) PRY. As setas contínuas e pontilhadas indicam, respectivamente, conjuntos de domínios menores e os domínios maiores encontrados no $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado com 60 nm sobre substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$.



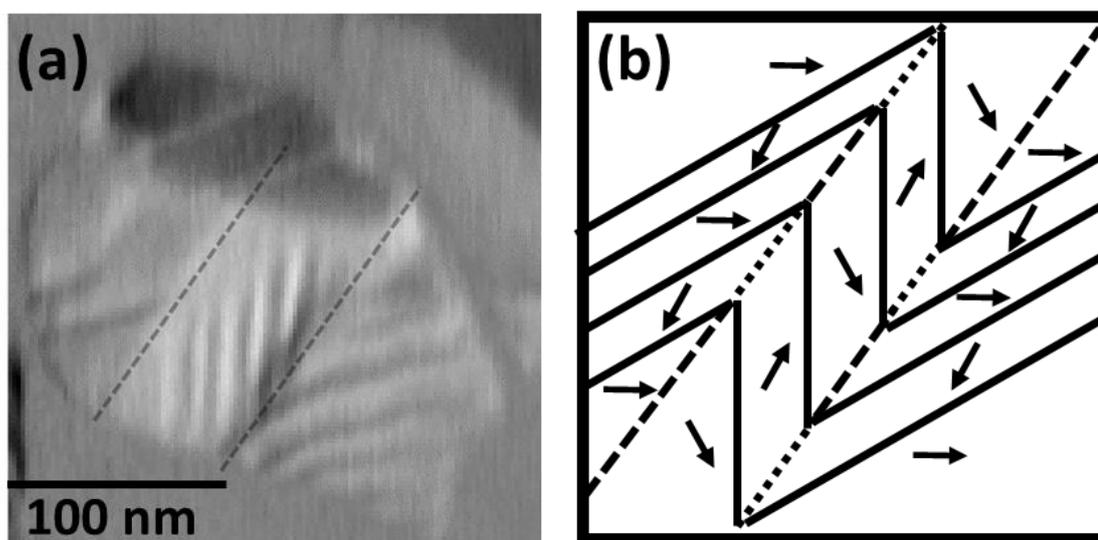
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os domínios menores têm claramente características de domínios ferroelásticos separados por paredes de 90° . Estes, devido às restrições mecânicas tem que formar paredes retas e usualmente são encontrados em conjuntos. Pela Figura 7.3 podemos observar que estes domínios se encontram contidos dentro dos domínios maiores, de modo que estes mudam a sua orientação ao passar pelas paredes dos domínios maiores. Por outro lado, alguns domínios maiores também são encontrados sem a presença dos domínios menores.

A Figura 7.4 apresenta uma possível configuração dos domínios baseada nas considerações descritas acima. Os conjuntos de domínios menores são separados por paredes de domínios de 90° (linhas sólidas na Figura 7.4) e encontrados na configuração d_i^+/d_j^+ ou

d_i^-/d_j^- , em que $i = 1,2,3$ corresponde as três possíveis orientações da polarização em uma estrutura tetragonal e + ou – correspondem as duas variantes de cada direção da polarização. Conforme a descrição da Tabela 3.2, as componentes da polarização no plano de dois domínios adjacentes formam um ângulo de 60° nestas configurações enquanto as componentes da polarização fora do plano apresentam a mesma orientação. Além disso, também a junção de dois conjuntos de paredes forma um ângulo de 60° . Este fato pode ser observado pela imagem de piezoresposta da Figura 7.4. Os conjuntos de domínios menores mudam a sua orientação em cada domínio maior e o ângulo formado entre estes conjuntos é de aproximadamente 60° .

Figura 7.4 – Estrutura de domínios observada em um grão do $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado com 60 nm sobre substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. (a) Imagem da piezoresposta horizontal e (b) esquema contendo a polarização dos domínios. Em (a) as linhas tracejadas indicam as regiões representadas no esquema em (b). Em (b) as linhas contínuas são paredes do Tipo 1 (d_i^+/d_j^+ ou d_i^-/d_j^-), as linhas tracejadas são paredes do Tipo 2 (d_i^-/d_j^+ ou d_i^+/d_j^-) e as linhas pontilhadas são paredes de 180° . O esquema em (b) está em escala arbitrária.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Considerando esta configuração dos domínios menores, obtemos naturalmente a configuração dos domínios maiores. Estes são separados por paredes que são composições de paredes de 180° (linhas pontilhadas na Figura 7.4) e de 90° na configuração d_i^-/d_j^+ ou d_i^+/d_j^- (linhas tracejadas na Figura 7.4). Nesta configuração de paredes de 90° as componentes da polarização no plano de dois domínios adjacentes formam um ângulo de 120° e as componente fora do plano se invertem.

Este tipo de estrutura de domínios corresponde às espinhas de peixe (*herrinbones*) observadas em cerâmicas (4; 12; 24), porém orientadas na direção (111), na notação utilizada por Arlt (12), as paredes separando domínios menores seriam as paredes do tipo A ou do tipo B e as paredes separando os domínios maiores, as paredes do tipo C, compostas por paredes de 180° e 90°.

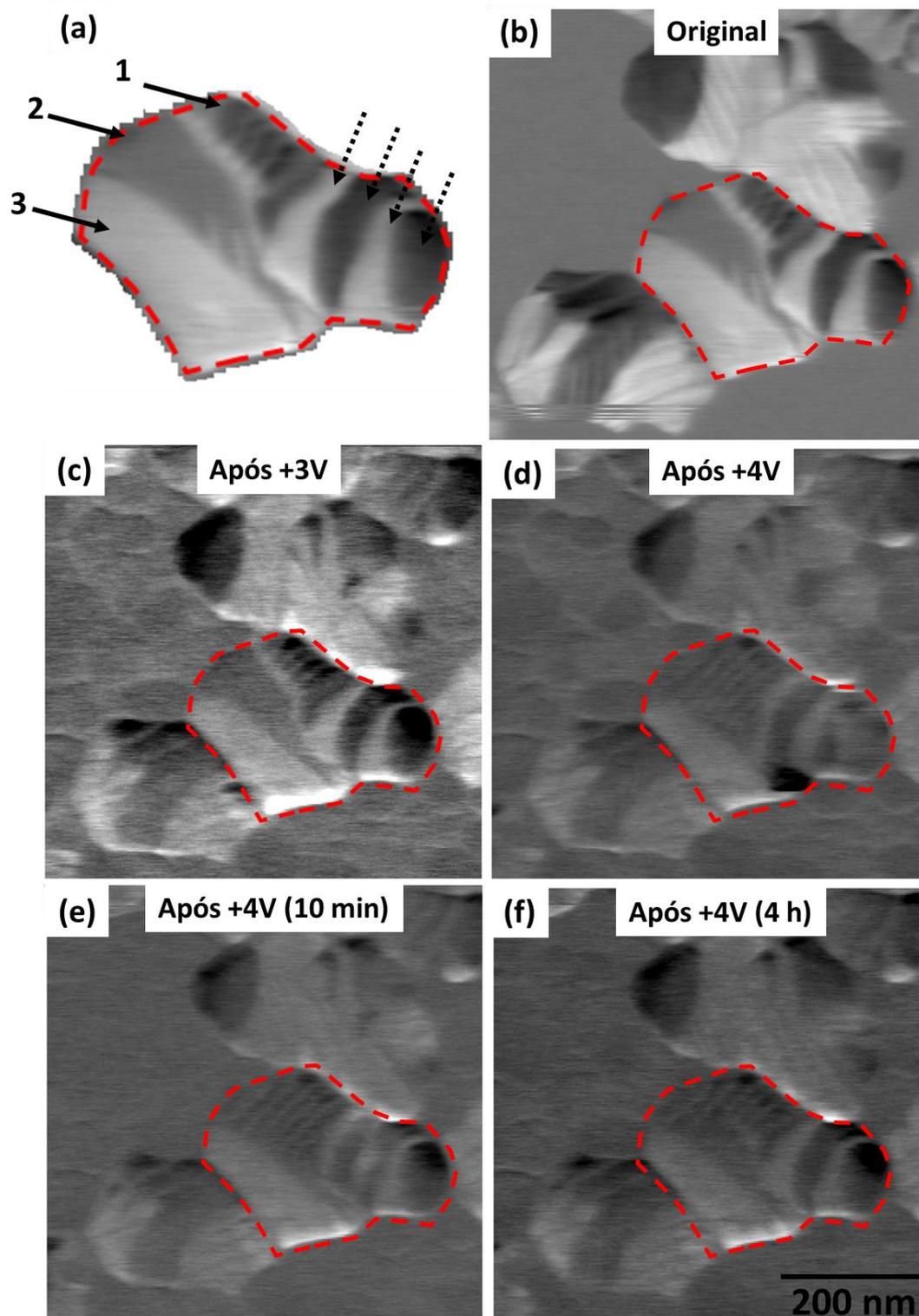
7.1.1 Reorientação da polarização por campo elétrico localizado

Investigações da reorientação da estrutura de domínios frente a aplicação de campo elétrico localizado utilizando a ponteira do AFM foram realizadas. As Figuras 7.5 e 7.6 apresentam as imagens de PFM horizontal após a varredura aplicando diferentes valores de voltagens. Nessas medidas, após cada varredura aplicando um valor de voltagem fixa no eletrodo inferior, diversas varreduras medindo a piezoresposta foram realizadas de modo a visualizar a estrutura de domínios imediatamente após a aplicação de campo e eventuais alterações da estrutura nas medidas seguintes.

A Figura 7.5 (a) apresenta uma ampliação da imagem de piezoresposta contendo a estrutura de domínios original (Figura 7.5 (b)) do grão destacado em vermelho nas imagens (b)-(f). Destacamos neste grão três domínios em forma de faixa (setas contínuas na Figura 7.5 (a)). A faixa 1 apresenta contida nela diversos domínios menores separados por paredes de 90°. Observamos na imagem, também, outro conjunto de domínios em forma de faixa orientados em outra direção (setas pontilhadas na Figura 7.5 (a)).

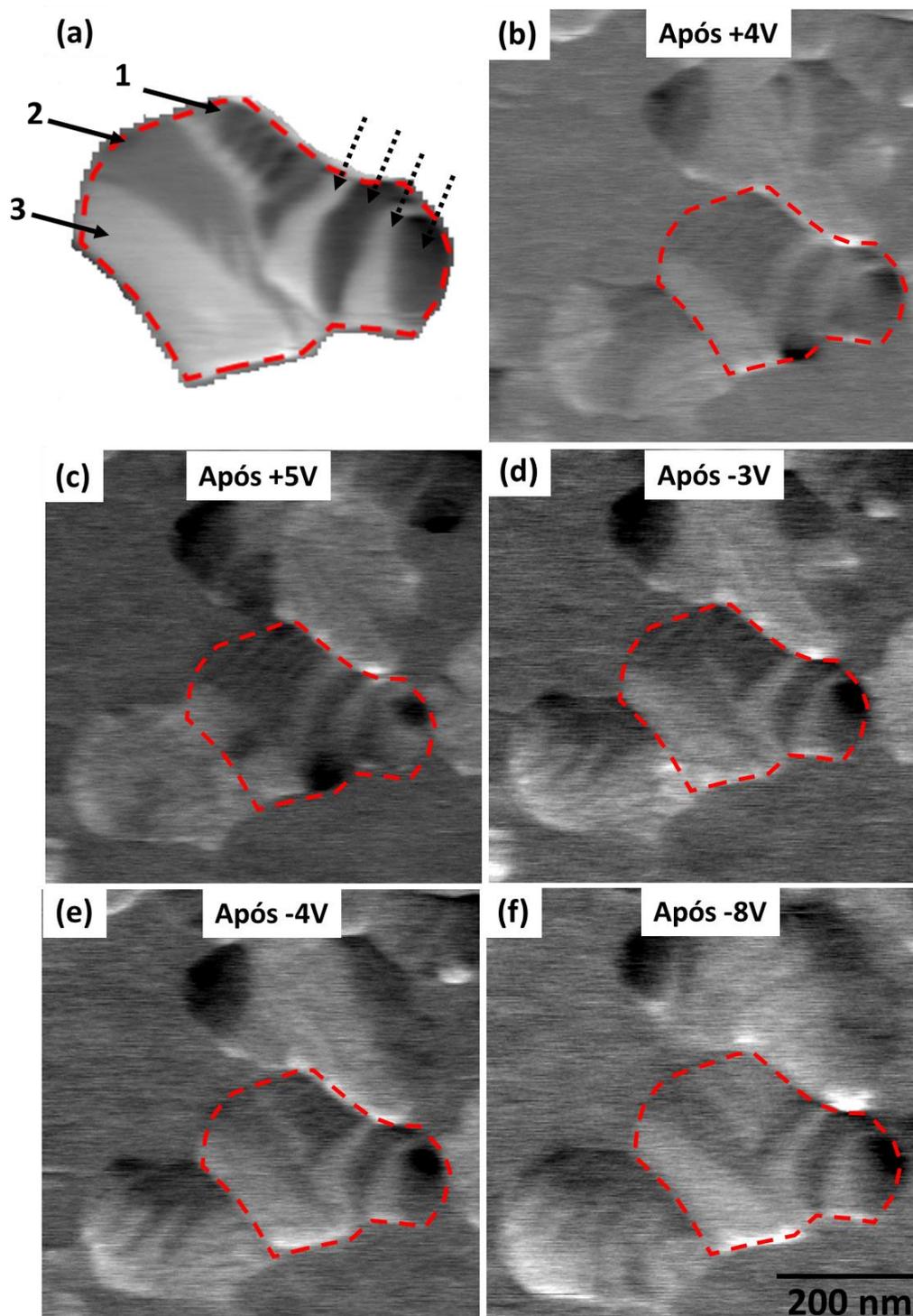
Com aplicação de 0 V a + 3V não identificamos nenhuma alteração na estrutura de domínios (Figura 7.5 (c)). Após a aplicação de + 4V (Figura 7.5 (d)) observamos no grão destacado o alongamento dos domínios menores contidos na faixa número 1, esta faixa cresce em detrimento da faixa número 2 e sua expansão é limitado até a parede de domínio que antes separava a faixa número 2 e 3. Na segunda medida consecutiva de piezoresposta (Figura 7.5 (e)), podemos observar que os domínios pequenos começam a recuar e a estrutura de domínios começa a retornar a sua configuração original. Após 4 h de medidas consecutivas, a estrutura de domínios observada (Figura 7.5 (f)) é quase a mesma da estrutura original (Figura 7.5 (b) e (c)).

Figura 7.5 – Reorientação da polarização no do $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado por PLD sobre substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. (a) Imagem de piezoresposta do grão destacado nas imagens (b)-(f) pela linha tracejada. As setas contínuas e as setas pontilhadas indicam conjuntos de domínios observados em destaque. (b)-(f) imagens de piezoresposta horizontal (b) original, (c) após +3 V, (d) após +4 V, (e) 10 min após a aplicação de +4 V e (f) 4 h após a aplicação de +4 V.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 7.6 - Reorientação da polarização no do $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado por PLD sobre substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. (a) Imagem de piezoresposta do grão destacado nas imagens (b)-(f) pela linha tracejada. As setas contínuas e as setas pontilhadas indicam conjuntos de domínios observados em destaque. (b)-(f) imagens de piezoresposta horizontal (b) após seguidas medidas com +4 V, (c) após +5 V, (d) após -3 V, (e) após -4 V e (f) após -8 V.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Após seguidas varreduras com +4 V aplicados, observamos que a estrutura de domínios se estabiliza na configuração da Figura 7.6 (b). Com a aplicação de +5 V não observamos diferenças nos domínios do grão investigado (Figura 7.6 (c)).

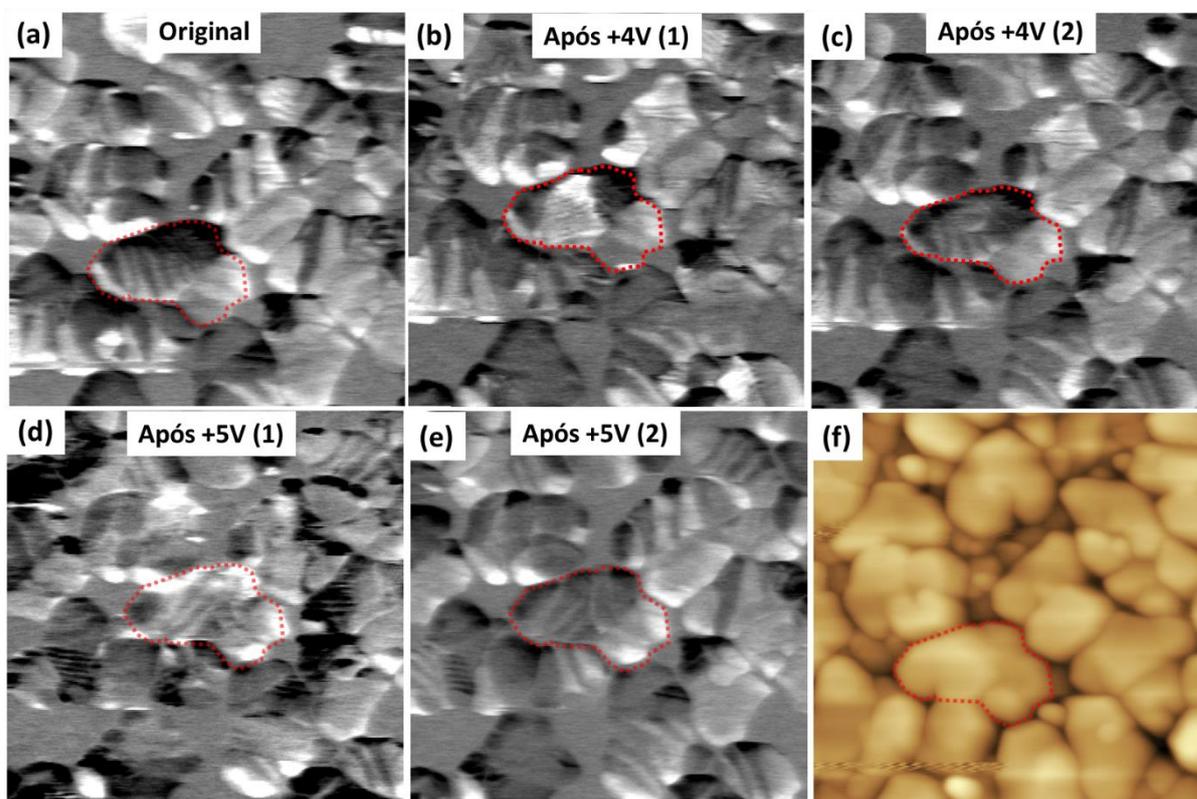
Após uma varredura aplicando -3 V (Figura 7.6 (d)), observamos que a estrutura que antes era estável passa a recuar novamente para a configuração original que é finalmente obtida após varredura com a aplicação de -4 V (compare a Figura 7.6 (e) com a (Figura 7.5 (b))). Finalmente, após uma varredura aplicando -8 V observamos que a faixa de domínios menores não é mais visível, como se houvesse sido comprimida no grão até desaparecer (Figura 7.6 (f)).

A Figura 7.7 apresenta as imagens de piezoresposta horizontal de outra região do filme (Figura 7.7 (f)) submetida a aplicação de campo elétrico localizado com a ponteira do AFM. Analisando o grão destacado em vermelho, podemos observar que após a aplicação de +4 V a estrutura original é modificada, passando de uma configuração com domínios maiores (Figura 7.7 (a)) para uma estrutura com grande quantidade de domínios menores com as paredes alinhadas perpendicularmente a estrutura original (Figura 7.7 (b)). Logo em seguida, em uma imagem consecutiva de piezoresposta, observamos que o grão retorna à configuração original de domínios (Figura 7.7 (c)). Por outro lado, após a aplicação de +5V, o grão adquire uma terceira configuração, formada por domínios maiores, porém orientados em outra direção (Figura 7.7 (d)). Após algumas medidas de piezoresposta e após muitas horas a nova estrutura se mantém estável (Figura 7.7 (e)).

Este resultado indica a formação de um estado metaestável com a aplicação de +4 V o qual após algum tempo relaxa para a estrutura original. Esta relaxação pode acontecer naturalmente com o tempo, bem como estar sendo acelerada pela aplicação do campo ac de prova da medida de piezoresposta. Após a aplicação de +5 V o mesmo grão assume uma nova estrutura de domínios, a qual mesmo após muitas horas e após várias medidas de PFM com a mesma voltagem ac, se mantém estável.

A formação de um estado metaestável da polarização que posteriormente relaxa para o estado original significa que este estado é energeticamente desfavorável. Podemos considerar que o estado é desfavorável de um ponto de vista elétrico e/ou mecânico. Do ponto de vista mecânico, paredes de domínios de 90° são formadas como uma forma de reduzir o *strain* no filme. No caso de filmes policristalinos, além do *strain* devido ao descasamento na interface substrato/filme, há o *strain* devido ao travamento com os grãos adjacentes. Podemos considerar que a aplicação de campo elétrico força o grão a assumir uma única direção de polarização, ou seja, formar um estado monodomínio, o que gera um alto *strain* que é reduzido pela formação de novas paredes de 90°.

Figura 7.7 – Surgimento de um estado metaestável no $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado por PLD sobre substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. (a)-(e) imagens de piezoresposta da região apresentada em (f). (a) estrutura de domínios original e (b) após aplicação de +4 V, (c) segunda medida após aplicação de +4 V, (d) após aplicação de +5 V e (e) medida realizada horas após a aplicação de +5 V.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Do ponto de vista elétrico, a formação de um monodomínio pode ser instável principalmente se não houver eletrodo, de modo que a reorientação da polarização gera cargas ligadas na superfície do filme e na interface com o substrato que dão origem a um campo elétrico contrário à polarização. A formação de domínios antiparalelos (paredes de 180°) é uma forma de minimizar esse campo elétrico. No caso deste filme, existe um eletrodo inferior de Pt e a ponteira metálica atua como o eletrodo superior, possivelmente suprindo as cargas necessárias para a compensação. Além disso, a estrutura formada é aparentemente uma estrutura de 90° . Outra possibilidade para a instabilidade elétrica é a formação de paredes de domínios carregadas. Estas podem aparecer mais facilmente em filmes orientados na direção $[111]$ do que na direção $[001]$ devido ao fato de que na direção $[111]$ três estados possíveis de polarização são igualmente prováveis com a aplicação de campo elétrico, enquanto na direção $[001]$, apenas um estado é mais favorável.

A reorientação da polarização em filmes tetragonais com estruturas de domínios complexas e, orientados em diferentes direções, foi investigada por Xu et al., utilizando uma combinação de medidas macroscópicas, PFM e simulação por dinâmica molecular (30). Os resultados desse trabalho mostraram que enquanto em filmes orientados na direção [001] e [110], a reorientação da polarização ocorria pela inversão de 180° dos domínios, em filmes orientados na direção [111] a reorientação ocorria por múltiplos caminhos a partir de subsequentes reorientações de 90°, com a criação de estados intermediários formados por nanodomínios separados por paredes de 90° carregadas. Este mesmo mecanismo pode ser o responsável pelo resultado observado na Figura 7.7.

7.1.2 Análise e discussão dos resultados

Analisando as imagens de AFM dos filmes de PZT10-90 crescidos em substrato de Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si por deposição por laser pulsado, podemos observar um crescimento por ilhas com formação de contornos de grãos. Esta microestrutura é substancialmente diferente dos filmes de PZT10-90 crescidos sob as mesmas condições em sobre SRO/STO e SRO/DSO, nos quais se observou um crescimento camada-a-camada (ver seção 6.1).

A superfície da Pt(111), como discutido na seção 4.3.1, apresenta maior quantidade de defeitos, com alguns pontos mais favoráveis para nucleação do que outros. Esta característica favorece o crescimento por ilhas, e a formação de contorno de grãos. Microestrutura similar foi observada no crescimento de filmes por rf sputtering e pós cristalização, com taxas de crescimentos mais lentas (ver seção 5.1).

Por difratometria de raios-X e imagens de AFM e PFM observamos para estes filmes a formação de duas fases, uma da perovskita do PZT10-90 e outra fase, não piezoelétrica, possivelmente um óxido de zircônio e titânio, ambas orientadas na direção [111]. Podemos considerar este filme como um filme texturizado na direção [111]. O mecanismo regendo a orientação preferencial nesta direção é possivelmente o casamento direto entre os parâmetros de rede do PZT10-90 e da Pt. Note que a orientação deste filme é diferente dos filmes crescidos por rf sputtering no mesmo substrato, nos quais observamos preferencialmente as direções [110] e [001].

Um filme crescido na direção [111] apresenta três direções de polarização mecanicamente equivalentes, e por isso a quantidade e tamanho dos domínios com diferentes orientações é a mesma. De fato, isso é o que observamos nos nossos resultados. Dentro de cada

grão são observadas estruturas de domínios organizadas na forma $d_i/d_j/ \dots/d_i/d_j$, com a largura dos domínios da ordem de 10 nm. Embora estes domínios também sejam separados por paredes de 90° , a organização deles é diferente dos observados no filme de PZT/SRO/DSO, em que se encontram domínios a , inseridos em uma matriz de domínios c , formando uma estrutura $c/a/c$. Nesse caso, entre dois domínios a há uma distância suficientemente grande para considerar que estes estão isolados. O mesmo não se pode dizer para a estrutura de domínios $d_i/d_j/ \dots/d_i/d_j$ do PZT/Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si. Esta estrutura pode ter implicações nas propriedades mecânicas e também elétricas.

Comparando grãos diferentes, os tamanhos dos domínios podem ser diferentes, o que reflete a influência do *strain* próprio da estrutura granular na configuração dos domínios. No caso do crescimento policristalino com estrutura de grãos, a estrutura de domínios final depende tanto do descasamento epitaxial, como das características do grão, isto é, principalmente o tamanho e espessura do grão e o travamento gerado pelos grãos adjacentes.

Quanto à resposta dos domínios frente a aplicação de campo elétrico com a ponteira do AFM, concluímos que a reorientação da polarização ocorre basicamente de duas formas. Na primeira, com aplicação de voltagens moderadas alguns domínios se expandem de modo reversível e, são estabilizados com aplicação de voltagens mais elevadas. Na segunda forma, um estado metaestável de nanodomínios, possivelmente com paredes de 90° carregadas, é formado com aplicação de voltagens moderadas e uma completa inversão estável é observada com a aplicação de voltagens mais elevadas. De acordo com Xu et al. este estado de metadomínios é um estado intermediário na reorientação das estruturas de domínios (30).

Estas duas diferentes respostas à aplicação de campo elétrico têm implicações nos resultados de condutividade em paredes de domínios e serão retomadas na discussão da seção 7.2.

7.2 Condutividade local em filmes finos policristalinos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ crescidos sobre substratos de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ por deposição por laser pulsado

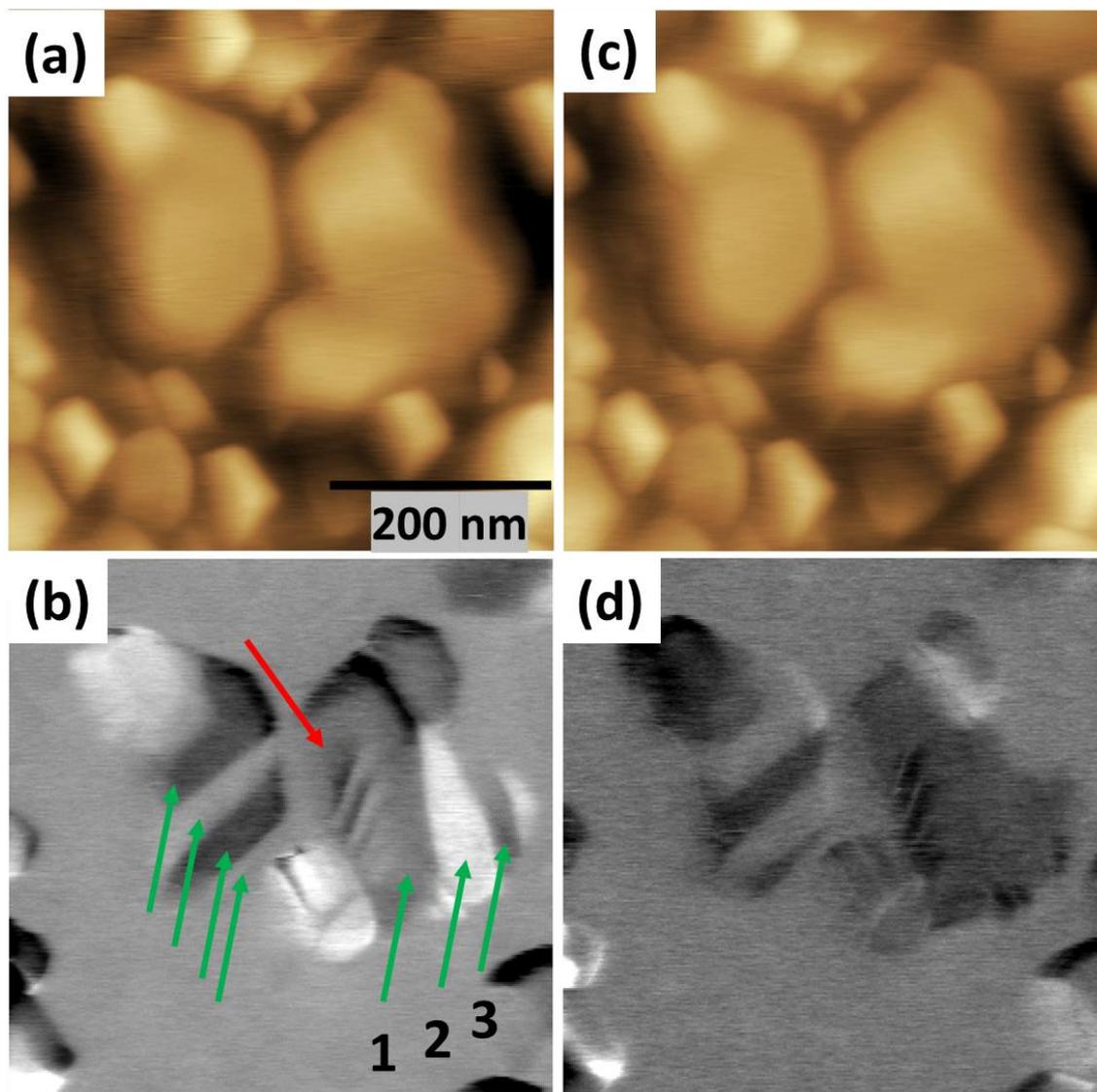
Conforme discutido na seção 7.1, a estrutura de domínios do PZT10-90 crescido por PLD em substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, apresenta basicamente dois tipos de domínios. Domínios com largura de aproximadamente 10 nm, encontrados principalmente na configuração d_i^+/d_j^+ ou d_i^-/d_j^- , em que $i = 1,2,3$ corresponde as três possíveis orientações da polarização em uma estrutura tetragonal e + ou - corresponde as duas variantes de cada direção da polarização. Estes domínios menores encontram-se contidos dentro dos domínios maiores, que têm largura de 30 – 100 nm e, por sua vez, são separados por paredes que são composições de paredes de 180° e de 90° (d_i^-/d_j^+ ou d_i^+/d_j^-). A diferença entre esses tipos de paredes foi discutida na seção 3.1.2. Por outro lado, alguns domínios maiores são encontrados com polarização uniforme, isto é, sem a presença de domínios menores contidos neles. Neste caso, as paredes são ou de 180° ou de 90° .

7.2.1 Mapas de corrente elétrica obtidos por c-AFM

A Figura 7.8 apresenta uma região com dois grãos que apresentam as características descritas acima. No grão à esquerda podemos identificar apenas a presença dos domínios maiores com largura de aproximadamente 40 nm e comprimento atravessando o grão (aproximadamente 150 nm). No grão à direita podemos identificar tanto a presença dos domínios maiores (setas verdes), como também uma faixa com domínios menores, com largura menor que 10 nm (seta vermelha).

A resposta elétrica dos grãos observados na Figura 7.8 foi investigada por c-AFM. A Figura 7.9 apresenta o resultado desta análise. Os mapas de corrente foram obtidos aplicando +3,5 V com a varredura lenta ocorrendo tanto de parte inferior da imagem para a parte superior (Figura 7.9 (a), (b) e (d)), como da parte superior para a parte inferior (Figura 7.9 (c)). Após cada medida de c-AFM, uma medida de piezoresposta foi realizada de modo a observar a evolução da estrutura de domínios com a aplicação de campo elétrico.

Figura 7.8 – Estrutura de domínios de uma região do $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado por PLD sobre substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. (a) Topografia e (b) piezoresposta horizontal. (c) topografia e (d) piezoresposta vertical. Em (b) as setas verdes indicam faixas de domínios maiores e a seta vermelha indica um agrupamento de domínios menores. Três faixas no grão à direita foram destacados pelos números 1-3.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Considerando o grão à direita, podemos observar que o mapa de corrente tem clara relação com o conjunto de domínios menores observados dentro da faixa número 1. Após a medida de c-AFM estes domínios ficam mais visíveis pela PFM. Por outro lado, também nas faixas número 2 e 3, observamos sinais de corrente associados com domínios menores. Os domínios menores nas faixas 2 e 3 não são claramente visíveis na piezoresposta como os domínios da faixa 1. Apenas após a medida de c-AFM com varredura lenta da parte superior para a parte inferior (Figura 7.9 (c)) é possível identificar alguns dos domínios menores na faixa 2.

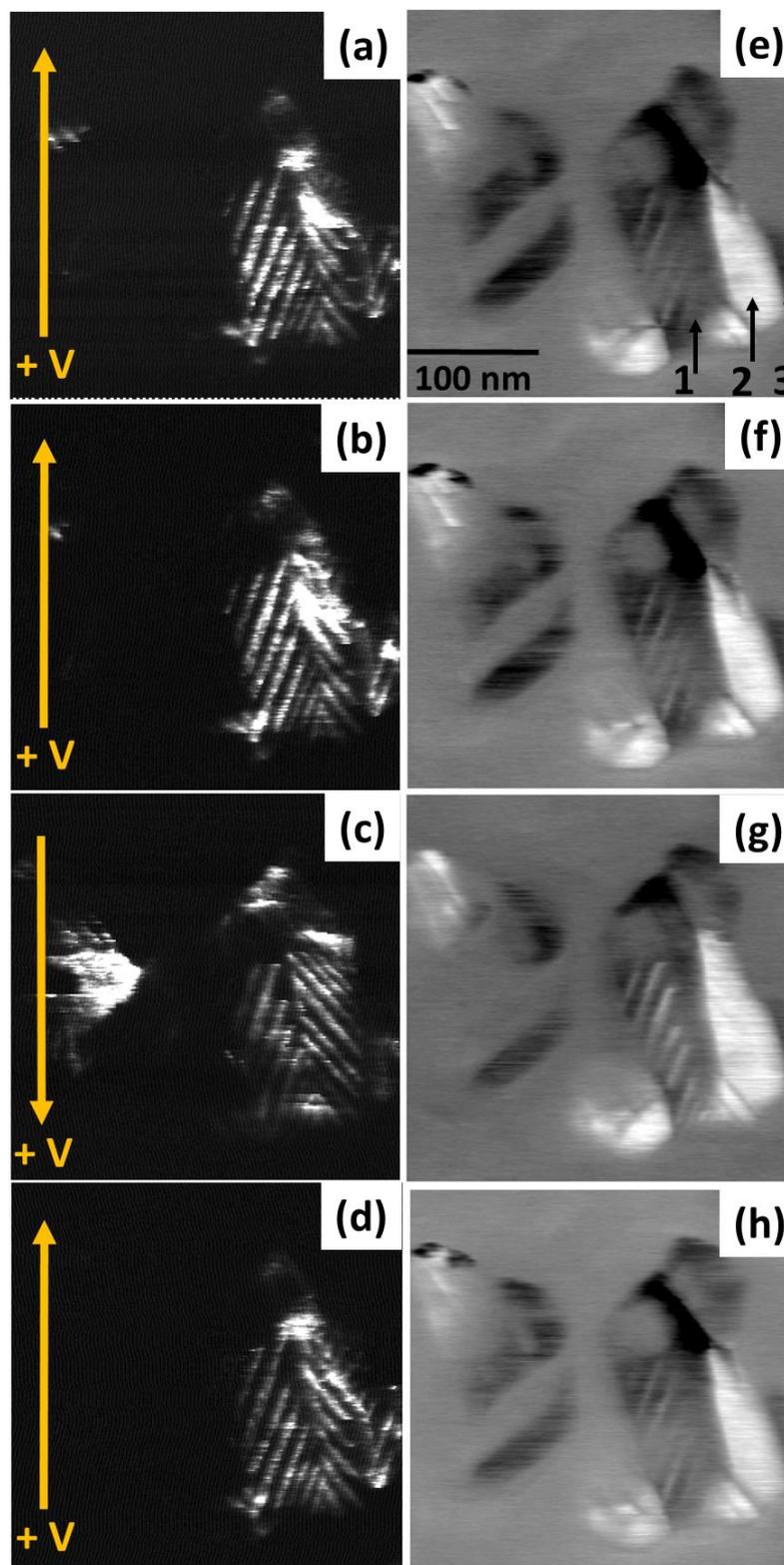
Um aspecto interessante observado nesta investigação por c-AFM é que tanto os mapas de corrente, como as imagens de piezoresposta consecutivas aos mapas de corrente, apresentam pequenas diferenças dependendo da direção em que a varredura lenta da c-AFM ocorre. Podemos notar, comparando por exemplo as Figuras 7.9 (b) e (c), que nos mapas de corrente as regiões condutivas contidas na faixa 1 são mais longas em uma direção de varredura do que em outra e, que o contrário é válido para as regiões condutivas da faixa 2. Além disso, pelas imagens de piezoresposta, notamos o mesmo comportamento, após a aplicação de campo elétrico com a varredura lenta ocorrendo da parte superior para a parte inferior da imagem (Figura 7.9 (g)), a faixa 2 aparenta ser mais larga do que após a aplicação campo elétrico com a varredura na direção contrária ((Figura 7.9 (f)).

Considerando o grão da esquerda, observamos em todas as varreduras apenas um pequeno sinal na parte de cima do grão, que também tem as mesmas características de domínios menores. Em nenhum dos grãos observamos correlação do sinal de corrente elétrica com os domínios maiores ou com as paredes de domínios dos domínios maiores.

Resumindo, os resultados apresentados acima nos revelam que:

- 1) As respostas obtidas nos mapas de corrente não têm correlação com os domínios maiores e nem com suas paredes de domínios. Por outro lado, podemos observar uma clara correlação dos sinais de corrente com os domínios menores.
- 2) Durante as medidas de corrente, ocorrem pequenas alterações da estrutura de domínios, consistindo no alargamento de alguns tipos de domínios e encolhimento de outros. Em outras palavras, durante as medidas de c-AFM há um deslocamento das paredes de domínios e a direção deste deslocamento depende da direção de varredura lenta da ponteira. Este resultado é similar ao obtido nas medidas de chaveamento na seção 7.1.1, onde foi observado um aumento reversível do tamanho de domínios com a aplicação de voltagem.

Figura 7.9 – Imagens de (a)-(d) c-AFM aplicando +3,5 V e (e)-(h) PFM obtidas no filme de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado por PLD sobre substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Cada medida de c-AFM foi realizada consecutivamente a medida de c-AFM. Em (a)-(d) as flechas indicam a direção de varredura lenta da ponteira durante a medida. Em (e) as faixas 1-3 estão destacadas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Considerando os domínios menores, pelos mapas de corrente obtidos, não é trivial distinguir se os sinais de corrente correspondem às paredes de domínios, ou ao domínio como um todo (neste caso, os sinais apareceriam apenas em alguns tipos de domínios específicos). Diferentemente da amostra crescida sobre SRO/DSO, que apresentava uma estrutura de domínios com alguns domínios do tipo *a*, como faixas, inseridos em uma matriz de domínios do tipo *c*, no PZT10-90/Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si a estrutura de domínios consiste em uma alternância de domínios separados por paredes de 90° e cuja largura é menor que 10 nm. Considerando o diâmetro da ponteira, a princípio, as duas origens do sinal de corrente dariam respostas muito similares.

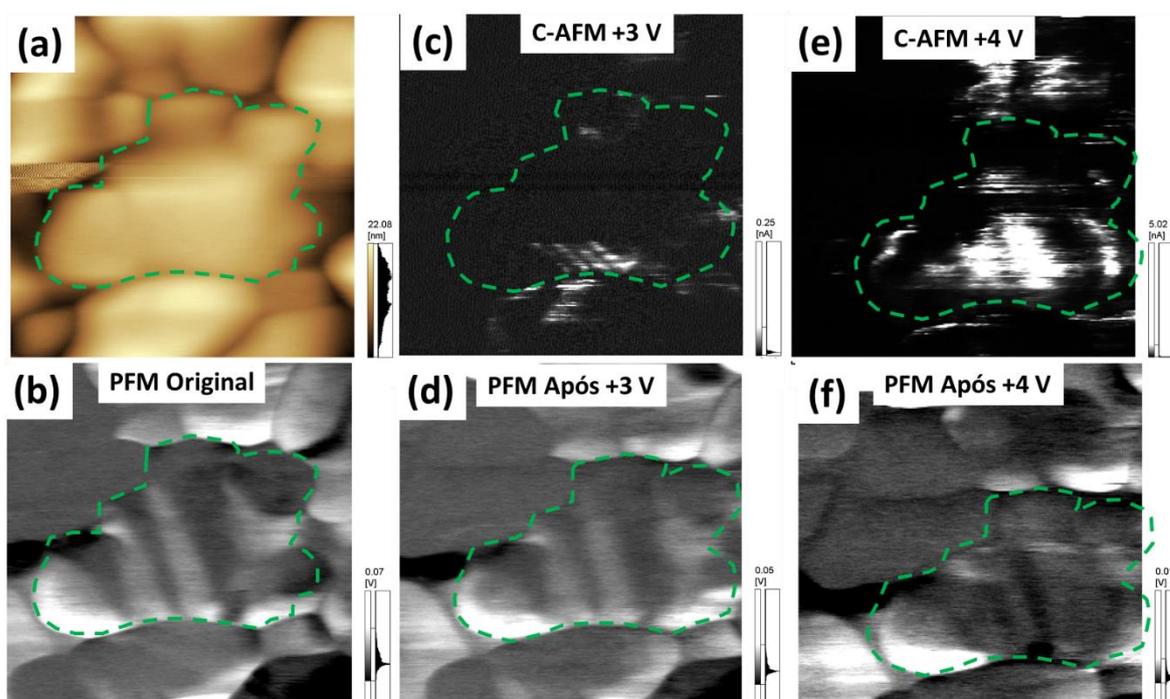
Podemos levantar algumas hipóteses para explicar os resultados obtidos nos mapas de corrente. Primeiramente, considerando condutividade unicamente nas paredes de domínios, levamos em conta que a separação entre duas paredes de domínios é o próprio tamanho do domínio, neste caso, menor que 10 nm. Considerando o diâmetro médio da ponteira, entre 20 e 50 nm (dependendo da ponteira utilizada), observaríamos uma convolução da corrente elétrica e por isso o sinal aparentaria ser do domínio como um todo. Como observamos no filme de PZT/SRO/DSO, dependendo da ponteira que utilizamos, observamos o sinal de duas paredes separado (Figura 6.17) ou unido como um único sinal (Figura 6.22).

Considerando condutividade no domínio como um todo, podemos pensar em dois cenários. Primeiramente, o sinal observado nas medidas de *c*-AFM poderia ter sua origem no efeito transiente da reorientação da polarização, devido a diferença de potencial aplicada na medida de *c*-AFM. Como observado, tanto nestas medidas, como nas medidas de chaveamento da estrutura de domínios (Figuras 7.5 e 7.6), para estes valores de voltagem, um movimento reversível das paredes de domínios ocorre, que com o tempo e auxiliado pelo campo elétrico da *c*-AFM retorna à sua configuração original. A segunda hipótese seria a de um domínio mais condutivo que o outro. Neste caso, a diferença de condutividade poderia estar relacionada com algum efeito da polarização, como por exemplo a redução da barreira Schottky, ou da barreira de tunelamento devido a direção de polarização, presente no efeito de junção túnel ferroelétrica (118).

Um aspecto que dá indícios de condutividade pelas paredes é que, com a aplicação de campo elétrico (por exemplo nas Figuras 7.9 (c) e (g)) a largura de alguns domínios menores vista por PFM (Figura 7.9 (g)) varia, porém, a largura do sinal de corrente aparentemente continua a mesma (Figura 7.9 (c)). Se a condutividade tiver relação com o domínio como um todo deveria se esperar uma variação também da largura do sinal de corrente elétrica. Somente este indício, porém, não é suficiente para comprovar a origem do sinal.

A Figura 7.10 apresenta outra região do PZT10-90 estudada por c-AFM, em que observamos um grão cuja estrutura de domínios é composta apenas pelos domínios maiores (Figura 7.10 (b)). Aplicando +3 V observamos que a medida de c-AFM apresenta também sinais de corrente com características dos domínios menores (Figura 7.10 (c)), embora estes não sejam visualizados por PFM nem antes (Figura 7.10 (b)) e nem após (Figura 7.10 (d)) a medida de c-AFM.

Figura 7.10 – Medidas de c-AFM mostrando a formação de nanodomínios metaestáveis condutivos no $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado por PLD sobre substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. (a) topografia e (b) imagem de PFM da estrutura de domínios original. (c)-(f) são medidas de c-AFM com e PFM após (c) e (d) +3 V e (e) e (f) +4 V.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Aplicando +4 V observamos que o sinal de corrente medido por c-AFM (Figura 7.10 (e)) é relacionado com o chaveamento da estrutura de domínios (Figura 7.10 (f)). Note também que os valores de corrente são muito superiores aos observados aplicando +3 V.

Este resultado poderia ser explicado pela formação de um estado metaestável de nanodomínios que após a retirada do campo retornaria à configuração original. Na seção 7.1.1 observamos com a aplicação de campo elétrico a formação de estruturas de domínios metaestáveis em alguns grãos (Figura 7.7). Estas estruturas seriam estados intermediários entre duas configurações estáveis de domínios formadas durante o chaveamento.

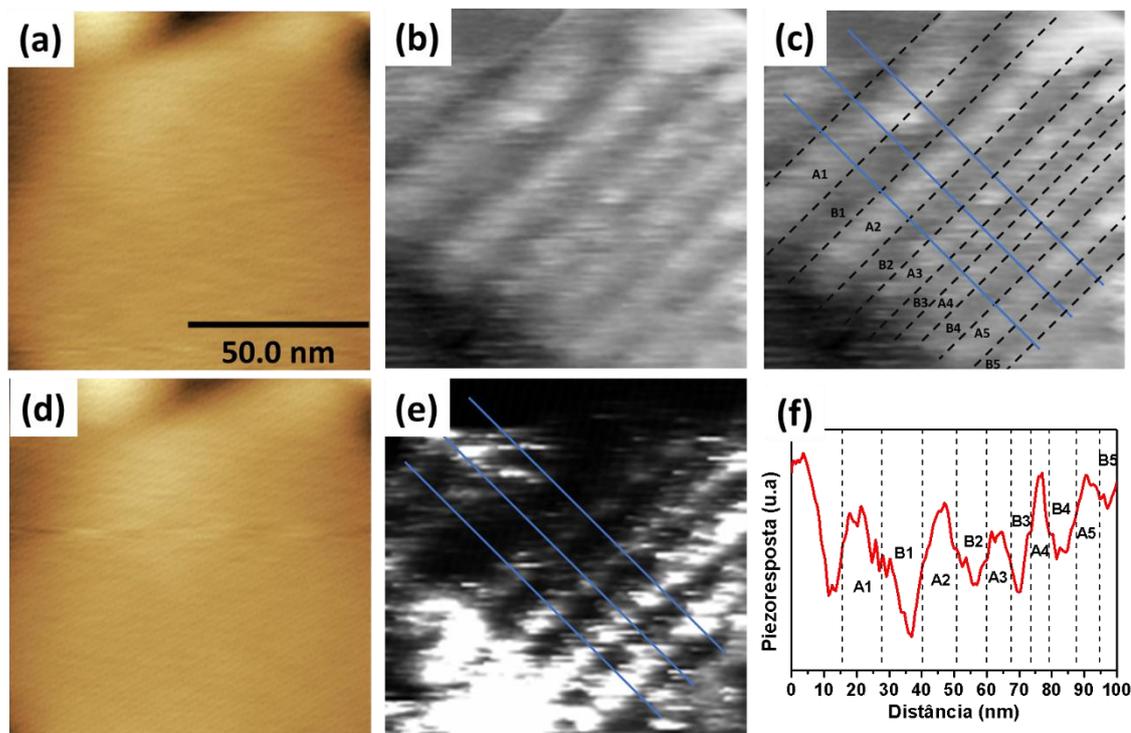
Como apresentado na discussão da Figura 7.7, tais estruturas possivelmente seriam compostas por domínios separados por paredes de 90° carregadas, conforme também observado por outros autores (30). Porém, como na Figura 7.10 não visualizamos os domínios menores, também não foi possível identificar se os sinais de corrente seriam referentes às paredes ou à algum tipo de domínios específico.

De modo a tentar identificar a origem dos sinais de corrente, uma outra região da amostra apresentando a mesma característica de domínios menores foi investigada com medidas em uma maior ampliação. A Figura 7.11 (c) apresenta uma imagem de piezoresposta horizontal na qual é possível identificar um arranjo de domínios separados por paredes de 90° . Na imagem, alguns domínios foram identificados com as letras A e B, estes correspondem a domínios com diferentes orientações da polarização. A Figura 7.11 (e) apresenta uma medida de c-AFM. Neste ensaio, primeiramente foram realizadas duas medidas consecutivas de PFM, em seguida quatro medidas consecutivas de c-AFM e, finalmente mais quatro medidas de PFM. Com as imagens, médias dos perfis de regiões fixas foram obtidas. Este procedimento teve o objetivo de obter um melhor perfil das imagens, uma vez que individualmente podem conter muito ruído. Além disso, nestas dimensões, as imagens obtidas com varredura lenta de cima para baixo e de baixo para cima podem apresentar ligeiras diferenças, por essa razão medidas consecutivas foram realizadas.

A Figura 7.12 apresenta um gráfico das médias dos perfis de piezoresposta e das médias dos perfis de corrente obtidos no ensaio descrito acima. Em uma primeira análise, o resultado mostra que o máximo dos picos de corrente estão na posição das paredes de domínios, porém, apenas em uma das paredes separando dois domínios. Considerando os domínios A, por exemplo, os máximos dos picos de corrente se encontram apenas nas paredes do lado esquerdo dos domínios A.

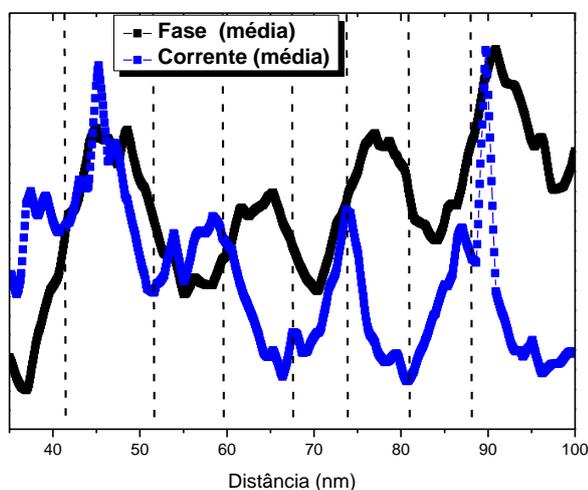
Em uma análise mais detalhada, vemos que as medidas experimentam um pequeno *drift*, isto é, um deslocamento da posição de medida. Analisando as imagens de topografia (não mostradas aqui), estimamos que da primeira para a última imagem a amostra se desloca entre 5 a 10 nm para direita. Considerando que de 10 imagens obtidas, as médias da corrente foram realizadas com as medidas 3 a 6 e as médias da piezoresposta com as medidas 7 a 10, é possível que a curva da média dos perfis de piezoresposta na Figura 7.12 esteja ligeiramente deslocada para à direita. Por considerações geométricas, um *drift* de 5 - 10 nm geraria um deslocamento de 3,5 - 7 nm entre a primeira e última medida de perfil. A distância entre os máximos de corrente e os máximos de piezoresposta na figura é também de 3 - 5 nm.

Figura 7.11 - Medidas de c-AFM em uma região com nanodomínios no $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado por PLD sobre substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. (a) topografia e (b) e (c) imagem de piezoresposta da estrutura de domínios. (d) topografia e (e) imagem de c-AFM aplicando +3,5 V da mesma região em (a)-(c). (f) é o perfil de piezoresposta da imagem em (c). Em (c) e (f) as linhas tracejadas indicam aproximadamente a posição das paredes dos domínios destacados. Em (c) e (e) as linhas azuis são as linhas utilizadas para as imagens de perfil de piezoresposta e de corrente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 7.12 – Média do perfil de piezoresposta e de corrente obtidos por diversas medidas consecutivas no $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3$ depositado por PLD sobre substrato de $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. As linhas tracejadas indicam a posição aproximada das paredes e domínios.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Levando em conta essas considerações, e ainda o fato de que as paredes podem se deslocar durante a medida de c-AFM, como já observado, não é possível esclarecer se a posição dos máximos de corrente coincide com o centro de alguns tipos de domínios ou com as paredes de domínios. O que podemos concluir é que se a condutividade está associada ao domínio como um todo, então está associada apenas a um dos tipos de domínios, e se por outro lado, está associada às paredes de domínios, então está associada à parede de apenas um dos lados dos domínios.

7.2.2 Medidas locais de corrente elétrica em função do tempo e da tensão

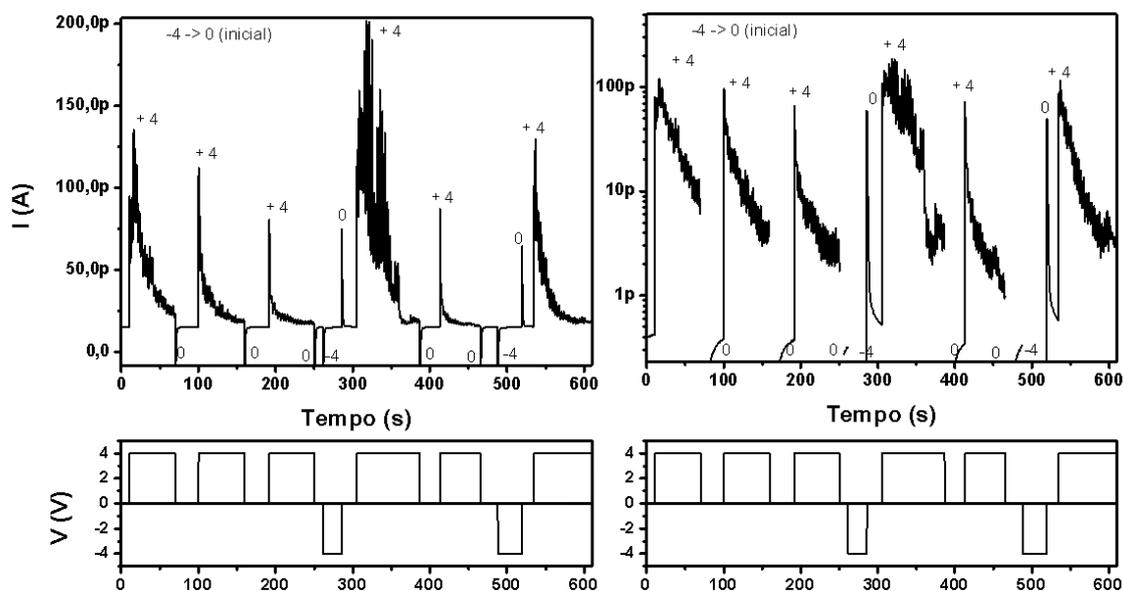
Considerando os mapas de c-AFM chegamos as hipóteses de condutividade associada a paredes de apenas um dos lados de um domínio, ou condutividade em um tipo de domínios específico. Para tentar elucidar estas hipóteses, medidas localizadas de corrente em função da tensão aplicada (I-V) e do tempo (I-t) foram realizadas nas regiões condutivas dos grãos investigados. Como apresentado na metodologia, este procedimento consiste em posicionar a ponteira varrendo uma linha de 1 nm de tamanho em uma região específica escolhida e realizar as medidas de I-V e I-t.

A Figura 7.13 apresenta uma medida de corrente por tempo de uma região condutiva, seguindo o seguinte protocolo de medida. Primeiramente, a amostra foi submetida a aplicação de três pulsos longos (aproximadamente 1 min) de +4 V enquanto se media a corrente. Entre cada pulso a corrente foi medida em curto circuito (0 V). Esta primeira parte do protocolo foi a mesma utilizada na amostra de PZT/SRO/DSO (Figura 6.18). Podemos observar que, diferentemente da amostra de PZT/SRO/DSO, cuja corrente é constante, nesta amostra, em cada pulso a corrente medida inicia com um valor máximo e vai decaindo com um tempo de forma exponencial. Após o tempo em curto-circuito, a amostra recupera parcialmente os valores de corrente, porém cada pulso seguinte apresenta valores iniciais menores de corrente.

Em seguida, na segunda parte do protocolo, foi aplicado um pequeno pulso de -4 V e novamente um pulso longo de +4 V. Com o pulso de -4 V nenhum valor de corrente foi medido, da mesma forma que não foi observado corrente com voltagens negativas nas amostras epitaxiais em SRO/DSO. Podemos observar, porém, que após o pulso de -4 V a corrente recupera os valores iniciais com a aplicação de +4 V. O mesmo comportamento com um decaimento exponencial é observado para esse novo pulso. Um subsequente pulso de +4 V apresenta o mesmo decaimento, porém novamente com valores iniciais de corrente inferiores

ao primeiro pulso. Finalmente, um novo pulso de -4 V é aplicado seguido de um pulso de +4 V, mostrando novamente a recuperação da corrente inicial medida.

Figura 7.13 - Curvas de corrente em função do tempo no filme de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ para aplicação de pulsos longos de voltagem variando entre 0 V e +4 V. Corrente em (a) escala linear e (b) escala logarítmica.



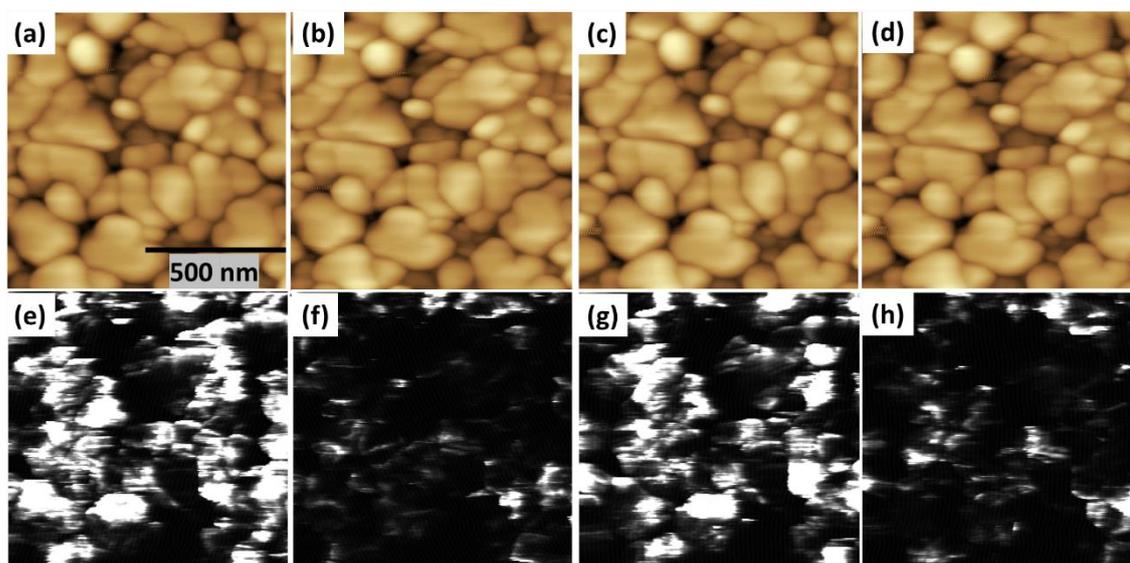
Fonte: Elaborada pelo autor.

O comportamento observado na Figura 7.13 é representativo. Diversos outros resultados em outras regiões apresentaram o mesmo comportamento. Esse efeito transiente é, notavelmente, diferente do efeito medido no filme de PZT/SRO/DSO, no qual observamos em poucos segundos a estabilização da corrente em torno de 200 pA com +4 V. Pela Figura 7.13 e por outras medidas não apresentadas aqui, verificamos que após alguns minutos a parede assume um valor estável de 3 – 5 pA maior do que o *offset*.

A diminuição da corrente elétrica em função do tempo para uma voltagem fixa aplicada também pode ser observada por medidas de c-AFM (Figura 7.14). Quando duas medidas de c-AFM consecutivas são realizadas, observamos uma diminuição significativa da intensidade da corrente elétrica na segunda medida em relação a primeira (Compare Figura 7.14 (e) e (f), ou Figura 7.14 (g) e (h)). Porém, quando entre duas medidas de c-AFM é realizada uma medida de PFM, observamos que a intensidade da corrente elétrica nas duas medidas é comparável (Compare Figura 7.14 (e) e (g)).

Na PFM uma voltagem de prova alternada de $1 - 2 V_{pk}$ com frequência de $30 - 300$ kHz é aplicada. Os resultados da Figura 7.14 indicam que a aplicação de uma voltagem alternada tem o mesmo efeito da aplicação de um pulso de voltagem negativa na recuperação dos valores iniciais de corrente.

Figura 7.14 – Medidas de (a)-(d) topografia e (e)-(h) c-AFM no filme de $Pb(Zr_{0,10}Ti_{0,90})O_3/Pt(111)/TiO_2/SiO_2/Si$. As imagens em (e) e (f) foram obtidas por duas medidas de c-AFM consecutivas. Entre as imagens (f) e (g) medidas de PFM foram realizadas. As imagens em (g) e (h) foram obtidas por duas medidas de c-AFM consecutivas. As imagens (e)-(h) estão na mesma escala de corrente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O comportamento de diminuição ou relaxação da corrente elétrica em função do tempo com a aplicação de uma voltagem fixa pode estar relacionada com alguns mecanismos. Se consideramos a reorientação (chaveamento) da polarização, o comportamento da corrente elétrica medida em função do tempo apresenta um crescimento exponencial relacionado com a nucleação e o crescimento dos domínios com polarização inversa e um posterior decaimento exponencial devido à compensação das cargas ligadas da polarização (119). O tempo de chaveamento dos domínios para uma voltagem aplicada maior que a coercitiva é da ordem de $0,1$ ns. Deste modo, o tempo de crescimento e decaimento da corrente elétrica é regido pelos parâmetros do circuito de medida que limitam o máximo de corrente, sendo observado na ordem de 100 ns – 1 μ s (120; 121). Considerando o resultado da Figura 7.13, o tempo de decaimento é muito maior, isto é, após 100 s observa-se ainda um valor de corrente.

No caso de cerâmicas ferroelétricas, em que um eletrodo compreende na espessura diversos grãos e domínios com diferentes orientações, o tempo de chaveamento completo pode

aumentar significativamente, sendo da ordem dos minutos (122). No nosso caso, o filme tem 60 nm de espessura, portanto, com um tamanho grão da ordem de 300 nm (diâmetro) espera-se que na espessura haja apenas um grão e, apenas um ou poucos domínios. Além disso, em uma análise mais precisa, podemos estimar um limite superior para a carga de deslocamento de $2,0 \times 10^{-14}$ C, correspondente a um capacitor de 100 nm de diâmetro (aproximadamente duas vezes maior que o diâmetro da ponteira) e um chaveamento de 180° de $2P = 200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Integrando os primeiros 60 s após a primeira aplicação de +4 V na Figura 7.13, vemos que a carga medida é $1,5 \times 10^{-9}$ C, ou seja, 5 ordens de grandeza superior a este limite. Deste modo, a hipótese de corrente proveniente unicamente de reorientação é descartada, embora ela possa estar presente na medida juntamente com outras contribuições de transporte.

Outra hipótese para o comportamento da curva de I-t apresentada na Figura 7.13 seria a de uma relaxação dielétrica. É observado que para dielétricos o comportamento da corrente em função do tempo obedece a lei de Curie-von-Schweidler, $J \approx t^{-n}$ com $0 < n < 1$ (123). Neste caso estaríamos considerando condutividade nos domínios como um todo e não unicamente nas paredes. Embora possa explicar as curvas de I-t, os mecanismos que levam a lei de Curie-von-Schweidler não explicam sozinhos, o fato de apenas alguns domínios serem condutivos enquanto outros não.

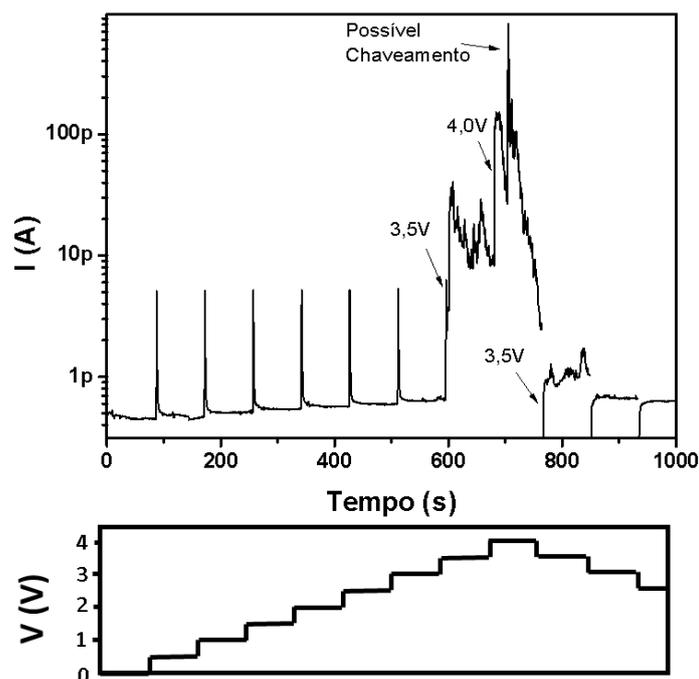
Para investigar a hipótese da formação de estados metaestáveis com paredes de 90° carregadas discutido na Figura 7.10, foi adotado um protocolo diferente para as medidas de I-V-t. A ponteira foi posicionada em uma região no interior dos domínios maiores (mesma região da Figura 7.10), onde por PFM não havia a presença dos domínios menores e, a corrente foi medida em função do tempo aumentando a voltagem gradativamente. O passo utilizado foi de 0,5 V e a voltagem máxima +4 V.

A curva de I-t deste ensaio é apresentada na Figura 7.15. Até +3 V não é observado nenhum valor significativo de corrente, os picos observados são relativos ao sistema resistivo capacitivo de medida. Com a aplicação de +3,5 V, subitamente observamos um aumento da corrente que fica estável em torno de 10-20 pA por todo o tempo da medida nessa voltagem (80 s). Com a aplicação de +4 V, observamos primeiramente o aumento da corrente para em torno de 100 pA e depois um segundo pico em que a corrente máxima medida é de aproximadamente 800 pA e decai rapidamente, em torno de 60 s, para o valor de 2,5 pA. Quando a voltagem é reduzida para +3,5 V novamente, o valor de corrente medida é de aproximadamente 1 pA.

Estes resultados, juntamente com as medidas de c-AFM (Figura 7.10) poderiam ser explicados pela hipótese de formação de estados metaestáveis com paredes de 90° carregadas. Estes seriam formadas após a aplicação de +3,5 V, apresentando uma condutividade estável em

torno de 10 pA e, já seriam destruídos com a aplicação de +4 V, formando uma outra configuração com paredes não carregadas, de modo que a corrente decairia mais rapidamente. De fato, também pelas imagens de c-AFM observamos o chaveamento completo da estrutura de domínios com +4 V (Figura 7.10 (f)).

Figura 7.15 - Curvas de corrente em função do tempo no filme de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ para aplicação de pulsos longos de voltagem crescente e decrescente entre 0 V e +4 V (passo de 0,5 V).



Fonte: Elaborada pelo autor.

7.2.3 Análise e discussão dos resultados

7.2.3.1 Mecanismos de condutividade em paredes de domínios de 90° de filmes de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$

Os resultados obtidos nesta seção por c-AFM e medidas de I-V e I-t locais e, os resultados obtidos na seção 7.1.1 pela visualização por PFM da reorientação das estruturas de domínios obtidos podem ser correlacionados. Os sinais de corrente medidos por c-AFM tem clara relação com os domínios menores, e são observados juntamente com o movimento das paredes destes domínios (Figura 7.9), ou com o surgimento de um estado intermediário metaestável formado por estes domínios (Figura 7.10). As medidas de I-V e I-t demonstram que os sinais de corrente, embora apresentem um decaimento, não podem ser associados unicamente à corrente de reorientação da polarização

Combinando as medidas, chegamos a duas possibilidades da origem da condutividade no filme de PZT10-90/Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si crescidos por PLD. Ou apenas uma das paredes de cada domínio é condutiva, ou um dos domínios é mais condutivo que outro.

Podemos propor uma explicação para os resultados observados baseado na dinâmica das paredes de domínios com a aplicação de campo elétrico. Tanto nas medidas de chaveamento da polarização, como nas medidas de c-AFM, observamos duas respostas dos domínios frente a aplicação de campo elétrico. Na primeira, aplicação de campo gera uma pequena alteração reversível na estrutura de domínios, ou em outras palavras, um movimento das paredes de domínios associada a aplicação de campo elétrico. Na segunda, um estado de nanodomínios é criado, o qual é metaestável e, desaparece com o tempo e/ou auxiliado pela aplicação de campo alternado na medida de PFM.

Considerando o movimento reversível das paredes de domínios, a Figura 7.16 (a) esquematiza uma estrutura de domínios do tipo *c/a/c* de um filme orientado na direção [001], em equilíbrio mecânico e elétrico. A polarização (seta contínua) orientada perpendicularmente a superfície do filme (domínios *c*) gera cargas ligadas nas duas interfaces que são compensadas por cargas livres. No domínio com polarização paralela à superfície (domínio *a*) não há cargas ligadas para serem compensadas na superfície. Nas paredes de domínios, a componente da polarização (setas tracejadas) perpendicular à parede é contínua (configuração *head-to-tail*) e por isso as paredes são eletricamente neutras (neste esquema, consideramos por simplicidade, as paredes formando exatamente 90°).

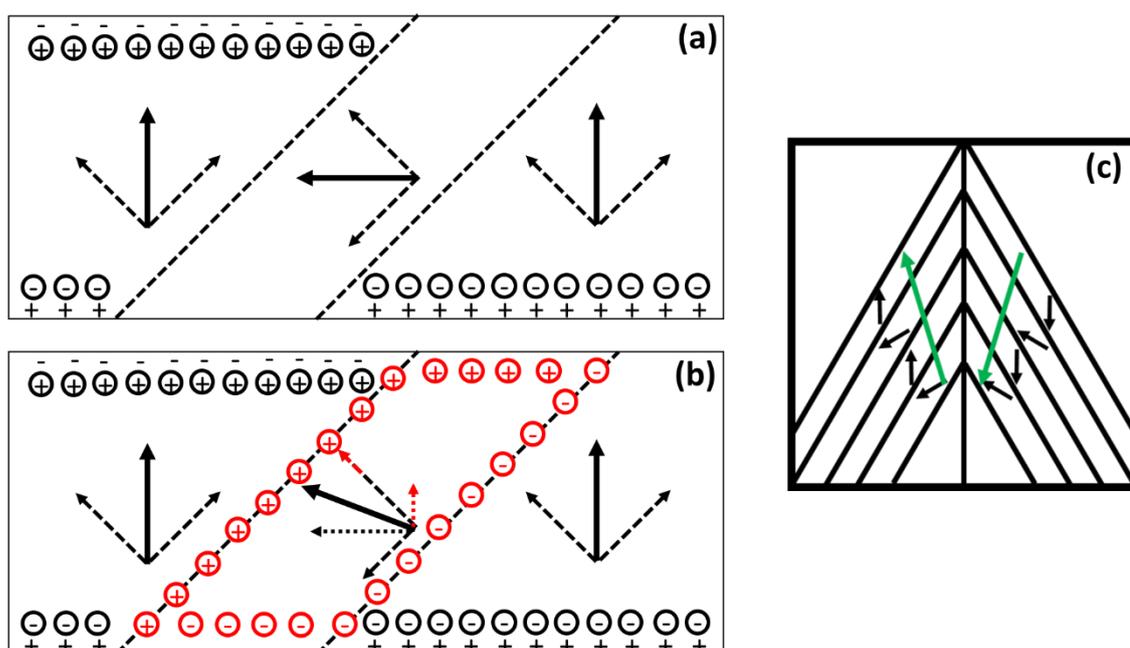
Com a aplicação de uma voltagem positiva no eletrodo inferior, a polarização do domínio tipo *a* experimenta um torque gerando uma rotação reversível para fora da sua posição de equilíbrio (Figura 7.16 (b)). Nesta nova posição fora do equilíbrio eletrostático, surge uma componente da polarização perpendicular às superfícies (ver setas pontilhadas), gerando cargas ligadas não compensadas de diferentes polaridades nas superfícies superior e inferior. Além disso, a componente da polarização perpendicular à parede de domínio aumenta em magnitude, gerando uma descontinuidade na parede que também dá origem a cargas ligadas não compensadas e com diferentes polaridades em cada parede.

O modelo proposto considera a polarização de um domínio como um elemento rígido, mas um resultado qualitativamente similar seria obtido considerando um conjunto de dipolos. Ishibashi et al., estudou a reversão da polarização em uma estrutura de domínios *c/a/c* e observou que a rotação de um domínio *a* pode iniciar dentro do domínio ou partindo das paredes dependendo do grau de anisotropia da energia livre (124). De qualquer modo, a posição

transiente fora do equilíbrio da polarização durante a inversão daria origem a cargas ligadas com as polaridades descritas na Figura 7.16.

Este modelo para a orientação [001] vale também para nossas amostras orientadas na direção [111]. Nestas, além do movimento na direção fora-do-plano, há ainda o efeito do campo de arrasto movendo os domínios na direção no-plano tanto na direção de varredura rápida como na direção de varredura lenta, como observamos na Figura 7.5.

Figura 7.16 – Modelo proposto para os resultados das medidas de c-AFM e I-V-t no filme de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. (a) esquematiza uma estrutura de domínios *c/a/c* (direção [001]) em equilíbrio mecânico e elétrico e (b) a variação da polarização e o surgimento de cargas ligadas após a aplicação de voltagem positiva no eletrodo inferior. Os sinais de $-$ e $+$ representam cargas livres, os sinais de \ominus e \oplus , cargas ligadas. As flechas contínuas representam a polarização, as flechas tracejadas e pontilhadas representam as componentes paralela e perpendicular à parede e à superfície, respectivamente. As flechas vermelhas representam as componentes da polarização gerando cargas ligadas. Em (c) a componente planar da polarização de uma estrutura de domínios típica do filme investigado é mostrada.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Cargas ligadas sem compensação podem aumentar a condutividade de duas formas. Primeiro, estas podem atrair mais portadores livres para a região carregada. Neste caso, regiões carregadas positivamente tenderiam a atrair elétrons, enquanto regiões carregadas negativamente atrairiam buracos e vacâncias de oxigênio. Por outro lado, cargas ligadas sem compensação podem diminuir (ou aumentar) a barreira Schottky na interface. Considerando

condução por elétrons, no caso da aplicação de uma voltagem positiva no eletrodo inferior, estes são injetados na amostra pela ponteira do AFM. Deste modo, o surgimento de cargas ligadas positivas na superfície da amostra tende a reduzir a barreira Schottky facilitando a injeção de elétrons, seja por emissão termiônica ou tunelamento da barreira.

Os resultados obtidos pelos mapas de c-AFM podem ser explicados desta forma, a variação da direção de polarização, devido a aplicação de voltagem, ocorre de forma diferente em diferentes domínios, de modo a gerar cargas ligadas com diferentes polaridades nas paredes de determinado domínio, e também na superfície de domínios diferentes. Deste modo, a condutividade seria também modificada de formas diferentes nestas regiões, seja pela atração de portadores, ou pela redução da barreira Schottky.

Considerando a formação de nanodomínios metaestáveis, é reportado que estes são uma etapa intermediária do chaveamento de estruturas de domínios orientadas na direção [111] e, que formam paredes de domínios carregadas. Da mesma forma neste caso, as cargas ligadas nas paredes carregadas, a depender da polaridade, atuariam aumentando localmente a condutividade de forma seletiva. Como os domínios não foram observados por PFM na Figura 7.10, não podemos afirmar se apenas um dos lados das paredes é condutivo. Esta seria, porém, a constatação mais provável, dada a similaridade com os sinais de corrente observado nas outras medidas de c-AFM.

Quanto ao decaimento da corrente elétrica, de acordo com Nagaraj et al. (121), vacâncias de oxigênio tendem a se acumular na interface entre o PZT e a Pt e, atuam como armadilhas para elétrons. Eles observaram por medidas de I-t macroscópicas para voltagens fixas aplicadas, comportamento semelhante ao que observamos nas medidas em paredes de domínios, com longos tempos de relaxação da corrente de fuga. Segundo essa discussão, em nossos resultados, uma vez que no eletrodo inferior fosse aplicada uma voltagem positiva, os elétrons começariam a ser capturados pelas armadilhas na interface PZT/Pt, diminuindo a corrente passando pelas paredes. Após a voltagem ser desligada, com o passar do tempo e auxiliado pela aplicação de uma voltagem ac (medidas de PFM) ou por uma voltagem com polaridade contrária, estes elétrons seriam liberados das armadilhas e a corrente voltaria aos valores iniciais. No trabalho de Nagaraj et al. (121) a relaxação observada utilizando Pt como eletrodo, não foi observada utilizando eletrodos óxidos, isto é, a corrente assumia valores estáveis na escala de tempo de μs para esses eletrodos. A explicação para estas diferenças seria de que os eletrodos óxidos permitem a passagem de vacâncias de oxigênio, de modo que estas não ficam acumuladas nas interfaces. De fato, nas medidas em paredes de domínios de 90° no

PZT/SRO/STO, observamos que a corrente se estabiliza em poucos segundos (Figura 6.18), corroborando com esta explicação.

Por outro lado, Stolichnov et al. (66) traz outra explicação baseada em medidas de condutividade local em paredes de domínios. Nesse trabalho, os autores observaram condutividade unicamente nas paredes, porém associada a um chaveamento dos domínios. A corrente elétrica também apresentou uma diminuição em função do tempo, similar às observadas em nossos resultados, porém, o eletrodo inferior utilizado era um eletrodo óxido (SRO). Para eles, o chaveamento dos domínios dava origem a cargas ligadas não compensadas na superfície, reduzindo a barreira Schottky. Imediatamente após a reorientação, cargas livres começariam a se mover em direção às regiões carregadas para compensar as cargas ligadas. Essa compensação levaria a barreira Schottky de volta a sua posição original, reduzindo a condutividade. No trabalho da referência (66), a condutividade era ativada após um chaveamento reversível da polarização aplicando +V no eletrodo inferior, de modo que para recuperar a condutividade era necessário voltar a polarização para o estado original aplicando -V e chavear novamente com +V. No nosso caso, a reorientação ocorre de modo reversível, assim, após a remoção do campo a estrutura de domínios retorna à sua configuração original e as cargas livres que, por essa explicação, compensavam as cargas ligadas saem da posição que estavam. Este processo pode ainda ser acelerado pela aplicação da voltagem ac durante as medidas de PFM.

Finalmente, como possível aplicação, o resultado observado nas Figuras 7.10 e 7.15 indica a possibilidade da utilização de paredes de domínios carregadas para o efeito de chaveamento da resistividade (*resistive switching*) em filmes finos tetragonais orientados na direção [111]. O estado metaestável é um estado intermediário entre duas configurações de domínios estáveis, portanto, dependendo do estado em que o dispositivo estiver, a aplicação de certa voltagem gerará ou não este estado intermediário mais condutivo. Na Figura 7.15, a corrente lida com a aplicação de +3,5 V foi em torno de 10 pA antes de aplicação de +4 V e, em torno de 1 pA após a aplicação de +4 V. Pela Figura 7.10 observamos que com +4 V a estrutura de domínios foi chaveada. É preciso, porém, checar com mais medidas se os valores de corrente são estáveis em um tempo maior e, se os estados finais são reversíveis e estáveis.

Por fim, o modelo proposto carece de mais medidas para ser validado. A explicação que propusemos para nossos resultados valeria a princípio para qualquer filme tetragonal orientado na direção [111]. Seria interessante a realização de mais medidas, tanto nestas amostras, como em outros filmes, (como por exemplo, em filmes epitaxiais sobre substratos e eletrodos óxidos orientados na direção [111]) para verificar o modelo.

7.2.3.2 Comparação entre os resultados obtidos por diferentes rotas de síntese do $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ policristalino: epitaxia e eletrodo inferior

Na seção 5.3 havíamos iniciado uma discussão a respeito da possibilidade de medir corrente elétrica em paredes de domínios, de filmes policristalinos e/ou com eletrodos metálicos (não óxidos). Como discutido, embora as paredes de 90° no PZT sejam intrinsecamente mais condutivas do que os domínios, os resultados reportados na literatura para filmes finos são quase exclusivamente em filmes epitaxiais e em eletrodos óxidos (mais especificamente no SRO). Este questionamento havia sido levantado baseado também em nossos resultados, uma vez que não observamos nos filmes finos crescidos por rf sputtering nenhuma correlação entre os sinais de corrente e à estrutura de domínios observada.

Os resultados obtidos nesta seção para filmes finos de PZT10-90 crescidos por PLD sobre $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ são substancialmente diferentes. Os mapas de corrente medidos por c-AFM tem clara correlação com a estrutura de domínios observada e, foram explicados baseados em um movimento reversível das paredes de domínios formando paredes (ou nanodomínios diferentes) mais carregadas. Tais observações elucidam uma das questões levantadas. A corrente elétrica passando por paredes de domínios no PZT pode ser medida com eletrodos metálicos. Esta é a primeira observação deste tipo em filmes finos de PZT. É importante atentar que as propriedades da junção eletrodo inferior/filmes finos podem ser diferentes para diferentes eletrodos, e o comportamento das medidas de corrente em paredes de domínios em função da voltagem e do tempo pode ser alterado por tais propriedades, da mesma forma que já é bem estabelecido que as propriedades elétricas em medidas macroscópicas dependem dos eletrodos utilizados (8; 121).

Quanto aos resultados discrepantes obtidos para os filmes de PZT crescidos sobre o mesmos substrato ($\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$) por técnicas diferentes, podemos trazer luz a essas diferenças a partir do processamento dos filmes. Ambas as técnicas (rf sputtering e PLD) tem princípios semelhantes, isto é, são rotas físicas em que, após um processo de evacuação, os átomos são arrancados de um alvo por uma fonte de energia (plasma de íons ou laser) com a deposição ocorrendo em pressões subatmosféricas. De fato, condutividade em paredes de domínios de filmes crescidos com ambas as técnicas foram observadas (48; 50).

Quanto ao processamento, a diferença dos filmes crescidos por rf sputtering e por PLD em nosso trabalho foi a rota de cristalização. Enquanto os filmes crescidos por sputtering foram depositados com o substrato mantido a uma temperatura relativamente baixa e cristalizado *ex-situ* por tratamentos térmicos rápidos, o filme crescido por PLD foi depositado com o substrato

mantido a uma temperatura relativamente alta em que a cristalização ocorre *in-situ*, sem a utilização de um tratamento térmico posterior. Deste modo, as primeiras camadas do PZT depositadas por PLD já vão sendo cristalizadas e se acomodando ao substrato, enquanto nos filmes depositados por sputtering um processo de nucleação e crescimento tridimensional ocorre.

A cristalização durante a deposição pode gerar uma maior qualidade na interface entre o filme fino e o substrato, com menor concentração de defeitos estruturais. De fato, observamos que os filmes crescidos por PLD apresentam uma texturização na direção [111] possivelmente gerada pelo casamento direto dos parâmetros de rede do PZT com a Pt, enquanto os filmes crescidos por rf sputtering mais finos apresentam uma orientação preferencial na direção [110], cujo mecanismo de interação com o substrato permanece desconhecido para nós.

Com isso em mão, acreditamos que as diferenças observadas entre os mapas de corrente obtidos por c-AFM para estes filmes estejam relacionados com a qualidade desta interface. Nos filmes crescidos por sputtering os portadores encontram barreiras a mais para superar para a atravessar o filme. Esta afirmação é corroborada pelo fato de que as voltagens em que são obtidos os primeiros valores de corrente por c-AFM ou por medidas de I-V são maiores nos filmes crescidos por rf sputtering (~ 5 V) do que nos filmes crescidos por PLD ($\sim 2,5$ V).

No caso do PZT crescido por PLD, mesmo que o filme tenha defeitos como contornos de grãos e fases secundárias entre os grãos, no interior do grão (para a escala de medidas do AFM) vale a condição de epitaxia local. Dada a maior qualidade da interface, os portadores atravessam mais facilmente esta barreira. Uma proposta para confirmar esta hipótese é crescer filmes finos de PZT em substratos com eletrodo de Pt(111) por rf sputtering utilizando a cristalização *in-situ*. Além disso seria interessante observar por microscopia eletrônica de transmissão a interface entre filme/substrato dos filmes crescidos por diferentes rotas de processamento. Estas investigações que ficaram em aberto nesta tese são perspectivas para futuros trabalhos nossos.

8 RESULTADOS E DISCUSSÃO: INVESTIGAÇÃO DA CONDUTIVIDADE LOCAL EM DOMÍNIOS E PAREDES DE DOMÍNIOS EM FILMES FINOS FERROELÉTRICOS – ORIGEM, ELETRODOS E PROCESSAMENTO

Dentro da motivação para a investigação de condutividade em paredes de domínios está a utilização destas como os elementos ativos em dispositivos de nanoeletrônica. Para tanto, a condição necessária é que as paredes de domínios sejam condutivas enquanto os domínios sejam isolantes e, que a condutividade seja estável.

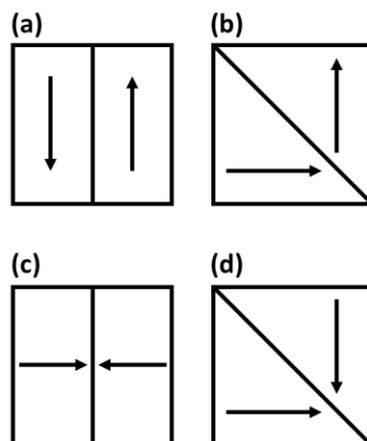
Nos capítulos anteriores exploramos possibilidades de manipulação da estrutura de domínios visando a obtenção de condutividade em paredes de domínios. Para isso, exploramos principalmente a manipulação via controle microestrutural e via *strain* epitaxial. Neste capítulo baseado nos resultados obtidos neste trabalho (capítulos 5 a 7) e na revisão bibliográfica (capítulos 3), buscaremos responder à questão central: quais as condições necessárias para obter filmes finos em que as paredes de domínios sejam condutoras (com condutividade estável) e os domínios isolantes. Neste sentido abordaremos dois aspectos: a origem da condutividade em paredes de domínios e o efeito da interface filme/eletrodo nas propriedades de transporte.

8.1 Origem da condutividade em paredes de domínios ferroelétricos

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que em filmes finos tetragonais, as paredes de domínios de 180° e 90° apresentaram uma substancial diferença quanto à condutividade. Para isso utilizamos filmes finos de PZT epitaxiais e policristalinos.

Nos filmes finos crescidos epitaxialmente na direção [001] sobre substratos e eletrodos óxidos, as paredes de 180° não apresentaram condutividade maior em relação aos domínios. Apenas um valor estável relativamente baixo ($\sim 0,2$ pA para +10 V) foi observado, porém após o chaveamento dos domínios. Por outro lado, as paredes de 90° mostraram condutividade estável significativamente maior do que a observada nos domínios (~ 200 pA para +4 V). É importante frisar que nestes filmes, tanto as paredes de 180° como de 90° são consideradas nominalmente neutras, ou seja, os vetores de polarização têm sua orientação dada pela relação cabeça-cauda (*head-to-tail*) (ver Figura 8.1 (a) e (b)) e as cargas nas paredes surgem de pequenos desvios dos vetores de polarização da posição de eletroneutralidade.

Figura 8.1 – Esquema representando paredes de domínios na configuração (a) e (b) *head-to-tail* e na configuração (c) e (d) *head-to-head*.



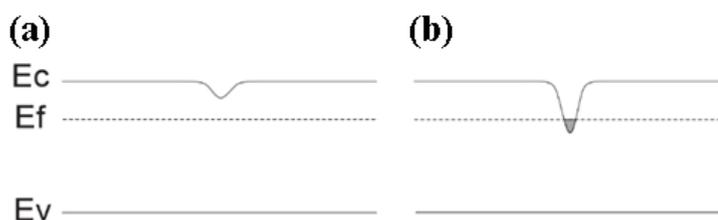
Fonte: Elaborada pelo autor.

Conforme discutido na seção 3.3, a literatura busca explicar a condutividade em paredes de domínios ferroelétricos considerando a formação de um degrau no potencial eletrostático e a redução do *bandgap* nas paredes de domínios obtido (19; 58). Em geral, dois cenários podem ser propostos, nos quais a condução elétrica acontece de maneira extrínseca, associada a paredes de domínios fracamente carregadas (49; 50) e, intrínseca, associada a paredes de domínios fortemente carregadas (53). Em ambos os casos, observa-se o surgimento de um degrau no potencial eletrostático e uma redução do *bandgap* na região das paredes de domínios.

Considerando a condutividade extrínseca, o degrau no potencial eletrostático dá origem a um campo elétrico na região da parede que promove localmente um acúmulo de portadores. As vacâncias de oxigênio concentradas na região das paredes de domínios geram subníveis eletrônicos próximos da banda de condução. Por outro lado, a deformação estrutural da parede pode gerar também uma redução localizada do *bandgap* na região da parede. Associando a redução do *bandgap* aos subníveis criados pelas vacâncias (Figura 8.2 (a)), a região das paredes de domínios se torna uma região mais condutiva do que a região dos domínios.

Baseado nestes argumentos, espera-se que a condutividade extrínseca tenha relação tanto com a intensidade do campo elétrico na parede (ou em outras palavras, a quão carregada uma parede é), quanto com a quantidade e a mobilidade dos defeitos presentes na amostra, principalmente vacâncias de oxigênio.

Figura 8.2 – Diagrama de bandas para (a) paredes de domínios fracamente carregadas e (b) paredes de domínios fortemente carregadas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Em paredes de domínios fracamente carregadas, a redução do *bandgap* é pequena, de modo que ainda existe uma região proibida entre o mínimo da banda de condução e os subníveis das vacâncias de oxigênio. Deste modo, os elétrons precisam saltar destes subníveis para a banda de condução e a condutividade é termicamente ativada, limitada pela energia necessária para os saltos (Poole-Frenkel Hopping) (125). Por outro lado, em paredes de domínios fortemente carregadas, a redução do *bandgap* pode ser suficientemente grande para haver uma sobreposição entre os níveis da banda de condução e os subníveis das vacâncias de oxigênio (Figura 8.2 (b)). Deste modo, a banda de condução já é populada e a condução é do tipo metálica e considerada intrínseca.

Nos resultados obtidos neste trabalho em filmes epitaxiais crescidos por PLD em substratos e eletrodos óxidos (SRO/STO e SRO/DSO), observamos que as paredes de domínios de 180° , embora sejam facilmente manipuláveis (Figura 6.7, p. 162), sendo um grande atrativo para o desenvolvimento de dispositivos, não apresentaram condutividade (mensurável) maior do que os domínios, para valores de voltagem menores do que a voltagem coercitiva (Figura 6.12, p. 168). Este resultado pode estar associado com uma baixa deformação destas paredes (mesmo considerando uma possível inclinação devido ao *strain* epitaxial) bem como, com uma baixa concentração de vacâncias de oxigênio nestas amostras.

Em geral, o método de preparação por deposição por laser pulsado é realizado em altas pressões de oxigênio, diminuindo a quantidade de vacâncias. Uma possível forma de ativar a condutividade nestas amostras seria realizar tratamentos térmicos em atmosfera redutora para induzir a formação de vacâncias (50) ou utilizando outras rotas de síntese em menores pressões de O_2 (48).

Já nas paredes de 90° nas mesmas amostras (na verdade na amostra PZT/SRO/DSO, pois a amostra crescida sobre SRO/STO não apresenta paredes de 90°) observamos um claro aumento da condutividade na região das paredes de domínios com valores de corrente estáveis

no tempo (~200 pA com +4 V aplicado, Figura 6.18, p. 176), enquanto os domínios se mantiveram isolantes. Neste caso, as paredes de 90°, embora sejam nominalmente neutras, apresentam, devido à alta tetragonalidade do filme, um desvio da posição de eletroneutralidade suficientemente grande para ativar a condutividade nas paredes. Esse desvio pode ser ainda maior devido ao *strain* epitaxial imposto pelo substrato.

É importante frisar que o *band-gap* do PZT é relativamente alto (em torno de 3 – 4 eV). Uma forma que pode ser explorada para aumentar a condutividade nas paredes, ou reduzir a voltagem utilizada para obter valores mensuráveis de corrente, é reduzir o *band-gap* do material como um todo, por exemplo, por dopagem, sem diminuir a polarização do material (126; 127).

A manipulação dos domínios utilizando a ponteira do AFM foi explorada demonstrando a possibilidade de apagar/criar paredes de 90° no PZT/SRO/DSO (Figuras 6.22 e 6.23, p. 180 e 181). Os resultados evidenciaram que a condutividade estava associada à existência da parede, uma vez que a região em que fora apagada uma parede deixava de ser condutiva e se tornava novamente condutiva ao criar uma nova parede.

Em filmes tetragonais orientados na direção [001], considerando a direção vertical, apenas um estado de polarização é estável, na direção [001] ou [00-1]. Deste modo, a manipulação utilizando o campo elétrico localizado da ponteira acaba sendo de certo modo trivial, isto é, a depender da voltagem aplicada (se maior que a coercitiva), a polarização deve assumir um destes dois estados, sem a formação de paredes de 180°. Se paredes de 90° existirem, estas devem assumir uma configuração neutra. Mesmo considerando o efeito de arrasto gerado pelo campo elétrico na varredura do AFM, no qual a direção horizontal da polarização tende a seguir a direção de varredura da ponteira (78; 128), pouca influência o AFM pode exercer para a estabilização de domínios nas configurações cabeça-cabeça (*head-to-head*, H-H) (Figura 8.1 (c) e (d)) ou cauda-cauda (*tail-to-tail*, T-T). Em geral, os domínios se reconfiguram de modo a formar paredes nominalmente neutras.

Por outro lado, filmes tetragonais orientados na direção [110] ou [111] apresentam mais de um estado com a mesma componente vertical de polarização. Isto significa que, a depender da voltagem aplicada (se maior que a coercitiva), dois estados de polarização são igualmente prováveis no filme orientado na direção [110] e três estados na direção [111]. Esta configuração de estados de polarização em relação ao campo elétrico na direção vertical da ponteira do AFM é mais propícia para a formação de paredes de domínios em configurações H-H e T-T.

De fato, nos filmes de PZT10-90/Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si crescidos por PLD, obtivemos indícios da formação de paredes de 90° carregadas com a aplicação de campo elétrico. De acordo com Xu et al. (30) estas paredes são estados intermediários ocorrendo no chaveamento de estruturas de domínios unicamente de filmes orientados na direção [111] e formam configurações H-H e T-T.

8.2 Efeito da interface na condutividade

8.2.1 Propriedades elétricas

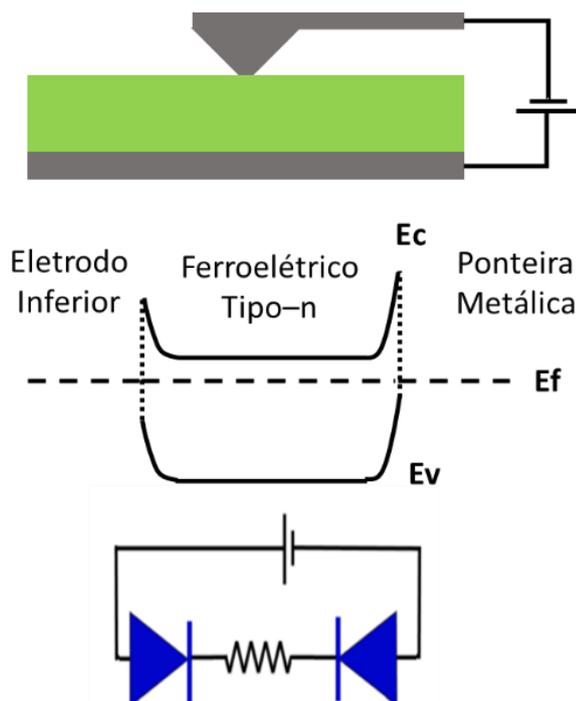
Nos resultados obtidos em nosso trabalho, observamos uma influência do eletrodo inferior utilizado na resposta elétrica obtida. Paredes de 90° do PZT10-90 crescido por PLD sobre eletrodo de SRO e Pt mostraram-se mais condutivas do que os domínios, porém as respostas elétricas obtidas foram diferentes. Enquanto no PZT crescido sobre SRO o sinal de corrente se mostrou estável nas medidas de I-t (Figura 6.18, p. 176) no PZT crescido sobre a Pt foi observada uma relaxação na escala de centenas de segundos (Figura 7.13, p. 206). Estes filmes tem a mesma composição e foram crescidos utilizando a mesma técnica sob a mesma condição. Tal diferença associada ao uso de um eletrodo diferente indica a influência da interface na condutividade em paredes de domínios.

O esquema utilizado para explicar a origem da condutividade na Figura 8.2 não leva em consideração o efeito das interfaces nas propriedades de transporte. Filmes finos ferroelétricos como o PZT são considerados semicondutores (129; 130). Deste modo, a interface entre o filme e um eletrodo pode ser considerada como uma junção metal/semicondutor. Na teoria de semicondutores, estas junções podem formar contatos ôhmicos ou bloqueantes (tipo Schottky) dependendo da função trabalho do metal e da eletroafinidade do semicondutor (125). De fato, o mesmo material pode apresentar correntes de fuga muito diferentes dependendo dos eletrodos utilizados, com implicações em outras medidas, como, por exemplo, na histerese ferroelétrica (8).

As estruturas metal-ferroelétrico-metal (MFM), baseadas em PZT, mais estudadas utilizam como eletrodos o SRO e a Pt. É aceito que os dois tipos de eletrodos formam contatos do tipo Schottky com o PZT (129). Deste modo, uma estrutura MFM com estes materiais pode ser descrita por um circuito equivalente, como um diodo Schottky *back-to-back*, separado por um resistor, representando a parte volumétrica do ferroelétrico (ver Figura 8.3). Quando uma voltagem positiva é aplicada no eletrodo inferior, este opera no sentido direto, enquanto o

eletrodo superior opera no sentido reverso. O contrário é válido quando uma voltagem negativa é aplicada no eletrodo inferior. Em um diodo Schottky *back-to-back* a corrente de fuga é limitada pelo diodo operando na direção reversa (8; 130; 131).

Figura 8.3 – Diagrama das junções eletrodo/filme em uma medida de c-AFM. (a) Representação da voltagem sendo aplicada entre o eletro inferior e a ponteira do AFM. (b) Diagrama de bandas e circuito elétrico correspondente.



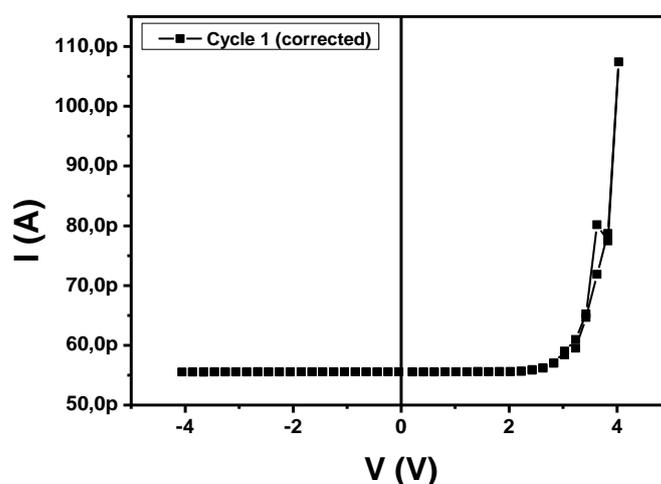
Fonte: Elaborada pelo autor.

Todas as nossas medidas de mapas de corrente, bem como de I-V, para filmes crescidos sobre eletrodos de SRO ou sobre Pt, apresentaram um limiar de voltagem a partir do qual a amostra passava a conduzir e, uma forte assimetria entre os ramos positivo e negativo da medida. A Figura 8.4 apresenta uma medida de I-V, em uma parede de 90° do PZT10-90/SRO/DSO, exemplificando estas duas características. Estes resultados são característicos de uma corrente de fuga limitada pela interface e demonstram que nesses filmes, o contato metal-ferroelétrico não é ôhmico e que a condutividade não é limitada unicamente por mecanismos volumétricos, como, por exemplo, os saltos de elétrons ativados em defeitos (Poole-Frenkel *hopping*), uma vez que estes, por outro lado, devem ser simétricos (125).

Na Figura 8.4 (bem como em todas as medidas de c-AFM e I-V deste trabalho) a voltagem foi aplicada no eletrodo inferior mantendo a ponteira (atuando como eletrodo superior) em aterramento virtual. Deste modo, no ramo positivo (em que observamos a parede

conduzir) a junção filme/eletrodo inferior está operando no sentido direto e a junção filme/ponteira do AFM no sentido reverso. A mesma assimetria entre a corrente medida no ramo positivo e negativo foi observada por diversos outros autores nas medidas de I-V em paredes de domínios (19; 47; 48), porém nesses trabalhos o assunto não foi muito discutido.

Figura 8.4 – Medidas de I-V (ramos negativo e positivo) em uma parede de domínio a/c do filme epitaxial de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,10}\text{Ti}_{0,90})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{DyScO}_3$. A voltagem foi aplicado no eletrodo inferior mantendo a ponteira aterrada.



Fonte: Elaborada pelo autor

Este comportamento não deve ser atribuído unicamente pelas diferenças dos materiais que compõem os eletrodos (inferior e a ponteira), uma vez que a mesma assimetria foi observada quando utilizamos eletrodos óxidos de SRO e de Pt metálica e ponteiras de Pt e diamante condutivo. Em nossas medidas, essa assimetria foi observada mesmo utilizando, por exemplo, ponteira de Pt e eletrodo inferior de Pt.

A geometria da ponteira com poucos nanômetros é a principal responsável pela assimetria. Em um experimento utilizando o AFM, o campo elétrico é altamente concentrado na ponteira metálica. Deste modo, quando uma voltagem positiva é aplicada no eletrodo inferior, o alto campo elétrico na ponteira faz com que quantidade suficiente de elétrons consiga superar (ou tunelar) a barreira operando no modo reverso. Estes então, são injetados na amostra e coletados pelo eletrodo inferior operando no modo direto. Quando, por outro lado, uma voltagem negativa é aplicada no eletrodo inferior, os elétrons não têm energia suficiente para superarem a barreira do eletrodo inferior, agora operando no modo reverso e, por isso, nenhuma corrente é medida no ramo negativo. De fato, nós observamos que com valores mais altos de voltagem negativa, algumas regiões dos filmes passam a conduzir. No filme de

PZT/Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si crescido no PLD nós observamos sinais de corrente (não apresentados nesta tese) após aplicar -8 V.

No experimento com o AFM, devido às diferentes dimensões entre os eletrodos superior e inferior, é necessário aplicar valores de voltagem negativos muito maiores do que positivos (no eletro inferior) para injetar elétrons na amostra. Iwanowska em sua tese de doutorado (83) (nós não encontramos estes resultados publicados em forma de artigo) observou que a assimetria em uma curva I-V em paredes de domínios de BiFeO₃/SRO/STO foi drasticamente reduzida, quando nanoeletrodos de ouro (diâmetro de aproximadamente 200 nm) foram utilizados como eletrodo superior, com a ponteira do AFM realizando o contato elétrico, ou seja, quando a geometria ficou menos assimétrica.

Considerando apenas o ramo positivo das medidas, em que o eletrodo inferior opera no sentido direto, temos que o comportamento da curva é regido pelas propriedades da junção eletrodo inferior/filme fino. Deste modo, diferentes eletrodos podem dar origem a alturas de barreiras diferentes e com isso valores de condutividade diferentes podem ser medidos. Independentemente de o mecanismo de condução ser por emissão termiônica (Schottky) ou por tunelamento (Fowler–Nordheim), a corrente tem uma dependência com a altura da barreira (125).

Além disso, o tipo de eletrodo, metálico ou óxido, pode gerar também outros efeitos nas propriedades de transporte elétrico. Comparando as medidas de I-t nas paredes de domínios de 90° do PZT10-90 crescido por PLD sobre SRO (Figura 6.18, p. 176) e sobre Pt (Figura 7.13, p. 206), observamos que após a aplicação de campo, em poucos segundos a corrente se estabiliza quando o eletrodo utilizado é o SRO enquanto por outro lado, na Pt observamos uma relaxação da corrente e, a estabilização ocorre na escala de centenas de segundos. Uma das explicações para este efeito é o fato de que a interface PZT/Pt acumula vacâncias de oxigênio enquanto a interface PZT/SRO é permissível as mesmas vacâncias. As vacâncias acumuladas na interface atuam como armadilhas, aprisionando elétrons e diminuindo a condutividade. Após um tempo sem aplicar voltagem, ou quando uma voltagem contrária é aplicada, esses elétrons são liberados e a corrente retorna aos valores iniciais.

Com esses resultados, entendemos que para aplicações utilizando condutividade em paredes de domínios, a utilização de eletrodos óxidos é mais vantajosa do que a utilização de eletrodos metálicos.

8.2.2 Qualidade da interface

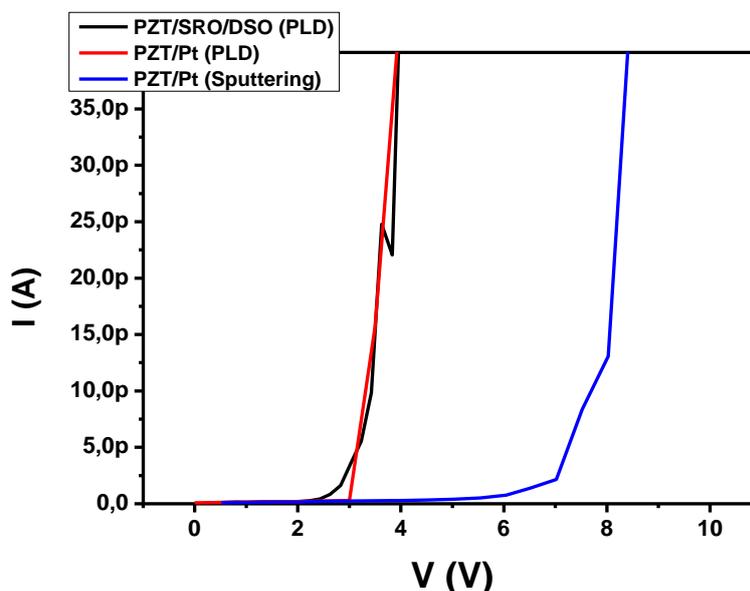
Finalmente, nossos resultados demonstram que a qualidade da interface tem um papel fundamental também nas propriedades de transporte. Os resultados obtidos em paredes de 90° em filmes de PZT, com composição muito próxima (PZT10-90 e PZT20-80) e crescidos no mesmo substrato por diferentes rotas, foram substancialmente diferentes. No PZT crescido por PLD observamos pelos mapas de corrente condutividade associada a estrutura de domínios (Figura 7.9, p. 200), enquanto no PZT crescido por sputtering, nenhuma relação pode ser observada entre a corrente e os domínios ou as paredes de domínios (Figura 5.24 – 5.26, pp. 143 - 147).

As paredes de 90° em ambos os filmes devem ter propriedades intrínsecas similares, portanto, atribuímos as diferenças nos resultados à rota de processamento utilizada. No caso do PZT por rf sputtering, os filmes foram crescidos com características que esperávamos que propiciassem as condições necessárias para as medidas de corrente, isto é, monofásicos, com microestrutura colunar, baixa espessura e baixa quantidade de defeitos como poros. Nestes filmes, porém, a rota de cristalização utilizada foi a cristalização rápida *ex-situ* após a deposição. Esta rota possivelmente gera mais defeitos na interface, devido à forma de nucleação, do que na cristalização *in-situ* ocorrendo durante a deposição em altas temperaturas, utilizada nos filmes crescidos por PLD.

A orientação preferencial na direção [111] do filme crescido por PLD é um indicativo da maior qualidade da interface, uma vez que o mecanismo para esta orientação deve ser o casamento direto entre os parâmetros de rede do filme e do substrato, enquanto, por outro lado, no caso dos filmes crescidos por rf sputtering, a orientação preferencial ocorreu na direção [110] ou [001]. Não pudemos explicar os mecanismos que levaram a essa orientação, mas possivelmente, qualquer mecanismo que não seja o casamento direto entre os parâmetros de rede deve gerar mais defeitos na interface.

Outro indicativo da influência da qualidade da interface em nossas medidas é a voltagem limiar com que se medem os primeiros valores de corrente. Uma interface com mais defeitos gera barreiras adicionais para a passagem de portadores na interface filme/eletrodo. Podemos observar pela Figura 8.5 que o limiar para a ativação da corrente no PZT depositado por rf sputtering é aproximadamente o dobro do que nos filmes crescidos por PLD seja em eletrodos metálicos ou em eletrodos óxidos.

Figura 8.5 – Medidas de I-V locais representativas dos diferentes tipos de filmes finos investigados neste trabalho.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Em resumo, considerando a origem do efeito de condutividade em paredes de domínios e as possibilidades de manipulação das paredes, verificamos que em filmes finos tetragonais orientados na direção [001], as paredes de 180° apresentam vantagem quanto à manipulação por não apresentarem restrições quanto à forma na direção *c*, porém condutividade menor. Esta pode ser aumentada por tratamentos térmicos em atmosfera redutora (50) ou utilizando outras rotas de síntese em menores pressões de O₂ (48). As paredes de 90° por outro lado, apresentam maior condutividade como vantagem, mas quanto a manipulação apresentam restrições cristalográficas e só podem ser formadas/movidas em duas direções perpendiculares.

Filmes tetragonais orientados na direção [110] ou [111] tem maior possibilidade de formarem paredes carregadas nas configurações H-H e T-T. O chaveamento entre dois estados estáveis em filmes orientados na direção [111] ocorre por meio de um estado intermediário com paredes de 90° carregadas. Considerando que o estado intermediário é mais condutivo que os dois estados estáveis, nestes filmes a condutividade nas paredes de domínios poderia ser utilizada de maneira diferente para o efeito de chaveamento da resistividade. O estado intermediário condutivo poderia ser alcançado aplicando uma voltagem específica partindo apenas de uma das configurações de domínios estáveis.

Quanto ao eletrodo, vacâncias de oxigênio acumuladas na interface de filmes ferroelétricos e eletrodos metálicos atuam como armadilhas para portadores de carga, diminuindo a corrente em função do tempo. Valores estáveis de corrente são obtidos após

tempos de aplicação na escala centenas de segundos. Eletrodos óxidos por outro lado permitem a passagem de vacâncias de oxigênio. Sem as armadilhas os portadores não são aprisionados e a corrente estabiliza na escala de tempo de ~ 1 s, com valores superiores aos obtidos em eletrodos metálicos.

Finalmente, a qualidade da interface pode impedir a passagem de corrente elétrica mesmo que a parede seja condutiva. O casamento dos parâmetros de rede do substrato/eletrodo com o filme deve ser buscado a partir da escolha dos materiais apropriados e da rota de cristalização para uma melhor qualidade no transporte elétrico. Substratos e eletrodos com estrutura perovskita e rotas de cristalização *in-situ* durante a deposição são mais adequadas para o casamento dos parâmetros de rede de filmes com estrutura perovskita.

9 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, as propriedades de paredes de domínios em filmes finos ferroelétricos foram investigadas e manipuladas visando a obtenção, otimização e manipulação da condutividade em paredes de domínios. Para isso foram investigadas paredes de domínios de 180° e de 90° em filmes finos ferroelétricos tetragonais. Foram exploradas possibilidades de manipulação destas paredes via controle microestrutural em filmes policristalinos e via *strain* epitaxial em filmes epitaxiais, além da manipulação via aplicação de campo elétrico localizado, utilizando como eletrodo superior a ponteira nanométrica do microscópio de força atômica (AFM).

Filmes finos ferroelétricos tetragonais foram produzidos, com propriedades estruturais e microestruturais adequadas para as caracterizações elétricas locais por técnicas de microscopia de força atômica. A rota de crescimento de filmes finos por rf sputtering foi amplamente investigada e um protocolo para deposição e cristalização por aquecimento rápido de filmes com alta qualidade microestrutural foi estabelecido. Por esta rota, filmes finos policristalinos monofásicos de $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) foram sintetizados em substrato de silício platinizado. Por outro lado, em colaboração com o grupo *Ceramics Laboratory*, na *École polytechnique fédérale de Lausanne*, Suíça, foram crescidos filmes finos epitaxiais de PZT em eletrodos/substratos óxidos e filmes texturizados em substrato de silício platinizado.

Com as diferentes rotas de síntese dos filmes finos, foi possível explorar a manipulação das estruturas de domínios e paredes de domínios a partir do tamanho de grão e espessura em filmes policristalinos e, do *strain* epitaxial em filmes epitaxiais. A partir dos parâmetros de síntese, filmes finos com diferentes estruturas de domínios, variando de filmes monodomínio a filmes com grande quantidade de paredes de 180° e 90° , foram obtidos. Tais estruturas foram caracterizadas utilizando a microscopia de piezoresposta (PFM). Com a aplicação de campo elétrico localizado com a ponteira do AFM, foi demonstrada a criação/destruição de paredes de 180° , que não apresentam restrição quanto à “forma”, e a possibilidade de criação/destruição de paredes de 90° , que só podem ser formadas paralelas as direções [100] e [010]. De modo especial, no filme com 45 nm de espessura observamos após a aplicação de campo elétrico a formação de uma estrutura de domínios radial, inesperada para filmes finos tetragonais como o PZT.

Para a caracterização das propriedades elétricas locais de domínios e paredes de domínios, a técnica de microscopia de força atômica condutiva (c-AFM) foi implementada no microscópio de força atômica e um protocolo de medidas foi estabelecido. Os resultados obtidos neste trabalho são os primeiros resultados com a c-AFM obtidos no GMF. A montagem

utilizada permite que medidas de PFM e de c-AFM possam ser realizadas alternadamente, sem a necessidade de trocar o suporte das ponteiros ou o modo de medida, tornando possível a visualização das estruturas de domínios e a medida de corrente elétrica na mesma região de medida. Com o conjunto de técnicas de caracterização local (AFM, PFM e c-AFM), a condutividade em domínios e paredes de domínios foi investigada. Os resultados apresentados neste trabalho e resumidos abaixo são os primeiros obtidos no Brasil neste campo.

A investigação da condutividade local revelou que tanto nos filmes epitaxiais como nos filmes policristalinos as paredes de 90° são mais condutivas do que as paredes de 180° . Nestes filmes, as paredes são consideradas nominalmente neutras e as cargas ligadas surgem devido aos desvios da posição de eletroneutralidade. As paredes de 90° apresentam maior desvio, imposto por condições geométricas da parede, relacionadas ao fator de tetragonalidade e, aumentado pelo travamento com o substrato. A mudança estrutural nas paredes de 90° também reduz localmente o *band-gap*. Por essas razões as paredes de 90° são mais condutivas do que as paredes de 180° . Outro mecanismo de condutividade foi observado nos filmes de PZT policristalinos, crescidos por PLD com orientação preferencial na direção [111], possivelmente relacionado com a formação de uma estrutura com paredes de 90° carregadas. Com aplicação de campo elétrico, esta estrutura de domínios seria formada como um estado metaestável intermediário entre duas outras configurações estáveis de domínios.

Dois tipos diferentes de eletrodos foram investigados, óxidos e metálicos. Em ambos foi observada maior condutividade associada às paredes de domínios de 90° , porém com diferentes respostas da corrente em função do tempo. Nos filmes crescidos em substratos óxidos após a aplicação de voltagem a corrente se estabilizou rapidamente e o sinal de corrente permaneceu estável por todo o tempo de medida de alguns minutos. Por outro lado, uma forte diminuição da corrente foi observada nas medidas em eletrodos metálicos. Esta foi atribuída ao aprisionamento de portadores por vacâncias de oxigênio acumuladas na interface entre o filme e o eletrodo metálico. Eletrodos óxidos são permissíveis a vacâncias de oxigênio e por isso estas não se acumulam nas interfaces.

Finalmente, a rota de processamento também se mostrou decisiva nas propriedades elétricas. Os filmes crescidos por cristalização *in-situ* ocorrendo durante a deposição apresentaram melhores respostas do que os filmes crescidos por deposição em temperaturas relativamente baixas e pós cristalização *ex-situ*. Possivelmente as diferenças observadas tem relação com a qualidade da interface obtida pelas diferentes rotas.

Propomos como perspectivas para trabalhos futuros, a síntese de filmes finos por rf sputtering com cristalização *in-situ*. Por um lado, medidas de condutividade em paredes de

domínios de filmes finos de PZT, crescidos *in-situ* no rf sputtering, permitirão uma investigação mais aprofundada do efeito da qualidade da interface nas propriedades elétricas das paredes de domínios, algo ainda não explorado na literatura. Por outro lado, de modo mais abrangente, a síntese filmes finos ferroelétricos epitaxiais em eletrodos e substratos óxidos será uma importante contribuição para a comunidade de física de materiais no Brasil.

Propomos também, uma investigação mais aprofundada da estrutura de domínios radial observada nos filmes de PZT após a aplicação de campo elétrico. A origem dessa estrutura pode estar relacionada com o *strain* e defeitos gerados pelo modo de crescimento radial. Não temos conhecimento de observações semelhantes na literatura deste tipo de estrutura.

O efeito da formação de estados metaestáveis com paredes de domínios de 90° carregadas observado nos filmes de PZT orientado na direção [111] pode ser utilizado para o desenvolvimento de dispositivos. Os resultados indicam um processo reversível de criação/destruição de estados mais condutivos com a aplicação de campo elétrico. Propomos a investigação deste efeito também em filmes finos epitaxiais orientados na direção [111]. Filmes epitaxiais apresentam estrutura de domínios mais ordenadas e não tem contorno de grãos, de modo que qualquer posição da amostra poderia ser utilizada para a criação destes estados condutivos.

Propomos também, a investigação da condutividade em paredes de domínios em ferroelétricos dopados, nos quais o *band-gap* do material como um todo é reduzido. A diminuição do *band-gap* pode ser uma forma de aumentar a condutividade do material e reduzir a voltagem necessária para obter correntes mensuráveis. Estudos de dopagem têm ganhado bastante atenção recentemente por conta do efeito fotovoltaico em ferroelétricos, nos quais um *band-gap* baixo e uma alta polarização coexistindo são desejados.

Finalmente, a condutividade em paredes de domínios pode influenciar as propriedades de transporte macroscópicas de materiais ferroelétricos e, portanto, as propriedades fotovoltaicas. Propomos também como perspectiva, a investigação da correlação entre propriedades de transporte elétrico e fotovoltaicas à nível macro e nanoscópico.

10 REFERÊNCIAS

1. ARLT, G.; HENNINGS, D.; DE WITH, G. Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 58, n. 4, p. 1619–1625, 1985.
2. ZHANG, Q. M. et al. Direct evaluation of domain-wall and intrinsic contributions to the dielectric and piezoelectric response and their temperature dependence on lead zirconate-titanate ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 1, p. 454–459, 1994.
3. TAYLOR, D. V.; DAMJANOVIC, D. Piezoelectric properties of rhombohedral $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films with (100), (111), and “random” crystallographic orientation. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 12, p. 1615–1617, 2000.
4. ARLT, G. Twinning in ferroelectric and ferroelastic ceramics: stress relief. **Journal of Materials Science**, v. 25, p. 2655–2666, 1990.
5. REN, S. et al. Size-related ferroelectric-domain-structure transition in a polycrystalline PbTiO_3 thin film. **Physical Review B**, v. 54, n. 20, p. R14337–R14340, 1996.
6. KIGHELMAN, Z. et al. Properties of ferroelectric PbTiO_3 thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 3, p. 1495–1501, 2002.
7. DAMODARAN, A. R. et al. New modalities of strain-control of ferroelectric thin films. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 28, n. 26, p. 263001, 2016.
8. PINTILIE, L. et al. The influence of the top-contact metal on the ferroelectric properties of epitaxial ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 11, p. 114101, 2008.
9. MATTHIAS, B.; VON HIPPEL, A. Domain Structure and Dielectric Response of Barium Titanate Single Crystals. **Physical Review**, v. 73, n. 11, p. 1378–1384, 1948.
10. FORSBERGH, P. Domain Structures and Phase Transitions in Barium Titanate. **Physical Review**, v. 76, n. 8, p. 1187–1201, 1949.
11. MERZ, W. J. Domain Formation and Domain Wall Motions in Ferroelectric BaTiO_3 Single Crystals. **Physical Review**, v. 95, n. 3, p. 690, 1954.
12. ARLT, G.; SASKO, P. Domain configuration and equilibrium size of domains in BaTiO_3 ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 51, n. 9, p. 4956, 1980.
13. JIA, C.-L. et al. Atomic-scale study of electric dipoles near charged and uncharged domain walls in ferroelectric films. **Nature materials**, v. 7, n. 1, p. 57–61, 2008.
14. JIA, C. L. et al. Nanodomains and nanometer-scale disorder in multiferroic bismuth ferrite single crystals. **Acta Materialia**, v. 82, p. 356–368, 2015.
15. JIA, C.-L. et al. Direct Observation of Continuous Electric Dipole Rotation in Flux-

- Closure Domains in Ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃. **Science**, v. 331, n. 6023, p. 1420–1423, 2011.
16. WEI, X. K. et al. Controlled Charging of Ferroelastic Domain Walls in Oxide Ferroelectrics. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 7, p. 6539–6546, 2017.
 17. GURVERMAN, A.; AUCIELLO, O.; TOKUMOTO, H. Imaging and Control of Domain Structures in Ferroelectric Thin Films Via Scanning Force Microscopy. **Annual review of Material Science**, v. 28, p. 101–123, 1998.
 18. KALININ, S. V.; RAR, A.; JESSE, S. A decade of piezoresponse force microscopy: Progress, challenges, and opportunities. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control**, v. 53, n. 12, p. 2226–2251, 2006.
 19. SEIDEL, J. et al. Conduction at domain walls in oxide multiferroics. **Nature materials**, v. 8, n. 3, p. 229–234, 2009.
 20. CATALAN, G. et al. Domain wall nanoelectronics. **Reviews of Modern Physics**, v. 84, n. 1, p. 119–156, 2012.
 21. ARAÚJO, E. B. **Produção e Caracterização de Filmes Finos Ferroelétricos**. 1999. 118 p. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1999.
 22. MENDES, R. G. **Síntese e Caracterização de Filmes Finos Ferroelétricos para Sensores e Atuadores**. 2006. 135p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.
 23. BASTOS, W. B. **Estudo de Domínios Ferroelétricos em Cerâmicas e Materiais Nanoestruturados por Microscopia de Piezoresposta**. 2011. 142 p. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
 24. GONÇALVES, A. M. et al. Domain structure and polarization reversal in ferroelectric lanthanum-modified lead titanate ceramics investigated by piezoresponse force microscopy. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 8, p. 4061–4069, 2016.
 25. FREITAS, V. F. et al. A phenomenological model for ferroelectric domain walls and its implications for BiFeO₃–PbTiO₃ multiferroic compounds. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 2, p. 364, 2014.
 26. GONÇALVES, A. M. **Visualização de Estrutura de Domínios em Cerâmicas e Nanoestruturas Ferroelétricas Via Microscopia de Piezoresposta**. 2011. 119 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia,

- Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.
27. RAMOS-CANO, J. et al. Characterization of nanomechanical, ferroelectric, and piezoelectric properties by nanoindentation and piezoresponse force microscopy of PbTiO_3 thin films. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 40, p. 14328–14334, 2013.
 28. LIMBOECK, T.; SOERGEL, E. Evolution of ferroelectric domain patterns in BaTiO_3 at the orthorhombic \leftrightarrow tetragonal phase transition. **Applied Physics Letters**, v. 105, n. 15, p. 152901, 2014.
 29. TAGANTSEV, A. K.; CROSS, L. E.; FOUSEK, J. **Domains in ferroic crystals and thin films**. Springer, 2010, 711 p.
 30. XU, R. et al. Ferroelectric polarization reversal via successive ferroelastic transitions. **Nature materials**, v. 14, n. 1, p. 79–86, 2015.
 31. GARCIA-MELENDEZ, A.; DURKAN, C. Reversible nanoscale switching of polytwin orientation in a ferroelectric thin film induced by a local electric field. **Applied Physics Letters**, v. 103, n. 9, p. 92904, 2013.
 32. ROMANOV, A. E. et al. Domain patterns in (111) oriented tetragonal ferroelectric films. **Physica Status Solidi (A) Applied Research**, v. 172, n. 1, p. 225–253, 1999.
 33. DURKAN, C.; GARCIA-MELENDEZ, J. A.; DING, L. On the Manipulation of Ferroelectric and Ferroelastic Domains at the Nanoscale. **Journal of Electronic Materials**, v. 44, n. 7, p. 2230–2242, 2015.
 34. NAGARAJAN, V. et al. Thickness dependence of structural and electrical properties in epitaxial lead zirconate titanate films. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 1, p. 595, 1999.
 35. KITTEL, C. Thickness of domain walls in ferroelectric and ferroelastic crystals. **Solid State Communications**, v. 10, n. 1, p. 119–121, 1972.
 36. COMMITTEE, S.; COMMITTEE, C. Standards on Piezoelectric Crystals, 1949. **Proceedings of the IRE**, v. 37, n. 12, p. 1378–1395, 1949.
 37. LENG, X. et al. Nanoscale piezoresponse, acoustic and thermal microscopy of electronic ceramics. **Physica Status Solidi (a)**, v. 208, n. 5, p. 1111–1118, 2011.
 38. KHAENAMKAEW, P. et al. Local piezoresponse and ferroelectric domain of sol-gel $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ film. **Songklanakarin Journal of Science and Technology**, v. 30, n. 1, p. 59–63, 2008.
 39. NATH, R. et al. Effects of cantilever buckling on vector piezoresponse force microscopy imaging of ferroelectric domains in BiFeO_3 nanostructures. **Applied Physics Letters**, v.

- 96, n. 16, p. 1–4, 2010.
40. JOHANN, F. et al. Sol-gel derived ferroelectric nanoparticles investigated by piezoresponse force microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 20, p. 202901, 2009.
 41. SOERGEL, E. Piezoresponse force microscopy (PFM). **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, n. 46, p. 464003, 2011.
 42. JUNGK, T.; HOFFMANN, Á.; SOERGEL, E. Contrast mechanisms for the detection of ferroelectric domains with scanning force microscopy. **New Journal of Physics**, v. 11, p. 33029, 2009.
 43. SALJE, E.; ZHANG, H. Domain boundary engineering. **Phase Transitions: A Multinational Journal**, v. 82, n. 6, p. 452–469, 2009.
 44. FEIGL, L. et al. Controlled stripes of ultrafine ferroelectric domains. **Nature communications**, v. 5, p. 4677, 2014.
 45. BALKE, N. et al. Electromechanical imaging and spectroscopy of ferroelectric and piezoelectric materials: State of the art and prospects for the future. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 8, p. 1629–1647, 2009.
 46. GRUVERMAN, A.; KALININ, S. V. Piezoresponse force microscopy and recent advances in nanoscale studies of ferroelectrics. **Frontiers of Ferroelectricity: A Special Issue of the Journal of Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 107–116, 2007.
 47. FAROKHIPOOR, S.; NOHEDA, B. Conduction through 71° domain walls in BiFeO_3 thin films. **Physical Review Letters**, v. 107, n. 12, p. 127601, 2011.
 48. GUYONNET, J. et al. Conduction at domain walls in insulating $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ thin films. **Advanced Materials**, v. 23, n. 45, p. 5377–5382, 2011.
 49. SEIDEL, J. et al. Domain wall conductivity in La-doped BiFeO_3 . **Physical Review Letters**, v. 105, n. 19, p. 2010–2012, 2010.
 50. GAPONENKO, I. et al. Towards reversible control of domain wall conduction in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ thin films. **Applied Physics Letters**, v. 106, n. 16, p. 162902, 2015.
 51. GUREEV, M. Y.; TAGANTSEV, A. K.; SETTER, N. Head-to-head and tail-to-tail 180° domain walls in an isolated ferroelectric. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 83, n. 18, p. 184104, 2011.
 52. ELISEEV, E. A. et al. Static conductivity of charged domain walls in uniaxial ferroelectric semiconductors. **Physical Review B**, v. 83, n. 23, p. 235313, 2011.
 53. SLUKA, T. et al. Free-electron gas at charged domain walls in insulating BaTiO_3 . **Nature Communications**, v. 4, p. 1808, 2013.
 54. WADA, S. et al. Domain Wall Engineering in Lead-Free Piezoelectric Crystals.

- Ferroelectrics**, v. 355, n. 1, p. 37–49, 2007.
55. VASUDEVAN, R. K. et al. Domain wall geometry controls conduction in ferroelectrics. **Nano Letters**, v. 12, n. 11, p. 5524–5531, 2012.
 56. CRASSOUS, A. et al. Polarization charge as a reconfigurable quasi-dopant in ferroelectric thin films. **Nature nanotechnology**, v. 10, n. 7, p. 614–8, 2015.
 57. STOLICHNOV, I. et al. Bent Ferroelectric Domain Walls as Reconfigurable Metallic-Like Channels. **Nano Letters**, v. 15, n. 12, p. 8049–8055, 2015.
 58. LUBK, A.; GEMMING, S.; SPALDIN, N. A. First-principles study of ferroelectric domain walls in multiferroic bismuth ferrite. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 80, n. 10, p. 104110, 2009.
 59. KUBEL, F.; SCHMID, H. Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO_3 . **Acta Crystallographica Section B**, v. 46, n. 6, p. 698–702, 1990.
 60. FAN, Z.; SUN, K.; WANG, J. Perovskites for photovoltaics: a combined review of organic–inorganic halide perovskites and ferroelectric oxide perovskites. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, p. 18809, 2015.
 61. NEATON, J. B. et al. First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO_3 . **Physical Review B**, v. 71, n. 1, p. 14113, 2005.
 62. SEIDEL, J. et al. Domain wall conductivity in La-doped BiFeO_3 . **Physical Review Letters**, v. 105, n. 19, p. 2010–2012, 2010.
 63. MAKSYMOWYCH, P. et al. Dynamic Conductivity of Ferroelectric Domain Walls in BiFeO_3 . **Nano Letters**, v. 11, n. 5, p. 1906–1912, 2011.
 64. HE, L.; VANDERBILT, D. First-principles study of oxygen-vacancy pinning of domain walls in PbTiO_3 . **Physical Review B**, v. 68, n. 13, p. 134103, 2003.
 65. HONG, L. et al. Interaction of O vacancies and domain structures in single crystal BaTiO_3 : Two-dimensional ferroelectric model. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 77, n. 9, p. 1–7, 2008.
 66. STOLICHNOV, I. et al. Persistent conductive footprints of 109° domain walls in bismuth ferrite films. **Applied Physics Letters**, v. 104, n. 13, p. 132902, 2014.
 67. SCHWARZKOPF, J.; FORNARI, R. Epitaxial growth of ferroelectric oxide films. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 52, n. 3, p. 159–212, 2006.
 68. DEVRIES, R. C.; BURKE, J. E. Microstructure of Barium Titanate Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 40, n. 6, p. 200–206, 1957.

69. ROELOFS, A. et al. Piezoresponse force microscopy of lead titanate nanograins possibly reaching the limit of ferroelectricity. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 27, p. 5231–5233, 2002.
70. NAGARAJAN, V. et al. Control of domain structure of epitaxial $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ thin films grown on vicinal (001) SrTiO_3 substrates. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 17, p. 2805–2807, 2001.
71. CHU, Y. H. et al. Nanoscale domain control in multiferroic BiFeO_3 thin films. **Advanced Materials**, v. 18, n. 17, p. 2307–2311, 2006.
72. CHU, Y. H. et al. Domain control in multiferroic BiFeO_3 through substrate vicinality. **Advanced Materials**, v. 19, n. 18, p. 2662–2666, 2007.
73. VREJOIU, I. et al. Intrinsic ferroelectric properties of strained tetragonal $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ obtained on layer-by-layer grown, defect-free single-crystalline films. **Advanced Materials**, v. 18, n. 13, p. 1657–1661, 2006.
74. KALININ, S. V et al. Spatial resolution, information limit, and contrast transfer in piezoresponse force microscopy. **Nanotechnology**, v. 17, n. 14, p. 3400–3411, 2006.
75. TANAKA, K. et al. Scanning nonlinear dielectric microscopy nano-science and technology for next generation high density ferroelectric data storage. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 47, n. 5, p. 3311–3325, 2008.
76. KALININ, S. V et al. Local polarization dynamics in ferroelectric materials. **Reports on Progress in Physics**, v. 73, n. 5, p. 56502, 2010.
77. MEYER, B.; VANDERBILT, D. Ab initio study of ferroelectric domain walls in PbTiO_3 . **Physical Review B**, v. 65, n. 10, p. 104111, 2002.
78. BALKE, N. et al. Deterministic control of ferroelastic switching in multiferroic materials. **Nature nanotechnology**, v. 4, n. 12, p. 868–875, 2009.
79. FEIGL, L. et al. Compliant ferroelastic domains in epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films. **Applied Physics Letters**, v. 104, n. 17, p. 172904, 2014.
80. CHEN, Y. C. et al. Electrical control of multiferroic orderings in mixed-phase BiFeO_3 films. **Advanced Materials**, v. 24, n. 22, p. 3070–3075, 2012.
81. BALKE, N. et al. Enhanced electric conductivity at ferroelectric vortex cores in BiFeO_3 . **Nature Physics**, v. 8, n. 1, p. 81–88, 2011.
82. MTEBWA, M. **Monocrystalline PZT thin films : Toward controlled growth and controlled domain patterns**. 2015. 194 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Faculté des Sciences et Techniques de L'ingénieur, École polytechnique fédérale de Lausanne, 2015.

83. IWANOWSKA, M. **Domain wall conduction in bismuth ferrite thin films**. 2013. 142 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Faculté des Sciences et Techniques de L'ingénieur, École polytechnique fédérale de Lausanne, 2013.
84. VAIDEESWARAN, K. **In Search of Ferroelectricity in Antiferroelectric Lead Zirconate**. 2015. 148 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Faculté des Sciences et Techniques de L'ingénieur, École polytechnique fédérale de Lausanne, 2015.
85. LANZA, M. et al. Note: Electrical resolution during conductive atomic force microscopy measurements under different environmental conditions and contact forces. **Review of Scientific Instruments**, v. 81, n. 10, p. 106110, 2010.
86. LANZA, M. et al. UHV CAFM characterization of high-k dielectrics: Effect of the technique resolution on the pre- and post-breakdown electrical measurements. **Microelectronics Reliability**, v. 50, p. 1312–1315, 2010.
87. KAWASAKI, M. et al. Atomic Control of the SrTiO₃ Crystal Surface. **Science**, v. 266, n. 5190, p. 1540–1542, 1994.
88. KOSTER, G. et al. Influence of the surface treatment on the homoepitaxial growth of SrTiO₃. **Materials Science and Engineering: B**, v. 56, p. 209–212, 1998.
89. KLEIBEUKER, J. E. et al. Atomically defined rare-earth scandate crystal surfaces. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 20, p. 3490–3496, 2010.
90. BISWAS, A. et al. Universal Ti-rich termination of atomically flat SrTiO₃ (001), (110), and (111) surfaces. **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 5, p. 51904, 2011.
91. OKUWADA, K. et al. Epitaxial growth at PZT/Ir interface. **Journal of Materials Research**, v. 15, n. 12, p. 2667–2671, 2000.
92. KIM, D.-J. et al. Evaluation of intrinsic and extrinsic contributions to the piezoelectric properties of Pb(Zr_{1-x}Tx)O₃ thin films as a function of composition. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 9, p. 5568–5575, 2003.
93. HAN, H. J.; CHEN, Y. N.; WANG, Z. J. Effect of heating rates on the crystallization process of (111)-oriented lead zirconate titanate thin films prepared by the sol-gel method. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 15208–15216, 2015.
94. KUKUSHKIN, S. A.; TENTILOVA, I. Y.; PRONIN, I. P. Mechanism of the phase transformation of the pyrochlore phase into the perovskite phase in lead zirconate titanate films on silicon substrates. **Physics of the Solid State**, v. 54, n. 3, p. 611–616, 2012.
95. KWOK, C. K.; DESU, S. B. Pyrochlore to perovskite phase transformation in sol-gel derived lead-zirconate-titanate thin films. **Applied Physics Letters**, v. 60, n. 1992, p.

- 1430–1432, 1992.
96. LIMA, E. C.; ARAÚJO, E. B. Phase Transformations in PZT Thin Films Prepared by Polymeric Chemical Method. **Advances in Materials Physics and Chemistry**, v. 2, n. September, p. 178–184, 2012.
 97. OHRING, M. **Materials Science of Thin Films**. Academic Press, 2002. 794 p.
 98. BROOKS, K. G. et al. Orientation of rapid thermally annealed lead zirconate titanate thin films on (111) Pt substrates. **Journal of Materials Research**, v. 9, n. 10, p. 2540–2553, 1994.
 99. KWOK, C. K.; DESU, S. B. Formation kinetics of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ thin films. **Journal of Materials Research**, v. 9, n. 7, p. 1728–1733, 1994.
 100. TENTILOVA, I. Y. et al. Micropore formation in lead zirconate titanate films. **Inorganic Materials**, v. 48, n. 11, p. 1136–1140, 2012.
 101. LI, Y. et al. Depth profile study of ferroelectric $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ films. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 11, p. 6762–6767, 2002.
 102. KOBAYASHI, T. et al. Effect of multi-coating process on the orientation and microstructure of lead zirconate titanate (PZT) thin films derived by chemical solution deposition. **Thin Solid Films**, v. 489, n. 1–2, p. 74–78, 2005.
 103. MURALT, P. et al. Texture control of PbTiO_3 and $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films with TiO_2 seeding. **Journal of Applied Physics**, v. 83, n. 7, p. 3835–3841, 1998.
 104. TOKITA, K.; ARATANI, M.; FUNAKUBO, H. Dependence of crystallographic orientation for rhombohedral PZT thin films on their electrical properties. **Ferroelectrics**, v. 260, n. 1, p. 45–50, 2001.
 105. THOMPSON, C. et al. Imaging and alignment of nanoscale 180° stripe domains in ferroelectric thin films. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 18, p. 182901, 2008.
 106. FEIGL, L. et al. Controlled stripes of ultrafine ferroelectric domains. **Nature communications**, v. 5, p. 4677, 2014.
 107. FAROKHIPOOR, S.; NOHEDA, B. Local conductivity and the role of vacancies around twin walls of (001)– BiFeO_3 thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 5, p. 52003, 2012.
 108. TSELEV, A. et al. Microwave a.c. conductivity of domain walls in ferroelectric thin films. **Nature Communications**, v. 7, p. 11630, 2016.
 109. KIM, D. J. et al. Domain wall conductivity in semiconducting hexagonal ferroelectric TbMnO_3 thin films. **Nanotechnology**, v. 27, n. 15, p. 155705, 2016.
 110. PERTSEV, N. A.; ZEMBILGOTOV, A. G.; TAGANTSEV, A. K. Effect of Mechanical

- Boundary Conditions on Phase Diagrams of Epitaxial Ferroelectric Thin Films. **Physical Review Letters**, v. 80, n. 9, p. 1988–1991, 1998.
111. VENKATESAN, S. et al. Monodomain strained ferroelectric PbTiO_3 thin films: Phase transition and critical thickness study. **Physical Review B**, v. 78, n. 10, p. 104112, 2008.
 112. WANG, R. V. et al. Reversible chemical switching of a ferroelectric film. **Physical Review Letters**, v. 102, n. 4, p. 2–5, 2009.
 113. VLOOSWIJK, A. H. G. et al. Smallest 90° domains in epitaxial ferroelectric films. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 11, p. 1–4, 2007.
 114. BALKE, N. et al. Differentiating Ferroelectric and Nonferroelectric Electromechanical Effects with Scanning Probe Microscopy. **ACS Nano**, v. 9, n. 6, p. 6484–6492, 2015.
 115. KALININ, S. V. et al. The role of electrochemical phenomena in scanning probe microscopy of ferroelectric thin films. **ACS Nano**, v. 5, n. 7, p. 5683–5691, 2011.
 116. WASER, R.; AONO, M. Nanoionics-based resistive switching memories. **Nature materials**, v. 6, n. 11, p. 833–840, 2007.
 117. VENKATESAN, S. et al. Substrate influence on the shape of domains in epitaxial PbTiO_3 thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 10, p. 104105, 2007.
 118. GARCIA, V.; BIBES, M. Ferroelectric tunnel junctions for information storage and processing. **Nature communications**, v. 5, p. 4289, 2014.
 119. SUN, S.; KALKUR, T. S. Modeling of charge switching in ferroelectric capacitors. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control**, v. 51, n. 7, p. 786–793, 2004.
 120. JIANG, A. Q.; LIN, Y. Y.; TANG, T. A. Interfacial-layer modulation of domain switching current in ferroelectric thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 10, p. 104105, 2007.
 121. NAGARAJ, B.; AGGARWAL, S.; RAMESH, R. Influence of contact electrodes on leakage characteristics in ferroelectric thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 1, p. 375–382, 2001.
 122. LENTE, M. H. **Determinação da Dinâmica de Domínios Ferroelétricos em Cerâmicas e Filmes de PZT**. 2001. 110 p. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.
 123. SCHUMACHER, M.; DIETZ, G. W.; WASER, R. Dielectric relaxation of perovskite—type oxide thin films. **Integrated Ferroelectrics**, v. 10, n. 1–4, p. 231–245, 1995.
 124. ISHIBASHI, Y.; IWATA, M.; SALJE, E. Polarization Reversals in the Presence of 90° Domain Walls. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 10, p. 7512–7517, 2005.

125. SZE, S. M.; KWOK, K. N. **Physics of Semiconductor Devices**. 3. ed. John Wiley & Sons, 2007, 832 p..
126. ZHAO, C. W. et al. Enhanced electrical and photocurrent characteristics of sol-gel derived Ni-doped PbTiO_3 thin films. **Ceramics International**, v. 43, n. 10, p. 7861–7865, 2017.
127. MATSUO, H.; NOGUCHI, Y.; MIYAYAMA, M. Gap-state engineering of visible-light-active ferroelectrics for photovoltaic applications. **Nature Communications**, v. 8, n. 1, p. 207, 2017.
128. VASUDEVAN, R. K. et al. Deterministic arbitrary switching of polarization in a ferroelectric thin film. **Nature communications**, v. 5, p. 4971, 2014.
129. PINTILIE, L. et al. Ferroelectric polarization-leakage current relation in high quality epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ films. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 75, n. 10, p. 104103, 2007.
130. PINTILIE, L.; ALEXE, M. Metal-ferroelectric-metal heterostructures with Schottky contacts. I. Influence of the ferroelectric properties. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 12, p. 124103, 2005.
131. MAKSYMOWYCH, P. et al. Scaling and disorder analysis of local I-V curves from ferroelectric thin films of lead zirconate titanate. **Nanotechnology**, v. 22, n. 25, p. 254031, 2011.
132. BACHELET, R. Oxide Single-Crystal Surfaces: A Playground for Self-assembled Oxide Nanostructures. **Frontiers in Physics**, v. 4, n. August, p. 1–6, 2016.
133. BU, S. D. et al. Perovskite phase stabilization in epitaxial $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 films by deposition onto vicinal (001) SrTiO_3 substrates. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 21, p. 3482–3484, 2001.
134. GAN, Q.; RAO, R. A.; EOM, C. B. Control of the growth and domain structure of epitaxial SrRuO_3 thin films by vicinal (001) SrTiO_3 substrates. **Applied Physics Letters**, v. 70, n. 15, p. 1962, 1997.
135. NAGARAJAN, V. et al. Control of domain structure of epitaxial $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ thin films grown on vicinal (001) SrTiO_3 substrates. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 17, p. 2805, 2001.
136. BACHELET, R. et al. Step formation, faceting, and bunching in atomically flat SrTiO_3 (110) surfaces. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 25, p. 251904, 2007.
137. LAGALLY, M. G.; ZHANG, Z. Materials science: Thin-film cliffhanger. **Nature**, v. 417, n. 6892, p. 907–910, 2002.

138. KOSTER, G. et al. Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 20, p. 2920–2922, 1998.
139. CONNELL, J. G. et al. Conducting $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerfaces on atomically-flat substrates prepared by deionized-water. **Scientific reports**, v. 6, n. April, p. 23621, 2016.
140. SUM, R.; LANG, H. P.; GÜNTHERODT, H. J. Scanning force microscopy study of single-crystal substrates used for thin-film growth of high-temperature superconductors. **Physica C: Superconductivity and its applications**, v. 242, n. 1–2, p. 174–182, 1995.
141. CONNELL, J. G. et al. Preparation of atomically flat SrTiO_3 surfaces using a deionized-water leaching and thermal annealing procedure. **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 25, p. 251607, 2012.
142. HATCH, R. C. et al. Surface electronic structure for various surface preparations of Nb-doped SrTiO_3 (001). **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 10, p. 103710, 2013.
143. PRAKASH, B.; CHAKRAVERTY, S. Realization of atomically flat steps and terraces like surface of SrTiO_3 (001) single crystal by hot water etching and high temperature annealing. **Solid State Communications**, v. 213–214, p. 28–30, 2015.
144. HATCH, R. C. et al. Comparison of acid- and non-acid-based surface preparations of Nb-doped SrTiO_3 (001). **Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena**, v. 33, n. 6, p. 61204, 2015.
145. VASANT KUMAR, C. V. R.; PASCUAL, R.; SAYER, M. Crystallization of sputtered lead zirconate titanate films by rapid thermal processing. **Journal of Applied Physics**, v. 71, n. 2, p. 864–874, 1992.
146. WANG, W. et al. Preparation and Electrical Properties of Rhombohedral $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Thin Films by RF Magnetron Sputtering Method. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 38, p. 6807–6811, 1999.
147. YAMAUCHI, S. et al. Electrical and crystallographic properties of sputtered- $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ films treated by rapid thermal annealing. **Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers**, v. 32, n. 9 B, p. 4118–4121, 1993.
148. KRUPANIDHI, S. B. et al. rf planar magnetron sputtering and characterization of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ films. **Journal of Applied Physics**, v. 54, n. 11, p. 6601, 1983.
149. ADACHI, H. et al. Ferroelectric $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ epitaxial thin films on sapphire grown by rf-planar magnetron sputtering. **Journal of Applied Physics**, v. 60, n. 2, p. 736, 1986.
150. BOSE, A.; SREEMANY, M. Influence of processing conditions on the structure,

- composition and ferroelectric properties of sputtered PZT thin films on Ti-substrates. **Applied Surface Science**, v. 289, p. 551–559, 2014.
151. HUANG, W. et al. Crystallization behavior and domain structure in textured $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ thin films by different annealing processes. **Thin Solid Films**, v. 500, n. 1–2, p. 138–143, 2006.
 152. TRISCONE, J.-M. et al. Growth and structural properties of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ films and $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ -cuprate heterostructures. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 8, p. 4298, 1996.
 153. BASIT, N. A.; KIM, H. K. Crystallization of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ films prepared by radio frequency magnetron sputtering with a stoichiometric oxide target. **Journal of Vacuum Science and Technology**, v. 13, n. 4, p. 2214–2220, 1995.
 154. VELU, G.; REMIENS, D.; THIERRY, B. Ferroelectric properties of PZT thin films prepared by sputtering with stoichiometric single oxide target: Comparison between conventional and rapid thermal annealing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, n. 14, p. 1749–1755, 1997.
 155. THOMAS, R. et al. Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films by RF-magnetron sputtering with single stoichiometric target: Structural and electrical properties. **Thin Solid Films**, v. 413, n. 1–2, p. 65–75, 2002.
 156. THOMAS, R. et al. Influence of Sputtering and Annealing Conditions on the Structure and Ferroelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 40, n. Part 1, No. 9B, p. 5511–5517, 2001.
 157. CHEN, J. et al. Rapid thermal annealing of sol-gel derived lead zirconate titanate thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 71, n. 9, p. 4465–4469, 1992.
 158. KWOK, C. K.; DESU, S. B. Low temperature perovskite formation of lead zirconate titanate thin films by a seeding process. **Journal of Materials Research**, v. 8, p. 339–344, 1993.
 159. FOX, G. R.; KRUPANIDHI, S. B. Dependence of perovskite / pyrochlore phase formation on oxygen stoichiometry in PLT thin films. v. 9, p. 699, 1994.
 160. GRISWOLD, E. M. et al. Phase transformations in rapid thermal processed lead zirconate titanate. **Journal of Materials Research**, v. 10, n. 12, p. 3149–3159, 1995.
 161. CARIM, A. et al. Microstructure of Solution-Processed Lead Zirconate Titanate (PZT) Thin Films. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 6, p. 1455–1458, 1991.
 162. LI, X. et al. Low-temperature in situ preparation of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.55}\text{Ti}_{0.45})\text{O}_3$ thin

- films by reactive sputtering. **Applied Physics Letters**, v. 63, n. 17, p. 2345, 1993.
163. HARNAGEA, C. et al. Piezoresponse Scanning Force Microscopy: What Quantitative Information Can We Really Get Out of Piezoresponse Measurements on Ferroelectric Thin Films. **Integrated Ferroelectrics**, v. 44, n. 1, p. 113–124, 2002.

11 APÊNDICES

11.1 Apêndices da revisão bibliográfica

11.1.1 Domínios

Da mesma forma que na orientação [001], as paredes de domínios de ferroelétricos tetragonais observados pela superfície (110) podem ser classificadas dependendo da sua orientação observada na superfície (Tabela 11.1). Podemos observar que na orientação [110] as paredes têm uma classificação diferente. As paredes que são agrupadas em Tipo I e Tipo II são diferentes na orientação [001] e na orientação [110]. Além disso, as paredes de um dos subgrupos do tipo III na orientação [110] são orientadas paralelas à superfície e por isso não são vistas na superfície. Neste caso, escondida na observação de um monodomínio, pode estar contida uma parede deste subgrupo.

A diferença em ângulo entre os diferentes tipos de paredes, quando observados pela superfície (110), pode ser de $70,5^\circ$ (ou $180^\circ - 70,5^\circ = 109,5^\circ$), ou de $54,75^\circ$ (ou $180^\circ - 54,75^\circ = 125,25^\circ$).

Um aspecto que destacamos é que cada parede de domínio tem a mesma orientação de uma parede formada com os mesmos domínios invertidos de 180° . Por exemplo, na direção [001], a parede a_1^+/c^+ forma um par com a parede a_1^-/c^- , isto é, ambas as paredes têm a mesma orientação (tanto na superfície como tridimensionalmente). Da mesma forma, na direção [110], as paredes formadas pelos domínios correspondentes, c_1^+/a^+ , c_1^-/a^- , também formam um par com mesma orientação. Esta regra é válida para qualquer parede em qualquer orientação.

Quando observados pela superfície (111) cada par de paredes de domínios tem uma orientação única, por exemplo, as paredes d_1^+/d_3^+ e d_1^-/d_3^- tem uma orientação na superfície (111) que nenhum outro tipo de parede tem. Deste modo, classificamos as paredes como vistas na superfície nos mesmos dois grupos da orientação tridimensional, as paredes formadas por domínios d^+/d^+ (d^+/d^+) e as formadas por domínios d^-/d^- (Tabela 11.2). A diferença em ângulos entre duas paredes d^+/d^+ (ou d^-/d^-) é 60° (ou $180^\circ - 60^\circ = 120^\circ$).

Tabela 11.1 - Possíveis configurações de paredes de domínios de um ferroelétrico tetragonal observadas pela superfície (110).

	a^+	a^-	c_1^+	c_1^-	c_2^+	c_2^-
a^+	---	180°				
a^-	180°	---				
c_1^+			---	180°	(mono) 	
c_1^-			180°	---		(mono)
c_2^+			(mono) 		---	180°
c_2^-				(mono) 	180°	---
Legenda:	Tipo I	Tipo II	Mono	Tipo III		

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 11.2 – Possíveis configurações de paredes de domínios de um ferroelétrico tetragonal observadas pela superfície (111).

	d_3^+	d_3^-	d_1^+	d_1^-	d_2^+	d_2^-
d_3^+	---	180°				
d_3^-	180°	---				
d_1^+			---	180°		
d_1^-			180°	---		
d_2^+					---	180°
d_2^-					180°	---
Legenda:	Tipo I (a, b e c)		Tipo II (a, b e c)		$\begin{matrix} [111] \\ \circ \rightarrow [-110] \\ \downarrow [11-2] \end{matrix}$	

Fonte: Elaborado pelo autor

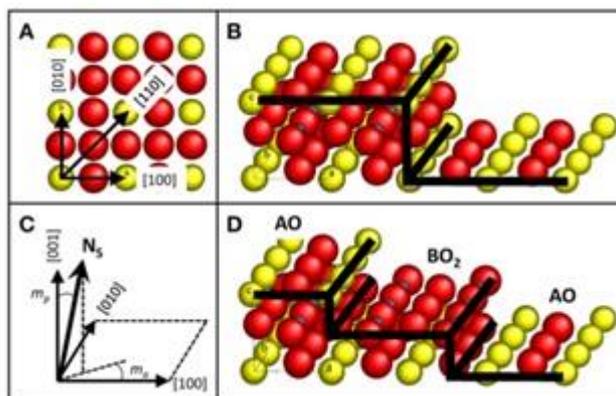
11.1.2 Substratos

Grande parte das tecnologias modernas depende da habilidade de controlar o crescimento de filmes finos em nível atômico, para a obtenção de superfícies e interfaces praticamente perfeitas. Para tanto, faz-se necessário, não somente técnicas de deposição mais precisas, mas também o controle da superfície dos substratos sobre os quais os filmes são depositados. Em geral, a formação de nanoestruturas em um substrato deve ser descrita pelas propriedades estruturais e químicas da superfície e pelas propriedades estruturais da interface (132).

Durante o processo de produção dos substratos, o corte e o polimento nunca são realizados exatamente nas direções cristalográficas desejadas e, portanto, um substrato comercial em geral apresenta um parâmetro de desvio de corte (*misct*) caracterizado por um ângulo polar e um ângulo azimutal (Figura 11.1 (c)). Devido a este ângulo, a superfície dos substratos apresenta a formação de degraus com terraços cuja largura e altura é dependente do ângulo (Figura 11.2). Um ângulo polar de desvio de corte comumente encontrado em substratos comerciais é da ordem de $\theta \sim 0,3^\circ$, o que corresponde a um terraço de 75 nm de largura e uma cela unitária de altura (132).

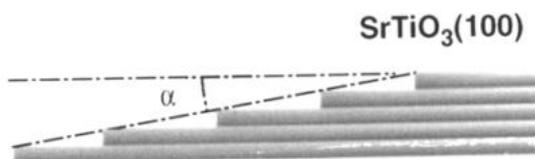
Diversas propriedades dos filmes finos são influenciadas pelo comprimento dos terraços e a altura dos degraus e, portanto, com o ângulo de corte. Entre elas estão a estequiometria dos filmes depositados (133), o modo de crescimento de filmes finos (134), a nucleação de domínios ferroelásticos (135). A partir da preparação de substratos com diferentes ângulos polares de desvio de corte $0,1^\circ < \theta < 10^\circ$ é possível obter terraços com largura variando de aproximadamente 250 a 2,5 nm. Por outro lado, o ângulo azimutal de desvio de corte também influencia na superfície do substrato. Terraços mais retos são obtidos para direções de corte próximas das direções cristalográficas principais e terraços em formas de ziguezague para ângulos que desviam destas direções (136).

Figura 11.1 – Esquema de substratos óxidos com estrutura perovskita ABO_3 . (A) Superfície (001) de uma perovskita cúbica exibindo os menores índices de Miller. (B) Degrau de uma cela unitária na superfície (001) de um monocristal óxido com estrutura perovskita. (C) Esquema dos ângulos de desvio de corte polar (m_p) e azimutal (m_a). N_s é o vetor normal a superfície. (D) Degraus de meia cela unitária na superfície (001) de um monocristal óxido com estrutura perovskita revelando os planos AO e BO_2 alternados.



Fonte: Adaptado de (132).

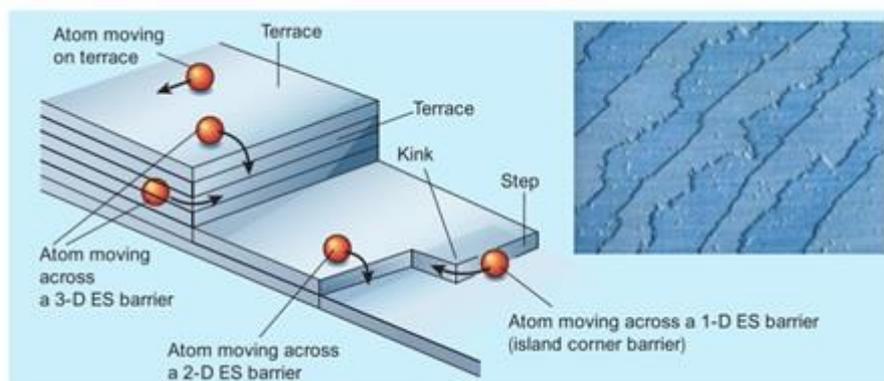
Figura 11.2 – Esquema da dependência da largura dos degraus em função do ângulo de desvio de corte (*miscut*).



Fonte: Adaptado de ().

A influência da morfologia final da superfície do substrato no crescimento dos filmes é descrita pela teoria TSK (*terrace-step-kink*) (Figura 11.3). Quando um átomo é depositado em uma superfície, ele se difunde buscando a melhor posição para se fixar (isto é, a que minimiza sua energia). Em um terraço, o átomo depositado tem um certo número de ligações atômicas. Ao se aproximar da beirada do degrau em que se encontra, o átomo fica com um número menor de vizinhos, de modo que esta diminuição na energia de ligação resulta no surgimento de uma barreira contrária a difusão do átomo nesta direção (137). Por outro lado, os cantos dos degraus ou as quinas são as posições com maior número de ligações e assim as mais estáveis para os átomos, se tornando pontos de nucleação nestes tipos de substrato.

Figura 11.3 – Modelo TSK para crescimento de filmes finos



Fonte: Adaptado de (137).

Substratos de perovskitas clivados ou cortados em uma certa direção cristalográfica resultam em uma superfície com quantidade igual de domínios terminados em AO ou BO₂ (132; 138). Além disso, tratamentos comumente utilizados após o corte, como polimento e ataques químicos deixam diversos tipos de defeitos na superfície. Diferentes terminações possuem diferentes energias superficiais e, pelas diferentes ligações que fazem com os filmes depositados, podem desenvolver propriedades muito diferentes, como é o caso do gás de elétrons bidimensional que emerge apenas na interface LaO-TiO₂ da heteroestrutura LaAlO₃/SrTiO₃ (139).

Para o controle cada vez mais preciso das propriedades de filmes finos, deve-se buscar uma maior compreensão e controle destas propriedades estruturais, químicas e interfaciais dos substratos e filmes finos. De um modo geral, a formação de nanoestruturas em um substrato deve ser descrita pela combinação destes parâmetros, de modo que é possível modificar/controlar o tamanho, a forma e o ordenamento destas nanoestruturas a partir de propriedades e parâmetros dos substratos e filmes, tais como, simetria estrutural, anisotropia, densidade e morfologia de terraços e degraus, terminações químicas, descasamento dos parâmetros de rede, *strain* epitaxial e energia interfacial.

11.1.2.1 Preparação de superfícies com definição atômica

Para a obtenção de filmes com maior qualidade, além dos parâmetros físicos da superfície do substrato (orientação, casamento dos parâmetros de rede, etc.), a qualidade da superfície (rugosidade, defeitos, etc.) e sua terminação atômica tem um papel fundamental. As diferentes terminações possuem energias superficiais diferentes e influenciam diretamente a forma de crescimento dos filmes finos.

Em busca de superfícies melhores para a deposição de filmes finos, diversas técnicas foram desenvolvidas ao longo dos anos, como tratamentos térmicos e químicos e limpeza com feixe de íons. Tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio induzem um processo de recristalização da superfície, em que os átomos se rearranjam para reduzir a energia superficial, de modo a se obter terraços e degraus bem definidos (140). O processo de recristalização da superfície, embora capaz de reduzir grande quantidade de defeitos e formar degraus bem definidos, não garantem uma única terminação atômica na superfície. Tratamentos capazes de obter superfícies com terminações específicas começaram a surgir na década de 1990 com o trabalho de Kawasaki et al. (87) em superfícies (100) de substratos de SrTiO_3 e posteriormente aperfeiçoado por Koster et al. (138). O tratamento consiste em uma corrosão seletiva do óxido SrO utilizando uma solução tamponada de $\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$ seguido de tratamento térmico para remoção dos resíduos e recristalização. Com isto, se obtém uma superfície terminada unicamente em TiO_2 e com terraços e degraus bem formados (138). Tratamentos semelhantes foram utilizados para obter superfícies com terminações únicas ricas em Ti nas orientações (110) e (111) do SrTiO_3 (90).

Seguindo o mesmo conceito de corrosão seletiva, Kleibeuker et al. (89) desenvolveram um método combinando tratamento térmico e ataque químico em meio básico (NaOH) para obtenção de degraus e terraços bem definidos na superfície de substratos do tipo REScO_3 ($\text{RE} = \text{íons terra-rara}$). O processo consiste em aumentar a reatividade do íon terra rara em relação ao Sc, de modo que a reação de solubilização do íon terra rara domine o processo, deixando uma superfície com terminação única de ScO_2 .

Os métodos citados acima trazem a limitação de trabalhar com ácidos e bases, aumentando o risco de acidentes em laboratório. Mais recentemente, alguns autores desenvolveram um método para a obtenção de uma superfície com terraços e degraus bem definidos terminados em TiO_2 em substratos de SrTiO_3 (100) e (111), utilizando apenas banho ultrassônico em água deionizada e tratamentos térmicos (141–143). Este método livre de ácido foi testado utilizando diversas técnicas e a partir da produção de filmes finos, que mostram propriedades equivalentes a filmes produzidos em substratos tratados com $\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$ (139; 144).

11.1.3 Síntese de filmes finos policristalinos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ por rf sputtering: revisão bibliográfica

Dentre os materiais ferroelétricos, o Titanato Zirconato de Chumbo (PZT da notação reduzida de $\text{Pb}(\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ti}_x)\text{O}_3$) é sem dúvida o mais utilizado em aplicações tecnológicas. Além das muitas aplicações em atuadores, transdutores e memórias, recentemente foi demonstrada uma elevada condutividade em paredes de domínios de 180° e de 90° (cujos domínios são isolantes) em filmes finos tetragonais de PZT (44; 48). Este fenômeno tem atraído grande interesse na área de nanoeletrônica, na qual as próprias paredes de domínios são os elementos ativos.

O crescimento de filmes finos por R.F. Sputtering pode ser dividido entre as deposições a altas temperaturas na qual a cristalização ocorre in-situ e as deposições a temperatura ambiente ou mediana⁷ com pós-cristalização.

Na síntese do PZT por sputtering, os alvos utilizados vão desde vários alvos com os elementos metálicos (145), misturas de placas de metais de Zr e Ti com pastilhas de PbO (146; 147) (nos quais a composição é controlada pela quantidade de placas e pastilhas) a pós prensados e conformados em suportes (148; 149), e alvos cerâmicos sinterizados com (150–152) ou sem excesso de PbO (153–155). O controle da estequiometria do PZT é muito difícil devido às possíveis perdas de Pb durante a deposição, por isso muitos autores recorrem a utilização de alvos ou combinações que gerem excesso de íons de Pb no plasma. Essa perda é mais recorrente em deposições com o substrato aquecido, mas também ocorre nas deposições a temperatura ambiente.

Em filmes depositados a temperatura ambiente ou temperaturas medianas, o excesso de Pb na concentração inicial dos filmes finos (não cristalizados) também é um tema muito discutido. A perda de chumbo por volatilização do PbO durante a cristalização é um fator chave a ser considerado para a obtenção de filmes com boas propriedades. Além disso, os próprios mecanismos de formação da fase perovskita tem relação com a composição inicial do filme. Kumar, Pascual e Sawyer, num importante trabalho utilizando deposição por dc sputtering e cristalização por tratamento térmico rápido, mostraram que filmes com excesso de Pb na composição inicial formam a fase perovskita a partir da formação de titanatos de chumbo e de zircônia em temperaturas em torno de 600°C , enquanto filmes deficientes em chumbo tem a fase perovskita formada a partir da fase pirocloro, em temperaturas em torno de 750°C (145).

⁷ Por temperaturas medianas, entende-se temperaturas acima da temperatura ambiente, porém abaixo da temperatura de cristalização do material.

Basit et al. por outro lado, utilizando alvos cerâmicos estequiométricos também obtiveram a formação da fase perovskita a partir da fase pirocloro, porém em temperaturas ligeiramente inferiores (em torno de 650 – 700 °C), e sugerem que a temperatura da transformação pirocloro-perovskita também seja dependente da estequiometria inicial (153).

Para a formação completa das fases, embora a literatura traga resultados muito diversos, de um modo geral, o tempo de cristalização se mostra um fator tão importante quanto a temperatura. Thomas et. al por exemplo, observaram que em filmes finos cristalizados a 700 °C por 1 h a fase perovskita não foi completamente formada, enquanto a formação ocorre completamente em filmes cristalizados a 650 °C por 2 h (155; 156). Já Basit e Kim reportam não terem observado nenhuma variação em amostras cristalizadas entre 5 min e 1 h por cristalização convencional. Por outro lado, amostras cristalizadas por 1 min mostraram as mesmas características das amostras cristalizadas por 15 min em temperaturas 100 °C abaixo. Neste caso, o resultado foi atribuído unicamente ao tempo necessário para o forno alcançar a temperatura, embora as taxas de aquecimento utilizadas não tenham sido mencionadas (153). Utilizando tratamento térmico rápido, Chen observou em filmes depositados por sol-gel a transformação completa da fase pirocloro em perovskita a 600 °C por 10 s e a 700 °C por 1 s (157).

Resumindo, o que podemos observar na literatura é que filmes com excesso de Pb na composição inicial cristalizam na fase perovskita (seja por cristalização convencional ou rápida) em temperaturas inferiores a filmes estequiométricos ou com deficiência de Pb na composição inicial (145). A maior parte dos trabalhos reporta a formação do PZT via transformação da fase pirocloro (95; 96; 151; 153; 155; 156; 158–160), embora outros mecanismos sejam propostos, em especial para filmes com excesso de Pb (145). A análise microestrutural mostra no início da transformação grãos muito pequenos para a fase pirocloro e a nucleação da fase perovskita de PZT com grãos maiores formando estruturas denominadas por alguns autores de rosetas (153; 155; 156; 161). Com o aumento das variáveis temperatura e tempo (não encontramos nenhum trabalho propondo algum modelo ou lei relacionando estas duas variáveis), os núcleos de PZT começam a crescer e formar grãos até que a transformação seja completa, em geral em temperaturas em torno de 600 – 750 °C, embora alguns trabalhos afirmem ter obtido temperaturas mais baixas (162).

11.2 Apêndices dos materiais e métodos

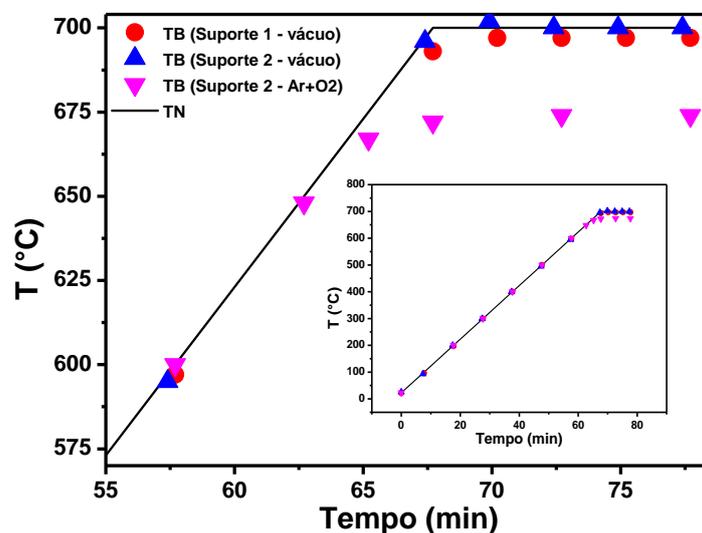
11.2.1 Calibração da temperatura de deposição

A temperatura no substrato é um importante parâmetro na síntese de filmes finos. Durante o desenvolvimento desta etapa do projeto, obtivemos uma melhora substancial na microestrutura dos filmes finos de $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ a partir das diferentes temperaturas utilizadas na deposição. Estes resultados serão apresentados na seção 4.3.

A Figura 11.4 apresenta as curvas de temperatura nominal (*setpoint* do controlador, TN) e temperatura medida no termopar de controle na parte de trás do substrato (TB) em função do tempo para uma rampa de $10^\circ/\text{min}$ até 700°C e patamar nesta temperatura, utilizando três montagens diferentes. A primeira medida foi realizada utilizando o suporte fechado (porta-amostra 1) em vácuo. A segunda medida utilizando o suporte aberto (porta-amostra 2) também em vácuo. A terceira medida foi feita utilizando o porta-amostra 2 em atmosfera de $\text{Ar}+\text{O}_2$ (35 mTorr, $\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2) = 25\%$). Podemos observar que, para as três montagens, o sistema consegue acompanhar corretamente a taxa de $10^\circ/\text{min}$ até a temperatura de 700°C . O desvio observado para o suporte aberto em atmosfera de $\text{Ar}+\text{O}_2$ está relacionado à corrente máxima utilizada nessa medida 7,0 A, enquanto nas outras duas medidas foi utilizada uma corrente máxima de 7,2 A.

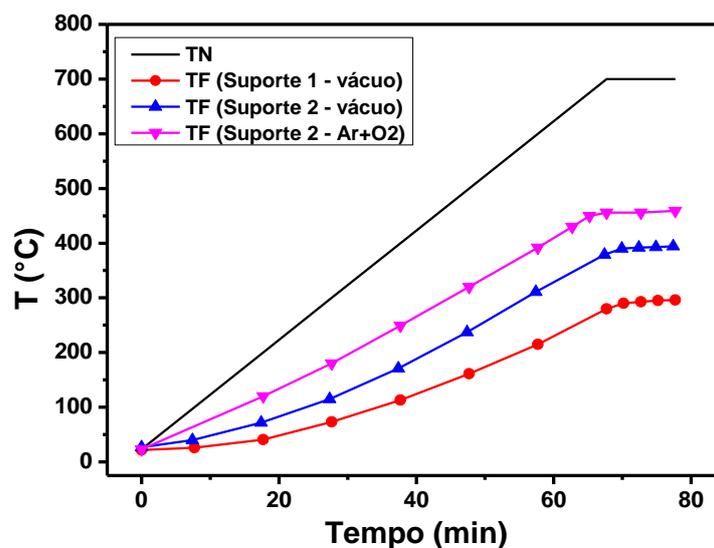
A Figura 11.5 apresenta as curvas de temperatura medidas no termopar encostado na frente da amostra (TF). Podemos observar que o porta-amostra 1 (fechado) apresenta valores de temperatura bem inferiores ao porta-amostra 2 (aberto). No suporte aberto a radiação proveniente da lâmpada é irradiada diretamente no substrato, enquanto no suporte fechado, ela é irradiada no suporte e o calor é transferido por condução até o substrato. Esta é a explicação para os valores de temperatura mais baixos obtidos nos dois suportes, utilizando a mesma corrente limite (7,2 A). O valor máximo de temperatura obtido na frente do substrato, com a temperatura no termopar de trás a $\text{TB} = 700^\circ\text{C}$, foi em torno de $\text{TF} = 300^\circ\text{C}$ para o suporte fechado em vácuo, enquanto para o suporte aberto em vácuo foi em torno de $\text{TF} = 400^\circ\text{C}$.

Figura 11.4 – Temperatura de *setpoint* (TN) e temperatura medidas no termopar localizado atrás do substrato (suporte) (TB) em função do tempo, para aquecimento a 10 °/min até 700 °C e patamar, utilizando três montagens diferentes. O gráfico mostra em detalhe a região de 575 °C até 700 °C e o inset mostra a curva completa.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 11.5 – Temperatura de *setpoint* (TN) e temperatura medidas no termopar localizado na frente do substrato (TF) em função do tempo, para aquecimento a 10 °/min até 700 °C e patamar, utilizando três montagens diferentes.

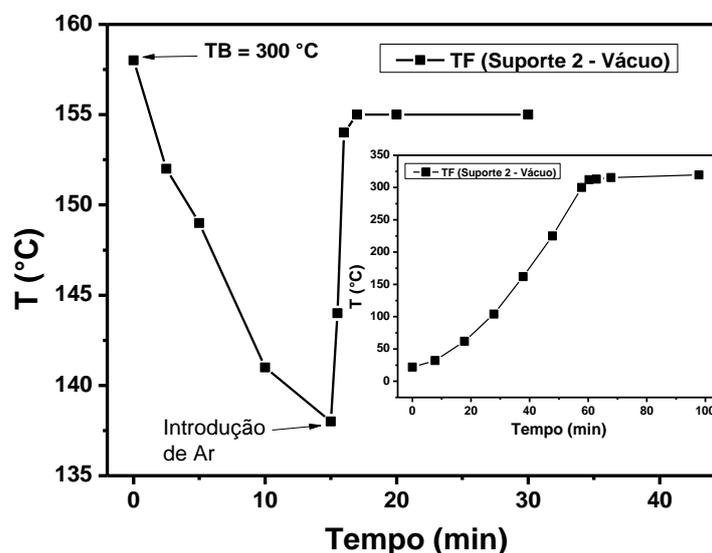


Fonte: Elaborada pelo autor.

Para o suporte 2 (aberto) as medidas em vácuo e em atmosfera de Ar+O₂ também apresentaram diferenças significativas. A temperatura máxima alcançada em atmosfera de Ar+O₂ foi em torno de TF = 460 °C para uma temperatura na parte de trás do substrato de TB = 675 °C (lembrando que o TB desta montagem foi menor devido ao limite de corrente também ter sido menor). Outra diferença observada é o comportamento da curva, que aparenta ser linear em toda a rampa, em comparação com as outras montagens que tem uma inércia maior nas temperaturas mais baixas. Este efeito de aquecimento mais rápido está relacionado com a troca de calor com os gases, realizando um aquecimento mais eficaz e mais homogêneo no substrato do que quando em vácuo. Aumentando os valores de limite de corrente é possível obter temperaturas em torno de 500 °C na frente do substrato.

As amostras utilizadas neste trabalho foram depositadas por rf sputtering principalmente em duas condições de temperatura: 1) Temperatura ambiente e 2) TF ≈ 150 °C, após um tratamento térmico em vácuo a TF ≈ 300 °C. O processo de deposição número 2 foi utilizado como uma forma de obter filmes com uma melhor microestrutura e será discutido na seção 4.3. Neste procedimento, primeiramente o substrato é aquecido a aproximadamente 300 °C (TB = 600 °C) em vácuo e mantido nesta temperatura por 30 min. Este tratamento é usado para eliminar água e outros materiais orgânicos da superfície do substrato. Após isso, o substrato é resfriado até aproximadamente 150 °C (TB = 300 °C) e o gás Ar é introduzido na câmara para o processo de deposição. A Figura 11.6 apresenta um teste de temperatura simulando este tratamento. Podemos ver que no resfriamento, após estabilizar a temperatura em TB = 300 °C, a temperatura TF na frente do substrato continua a diminuir, de forma mais lenta, devido à inércia do sistema. Em 15 min a temperatura decresce 20 °C. Por outro lado, após a introdução de Ar, a temperatura é rapidamente estabilizada em torno de 150 °C. Durante o processo de deposição dos filmes finos, após atingir a pressão de base adequada, Ar puro ou uma mistura de gases Ar+O₂ é introduzida na câmara e o canhão ligado com o *shutter* fechado para o processo de pré-sputtering e só então o *shutter* é aberto e iniciada a deposição. Com o resultado observado na Figura 11.6, podemos ver que, após a inserção do Ar na câmara, o tempo de pré-sputtering utilizado de 30 min é suficiente também para a estabilização completa da temperatura no substrato.

Figura 11.6 – Temperatura medidas no termopar localizado na frente do substrato (TF) em função do tempo, para uma simulação do tratamento térmico realizado nos substratos. O inset mostra a etapa de subida até TF ≈ 300 °C (TB = 600 °C) e patamar. O gráfico principal mostra após a descida até TB = 300 °C, a estabilização da temperatura em vácuo e após a introdução de gás Ar.



Fonte: Elaborada pelo autor.

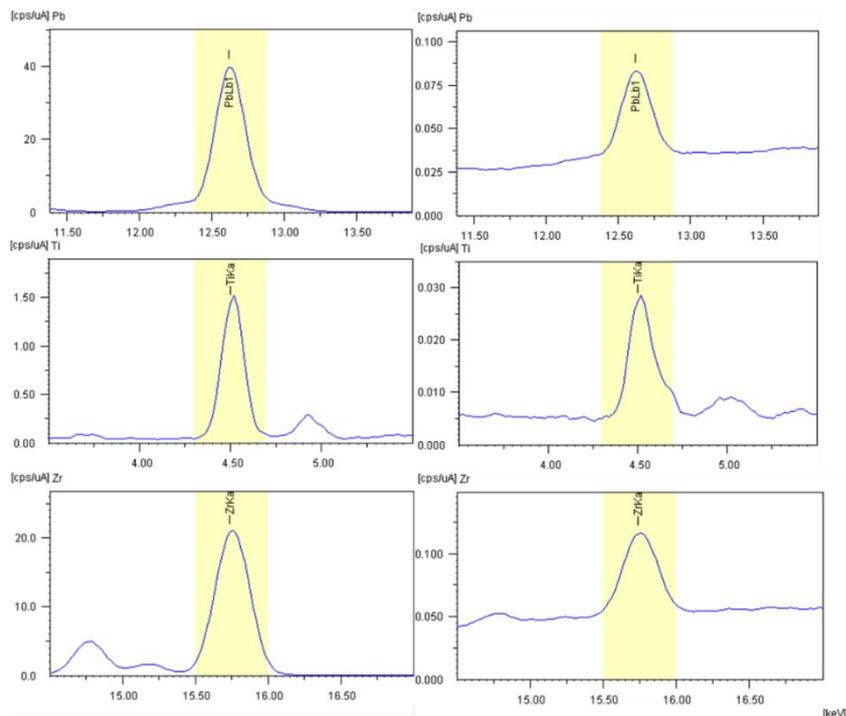
11.2.2 Aprofundamento da caracterização composicional pela técnica de EDX.

Utilizando a técnica para a investigação de filmes finos, nos deparamos com algumas inconsistências nas medidas, principalmente para filmes mais finos, o que nos levou a uma investigação mais profunda da técnica. A Figura 11.7 apresenta duas medidas realizadas no PZT60-40 em uma cerâmica (esquerda) e em um filme fino (direita).

É notável a diferença de resolução. A medida feita em filmes finos, utilizando um tempo de aquisição três vezes superior à realizada no corpo volumétrico, apresenta uma contagem pelo menos duas ordens de grandeza inferior.

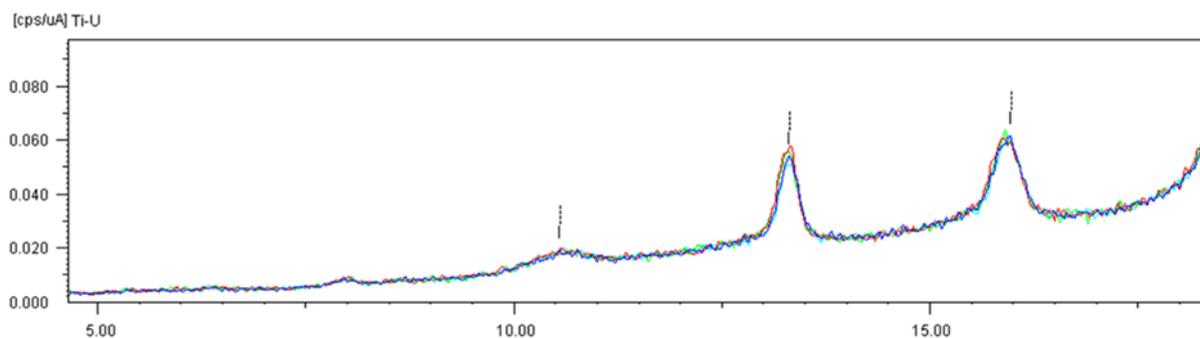
A contagem observada nos filmes finos é da ordem dos efeitos de retro espalhamento do próprio substrato. A Figura 11.8 apresenta quatro medidas realizadas em substratos de Si (100) sem nenhuma deposição. Os picos observados nesses valores de energia referem-se exclusivamente aos efeitos de outros espalhamentos. As quatro medidas realizadas foram feitas girando a amostra de 90°. O substrato de Si no corte (100) apresenta uma simetria de 90°. As medidas em outras posições (girando em outros ângulos) apresentam espectros diferentes destes observados.

Figura 11.7- Caracterização composicional do $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,60}\text{Ti}_{0,40})\text{O}_3$ por EDX. A esquerda medida realizada em uma cerâmica e a direita medida realizada em um filme fino.



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 11.8 – Espectro de EDX observado para substratos de Si (100) contendo picos de retro espalhamento.



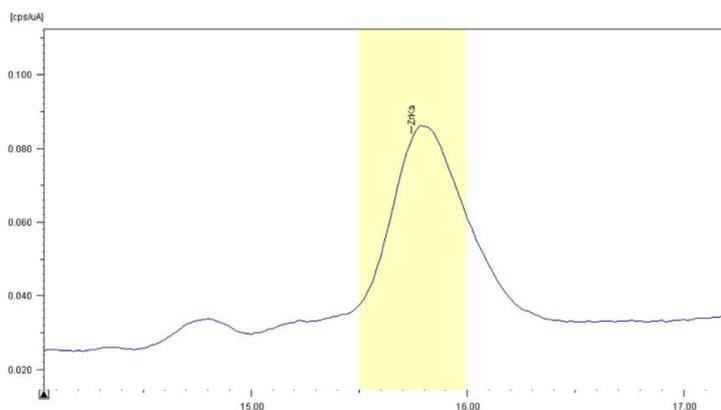
Fonte: Elaborada pelo autor

Como podemos observar na Figura 11.9, dependendo da posição do substrato em relação ao equipamento, os efeitos de espalhamento podem influenciar na contagem dos elementos dos filmes. Nesta medida, o pico de retro espalhamento em torno de 16 keV (ver Figura 11.8) formou um ombro no pico de fluorescência $K\alpha$ da Zr (em torno de 15,75 keV). Devido a este efeito, o ajuste da curva feita pelo software fica inconsistente, de modo que nesta condição a medida deste elemento na amostra é incorreta.

Buscando uma via para contornar este problema, estudamos o espectro de alguns outros substratos, e chegamos até o substrato Al_2O_3 corte M (10-10) (Figura 11.10). Este,

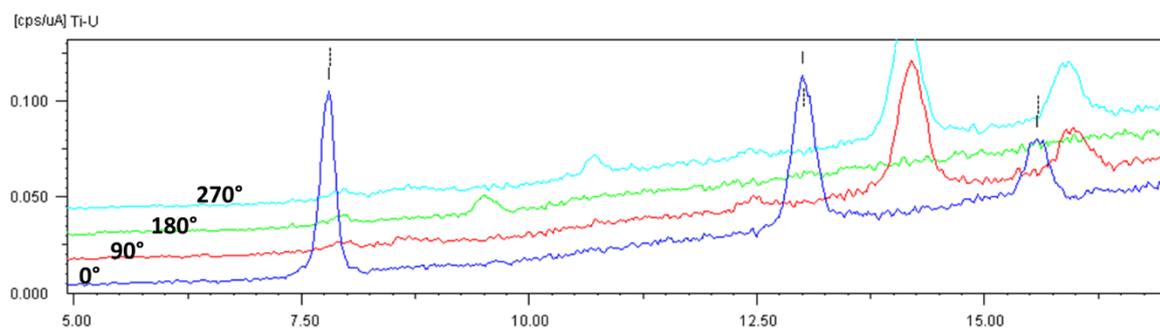
apresenta uma simetria diferente do Si (100) e girando de 90° em 90° conseguimos encontrar uma posição que não apresenta picos de espelhamento na região do Pb, Zr e Ti (180° na Figura 11.10). Desse modo, utilizando esse substrato pudemos estabelecer um protocolo de medida que nos dê uma confiabilidade maior em nossas medidas.

Figura 11.9 – Medida do pico de emissão do Zr em um filme fino de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,60}\text{Ti}_{0,40})\text{O}_3$ depositado sobre Si (100).



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 11.10 – Espectro de EDX observado para substratos de Al_2O_3 corte M (10-10) contendo picos de retro espalhamento.



Fonte: Elaborada pelo autor